



УЧЕБНИК
СИБИРСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО
УНИВЕРСИТЕТА

В. П. Твердохлебов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

В. П. Твердохлебов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Допущено Учебно-методическим советом Сибирского федерального университета в качестве учебника для студентов, обучающихся по специальности «Химия и технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Протокол № 9 от 14.06.2017

Красноярск
СФУ
2018

УДК 547(07)
ББК 24.2я73
Т263

Рецензенты:

Л. А. Круглякова, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической и аналитической химии СибГУ имени академика М. Ф. Решетнева;

П. Н. Кузнецов, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Красноярского научного центра Сибирского отделения РАН

Твердохлебов, В. П.

Т263 Органическая химия : учебник / В. П. Твердохлебов. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2018. – 492 с.
ISBN 978-5-7638-3726-1

Подготовлен для углубленного изучения студентами основ органической химии. При рассмотрении строения органических соединений, типов и механизмов реакций, реакционной способности автор связывает фундаментальные положения органической химии с переработкой природного органического сырья, а также с химическими процессами, используемыми в производстве моторных топлив и других важных химических продуктов.

Предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Химия и технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 547(07)
ББК 24.2я73

ISBN 978-5-7638-3726-1

© Сибирский федеральный
университет, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1.....	6
1.1. Алифатические углеводороды.....	6
1.1.1. Алканы.....	23
1.1.2. Алкены (этиленовые углеводороды, олефины).....	47
1.1.3. Алкины.....	73
1.2. Углеводороды циклического ряда.....	80
1.2.1. Ациклические соединения.....	80
1.2.2. Ароматические соединения.....	97
1.2.3. Алкилзамещенные бензола (арены).....	114
1.2.4. Ароматические сульфокислоты.....	124
1.2.5. Конденсированные ароматические соединения.....	130
1.3. Галогенопроизводные углеводородов.....	147
1.3.1. Алкилгалогениды.....	147
1.3.2. Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводородов.....	162
1.3.3. Галогенопроизводные непредельных углеводородов.....	165
1.3.4. Галогенопроизводные ароматических углеводородов.....	169
1.4. Азотсодержащие соединения.....	176
1.4.1. Нитросоединения.....	176
1.4.2. Ароматические нитросоединения.....	182
1.5. Амины.....	190
1.5.1. Алифатические амины.....	190
1.5.2. Ароматические амины.....	203
1.5.3. Диазо- и азосоединения.....	213
Вопросы к главе 1.....	220
Глава 2.....	224
2.1. Кислородсодержащие соединения.....	224
2.1.1. Спирты.....	224
2.1.2. Ненасыщенные спирты.....	247
2.1.3. Двухатомные спирты (гликоли).....	252
2.1.4. Трехатомные спирты.....	259
2.1.5. Простые эфиры.....	263
2.1.6. Циклические эфиры.....	272
2.1.7. Фенолы.....	279
2.1.8. Двухатомные фенолы.....	296
2.1.9. Трехатомные фенолы.....	299
2.2. Хиноны.....	301
2.3. Альдегиды и кетоны.....	306
2.3.1. Алифатические альдегиды и кетоны.....	306
2.3.2. Ненасыщенные альдегиды и кетоны.....	327

2.3.3. Кетены	336
2.3.4. Ароматические альдегиды	338
2.3.5. Ароматические кетоны	347
2.4. Карбоновые кислоты и их производные	351
2.4.1. Алифатические карбоновые кислоты	351
2.4.2. α,β -Ненасыщенные кислоты и их производные	371
2.4.3. Высшие жирные кислоты	378
2.4.4. Дикарбоновые кислоты	381
2.4.5. Двухосновные ненасыщенные кислоты	389
2.4.6. Ароматические карбоновые кислоты	391
2.4.7. Ароматические дикарбоновые кислоты	410
2.4.8. Оксикислоты	415
2.4.9. Альдегидо- и оксокислоты	418
2.5. Гетероциклические соединения	428
2.5.1. Пятичленные гетероциклические соединения	429
2.5.2. Шестичленные циклы	435
Вопросы к главе 2	442
Глава 3	445
3.1. Некоторые аспекты технологических процессов в нефтепереработке с использованием органических реакций	445
3.1.1. Алкилирование	445
3.1.2. Каталитический риформинг	448
3.1.3. Каталитический крекинг	452
3.1.4. Дегидрирование	454
3.1.5. Гидрокрекинг	454
3.1.6. Гидроочистка	458
3.1.7. Изомеризация	462
3.2. Нефтехимические процессы	464
3.2.1. Производство линейных алкилбензолов	464
3.2.2. Производство ароматических соединений	466
3.2.3. Этилбензол	468
3.2.4. Стирол	471
3.2.5. Кумол	475
3.2.6. Фенол и ацетон	479
3.2.7. Производство оксигенатов	482
3.2.8. Уксусная кислота	487
Вопросы к главе 3	490
Библиографический список	491

ВВЕДЕНИЕ

Извечные истины классической органической химии довольно подробно изложены в таких фундаментальных изданиях, как: Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия, 1974; Травень В. Ф. Органическая химия, 2004; Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия, 2002. Казалось бы, зачем их повторять.

Однако во всех вышеперечисленных трудах в основном даются общие, хотя довольно-таки подробные, сведения о строении органических веществ, связи их с реакционной способностью, химических и физико-химических свойствах всех классов органических соединений, а также области их практического применения.

Цель настоящего учебника – связать вышеперечисленные знания с технологическими процессами переработки углеводородного сырья, поскольку именно физические свойства исходных продуктов, их агрегатное состояние, растворимость, температуры плавления и кипения и т. д., а также реакционная способность перерабатываемых веществ непосредственно заложены в оформление технологической схемы процесса переработки и синтеза.

Кроме того, эти знания помогут будущим химикам-технологам рационально варьировать технологические режимы для направления химического процесса в ту или иную сторону без изменения основной технологии и нарушения техники безопасности проведения процесса. Этим вопросам посвящены первые две главы настоящего учебника.

Третья глава учебника посвящена практическому приложению представленного выше материала. Приведены примеры основных современных технологических процессов нефтепереработки, позволяющих значительно увеличить глубину перерабатываемой продукции и улучшить ее качества.

Также показаны некоторые основные технологические аспекты получения многотоннажных химических продуктов, имеющих широкое народно-хозяйственное применение.

Все это в совокупности еще раз подтверждает огромную роль органической химии и, в частности, химии переработки углеводородного сырья в современной жизнедеятельности человека.

ГЛАВА 1

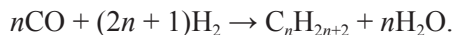
1.1. Алифатические углеводороды

Органическая химия – это химия соединений углерода. Свое название «органическая» она получила исторически, поскольку первые органические соединения были получены из растительного (целлюлоза¹) или животного (жиры²) сырья.

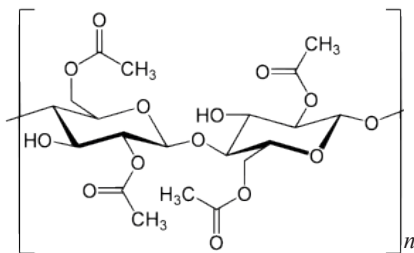
К настоящему времени грань между органическим и неорганическим происхождением органических веществ стерта практически полностью. Яркой иллюстрацией этого положения могут служить получение ацетилена из карбида кальция:



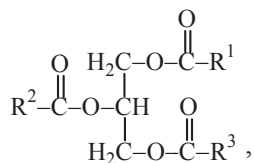
и процесс Фишера–Тропша:



¹Целлюлоза (фр. *cellulose* от лат. *cellula* – «клетка, клетушка») – углевод, полимер с формулой $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, белое твердое вещество, нерастворимое в воде, молекула имеет линейное (полимерное) строение, структурная единица – остаток β-глюкозы:



²Жиры (или триглицериды) – природные органические соединения, полные сложные эфиры глицерина и одноосновных жирных кислот; входят в состав липидов. Состав жиров отвечает общей формуле



где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ – радикалы (одинаковых или различных) жирных кислот.

Последняя реакция сейчас заложена в основу многих технологических вариантов получения углеводородов различного строения (от CH_4 и выше: масла, топлива).

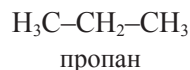
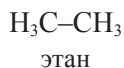
Одним из основных источников получения органических веществ является выделение их из природного органического сырья (природный газ, нефть, уголь и т. д.), а также большое количество разработанных синтетических методов, позволяющих получать органические соединения различных классов и структур, в том числе близких к природным веществам.

Классификация органических соединений

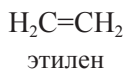
В основе классификации органических соединений лежит теория строения, которая позволяет систематизировать соединения по их физическим и химическим свойствам.

В структурной формуле каждого соединения присутствует фрагмент остова молекулы (углеводородный циклический или гетероциклический) и функциональный фрагмент (функциональная группа). Строение остова определяет ряд, которому принадлежит данное соединение.

Ациклический (или алифатический, или жирный) ряд включает соединения с открытой цепью углеродных атомов; эти соединения могут быть насыщенными (предельными), например:

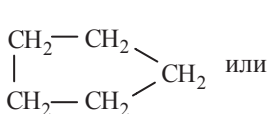


или ненасыщенными (непредельными), например:

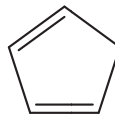


Циклический ряд включает:

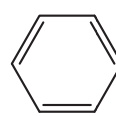
- карбоциклические соединения, содержащие углеродный скелет, замкнутый в цикл:



циклопентан

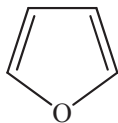


циклопентадиен

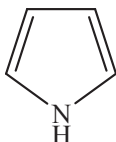


бензол

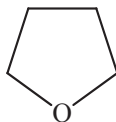
• гетероциклические соединения, содержащие гетероатомы (иные, нежели углерод) в составе циклов:



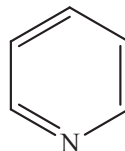
фуран



пиррол

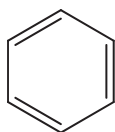


тетрагидрофуран

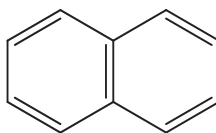


пиридин

В свою очередь, карбоциклические соединения подразделяются на ароматический ряд, который включает углеводороды и их производные, содержащие шестичленные циклы с чередующимися простыми и двойными связями (ароматические ядра):



бензол



нафталин

Наличие тех или иных функциональных групп в молекуле органического соединения определяет принадлежность этого соединения к тому или иному классу (табл. 1).

Таблица 1

Наиболее распространенные функциональные группы
и классы органических соединений

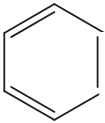
Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Отдельные представители класса
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген-	Галогенпроизводные	CH ₃ Cl (хлорметан); CH ₃ CHBrCH ₃ (2-бромпропан); CH ₂ =CH-Cl (хлорэтен); C ₆ H ₅ Br (бромбензол)
-OH	Гидрокси-	Спирты Фенолы	CH ₃ OH (метанол); C ₆ H ₅ CH ₂ OH (бензиловый спирт); C ₆ H ₅ OH (фенол)
-SH	Меркапто-	Меркаптаны	C ₂ H ₅ SH (этилмеркаптан, этантиол)
-OR	Алкокси-	Простые эфиры	(CH ₃ CH ₂) ₂ O (диэтиловый эфир)
-N→O	Нитрозо-	Нитрозосоединения	C ₆ H ₅ N=O (нитрозобензол)

Окончание табл. 1

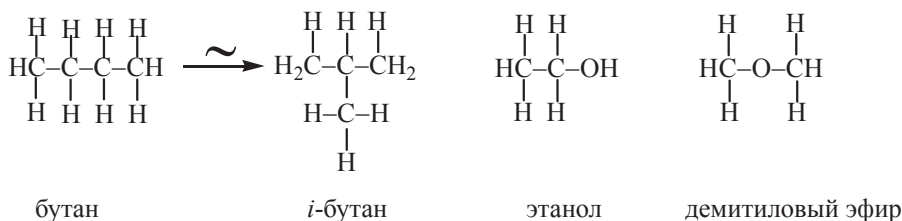
Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Отдельные представители класса
$\text{-N} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{>} \end{array}$	Нитро-	Нитросоединения	CH_3NO_2 (нитрометан); $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ (2-нитропропан); $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (нитробензол)
$\text{-N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{>} \\ \text{H} \end{array}$	Амино-	Амины	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (анилин); $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (бутиламин)

С целью удобства теоретической работы с химическими соединениями пользуются их химическими формулами:

а) молекулярными (брутто), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 ;

б) структурными, $\text{H} \begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \text{ H} \end{array}$, .

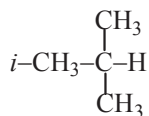
Согласно теории химического строения каждое вещество имеет строго определенное химическое строение. В то же время одной и той же брутто-формуле может соответствовать несколько веществ – столько, сколько можно построить молекул из данного количества атомов, учитывая правила валентности. Все они будут иметь разное химическое строение и разные структурные формулы. Вещества, тождественные по составу и молекулярной массе, но отличающиеся по химическому строению, называют *изомерами*.



Внутри класса свойства могут изменяться в зависимости от их строения. Например, для одного класса органических соединений с увеличением длины цепи молекулы, как правило, увеличивается т. кип.:

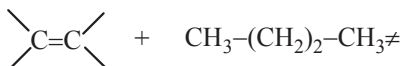
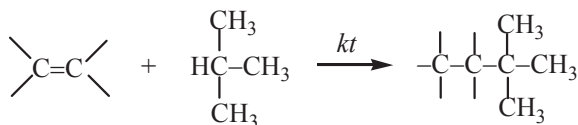


В то же время органические молекулы с одинаковым количеством атомов углерода, но различного строения, имеют не только разные физические характеристики, но и разную реакционную способность:



т. кип. = – 12 °С

Наличие у третичного атома углерода трех электронодонорных метильных группировок делает протон более реакционноспособным:



Типы химических связей

Классическое определение химической связи – это сила, с которой удерживаются атомы в молекуле. Наиболее полное понимание природы химической связи оказалось возможным лишь после создания квантовой механики, согласно которой электроны в атомах находятся на атомных орбиталях (далее – АО). Атомная орбиталь – понятие, принятое для обозначения наиболее вероятной области нахождения электронов в атоме.

В физическом понимании каждая атомная орбита представляет собой волновую функцию, которая описывается набором квантовых чисел.

Главное квантовое число n определяет размер и энергию АО, оно может принимать целочисленные значения, а его максимальное значение для данного элемента определяется номером периода.

Побочное (азимутальное) квантовое число l определяет форму АО:

$$l = 0, 1, \dots, (n - 1).$$

Магнитное квантовое число m определяет пространственную ориентацию АО:

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l.$$

Значения главного, побочного и магнитного квантовых чисел для разных типов атомной орбитали и заполнение электронами орбиталей атомов различных элементов представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Таблица 2

Значения квантовых чисел

Тип АО	n	l	m
1s-орбиталь	1	0	0
2s-орбиталь	2	0	0
2p _x -орбиталь	2	1	1
2p _y -орбиталь	2	1	-1
2p _z -орбиталь	2	1	0

Таблица 3

Заполнение электронами орбиталей атомов различных элементов

Элемент	Электронные конфигурации атомов	Число орбиталей валентного слоя	Число валентных электронов
H	1s ¹	1	1
He	1s ²	1	2
Li	1s ² 2s ¹	4	1
Be	1s ² 2s ²	4	2
B	1s ² 2s ² p ¹	4	3
C	1s ² 2s ² p ²	4	4
N	1s ² 2s ² p ³	4	5
O	1s ² 2s ² p ⁴	4	6
F	1s ² 2s ² p ⁵	4	7
Ne	1s ² 2s ² p ⁶	4	8

Независимо от значения n , s-орбиталь всегда обладает сферической симметрией (форма шара) относительно ядра атома: волновая функция s-орбитали положительна во всей области пространства.

p-Орбиталь имеет форму гантели (объемная «восьмерка»). В атоме все три p-орбитали расположены взаимно перпендикулярно. У каждой p-орбитали есть узловая плоскость (соответственно yz , xz и xy), в которой ее волновая функция меняет свой знак.

Показанные выше изображения АО (и соответствующие им наборы квантовых чисел) справедливы независимо от того, имеются на АО один или два электрона или не имеется ни одного.

В образовании химических связей принимают участие лишь электроны, занимающие АО с главным квантовым числом n , равным номеру периода, т. е. *валентные электроны* – электроны, находящиеся во *внешних (валентных) слоях* атомов. И еще одно важное положение здесь уместно подчеркнуть: в образовании ковалентных связей принимают участие как чистые (негибридизованные), так и смешанные (гибридные) АО.

К настоящему времени химические связи принято разбивать на три типа:

- а) ковалентная;
- б) ионная;
- в) металлическая.

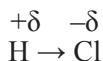
Ковалентная связь

Ковалентная связь образуется за счет общих электронных пар, возникающих в оболочках связываемых атомов. Она может быть образована атомами одного и того же элемента, и тогда она неполярная; например, такая ковалентная связь существует в молекулах одноэлементных газов H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и др.

Ковалентная связь может быть образована атомами разных элементов, сходных по химическому характеру, и тогда она полярная; например, такая ковалентная связь существует в молекулах H_2O , NF_3 , CO_2 , HCl .

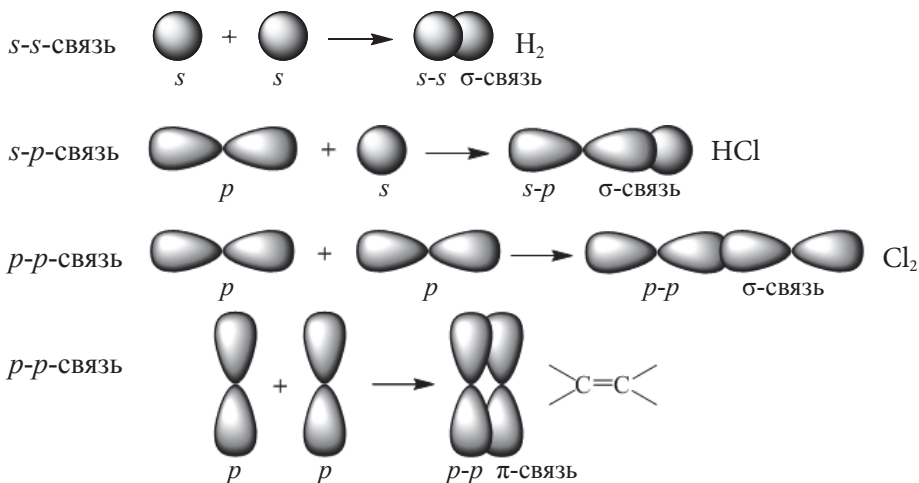
Необходимо ввести понятие электроотрицательности. *Электроотрицательность* – это способность атомов химического элемента оттягивать к себе общие электронные пары, участвующие в образовании химической связи.

Полярные ковалентные связи образуются между атомами с разной электроотрицательностью:



За счет смещения электронов от водорода к хлору атом хлора заряжается отрицательно, а атом водорода – положительно, т. е. молекула становится диполем.

Существует несколько способов образования ковалентных связей за счет перекрывания электронных облаков:



σ -Связь значительно прочнее π -связи.

Ионная связь

В табл. 4 представлены различные свойства веществ с ионной связью.

Таблица 4

Свойства веществ с ионной связью

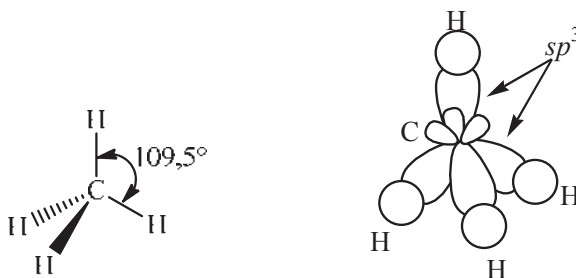
Химическая связь	Ионная	Образующиеся частицы	Положительные и отрицательные ионы
Связываемые атомы	Атом металла и атом неметалла	Кристаллическая решетка	Ионная
Характер элементов	Электроположительный и электроотрицательный	Характер веществ	Солеобразный
Процесс в электронной оболочке	Переход валентных электронов	Примеры	NaOH, CaO, NaOH, CH ₃ COONa

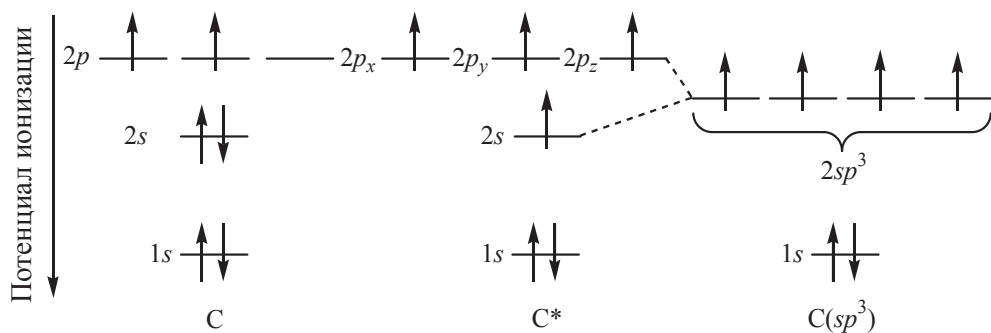
Гибридизация атомных орбиталей

Гибридизация – это способ, с помощью которого молекула принимает геометрию, обусловленную отталкиванием валентных пар, или смешение валентных (внешних) орбиталей и выравнивание их по форме и энергии.

sp^3 -гибридизация

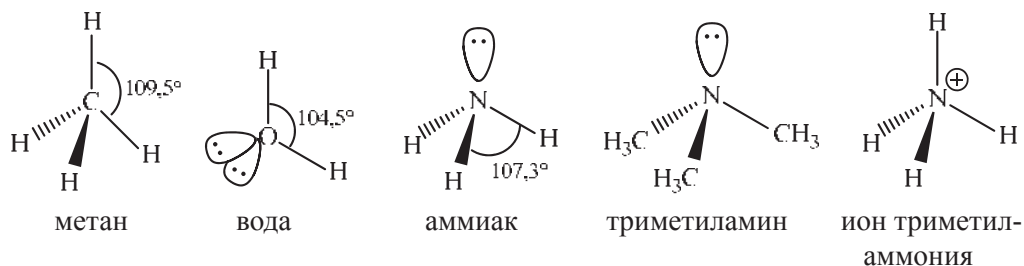
Если число связей и неподеленных электронных пар (далее – НЭП) у атома в молекуле или частице равно четырем, то атом стремится к их *тетраэдрической ориентации*. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна sp^3 -гибридизация его орбиталей. В соответствии с этим четыре С–Н-связи метана образуют тетраэдр; они направлены под углом $109,5^\circ$ одна к другой, а атом углерода находится в sp^3 -гибридизации. Схема формирования sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода в молекуле метана:





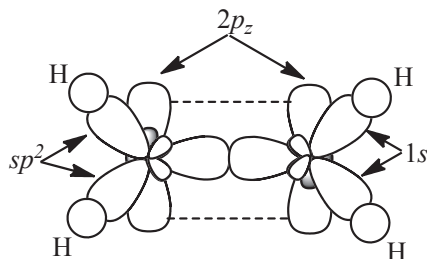
Четыре гибридные орбитали атома углерода, перекрывающиеся в молекуле метана с s -орбиталями атомов водорода, образуют σ -орбитали. Связи, возникшие в результате перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов, называют σ -связями.

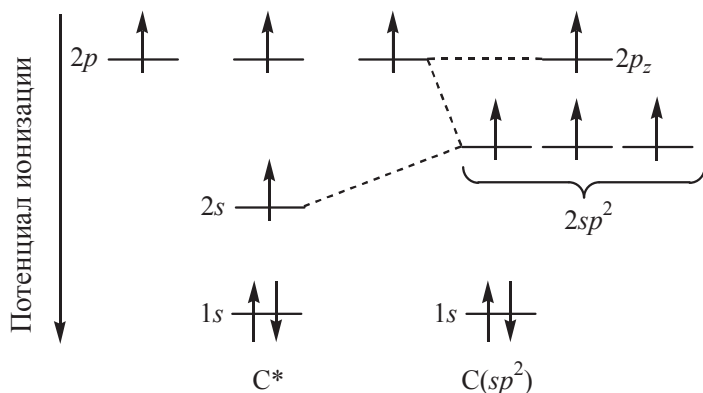
Состояние, близкое к состоянию sp^3 -гибридизованного атома углерода, характерно и для атомов других элементов, имеющих в молекулах число связей и НЭП, равное четырем, например:



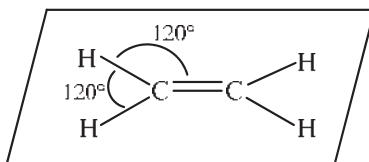
sp^2 -Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно трем, то атом стремится к *тригональной ориентации*. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна sp^2 -гибридизация его орбиталей:





В соответствии с этим правилом все атомы в молекуле этилена лежат в одной плоскости, углы между связями равны 120° , а атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации:



Связи, находящиеся в плоскости молекулы этилена, являются σ -связями. $2p_z$ -Орбитали атомов углерода перпендикулярны плоскости молекулы; они негибридизованы и образуют π -связь.

***sp*-Гибридизация**

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно двум, то атом стремится к их *диагональной ориентации*. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна *sp-гибридизация* его орбиталей.

В соответствии с этим правилом все атомы в молекуле ацетилена лежат на одной прямой, углы между связями равны 180° , а атомы углерода находятся в *sp*-гибридизации:

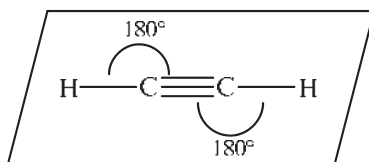
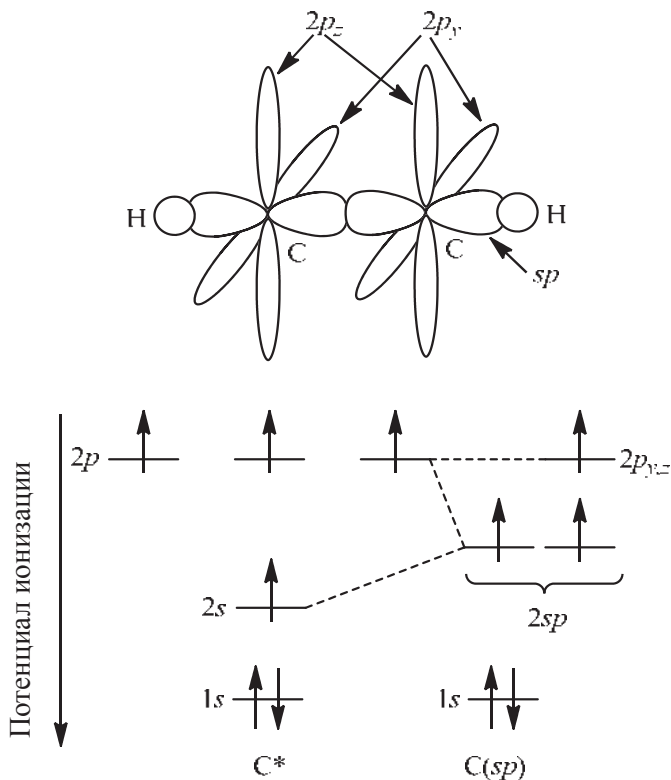


Схема sp -гибридизации атома углерода и атомно-орбитальная модель ацетилена:



Электронные эффекты органических молекул

Большинство органических молекул не являются электронейтральными соединениями. Знание влияния различных функциональных групп на общее распределение электронной плотности в молекуле дает возможность получить информацию не только о её строении, но и их возможности вступать в различные химические превращения. В связи с этим, химик должен уметь определять качественную картину распределения электронной плотности в различных молекулах.

Индуктивный эффект

Смещение электронного облака в полярной ковалентной связи ведет к возникновению диполя. Такое смещение не локализовано в этой связи. Соответствующие смещения электронной плотности наблюдаются и в соседних связях.

Смещение электронного облака вдоль линии σ -связи за счет различия в значениях электроотрицательности атомов получило название «*индуктивный эффект*» (позднелат. *inductivus* от лат. *inductio* – наведение, побуждение).

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

Знак индуктивного эффекта обычно вычисляется относительно атома (или группы атомов), принятого за эталон. В качественных оценках его часто определяют относительно атома водорода, а при количественном рассмотрении за стандарт принята группа CH_3 .

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

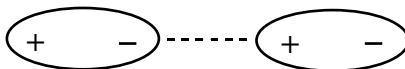
Межмолекулярные взаимодействия в органических соединениях

Дисперсионные взаимодействия

Мы подробно рассмотрели природу электронных эффектов, определяющих распределение электронной плотности (и зарядов) внутри органических молекул.

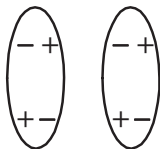
Важно учитывать существование и межмолекулярных взаимодействий в органических соединениях. Речь идет о взаимодействиях, которые не сопровождаются образованием ковалентных связей, но определяют силы притяжения между молекулами, а тем самым – фазовое состояние и физические свойства органических соединений. Эти силы притяжения имеют электрическую природу и обусловлены следующими составляющими.

Диполь-дипольные взаимодействия. Такие взаимодействия имеют место между полярными молекулами, обладающими постоянными значениями дипольных моментов:



Дисперсионные взаимодействия. Многие органические соединения, особенно незамещенные углеводороды, являются неполярными. Их молекулы имеют близкие к нулю дипольные моменты, но способны к *дисперсионному взаимодействию*. Это взаимодействие обусловлено притяжением индуцированных диполей. Оно не имеет классического аналога и определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности.

Мгновенное распределение заряда внутри одной молекулы, характеризующее мгновенным дипольным моментом, индуцирует мгновенный дипольный момент в другой молекуле. Взаимодействия двух молекул, которые имеют нулевые и индуцированные дипольные моменты, показаны ниже:



Взаимодействия, где две молекулы имеют нулевые дипольные моменты и не обнаруживают сил притяжения

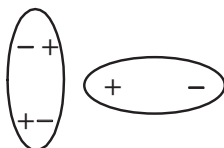


Взаимодействия, где две молекулы приобрели индуцированные дипольные моменты и притягиваются за счет дисперсионного взаимодействия

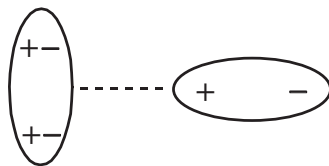
Силы притяжения между индуцированными диполями называют *силами Лондона*, или *дисперсионными силами*. Эти силы представляют собой один из типов вандерваальсовых сил, которые могут быть как притягивающими, так и отталкивающими и существуют между несвязанными атомами или молекулами. При наличии полярных связей в молекуле органического соединения между молекулами могут также возникать взаимодействия «диполь-индуцированный диполь».

Упомянутые выше межмолекулярные взаимодействия составляют основу неспецифической сольватации органических соединений.

Накопление взаимодействий индуцированных диполей может быть причиной заметных изменений физических свойств органических соединений, и прежде всего их температур кипения и плавления:



Взаимодействия, где отсутствуют силы притяжения

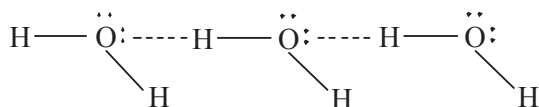


Взаимодействия, где молекулы притягиваются
за счёт диполь-индуцированного эффекта

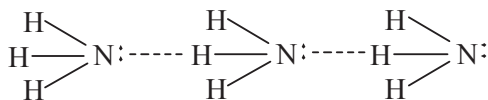
Водородные связи

Межмолекулярные взаимодействия трех упомянутых выше типов – «диполь-диполь», «диполь-индуцированный диполь» и «индуцированный диполь-индуцированный диполь» – обеспечивают сравнительно невысокую энергию притяжения. Значительно более прочны *водородные связи*. Такие связи возникают между функциональными группами, содержащими «кислые» протоны (т. е. протоны OH- и NH-групп), и атомами, имеющими НЭП.

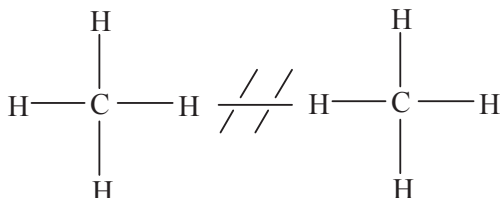
Классический пример сильных водородных связей между молекулами дает вода:



Менее прочные водородные связи имеются в аммиаке:



Водородные связи полностью отсутствуют в метане:



Именно поэтому три простейшие соединения, имеющие почти одинаковую молекулярную массу, сильно различаются по температурам кипения (табл. 5).

Таблица 5

Температуры кипения для различных веществ

Соединение	CH ₄ (метан)	NH ₃ (аммиак)	H ₂ O (вода)
Молекулярная масса	16	17	18
Т. кип., °C	-160	-33	100

Таким образом, эффекты межмолекулярных взаимодействий объясняют способность низкомолекулярных соединений существовать в виде газов, жидкостей, твердых веществ.

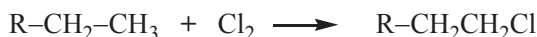
Конечно, указанные выше взаимодействия между молекулами возможны и внутри молекул, если они содержат соответствующие функциональные группы и фрагменты. Особенно это относится к высокомолекулярным соединениям. Водородные связи, взаимодействия «диполь-диполь», «диполь-индуцированный диполь» и дисперсионные силы в значительной мере определяют пространственную форму сложных биологически важных соединений, в частности белков и углеводов.

Классификация органических реакций по характеру химического превращения

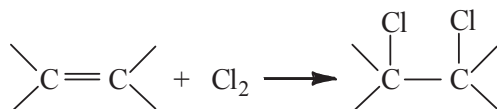
Органические соединения способны к различным химическим превращениям, последние определяются как исходным строением реагирующих веществ, так и условиями проведения химических реакций. Сами химические превращения могут протекать как без изменения углеродного скелета, так и с его изменением.

1. Реакции без изменения углеродного скелета:

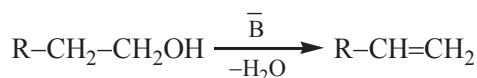
1.1. Реакции замещения:



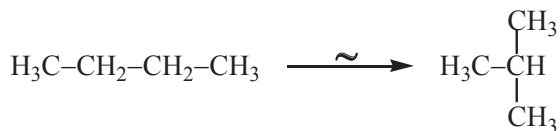
1.2. Реакции присоединения:



1.3. Реакции элиминирования (отщепления):

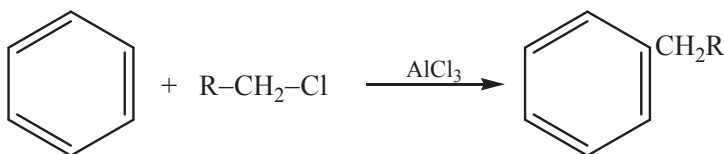


1.4. Реакции изомеризации:



2. Реакции с изменением углеродного скелета:

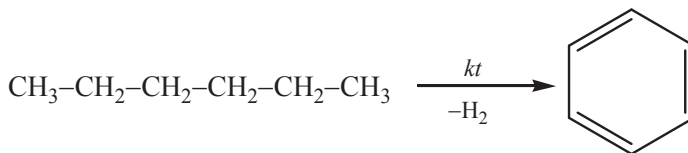
2.1. Реакции удлинения цепи:



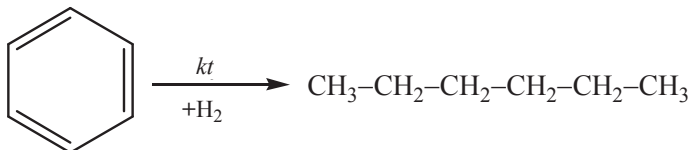
2.2. Реакции укорачивания цепи (крекинговые процессы):



2.3. Реакции циклизации (риформинг):



2.4. Реакции раскрытия цикла:

**Классификация реакций по типу активирования**

Некаталитические реакции – реакции, для положительного протекания которых не требуется наличия катализаторов. Обычно эти реакции регулируются следующими факторами:

1) концентрацией реагирующих веществ;

2) температурой проведения процесса (экзотермические реакции $+t$ °C, эндотермические реакции $-t$ °C);

3) давлением (газ : газ; газ : жидкость);

4) природой растворителя (полярные, неполярные).

Каталитические реакции – реакции, протекающие с использованием катализаторов различной природы:

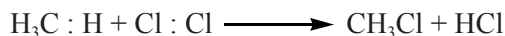
1) кислотные (H_2SO_4 , AlCl_3);

2) основные металлические (в основном металлы с переменной валентностью: Fe, Pt, Ni и т. д.).

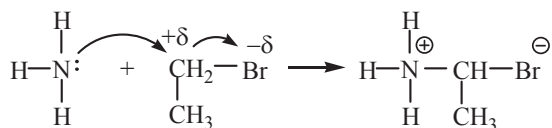
Фотохимические реакции – инициатором этих реакций является квант энергии (световой, лучевой и т. д.).

Классификация реакций по типу разрыва связи

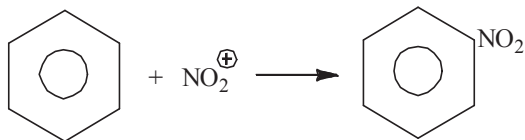
Радикальные (гомолитические) реакции:



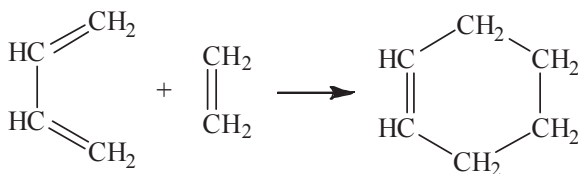
Ионные (гетеролитические) реакции протекают с участием ионов:



Атакующей является молекула аммиака, у которой есть НЭП и которую она отдает для образования связи. Подобные реагенты называют *нуклеофильными*, а реакцию – *реакцией нуклеофильного присоединения*. Если атакующий реагент имеет положительный заряд и образует связь с субстратом за счет электронов последнего, он называется электрофильным, а реакция – реакцией электрофильного присоединения:



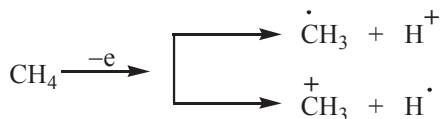
Синхронные реакции – процессы, в которых разрыв старых и образование новых связей происходит одновременно:



Одноэлектронные реакции – это реакции, которые не сопровождаются разрывом старых связей и образованием новых. Органическая молекула в ходе такой реакции лишь частично трансформируется, отдавая или присоединяя один электрон. Одноэлектронные реакции являются промежуточными стадиями многих химических процессов:

- а) отрыв электрона \rightarrow катион-радикал;
- б) присоединение электрона \rightarrow анион-радикал.

Следует отметить, что для многих химических реакций эти стадии являются лимитирующими, т. е. контролирующими весь химический процесс (определяют скорость реакции):



Для метана преобладающим является второй путь распада.
Синтез Кольбе:

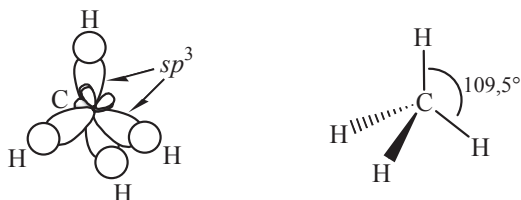


1.1.1. Алканы

Углерод является уникальным элементом по числу образуемых им соединений. Своему замечательному единству и многообразию химия соединений углерода обязана своей удивительной устойчивостью простой углерод-углеродной связи. Насыщенные углеводороды, состоящие только из углеродных водородных атомов, лежат в основе многих органических соединений.

Простейший алкан – *метан* (CH_4) – известен с давних пор как «болотный газ», который образуется при бактериальном разложении органических веществ. Метан также присутствует и в угольных пластах.

Атомы водорода в метане расположены вокруг атомов углерода, в вершинах правильного тетраэдра:

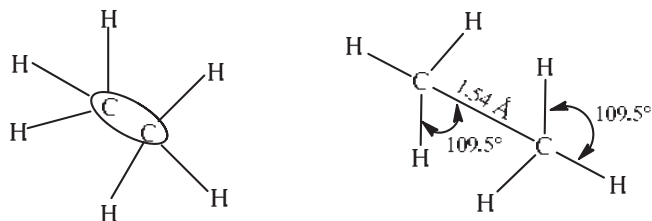


Последовательным замещением атомов водорода в метане на метильные группировки будет продолжен гомологический ряд алканов.

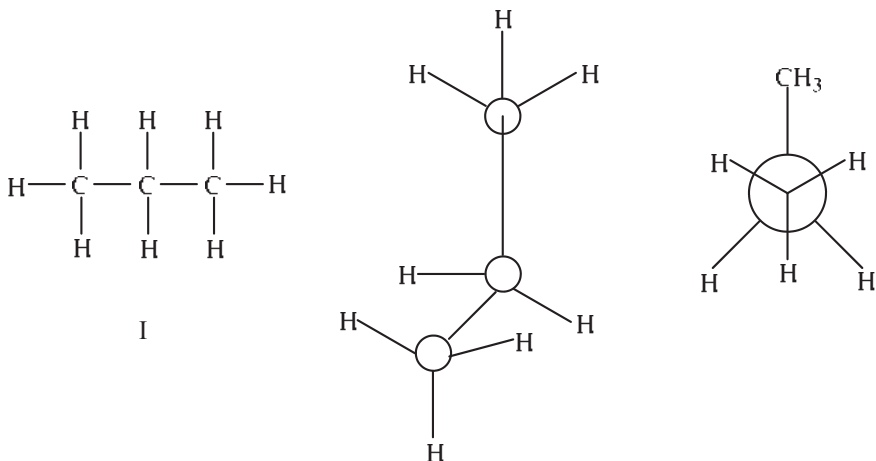
Этан (C_2H_6) – вещество, в молекуле которого каждый атом углерода связан с тремя атомами водорода и другим атомом углерода.

Как и в случае метана, связи углерод-водород возникают благодаря перекрыванию этих sp -орбиталей с s -орбиталями водородов. Углерод-углеродная связь возникает в результате перекрывания двух sp^3 -орбиталей.

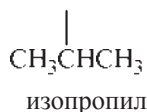
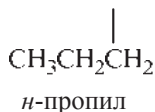
Распределение электронов обеих связей – углерод-водородной и углерод-углеродной – одинаково и имеет цилиндрическую симметрию относительно линии, связывающей атомные ядра; благодаря такому сходству по форме связи имеют одинаковое название – δ -связи (*сигма-связи*):



Следующий член ряда – *пропан* (C_3H_8). Исходя из того, что водород образует одну связь, а углерод – четыре, для пропана можно написать структуру I:

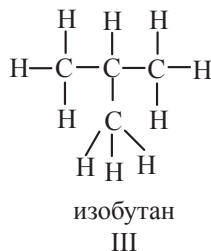
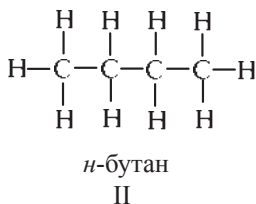


Однако для замещенных пропана возможно образование двух различных структур: *н*- и *изо*-:



Обе эти группы содержат цепь пропана, но отличаются местом присоединения заместителя; они называются *н*-пропил и изопропил. Можно различить два хлорида по названиям *хлористый н-пропил* и *хлористый изопропил*; также различаются два бромистых пропила, йодистых пропила, два спирта и т. д.

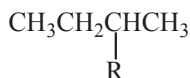
Для *бутана* (C_4H_{10}) уже возможны две структуры – II и III. В соединении II имеется цепь из четырех углеродных атомов, а в структуре III – из трех атомов углерода с разветвлением:



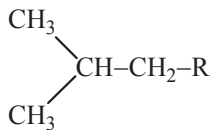
Эти два вещества, несомненно, являются различными соединениями, поскольку они имеют различные физические и химические свойства, например: одно из них кипит при 0°C , а другое – при -12°C .

Таким образом установлено, что бутан с т. кип. 0°C имеет прямую цепь, а бутан с т. кип. -12°C – разветвленную цепь. Чтобы различать два изомера, бутан с прямой цепью называют *н-бутаном* (нормальным бутаном), а бутан с разветвленной цепью – *изобутаном*.

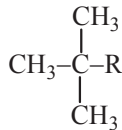
В зависимости от степени замещения водорода у атома углерода последний может называться первичным, вторичным и третичным. Так, например, существуют четыре бутильные группы – две, полученные из бутана с нормальной цепью (*н*-бутана), и две, полученные из бутана с разветвленной цепью (изобутана). Их обозначают так: *н*- (нормальный), *втор*- (вторичный), *изо*- и *трет*- (третичный). И здесь различие между *н*-бутилом и *втор*-бутилом и между *изо*-бутилом и *трет*-бутилом заключается в месте присоединения алкильной группы к остальной части молекулы:

*n*-бутил первичный

втор-бутил



изобутил

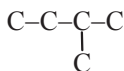
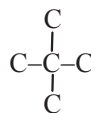
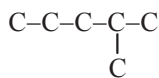


трет-бутил

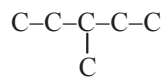
Гомологический ряд алканов

Ряд соединений, в котором каждый член отличается от предыдущего на постоянную структурную единицу, называется *гомологическим рядом*, а члены этого ряда – *гомологами*. Ряд алканов образует гомологический ряд, причем структурной единицей, на которую отличаются два соседних члена ряда, будет метиленовая группа CH_2 . В каждом из этих алканов число атомов водорода на два больше, чем удвоенное число углеродных атомов, так что можно написать общую формулу для членов этого ряда: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

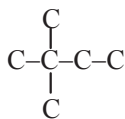
В соответствии с общей формулой алканов следующий член ряда, *пентан*, имеет формулу C_5H_{12} , затем *гексан* C_6H_{14} , *гептан* C_7H_{16} и т. д. С увеличением числа атомов углерода возрастает число их возможных расположений. Если рассмотреть ряд алканов, то число изомеров последующих гомологов увеличивается с удивительной скоростью. Существует три изомерных пентана, 5 гексанов, 9 гептанов, 75 деканов (C_{10}); для эйкозана с 20 атомами углерода возможно 366 319 изомерных структур:

*n*-пентан,
т. кип. 36 °Сизопентан,
т. кип. 28 °Снеопентан,
т. кип. 9,5 °С*n*-гексан,
т. кип. 69 °С

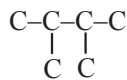
т. кип. 60 °С



т. кип. 63 °С



т. кип. 50 °С



т. кип. 50 °С

Высшие члены ряда, начиная с пентана, имеют систематические названия, составленные из числового префикса (пент-, гекс-, гепт- и т. п.), указывающего на число атомов углерода в цепи, и окончания «ан», характеризующего принадлежность углеводорода к насыщенному ряду. Названия некоторых ациклических алканов общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ приведены в табл. 6.

Таблица 6

Названия некотрых ациклических алканов

<i>n</i>	Названия	<i>n</i>	Названия	<i>n</i>	Названия
1	Метан	13	Тридекан	30	Триаконтан
2	Этан	14	Тетрадекан	31	Гентриаконтан
3	Пропан	15	Пентадекан	32	Дотриаконтан
4	Бутан	16	Гексадекан	33	Тритриаконтан
5	Пентан	17	Гептадекан	40	Тетраконтан
6	Гексан	18	Октадекан	50	Пентаконтан
7	Гептан	19	Нонадекан	60	Гексаконтан
8	Октан	20	Эйкозан	70	Гептаконтан
9	Нонан	21	Генэйкозан	80	Октаконтан
10	Декан	22	Докозан	90	Нонаконтан
11	Ундекан	23	Трикозан	100	Гектан
12	Додекан	24	Тетракозан	132	Дотриаконтангектан

Для обозначения неразветвленных алканов часто используют префикс «н» (нормальный). Однако в отсутствие какого-либо определяющего префикса алкан всегда рассматривают как нормальный, т. е. неразветвленный.

Строение и номенклатура органических соединений

Систематическая номенклатура насыщенных углеводородов (и их функциональных производных) была разработана Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC). Эту систему начали развивать только после того, как ряд наиболее простых алканов получил тривиальные (или несистематические) названия. Например, название «бутан» является производным от соединения с четырьмя атомами углерода – бутановой кислоты (*butyric acid*, масляная кислота).

Алкильные группы и простые алканы

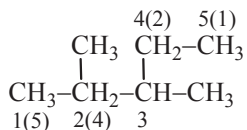
Таблица 7

Названия алкильной группы и соответствующего алкана

Алкильная группа	Название алкильной группы	Название алкана
CH_3-	Метил	Метан
CH_3-CH_2-	Этил	Этан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Пропил	Пропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил	Пропан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Бутил	<i>n</i> -Бутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил	Изобутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Втор-бутил	<i>n</i> -Бутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Трет-бутил	Изобутан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Пентил (<i>n</i> -амил)	<i>n</i> -Пентан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил (изоамил)	Изопентан

Для построения названия алканов используют следующие правила:

1. Названия неразветвленных ациклических приведены выше.
2. За основу, к которой присоединены различные заместители, выбирают наиболее непрерывную цепь углеродных атомов. Название этой цепи образует корень названия молекулы. Так, изображенную ниже молекулу рассматривают как производное пентана, а не бутана, поскольку наиболее длинная цепь в ней содержит пять атомов углерода:

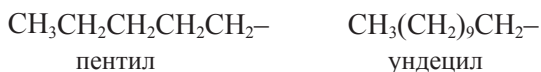


Если молекула содержит две или более цепей равной длины, то за основу принимают более замещенную цепь.

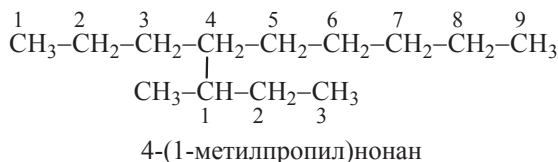
3. Атомы углерода в основной цепи нумеруют последовательно, начиная от конца цепи; заместителям приписывают номера, отвечающие их положению в основной цепи.

Направление нумерации выбирают таким образом, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей. Так, приведенное выше соединение следует называть 2,3-диметилпентаном, а не 3,4-диметилпентаном.

4. Названия заместителей, образующихся при удалении атома водорода от концевого атома углерода в неразветвленных ациклических алканах, образуют путем замены окончания «ан» на «ил». Атому углерода со свободной валентностью придают номер 1. Такие заместители называют нормальными, или неразветвленными, алкилами. Например:

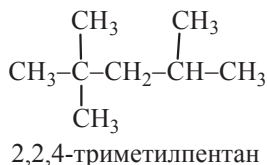


При построении названий заместителей с разветвленной цепью наиболее длинную цепь заместителя нумеруют, начиная с углеродного атома, связанного непосредственно с главной цепью. Чтобы разграничить нумерацию заместителей и главной цепи, используют скобки:



Правила IUPAC допускают также использование некоторых несистематических названий заместителей.

5. Когда в одном и том же положении находятся два идентичных заместителя, каждый из них обозначают одним и тем же номером:



6. Если в молекуле имеются два и более различных заместителя, то возникает вопрос о порядке их перечисления в систематическом названии. Существуют две системы для включения заместителей в название: 1) в порядке возрастания сложности или 2) в алфавитном порядке (алфавитный порядок используется

в Chemical Abstracts). Не следует проводить нумерацию заместителей, не отвечающую этим правилам.

Природные источники алканов. Нефть, газ

Главным источником насыщенных углеводородов является нефть (петролеум, от лат. *petra* – камень, *oleum* – масло); этим термином обычно объединяют природный газ и собственно нефть. Биологические процессы, длившиеся миллионы лет, превратили животные и растительные материалы в сложные смеси углеводородов – от метана до углеводорода $C_{70}H_{142}$. Невозможно установить, когда именно была впервые обнаружена нефть; в каком-то виде она, по-видимому, была использована человеком на самых ранних этапах его истории.

Первая промышленная скважина была пробурена в 1859 г. в Титюсвилле (Пенсильвания). Эта скважина глубиной 23 м производила в день 191 л темной вязкой жидкости, которая положила конец эре свечей и масляных ламп. С тех пор большие запасы нефти были обнаружены в Северной и Южной Америке, в прибрежных водах Западной Европы, в Восточной Европе, в пустыне Сахара, на побережье Персидского залива, в Тихом океане, в Сибири.

Природный газ и нефть встречаются совместно. Природный газ состоит из более летучих низкомолекулярных алканов, главным образом метана и (перечислены в порядке уменьшения их содержания) этана, пропана и бутана. Газ, добываемый, например, в районе Северного моря, содержит около 94 % метана. Состав сырой нефти зависит от месторождения. Однако основными компонентами нефти являются высшие неразветвленные и разветвленные алканы. Часто присутствуют циклоалканы, особенно метил- и этилзамещенные циклопентаны и циклогексаны. Некоторые нефти содержат значительное количество ароматических углеводородов, например толуола.

При переработке нефти сырую нефть с помощью физических и химических процессов превращают в различные виды топлива. Первой операцией является фракционная перегонка нефти. Поскольку существует приблизительное соотношение между точкой кипения и молекулярной массой, то фракционная перегонка приводит к грубому разделению углеводородов по числу углеродных атомов.

Компоненты нефти

В табл. 8 представлены фракции, получаемые при перегонке нефти.

Каждая фракция может представлять собой очень сложную смесь, так как может включать алканы с различным числом углеродных атомов и, кроме того, каждый из алканов может находиться в виде смеси изомеров.

В бензиновых фракциях, полученных при непосредственной перегонке нефти, часто содержится большое количество неразветвленных алканов, которые

непригодны как горючее для современных двигателей с высокой степенью сжатия. Чрезвычайно важно, чтобы бензин в двигателе сгорал гладко, без детонации («стука»), поскольку это снижает мощность двигателя. Склонность горючего к детонации выражают как октановое число, которое является, таким образом, количественной характеристикой горючего (табл. 9). Для наиболее современных автомобильных двигателей требуется горючее с октановым числом 90–100.

Таблица 8

Фракции

Фракция	Пределы выкипания, °С	Число атомов углерода
Газ	< 20	C ₁ –C ₄
Петролейный эфир	20–90	C ₅ , C ₆
Лигроин	90–120	C ₆ , C ₇
Бензин (газолин)	100–200	C ₇ –C ₁₀ и циклоалканы
Парафин (керосин)	200–300	C ₁₂ –C ₁₈ и арены
Газойль (дизельные фракции)	> 300	Высшие алканы
Смазочное масло	> 300	Высшие алканы
Мазут (асфальт и битум)	Нелетуч	Полициклические соединения

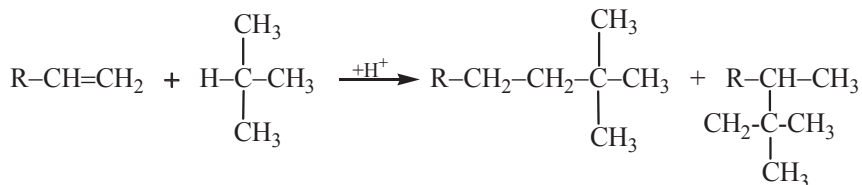
Таблица 9

Октановые числа некоторых компонентов бензиновых фракций

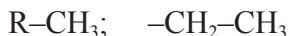
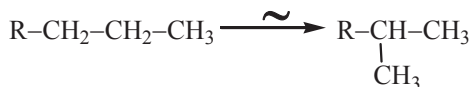
Углеводород	Октановое число	Углеводород	Октановое число
<i>n</i> -Пентан	62	Циклогексан	77
2-Метилбутан	90	<i>n</i> -Гептан	0
Циклопентан	85	<i>n</i> -Октан	0
<i>n</i> -Гексан	26	2,2,4-Триметилпентан	100
2-Метилпентан	73	1,2-Диметилциклогексан	79
2,2-Диметилбутан	93	Этилбензол	98
Бензол	>100	Ксилолы	>110

Из приведенных данных следует, что неразветвленные алканы имеют низкие октановые числа, а наиболее высокие октановые числа имеют разветвленные алканы и ароматические углеводороды. Поэтому наиболее важные химические процессы, осуществляемые на современных нефтеперерабатывающих заводах, направлены на превращение входящих в состав нефтей (или низкокачественных) горючих неразветвленных алканов в разветвленные (или ароматические) соединения. К ним относятся следующие процессы:

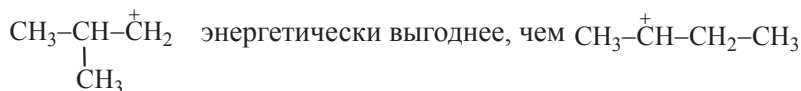
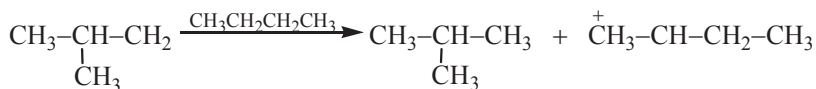
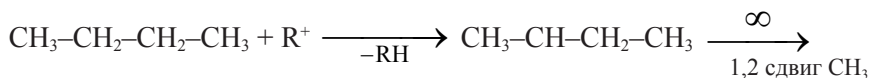
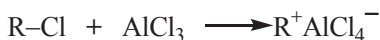
1. *Каталитическое алкилирование*, которое приводит к высокооктановому горючему из газообразных продуктов с низкой молекулярной массой, образующихся при переработке нефти. Процесс включает катализуемое кислотами присоединение алкенов, таких как пропен или бутен, к изобутану:



2. *Каталитическая изомеризация*:

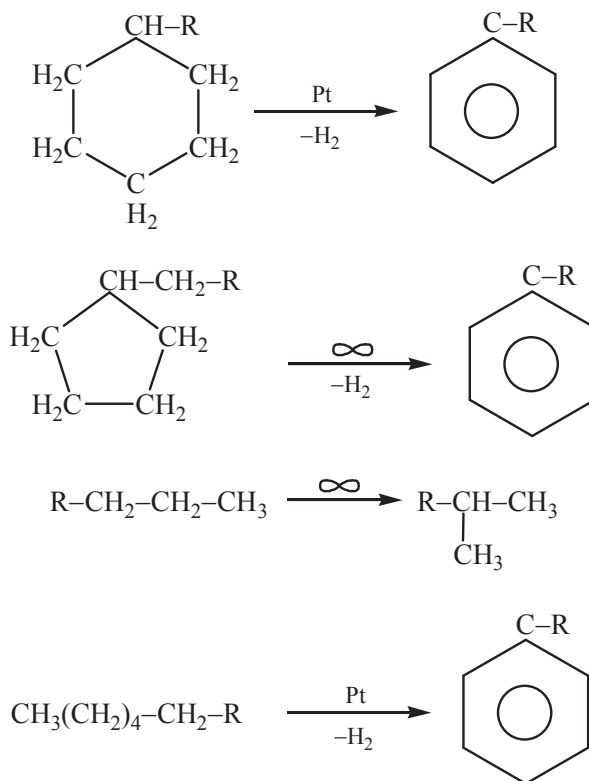


Истинным инициатором этого процесса являются соединения типа $\text{R}^+\text{AlCl}_4^-$. Молекула инициатора отрывает гидрин-ион от *n*-бутана, и возникающий катион перегруппировывается:



Движущей силой этого процесса является термохимическая устойчивость разветвленного изомера.

3. *Каталитический риформинг* включает дегидрирование циклогексанов и дегидроизомеризацию алкилциклопентанов в ароматические соединения, каталитическую изомеризацию *n*-алканов в ароматические соединения:



4. Крекинг алканов

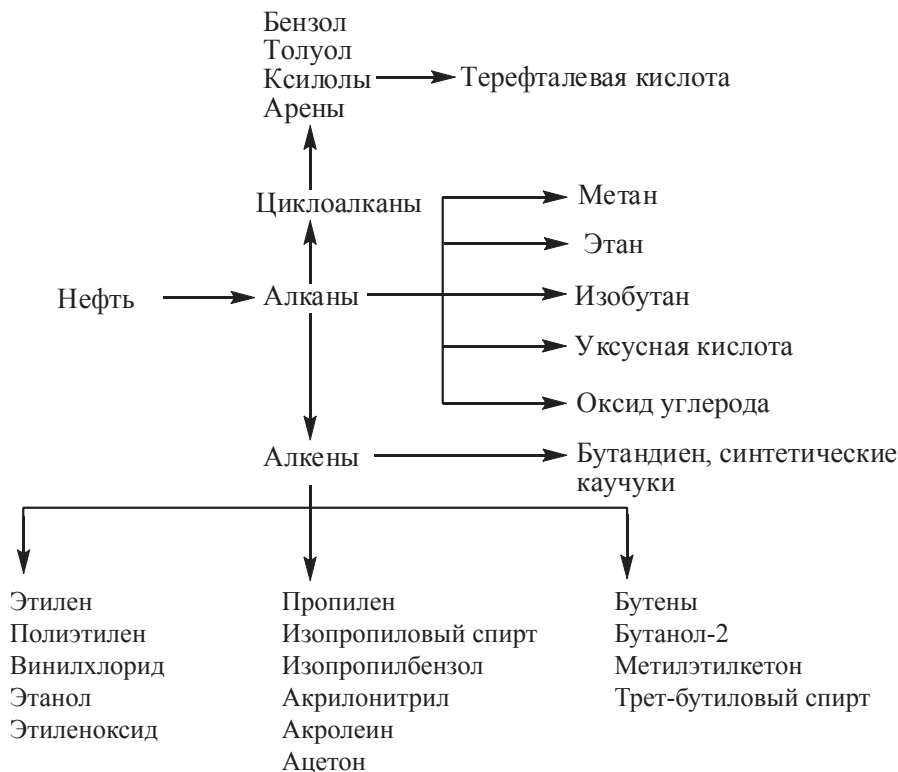
Имеется два общих типа реакций:

а) термический крекинг – главным продуктом являются алкены с низшим молекулярным весом:



б) каталитический крекинг – высококипящие фракции расщепляются до низших алканов с высоким октановым числом (ОЧ) и небольшим количеством алкенов.

Помимо использования в качестве топлива нефть находит широкое применение как сырье в нефтехимической промышленности. В приведенной ниже схеме показаны некоторые из многочисленных продуктов, которые получают из нефти:



Промышленные методы получения органических веществ

Процесс Фишера – Тropsha (ФТ). Синтез ФТ можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода:



Тепловой эффект значителен: 165 кДж/моль CO. Катализаторами служат металлы VIII группы: наиболее активен Ru, затем Co, Fe, Ni. Для увеличения поверхности их часто наносят на пористые носители, такие как силикагель

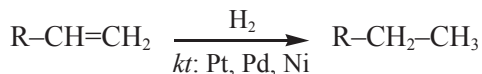
и глинозем. В промышленности нашли применение только Ru и Co. Рутений слишком дорог, кроме того, его запасы на Земле слишком малы для использования в качестве катализатора в многотоннажных процессах. На никелевых катализаторах при атмосферном давлении образуется в основном метан ($n = 1$), при повышении же давления никель образует летучий карбонил и вымывается из реактора.

Термодинамические закономерности для продуктов синтеза ФТ таковы:

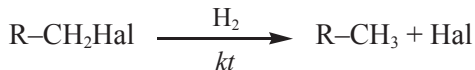
- возможно образование из CO и H₂ углеводородов любой молекулярной массы, вида и строения, кроме ацетилена;
- вероятность образования углеводородов уменьшается в ряду метан > другие алканы > алкены. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов повышается с увеличением длины цепи;
- повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов.

Лабораторные способы

Гидрирование непредельных углеводородов:



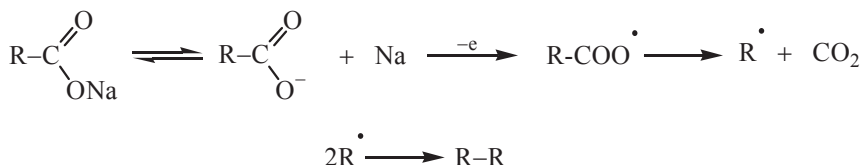
Восстановление галогенпроизводных:



По реакции Вюрца:



По реакции Кольбе:



Физические свойства алканов

Гомологические ряды неразветвленных алканов обнаруживают плавное изменение физических свойств (табл. 10). Метан, этан, пропан и бутан в обычных условиях – газы, углеводороды C_5 – C_{17} – жидкости, высшие углеводороды – твердые вещества. Все алканы легче воды и не растворяются в ней.

Таблица 10

Физические свойства *n*-алканов

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Метан	CH_4	–182,6	–161,6	0,4240	–
Этан	C_2H_6	–183,3	–88,5	0,5462	–
Пропан	C_3H_8	–187,1	–42,2	0,5824	1,3397
Бутан	C_4H_{10}	–138,4	–0,50	0,6011 (при 0 °C)	1,3562 (при –15 °C)
Пентан	C_5H_{12}	–129,7	36,1	0,6263	1,3577
Гексан	C_6H_{14}	–94,0	68,7	0,6594	1,3749
Гептан	C_7H_{16}	–90,5	98,4	0,6838	1,3876
Октан	C_8H_{18}	–56,8	125,7	0,7026	1,3974
Нонан	C_9H_{20}	–53,7	150,8	0,7177	1,4054
Декан	$C_{10}H_{22}$	–29,7	174,1	0,7301	1,4119
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	–25,6	195,9	0,7402	1,4172
Додекан	$C_{12}H_{26}$	–9,7	216,3	0,7487	1,4216
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	–6,0	235,5	0,7563	1,4256
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	5,5	253,6	0,7627	1,4290
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	10,0	270,7	0,7684	1,4319
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	18,1	287,1	0,7733	1,4345
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	22,0	302,6	0,7767	1,4360
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	28,0	317,4	0,7767	1,4367 (при 28 °C)
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	32,0	331,6	0,7776	1,4335 (при 38 °C)
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36,4	345,1 (при 15 мм рт. ст.)	0,7777	1,4346 (при 40 °C)
Генэйкозан	$C_{21}H_{44}$	40,4	215	0,7782	1,4240 (при 70 °C)
Докозан	$C_{22}H_{46}$	44,4	224–225	0,7782	1,4358 (при 45 °C)
Трикозан	$C_{23}H_{48}$	47,4	234	0,7797	1,4270 (при 70 °C)
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	51,1	243	0,7786	1,4283 (при 70 °C)
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	53,3	259	0,7785	1,4380 (при 60 °C)

Окончание табл. 10

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_{4}^{20}	n_D^{20}
Гексакозан	$C_{26}H_{54}$	57,0	262	0,7587 (при 90 °С)	—
Гептакозан	$C_{27}H_{56}$	60,0	270	0,7788 (при 60 °С)	—
Октакозан	$C_{28}H_{58}$	61,1	279–281	0,7792	—
Нонакозан	$C_{29}H_{60}$	64,0	286	0,7797	—
Триакоктан	$C_{30}H_{62}$	66,0	304	0,7795 (при 70 °С)	—
Тетракоктан	$C_{40}H_{82}$	81,4	—	—	—
Пентакоктан	$C_{50}H_{102}$	91,9–92,3	420–422	—	—
Гексакоктан	$C_{60}H_{122}$	98,5–99,3	—	—	—
Гептакоктан	$C_{70}H_{142}$	105–105,5	—	—	—
Гектан	$C_{100}H_{202}$	115,1–115,4	—	—	—

Плотность сжиженного метана составляет лишь половину плотности воды. Плотность следующих членов гомологического ряда сначала быстро возрастает, достигая значения ~ 770 кг/м³. Температура кипения возрастает с увеличением молекулярной массы, причем инкремент на каждую группу CH_2 постепенно уменьшается. Температура кипения метана и этана различается на 73 °С, а углеводородов C_9 и C_{10} – только на 24 °С. В ряду от бутана до додекана среднее повышение на каждую CH_2 -группу составляет ~ 30 °С, а от тридекана до эйкозана оно равно ~ 16 °С. Это означает, что низшие алканы легче разделить фракционной перегонкой, чем высшие. Температура плавления неразветвленных алканов увеличивается с возрастанием молекулярной массы, за исключением небольшого отклонения в начале гомологического ряда. (Пропан плавится при более низкой температуре, чем метан.) В ряду от C_9 до C_{25} инкременты температур плавления альтернируют при переходе от одного гомолога к следующему; наблюдается также аналогичное альтернирование температур перехода между двумя кристаллическими формами для гомологов, содержащих более 20 углеродных атомов.

Для разветвленных алканов не было обнаружено такого плавного изменения физических свойств, как в неразветвленных гомологах. Возможно, что вариации в форме и объеме молекул разветвленных соединений слишком велики для проявления закономерностей. Однако наличие разветвления снижает обычно температуру плавления. (Эйкозан и его изомер – 5-(*бутил-1*)-гексадекан – плавятся соответственно при 36,4 и –11,6 °С.) С увеличением разветвленности возрастает летучесть углеводородов (табл. 11).

Таблица 11

Температура кипения и плавления некоторых изомеров

Изомер	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Гексан	–94	68,7
3-Метилпентан	–118	63,3
2-Метилпентан	–154	60,3
2,3-Диметилбутан	–129	58,0
2,2-Диметилбутан	–98	49,7

Химические свойства

Окисление алканов. Реакции сгорания ископаемых топлив образуют основу производства тепловой энергии, а следовательно, большей части движущей и электрической энергии, используемой в настоящее время. В принципе возможно *a priori* точно рассчитать максимальное количество энергии, которое можно генерировать при сгорании единицы топлива, если известны состав топлива, состав и средняя температура продуктов сгорания.

Полное сгорание насыщенных углеводородов в атмосфере кислорода приводит к образованию диоксида углерода и воды в качестве единственных продуктов реакции:



В табл. 12 приведены значения теплоты сгорания некоторых топлив, используемых в настоящее время, а также потенциально возможных топлив.

Таблица 12

Теплота сгорания некоторых топлив

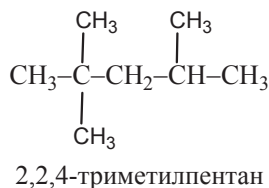
Топливо	Теплота сгорания		Топливо	Теплота сгорания	
	кДж/г	кДж/моль		кДж/г	кДж/моль
Водород (газ)	143	286	Нитробензол (жид.)	36	3298
Метан (газ)	56	890	Древесный уголь (тв.)	~33	–
Этилен (газ)	50	1411	Каменный уголь (тв.)	~32	–
<i>n</i> -Бутан (газ)	50	2876	Этанол (жид.)	30	1368
Ацетилен (газ)	48	1247	Метанол (жид.)	23	725
<i>n</i> -Октан (жид.)	48	5472	Торф (тв.)	17–23	–
Циклогексан (жид.)	47	3920	Древесина (тв.)	~19	–
Бензол (жид.)	42	3268	Сахароза (тв.)	17	5641
			Глюкоза (тв.)	16	2803

По теплотворной способности алканы и циклоалканы превосходят кислород- и азотсодержащие топлива и несколько превосходят ненасыщенные угле-

водороды. Совершенно очевидно, что водород является лучшим топливом, чем алканы, однако он взрывоопасен, что затрудняет его перевозку и хранение. Водород легкодоступен, поскольку образуется при электролизе воды, и не является источником загрязнения окружающей среды при сгорании. Использование водорода как дополнительного топлива имеет значительное преимущество перед атомными силовыми станциями.

Примером полного окисления алканов является использование их в качестве топлива на тепловых электростанциях и применение бензиновых фракций в двигателях внутреннего сгорания. В последнем случае используют разветвленные алканы, поскольку линейные в двигателях взрываются (детонируют).

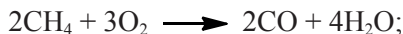
Свойства бензинов характеризуют *октановым числом*. При этом принимают, что 2,2,4-триметилпентан (изооктан), один из изомеров октана,



имеет октановое число, равное 100, а *n*-гептан – октановое число, равное нулю. Октановое число любого бензина равно содержанию (в об. %) триметилпентана в смеси «триметилпентан – *n*-гептан», которая обладает одинаковыми детонационными свойствами с испытуемым бензином.

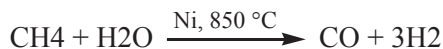
Главной проблемой при использовании алканов как топлива является загрязнение окружающей среды из-за сгорания примесей, имеющихся в алканах, неполного сгорания самих алканов и окисления атмосферного азота в процессе сгорания. Эти проблемы являются наиболее острыми при использовании алканов как топлива в двигателях внутреннего сгорания.

При недостатке кислорода протекает частичное окисление по следующим реакциям:



Смеси, образующиеся при частичном окислении метана, следует считать наиболее перспективным сырьем для получения синтетических алканов в промышленных масштабах.

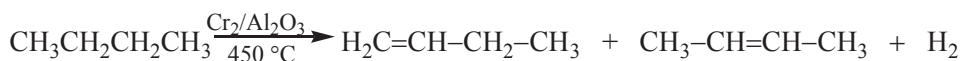
Окисление метана наблюдается и при действии воды в присутствии катализатора при высокой температуре:



Процесс сопровождается получением *синтез-газа* – сырья для синтеза алканов по Фишеру – Тропшу (см. выше) – и значительного числа важнейших органических соединений.

Термолиз алканов

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



К термическим реакциям алканов относят также *крекинг* и *риформинг*.

Галогенирование

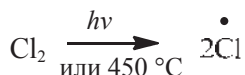
Алканы являются важным исходным материалом для производства алкилгалогенидов. Фтор, хлор и бром легко реагируют с алканами, образуя моно- и полигалогенпроизводные, причем по реакционной способности галогены располагаются в ряд: «фтор > хлор > бром». Иод, как правило, не реагирует с алканами. В темноте при обычной температуре галогенирование, за исключением фторирования, практически не идет. Однако при освещении УФ-светом или при высоких температурах реакция с хлором или бромом проходит, причем часто взрывоподобно. Этот тип галогенирования осуществляется по радикальному цепному механизму.

Зарождение цепи (инициирование), состоящее в образовании свободных атомов хлора, может осуществляться несколькими способами: термически, фотохимически и с помощью *инициаторов*.

При термическом хлорировании, обычно протекающем в газовой фазе, расщепление молекулы хлора достигается при достаточно высокой температуре (250–450 °С). Фотохимическое хлорирование можно проводить и при комнатной температуре; при этом наиболее эффективным является освещение светом с длиной волны 340 нм, соответствующей максимуму поглощения хлора. При применении инициаторов радикальных реакций хлорирование проводят при умеренной температуре (80–100 °С).

Ниже представлен механизм реакции хлорирования – последовательность отдельных стадий превращения исходных реагентов в продукты реакции.

Стадия 1 – диссоциация молекул хлора на атомы (инициирование, или зарождение цепи):



$$\Delta H_1^0 = 242,7 \text{ кДж/моль (58 ккал/моль)}.$$

Стадия 2 – образование метильного радикала (развитие цепи):



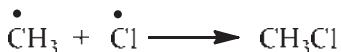
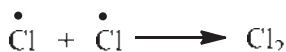
$$\Delta H_2^0 = 8,4 \text{ кДж/моль (2 ккал/моль)}.$$

Стадия 3 – взаимодействие метильного радикала с молекулой хлора (развитие цепи):



$$\Delta H_3^0 = -111,7 \text{ кДж/моль (-26,7 ккал/моль)}.$$

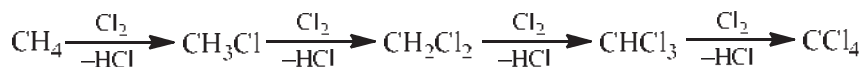
Стадия 4 – взаимодействие двух свободных радикалов (обрыв цепи):



$$\Delta H_4^0 = -242,7 \text{ кДж/моль (-58 ккал/моль)}$$

Обратите внимание! На стадии 2 атомарный хлор вступает в реакцию, а на стадии 3 он вновь образуется.

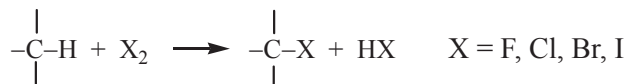
Хлорирование является классическим примером процесса, когда первоначальные продукты реакции могут претерпевать дальнейшее превращение, и распределение полученных продуктов зависит от конверсии, достигнутой в реакции:



Конверсию метана обычно контролируют отношением хлора к метану; хлор полностью расходуется в условиях процесса. Ведение процесса при низкой

конверсии благоприятствует образованию метилхлорида, а при высокой – образованию более высокохлорированных продуктов.

Прямое галогенирование алканов проходит удовлетворительно только в случае хлора и брома. Для общей реакции изменение энтальпии ΔH_R отвечает



сильно экзотермической реакции для фтора, умеренно экзотермической для хлора и брома, но эндотермической для йода. Соответствующие термохимические данные приведены в табл. 13.

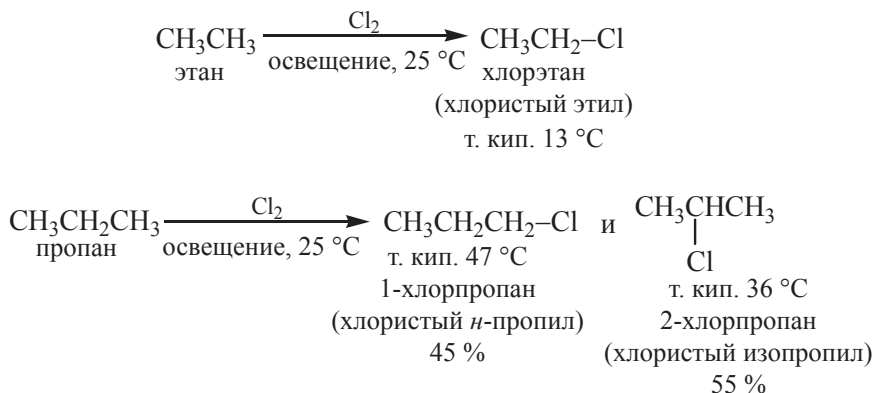
Таблица 13

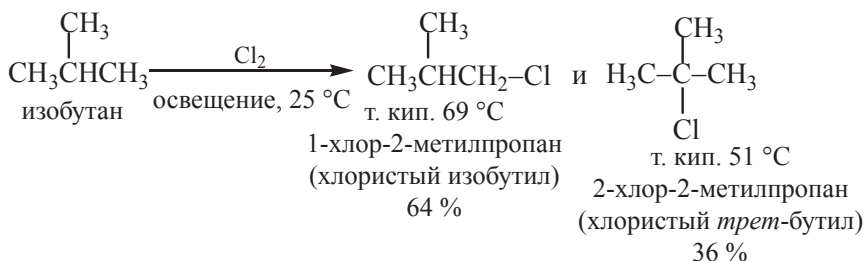
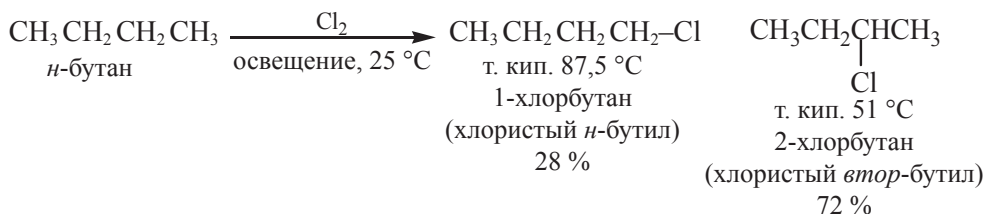
Энтальпия (ΔH_R) реакции галогенирования метана в кДж/моль

Реакция	F	Cl	Br	I
$\text{X}_2 \longrightarrow 2\dot{\text{X}}$	+155	+244	+193	+152
$\dot{\text{X}} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HX} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	-138	-5	+63	+130
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \dot{\text{X}}$	-298	-96	-88	-71
$2\dot{\text{X}} \longrightarrow \text{X}_2$	+155	+244	+193	+152
ΔH_R	-436	-101	-25	+59

Энтальпия реакции ΔH_R определяется стадиями 2 и 3 (развитие цепи) и не включает эффекты стадий зарождения и обрыва цепи.

Галогенирование высших алканов протекает так же, как и галогенирование метана, однако этот процесс осложняется образованием смеси изомеров:

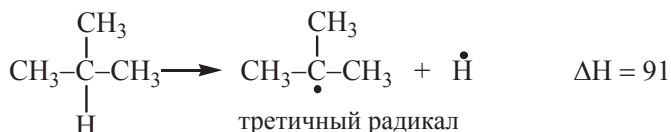
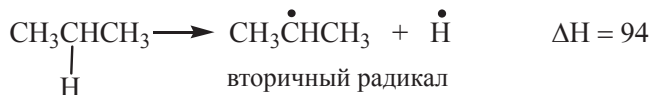
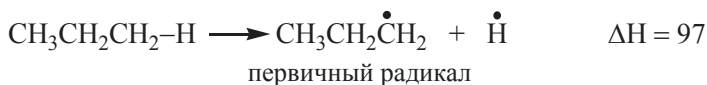




Бромирование приводит к соответствующим бромидам, но в другом соотношении.

Направление реакции зависит от того, какой алкильный радикал образуется. Последнее зависит от устойчивости и легкости образования свободных радикалов.

Устойчивость углеводородных радикалов зависит от энергии диссоциации связей водородов с различными группировками:



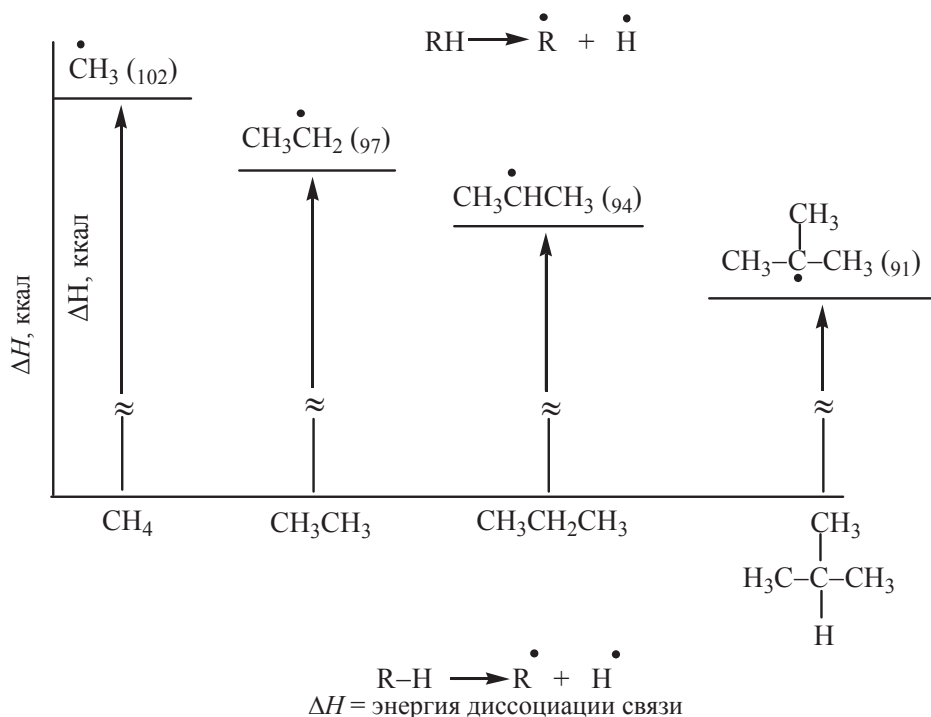
По определению энергия диссоциации связи – это энергия, необходимая для превращения одного моля алкана в радикал и атом водорода. Энергия, необходимая для образования различных типов радикалов, уменьшается в следующем порядке: $\text{CH}_3 > \text{первичный} > \text{вторичный} > \text{третичный}$.

Если для образования одного радикала требуется меньше энергии, чем для образования другого, то это может означать только то, что в сравнении с образующимся алканом один радикал содержит меньше энергии и более устойчив, чем другой.

Поскольку легкость отщепления протона уменьшается в следующем порядке, то и легкость образования свободных радикалов изменяется аналогично.

Легкость образования свободных радикалов: третичный $>$ вторичный $>$ первичный $>$ CH_3 . Порядок расположения радикалов по легкости их образования, оказывается, соответствует изменению их устойчивости: чем устойчивее свободный радикал, тем легче он образуется.

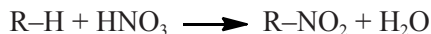
Это важное обобщение. По-видимому, устойчивость радикалов определяет ориентацию и реакционную способность во многих реакциях, в которых образуются свободные радикалы.



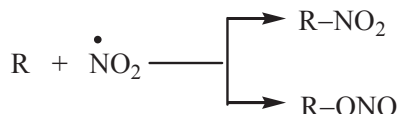
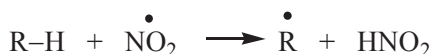
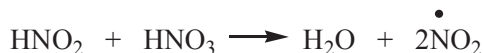
Относительная устойчивость свободных радикалов

Нитрование алканов

Нитрование алканов впервые провел Михаил Иванович Коновалов действием 10–20%-й азотной кислоты при 120–150 °С (*реакция Коновалова*, 1888 г.). В настоящее время известны такие схемы промышленного нитрования алканов: в жидкой фазе при 100–150 °С и в газовой фазе при 350–500 °С. Концентрация азотной кислоты изменяется в пределах 40–70 %:



Реакция идет по свободнорадикальному механизму:

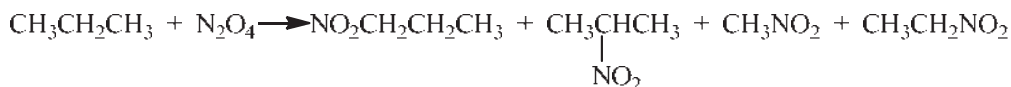


В более концентрированной азотной кислоте (60–70 %) источником радикала $\dot{\text{NO}}_2$ может быть и разложение молекулы HNO_3 :



Алканы нитруют также в жидкой или газовой фазе с применением тетраоксида азота N_2O_4 .

В отличие от галогенирования свободнорадикальное нитрование не протекает по цепному механизму: в стадии образования нитросоединения не возобновляется какой-либо из промежуточных свободных радикалов. Вместе с тем, как и в случае других свободнорадикальных реакций алканов, состав продуктов их нитрования также определяется способностью различных С–Н-связей к гомолитическому разрыву. Однако в отличие от реакций галогенирования в ходе реакций нитрования часто наблюдается разрыв и С–С-связей (деструктивное нитрование):

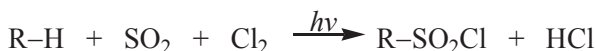


Нитрование алканов можно проводить и другими электрофильными реагентами, в частности, солями нитрония катиона ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$):

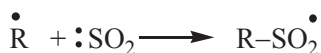
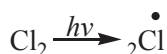


Сульфохлорирование алканов

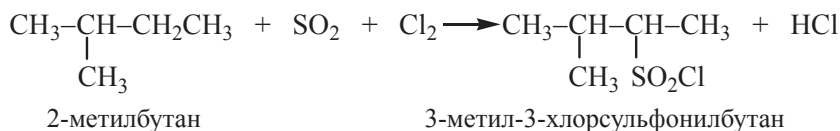
Сульфохлорирование алканов при УФ-облучении, при комнатной температуре, протекает как цепной радикальный процесс (*реакция Риды*, 1936 г.). В качестве продуктов при этом получают хлорангидриды алкансульфокислот:



Ниже показана последовательность элементарных стадий:



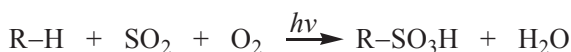
Особенностью реакции является тот факт, что при наличии в молекуле углеводорода первичных, вторичных и третичных атомов углерода замещению не подвергаются атомы водорода при третичном углеродном атоме, например:



Предполагают, что причиной такой особенности реакции является пространственная затрудненность подхода объемистого реагента к третичному атому углерода.

Сульфоокисление алканов

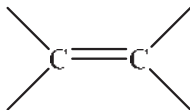
Сульфоокисление алканов при УФ-облучении также протекает как радикально-цепной процесс:



Следует отметить особое значение реакций сульфохлорирования и сульфокисления для производства алкансульфокислот, имеющих различное применение, в том числе в качестве моющих средств. «Моющие» свойства алкансульфокислот основаны на поверхностной активности молекул этих соединений. Имея два фрагмента в своем составе – гидрофобный (фрагмент алкана) и гидрофильный (сульфогруппа), – молекулы алкансульфокислот приобретают способность ориентироваться на границе раздела фаз, обеспечивая тем самым перенос загрязнений в водную фазу и их удаление с загрязненного материала.

1.1.2. Алкены (этиленовые углеводороды, олефины)

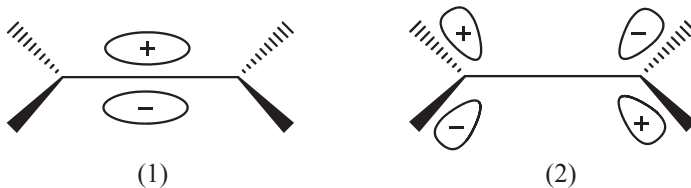
Основной структурной особенностью алкенов является присутствие в молекуле двойной углерод-углеродной связи:



Их общая формула C_nH_{2n} .

Тривиальное название алкенов – олефины.

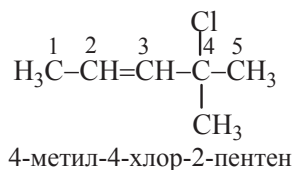
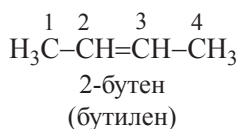
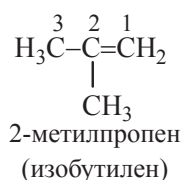
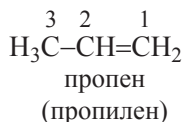
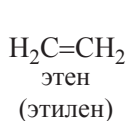
Простейшим олефином является этилен (этен) C_2H_4 . Для описания молекулы этилена обычно используют σ -связь между двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода и π -связь, включающую набор из двух базисных орбиталей, т. е. связывающей (занятой) (1) и разрыхляющей (антисвязывающей, свободной) (2), образующихся за счет двух оставшихся неиспользованными p -орбиталей:



Энергия π -связи в простых олефинах составляет ≈ 270 кДж/моль, что равно барьеру вращения вокруг двойной связи в 1,2-дидейтероэтилене. Простая модель двойной связи согласуется с плоской структурой этилена; валентные углы незначительно отличаются от идеальных значений, равных 120° . В замещенных этиленах валентные углы CCC выше из-за взаимного отталкивания углеродных атомов. Так, валентный угол CCC в *транс*-бутене-2 равен 124° .

Название олефина образуют добавлением суффикса «ен» к корню названия соответствующего насыщенного углеводорода; цифры указывают на положение двойной связи.

Ниже даны примеры названий алкенов по этой номенклатуре (в скобках приведены тривиальные названия):

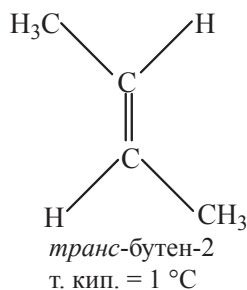
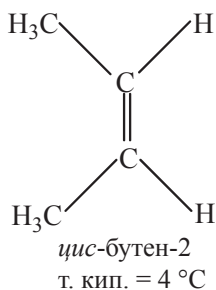


На примере названия 4-метил-4-хлор-2-пентена видно, что при составлении названия органического соединения двойная связь имеет приоритет перед алкильными группами и галогенами.

Алкены могут существовать в виде геометрических изомеров.

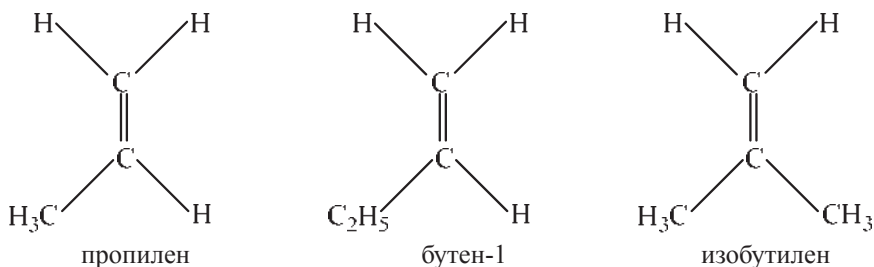
Поскольку фрагменты молекулы алкена не имеют возможности вращаться относительно двойной связи, заместители у углеродных атомов при этой связи могут располагаться как по одну, так и по разные стороны. Stereoisomers, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи, называют *геометрическими изомерами*. Для обозначения геометрических изомеров применяют две номенклатуры: *цис*-, *транс*- и *E*-, *Z*-.

Например, *бутен-2*:



Затрудненное вращение существует вокруг любой двойной углерод-углеродной связи, но оно вызывает геометрическую изомерию только при определенном расположении групп, связанных с углеродными атомами двойной связи.

Чтобы обнаружить этот тип, следует написать возможные структуры (или лучше построить их молекулярные модели) и затем выяснить, являются они изомерами или они идентичны. Из рассмотрения структурных формул следует, что пропилен, бутен-1 и изобутилен не могут проявлять изомерии; этот вывод соответствует экспериментальным фактам:



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

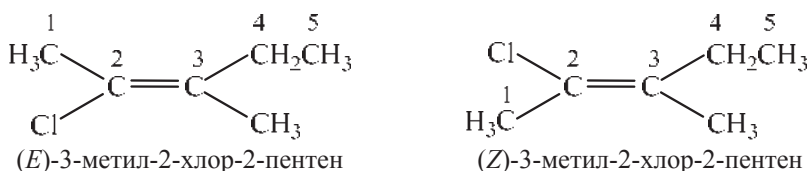
e-Изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи (от нем. *entgegen* – напротив). Старшинство групп определяется номером элемента, атом которого связан с атомом углерода двойной связи, а при одном и том же элементе – атомными номерами следующих элементов вдоль цепи заместителя. Ниже приведен ряд заместителей в порядке возрастания старшинства:



По этой номенклатуре *цис*-2-бутен является *Z*-изомером, а *транс*-2-бутен – *E*-изомером.

z-Изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи (от нем. *zusammen* – вместе).

Обозначения *E*- и *Z*- ставят перед названием соединения по номенклатуре ИЮПАК и заключают в скобки (обозначения *транс*- и *цис*- в скобки не заключают):



Физические свойства

Физические свойства алкенов по существу такие же, как свойства алканов (табл. 14). Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких как бензол, эфир, хлороформ или лигроин. Их плотность меньше плотности воды.

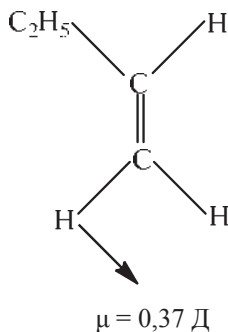
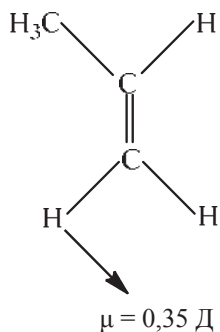
Таблица 14

Физические свойства алкенов

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность при 20 °C
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-102	
Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-185	-48	
Бутен-1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		-6,5	
Пентен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		30	0,643
Гексен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-138	63,5	0,675
Гептен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119	93	0,698
Октен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-104	122,5	0,716
Нонен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		146	0,731
Децен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-87	171	0,743
<i>Цис</i> -бутен-2	<i>Цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-139	4	
<i>Транс</i> -бутен-2	<i>Транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-106	1	
Изобутилен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141	-7	
<i>Цис</i> -пентен-2	<i>Цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-151	37	0,655
<i>Транс</i> -пентен-2	<i>Транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		36	0,647
3-метилбутен-1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-135	25	0,648
2-метилбутен-2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-123	39	0,660
2,3-диметилбутен-2	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-74	73	0,705

Как видно из данных табл. 14, температура кипения повышается с увеличением содержания углерода; так же как и в случае алканов, температура кипения повышается на 20–30 °C при увеличении длины цепи на один атом углерода, за исключением низших алкенов. Разветвление понижает температуру кипения. Температура кипения алкенов очень близка к температуре кипения алканов с соответствующим углеродным скелетом.

Алканы совершенно неполярны. Некоторые алкены вследствие их определенной геометрии имеют небольшие дипольные моменты, которые приведены ниже. (Сравните эти дипольные моменты с дипольным моментом хлористого метила, равным 1,83 Д ($\sim 6,04 \cdot 10^{30}$ Кл·м).):

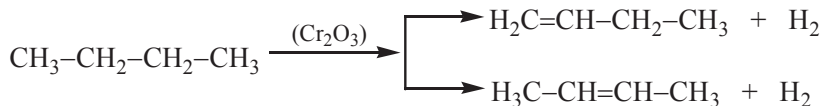


Способы получения алкенов

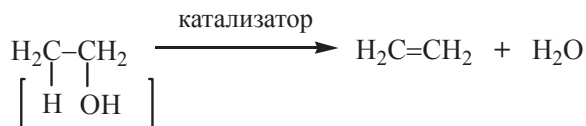
Олефины встречаются в некоторых нефтях. Особенно велико их содержание в канадской нефти. В чистом виде из нефти выделены углеводороды от C_6H_{12} до $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$.

1. Первые четыре члена ряда олефинов получают в технике в чистом состоянии разгонкой под давлением или при пониженной температуре газообразной части продуктов крекинга нефтяных дистиллятов, а также из газов коксования (этилен, пропилен).

Некоторые олефины для технических целей нужны в больших количествах, чем их может быть выделено из газов крекинга и других промышленных источников. Поэтому в технике все шире применяется получение их дегидрогенизацией предельных углеводородов. Катализатором этого процесса обычно является специальным образом приготовленный оксид хрома (III):



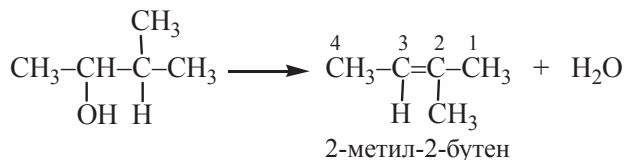
2. Наиболее распространенным способом получения олефинов в лабораторных условиях является дегидратация (отщепление воды) спиртов:



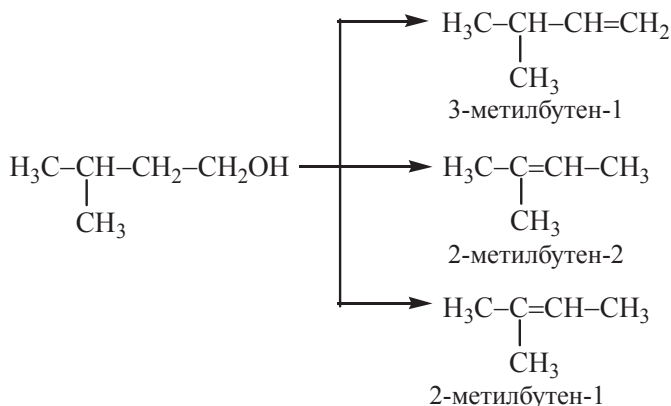
В качестве катализаторов дегидратации используют различные кислоты (серную, фосфорную), кислые соли (KHSO_4), оксид фосфора (V), оксид алюминия, соли алюминия и др.

Условия дегидратации зависят от природы спирта. Особенно легко дегидратируются третичные спирты: часто они отщепляют воду уже при перегонке.

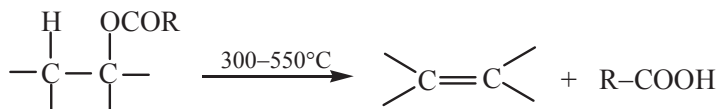
Порядок отщепления воды в большинстве случаев определяется *правилом Зайцева*: при образовании воды наиболее легко отщепляется водород от наименее гидрогенизированного атома углерода:



В процессе дегидратации двойная связь часто перемещается и строение полученного углеводорода не соответствует строению исходного спирта. Так, например, при дегидратации изоамилового спирта обычно получается смесь трех углеводородов:

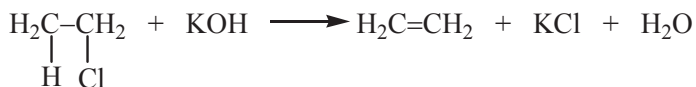


3. Удобным методом получения алкенов является пиролиз эфиров (ацетатов) карбоновых кислот:

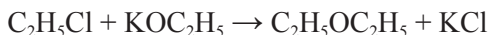
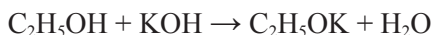


Естественно, могут быть использованы только эфиры, имеющие в β -положении водородные атомы. Для получения высших олефинов используется пиролиз спиртов в присутствии уксусного ангидрида.

4. Олефины часто получают отщеплением галогеноводородов от галогенопроизводных. Моногалогенопроизводные дают олефины при действии щелочей (дегидрогалогенирование):



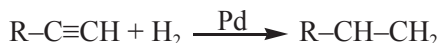
Обычно для этих целей применяется спиртовой раствор KOH или NaOH. Однако в этом случае может пойти побочная реакция – образование простого эфира:



5. Для получения олефинов иногда используют метод отщепления галогенов от дигалогенопроизводных с атомами галогена у соседних углеродных атомов:

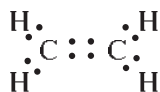


6. В некоторых случаях ацетиленовые углеводороды с определенным строением получаются легче, чем отвечающие им по строению олефины. В таких случаях последние получают частичным «селективным» гидрированием ацетиленовых углеводородов, например над палладиевым катализатором:



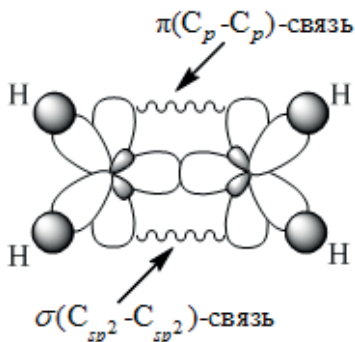
Электронное строение и реакции двойной углерод-углеродной связи

Электронное строение алкенов иллюстрируется ниже на примере этилена. В терминах *правила октетов* электронное строение этилена представляется следующей формулой Льюиса:

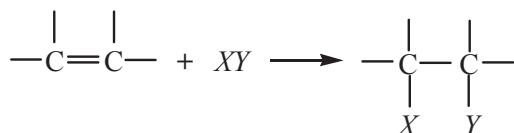


В терминах *гибридизации атомных орбиталей* двойная связь образована за счет перекрывания вдоль линии C–C-связи sp^2 -гибридных орбиталей атомов углерода (σ -связь) и бокового перекрывания негибридизованных углеродных $2p$ -орбиталей (π -связь).

Химия алкенов – это химия двойной углерод-углеродной связи.



Какие же реакции характерны для двойной связи? Двойная связь состоит из прочной σ -связи и менее прочной π -связи; следовательно, можно ожидать, что реакции будут включать разрыв этой π -связи. Это действительно так: типичными реакциями двойной связи будут реакции, при которых происходит разрыв π -связи и образование вместо нее двух прочных σ -связей:

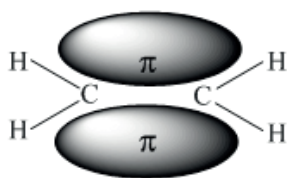


Реакции, при которых происходит соединение двух молекул с образованием одной молекулы нового вещества, называются *реакциями присоединения*.

Какие реагенты могут присоединяться к двойной углерод-углеродной связи? Из рисунка видно, что облака π -электронов двойной связи расположены над и под плоскостью, в которой находятся атомы. π -Электроны в меньшей степени участвуют в связывании двух ядер углерода. В результате они сами удерживаются ядрами углерода менее прочно. Эти электроны особенно доступны для реагента с недостатком электронов. Неудивительно, что во многих реакциях двойная углерод-углеродная связь служит донором электронов, т. е. ведет себя как основание. Она реагирует с соединениями, которые обеднены электронами, т. е. с кислотами. Эти кислые реагенты, не имеющие пары электронов, называются электрофильными агентами (от греч. «любящие электрон»).

Типичными реакциями алкенов являются реакции электрофильного присоединения, или, другими словами, реакции присоединения кислых реагентов.

Существуют реагенты другого типа, также обедненные электронами, или, вернее, одним электроном, – *свободные радикалы*. Алкены также вступают в реакции свободнорадикального присоединения:



двойная углерод-углеродная связь:
π-связь является донором электронов

Однако следует иметь в виду, что олефины способны к реакциям замещения, причём некоторые из них идут значительно легче, чем у парафинов:

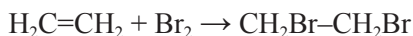
1. *Гидрирование*. Алкены непосредственно молекулярный водород не присоединяют. Эту реакцию можно осуществить только в присутствии гетеро- (Pd, Pt, Ni) или гомогенных катализаторов. Наиболее часто проводят каталитическое гидрирование на гетерогенных катализаторах:



Поскольку для гидрирования необходима адсорбция молекулы олефина на катализаторе по двойной связи, олефины гидрируются тем легче, чем меньше заместителей имеется у двойной связи (*правило С. В. Лебедева*).

Гидрирование – экзотермическая реакция, однако в отсутствие катализатора она протекает с незначительной скоростью, даже при повышенной температуре. Поэтому в отсутствие катализатора реакции должны иметь очень большую энергию активации. Роль катализатора заключается в понижении энергии активации ($E_{\text{акт}}$) настолько, чтобы реакция могла достаточно быстро протекать при комнатной температуре.

2. *Галогенирование*. Олефины легко присоединяют галогены:



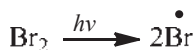
Скорость реакции зависит от природы галогена и строения олефина.

Фтор реагирует с воспламенением на солнечном свете, йод – медленно на солнечном свете.

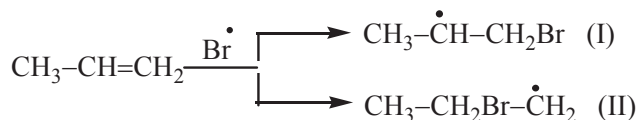
Реакция присоединения облегчается при увеличении числа заместителей у двойной связи. Это объясняют большей поляризацией этиленовой связи под влиянием замещающих радикалов и увеличением устойчивости промежуточных радикалов или ионов благодаря сверхсопряжению.

Галогены могут присоединяться к олефинам по радикальному или ионному механизму.

При радикальном присоединении атомы галогена обычно получают по схеме



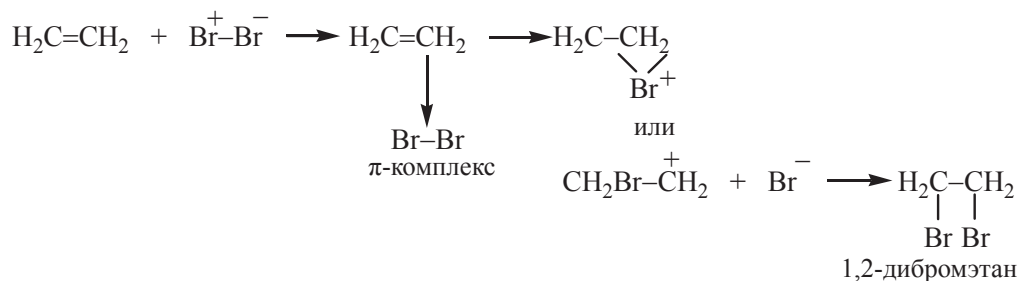
Они присоединяются к наиболее доступному из атомов углерода с образованием наиболее стабильного из возможных радикалов; в случае, например, пропилена возможно образование двух радикалов:



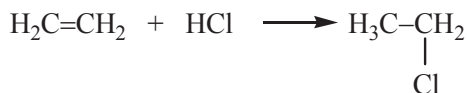
Легче образуется и более стабилен радикал (I). Радикал (I) далее реагирует с молекулой галогена с генерацией нового радикала галогена:



Чаще происходит присоединение по ионному электрофильному механизму. Молекула галогена атакует двойную связь, захватывая электроны и образуя так называемый π -комплекс. Затем отделяется отрицательный ион галогена. К возникающему карбениевому или бромониевому катиону присоединяется отрицательный ион галогена:

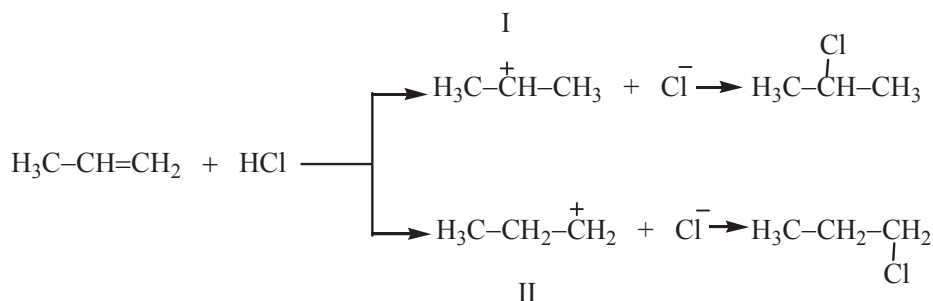


3. *Гидрогалогенирование.* Олефины присоединяют также все галогеноводороды:

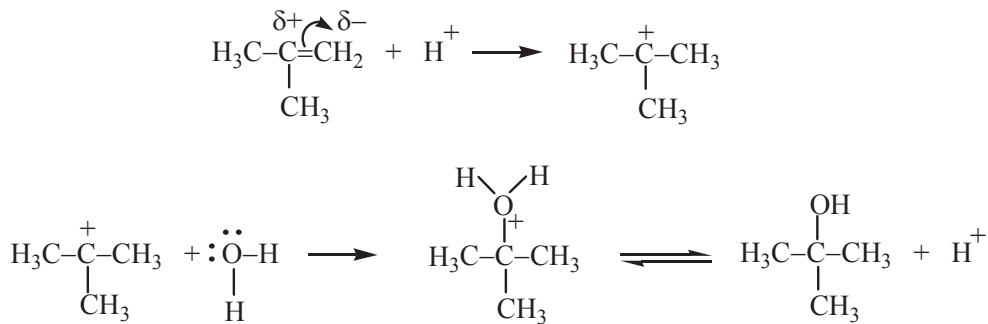


Наиболее легко реагирует йодистый водород. Фтористый водород часто (особенно в присутствии влаги) присоединяется с одновременной полимеризацией олефина. С хорошими выходами алкилфториды получают при действии на алкены растворов HF в третичных аминах (триэтиламин, пиридин) и тетрагидрофуране при 0 °С. Присоединение хлористого водорода обычно требует нагревания или присутствия катализаторов.

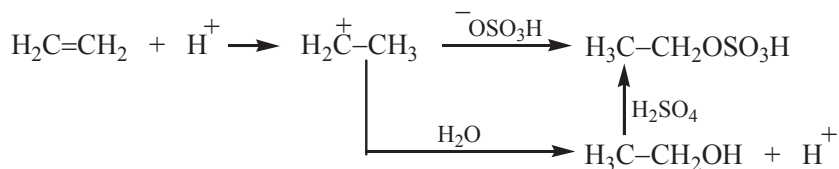
Присоединение галогеноводородов к несимметричным олефинам происходит в соответствии с *правилом Марковникова*: водород направляется преимущественно к наиболее гидрогенизированному углеродному атому. Такое направление преимущественного присоединения галогеноводорода определяется относительной стабильностью образующихся на первой стадии реакции катионов: катион (I) более стабилен, чем катион (II), так как в нем более выражено сверхсопряжение. (Свободная орбиталь катиона (I) может взаимодействовать с электронами шести СН-связей, в то время как в катионе (II) – только двух СН-связей.) На второй стадии реакции оба катиона присоединяют анион галогена:



4. *Гидратация*. В присутствии катализаторов олефины присоединяют воду, образуя спирты. Реакция, очевидно, идет по карбкатионному механизму:



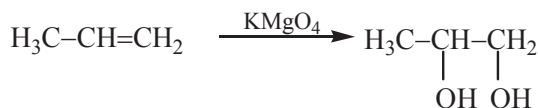
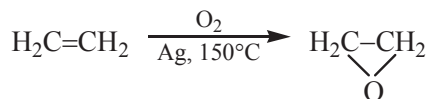
Для получения спиртов часто используется поглощение олефинов концентрированной серной кислотой. При этом промежуточный карбкатион может реагировать как с содержащейся в кислоте водой с образованием спирта, так и с анионом серной кислоты с образованием этилсерной кислоты. Последняя может получаться и при взаимодействии спирта с серной кислотой:



Олефины поглощаются серной кислотой тем легче, чем больше алкильных радикалов имеется у двойной связи. Этилен поглощается только 96–98%-ной кислотой, пропилен – 75–80%-ной, изобутилен – 34–50%-ной. Этой закономерностью можно воспользоваться для разделения олефинов различного строения.

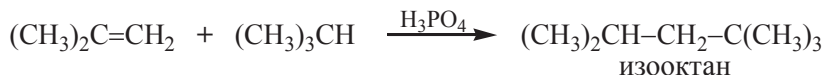
5. Окисление алкенов может происходить в нескольких направлениях.

С сохранением углеродного скелета (эпоксирование, гидроксирование):

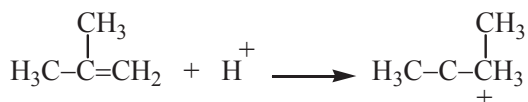


и с полным окислением углеводорода (горение).

6. *Алкилирование.* Особое место среди реакций присоединения олефинов занимают процессы, идущие с удлинением углеродной цепи. К таким процессам относится, например, алкилирование парафинов олефинами в присутствии фосфорной или серной кислот:

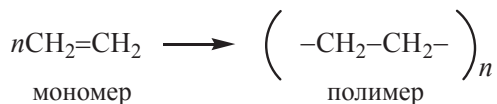


или термическое (500 °С и 10–30 МПа, или 100–300 атм):



Этим путём можно получать парафины с изостроением, например изооктан, представляющие большой интерес как высокооктановое моторное топливо.

7. **Полимеризация.** Одним из наиболее важных для современной техники превращений олефинов является реакция полимеризации. Полимеризацией называют процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём соединения с помощью главных валентностей молекул исходного низкомолекулярного вещества (мономера) за счёт разрыва π -связей и образования новых σ -связей:



Молекулы, вступающие в реакцию полимеризации, называют *мономерами*. Высокомолекулярные соединения, образующиеся при полимеризации, называют *полимерами*.

Полимер, полученный из одинаковых мономеров, называют *гомополимером*. Полимер, полученный из различных мономеров, называют *гетерополимером*, или *сополимером*.

Число молекул, соединяющихся друг с другом, определяет *степень полимеризации*.

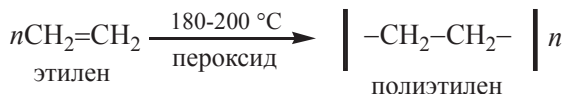
Олигомеризация приводит к низкомолекулярным полимерам – олигомерам: димерам ($n = 2$), тримерам ($n = 3$) и т. д.

Цепная полимеризация сопровождается образованием высокомолекулярных соединений с $n > 1000$.

Большинство реакций полимеризации алкенов, имеющих промышленное значение, протекают по цепному механизму и, в зависимости от характера реагента, инициирующего процесс, могут быть *свободнорадикальными*, *катионными*, *анионными* и *ионно-координационными*.

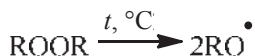
Свободнорадикальная полимеризация

Примером свободнорадикальной полимеризации является получение в промышленности полиэтилена высокого давления, поливинилхлорида и тефлона:

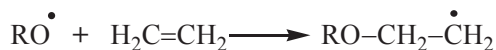


Реакция представляет собой радикально-цепной процесс.

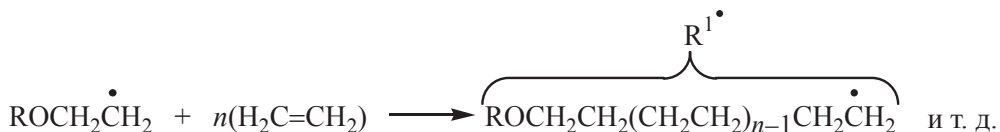
Стадия 1 – иницирование:



Стадия 2 – зарождение цепи:



Стадия 3 – продолжение цепи:



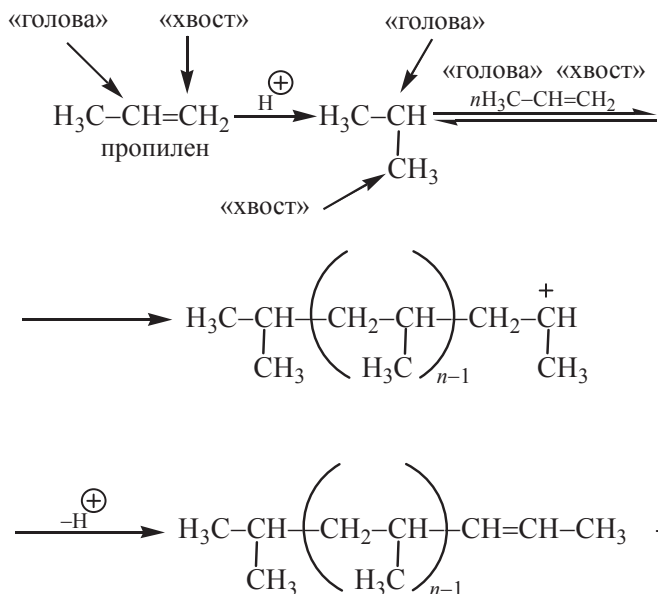
Стадия 4 – обрыв цепи:

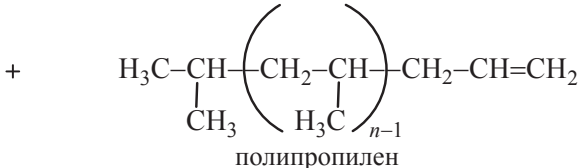


Гомологи этилена, в частности пропилен и изобутилен, полимеризуются по радикальному механизму с трудом. Для них наиболее характерна катионная и ионно-координационная полимеризация.

Катионная полимеризация

Катионная полимеризация идет по механизму, включающему промежуточное образование карбокатионов, обычно в присутствии кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3 , $AlCl_3$ и т. д.):

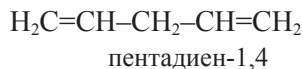




Алкадиены. Строение и номенклатура диенов

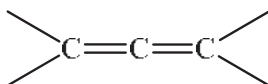
Диены – это алкены с двумя двойными углерод-углеродными связями. Поэтому они имеют такие же свойства, как и описанные выше алкены. Для некоторых диенов эти свойства отличны от свойств простых алкенов; именно таким отличиям будет уделено особое внимание. Все сказанное в равной мере применимо к соединениям с большим числом двойных связей.

По системе IUPAC диены называются так же, как алкены, только используется окончание *-диен* с двумя цифрами для обозначения положения двух двойных связей. Эту систему легко распространить на соединения с любым числом двойных связей:

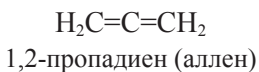


В зависимости от расположения двойных связей алкадиены делятся на три класса:

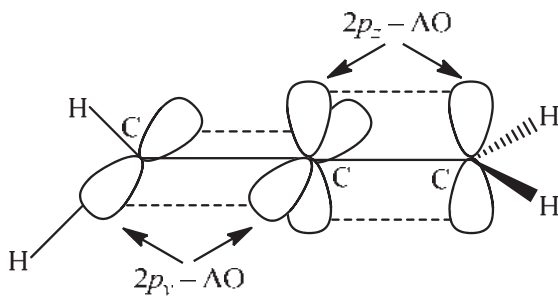
1. Кумулированные (аллены). Двойные связи расположены рядом:



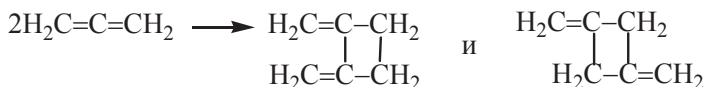
Простейший углеводород с кумулированными двойными связями имеет тривиальное название «аллен»:



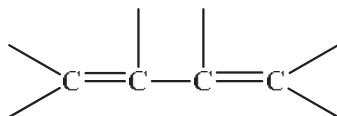
Соединения, содержащие кумулированные двойные связи, интересны своими структурными особенностями. Например, в аллене обе двойные связи заметно короче (0,131 нм), нежели стандартная двойная связь в алкене (0,134 нм в этилене). Этот факт объясняется тем, что в отличие от первого и третьего углеродных атомов, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации, центральный атом углерода в молекуле аллена имеет sp -гибридизацию:



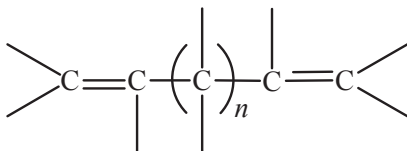
Для алленов характерны легкость гидратации разбавленной серной кислотой с образованием кетонов, способность полимеризоваться с другими непредельными соединениями с образованием четырёхчленных циклов (С. В. Лебедев):



2. Сопряжённые. Двойные связи чередуются с простыми:

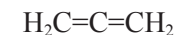


3. Изолированные. Двойные связи разделены более чем на одну связь:

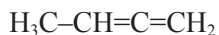


Диеновые углеводороды I, II проявляют своеобразные свойства.

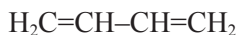
Для углеводородов третьего типа характерны обычные реакции этиленовых углеводородов, но в них принимают участие не одна, а обе связи с большей или меньшей вероятностью:



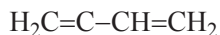
пропадиен (аллен)



1,2-бутадиен (метилаллен)



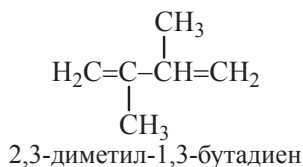
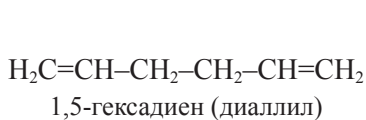
1,3-бутадиен (дивинил)



2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)



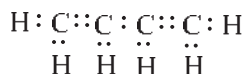
1,3-пентадиен (пиперилен)



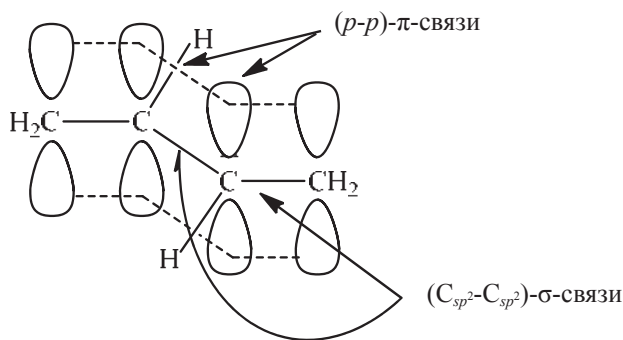
Физические свойства диенов подобны свойствам других алифатических углеводородов. Низшие диены C_3-C_4 – газы, не имеющие ни цвета, ни запаха. Средние диены представляют собой бесцветные жидкости, не смешивающиеся с водой. Наибольшего внимания заслуживают углеводороды с сопряжёнными двойными связями. Первым представителем этого ряда является 1,3-бутадиен (дивинил).

Ниже даны различные способы представления электронного строения 1,3-бутадиена.

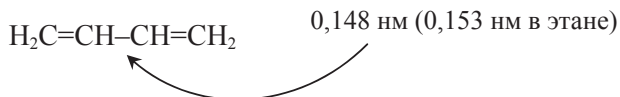
В терминах *правила октетов*:



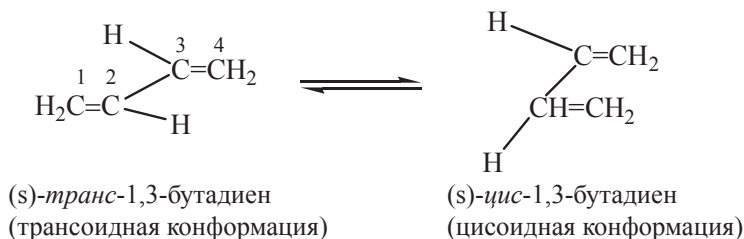
В терминах гибридизации АО:



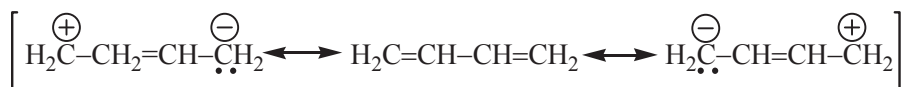
Двойные связи в молекуле 1,3-бутадиена сопряжены, что находит отражение во многих его свойствах. В частности, длина связи в молекуле 1,3-бутадиена заметно отличается от стандартного значения:



О повышенной кратности связи C_2-C_3 в 1,3-бутадиене говорит и способность его молекулы принимать две конформации: (*s*)-*цис*- (цисоидная) и (*s*)-*транс*- (трансоидная):



Теория резонанса описывает сопряжение двойных связей в молекуле 1,3-бутадиена набором следующих резонансных структур:

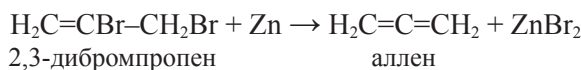


Способы получения диеновых углеводородов

Многие диены могут быть получены теми же методами, что и алкены.

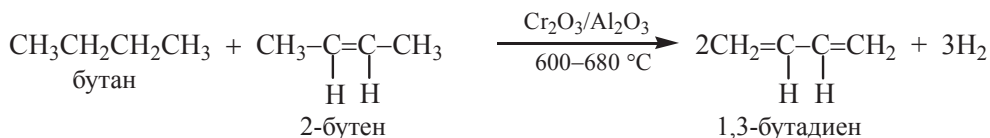
Дегалогенирование дигалогенидов действием металлов

Например, первый член ряда диенов – аллен – получают отщеплением брома от 2,3-дибромпропена действием металлического цинка:



Дегидрирование алканов и алкенов

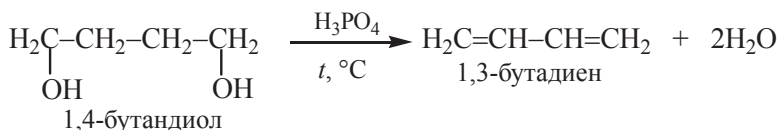
Практическое значение имеет дегидрирование бутан-бутеновой фракции, получаемой в ходе крекинга нефтяных фракций:



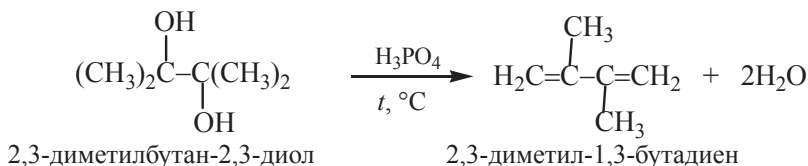
Этот процесс аналогичен получению этилена дегидрированием этана и является одним из наиболее эффективных промышленных методов синтеза 1,3-бутадиена.

Дегидратация алкандиолов

Эта реакция проводится в присутствии минеральных кислот, например при получении 1,3-бутадиена из 1,4-бутандиола:

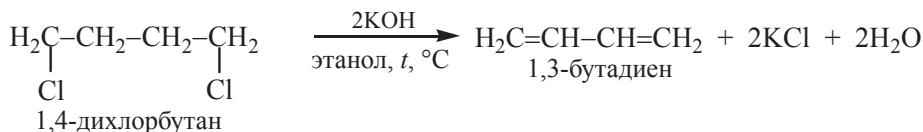


или гетерогенных катализаторов на основе оксида алюминия:

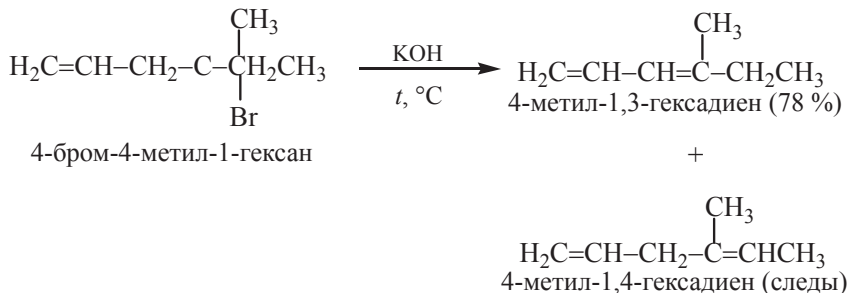


Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

Реакции элиминирования дигалогеналканов, сопровождающиеся, как и при дегидратации диолов, образованием сопряженных диенов, отличаются высокой региоселективностью:



Среди продуктов реакций элиминирования всегда преобладает более стабильный, т. е. сопряженный, диен:

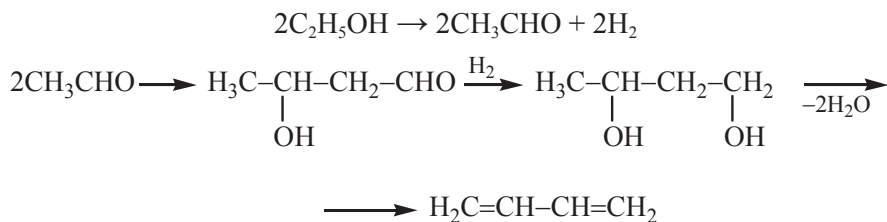


Необходимо акцентировать внимание ещё на одном систематическом методе получения диенов, разработанным в СССР С. В. Лебедевым.

Из этилового спирта при 400–500 °С над катализатором MgO–ZnO:



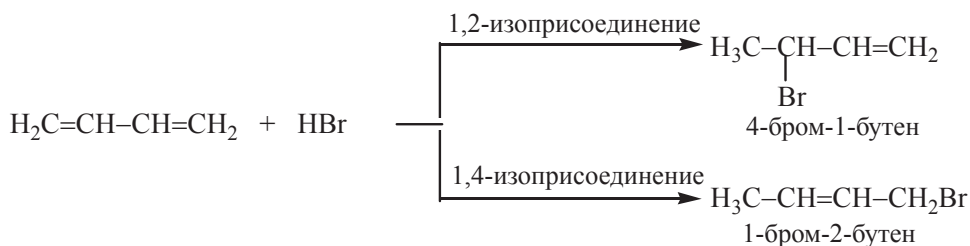
Реакция включает следующие стадии: дегидрирование спирта до альдегида, альдольную конденсацию альдегида, восстановление альдоля до бутандиола-1,3 и наконец дегидратацию последнего:



Химические свойства алкадиенов

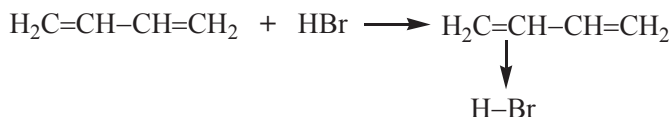
Гидрогалогенирование

При присоединении галогеноводородов к сопряженным диенам образуются два структурных изомера. Ниже показан пример реакции 1,3-бутадиена с HBr:

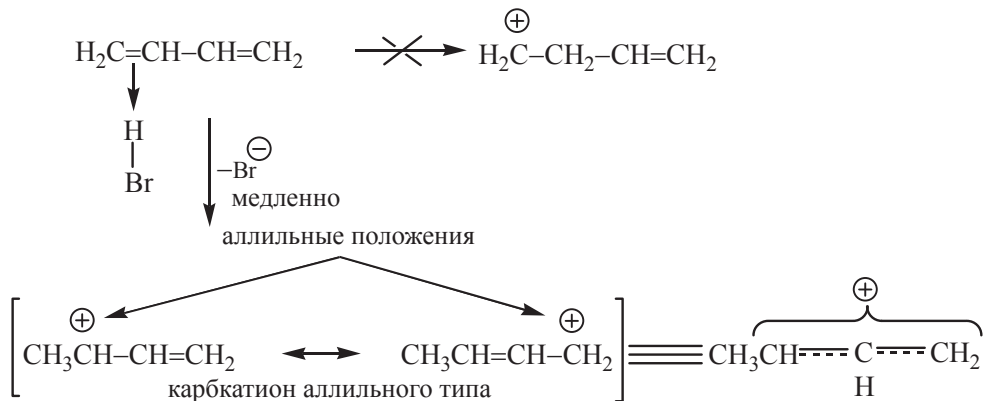


Механизм присоединения галогеноводородов включает следующие стадии:

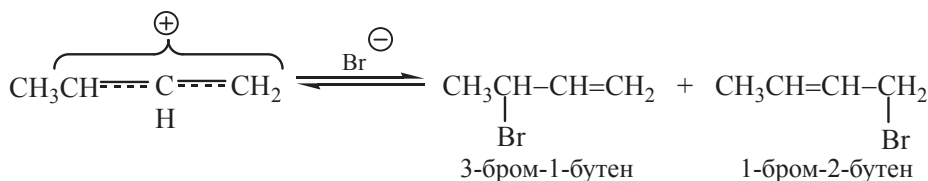
1-я стадия – образование π -комплекса:



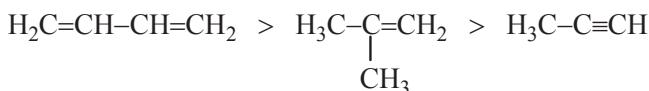
2-я стадия – перегруппировка π -комплекса в σ -комплекс с образованием резонансно-стабилизированного карбкатиона аллильного типа (скорость-лимитирующая стадия):



3-я стадия – стабилизация карбокатиона взаимодействием с бромид-ионом:

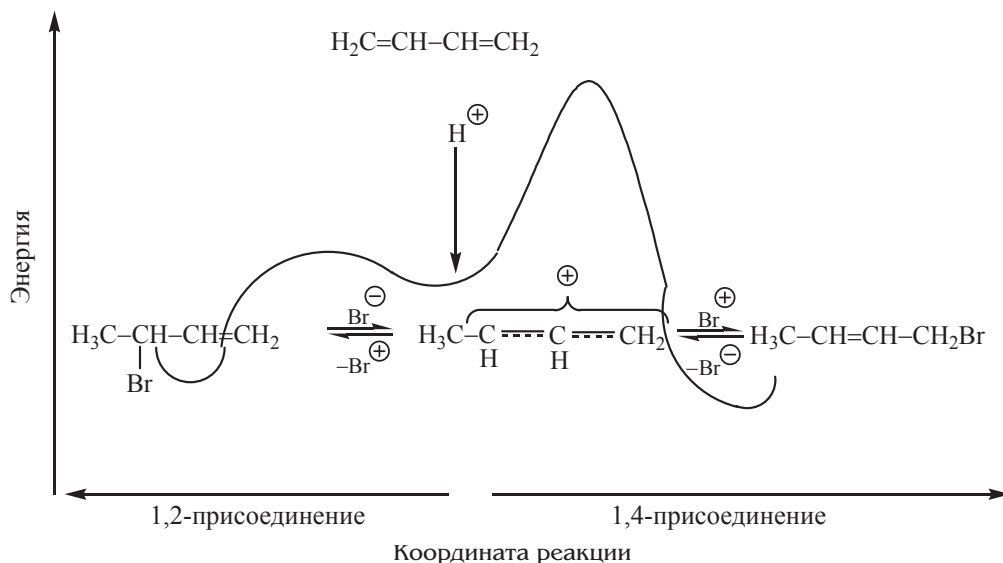


Карбокатионы, образующиеся в реакциях электрофильного присоединения к сопряженным диенам, принято называть *карбокатионами аллильного типа*. Такие карбокатионы характеризуются повышенной устойчивостью. Они более устойчивы, чем третичные карбокатионы. По этой причине сопряженные диены в реакциях электрофильного присоединения более реакционноспособны, чем алкены и алкины:

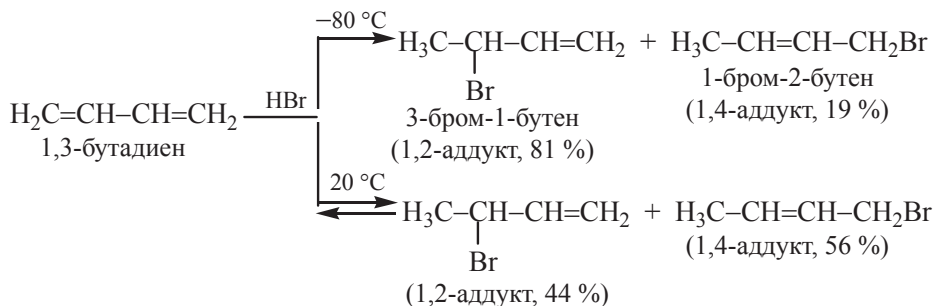


$\xrightarrow{\hspace{10cm}}$
 уменьшение реакционной способности в реакциях Ad_E

Поскольку в карбокатионе аллильного типа имеется два реакционных центра (в силу особенностей строения диена они могут быть равноценны), присоединение бромид-иона на следующей стадии может протекать в двух направлениях. Поэтому при электрофильном присоединении к сопряженному диену обычно образуется смесь продуктов *1,2-присоединения* (*прямое присоединение*) и *1,4-присоединения* (*сопряженное присоединение*).



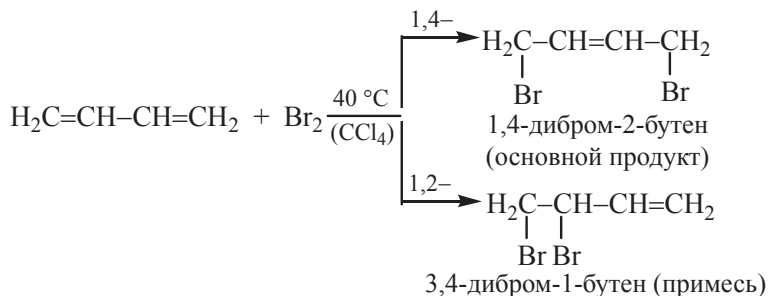
Относительное количество продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависит от условий проведения реакции – температуры, природы растворителя, продолжительности процесса. Продукт 1,4-присоединения термодинамически более устойчив, в то время как 1,2-присоединение протекает с большей скоростью ($E_{\text{акт}}^{1,2} < E_{\text{акт}}^{1,4}$):



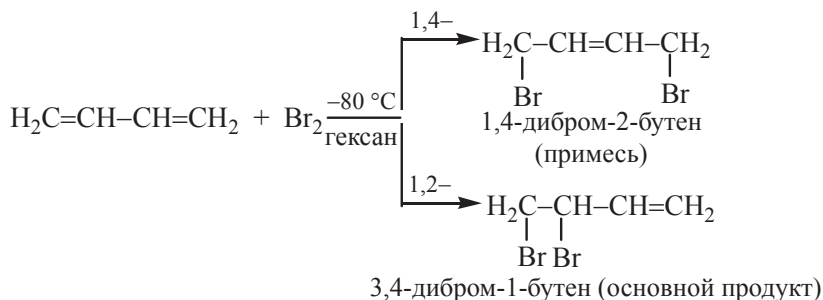
Галогенирование

Галогенирование диенов протекает также с образованием смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Реакция идет с промежуточным образованием карбкатиона аллильного типа, стабилизированного резонансом, и подчиняется, в зависимости от температуры, кинетическому или термодинамическому контролю.

Термодинамический контроль:



Кинетический контроль:

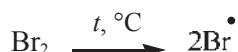


Свободнорадикальное присоединение к сопряженным диенам

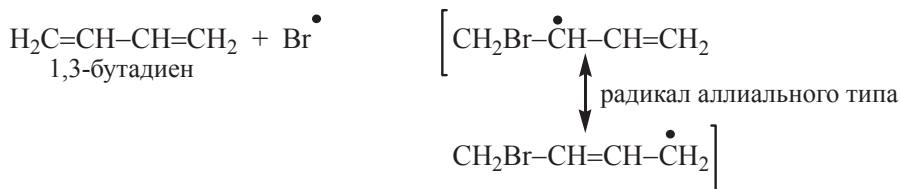
Как и другие алкены, сопряженные диены способны присоединять также и свободные радикалы. Например, бром в условиях свободнорадикального процесса присоединяется к 1,3-бутадиену преимущественно по типу 1,4 независимо от температуры. Реакция идет в присутствии пероксидов и при нагревании. Атом брома присоединяется затем по одной из двойных связей с образованием радикала аллильного типа.

Механизм радикального присоединения брома приведен ниже.

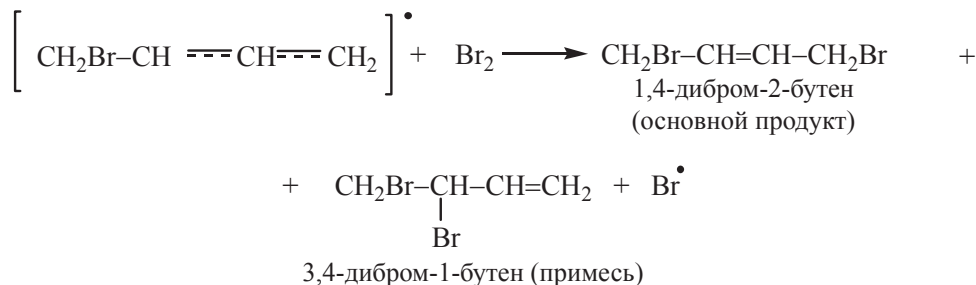
1-я стадия – диссоциация брома на атомы:



2-я стадия – образование резонансно-стабилизированного радикала аллильного типа:



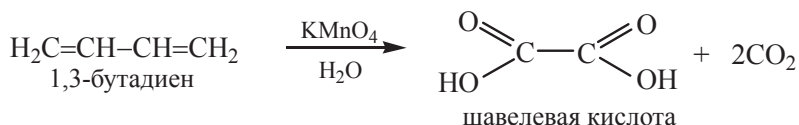
3-я стадия – образование дибромида:



Образующийся на третьей стадии атомарный бром продолжает цепной радикальный процесс.

Окисление сопряженных диенов

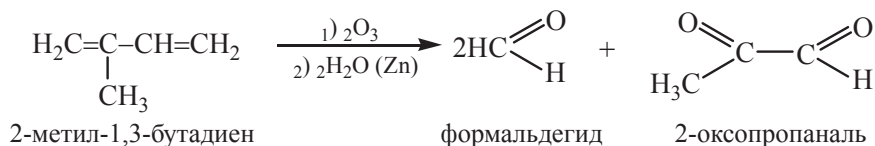
Окисление сопряженных диенов в зависимости от используемого окислителя и условий проведения реакции может протекать с образованием различных кислородсодержащих соединений. Например, действие раствора перманганата калия при нагревании ведет к полному окислению диена:



Щавелевая кислота, в свою очередь, легко окисляется в этих условиях до диоксида углерода и воды. Эту реакцию применяют в объемном анализе для установления титра растворов перманганата.

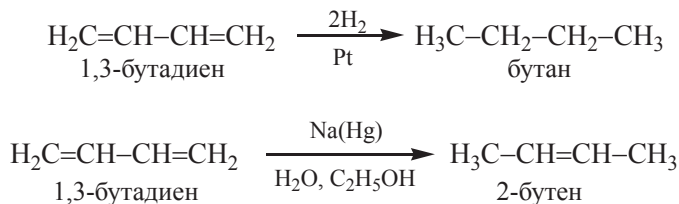
Окисление диенов с изолированными двойными связями при действии перманганата на холоде ведет к получению соответствующих тетраолов.

Озонолиз 1,3-диенов протекает по обычной для алкенов схеме:



Восстановление сопряженных диенов

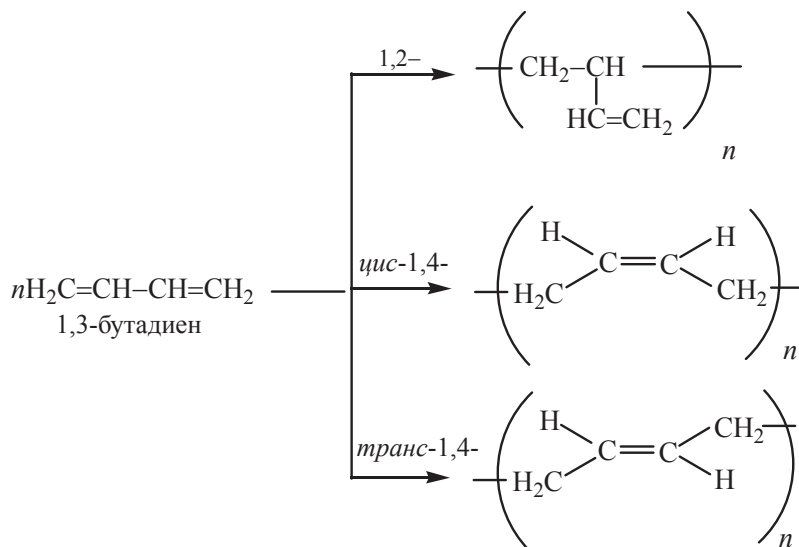
Гидрирование сопряженных диенов в условиях гетерогенного катализа, как правило, приводит к алканам. Избирательно восстанавливать такой диен с получением алкена удастся при действии амальгамы натрия в водно-спиртовой среде. При этом водород присоединяется по типу 1,4:



Полимеризация сопряжённых диенов

Диеновые углеводороды с сопряжёнными двойными связями, подобно алкенам, легко вступают в реакции полимеризации, которые могут идти как по ионному, так и по радикальному механизму. Вместе с тем наличие у диенов двух сопряжённых двойных связей приводит к дополнительным возможностям образования связей между мономерными звеньями.

Полимеризация по типу «"голова" к "хвосту"» может протекать путём 1,2- и 1,4-присоединения, причём в случае 1,4-присоединения возможно образование либо *цис*-, либо *транс*-структур:



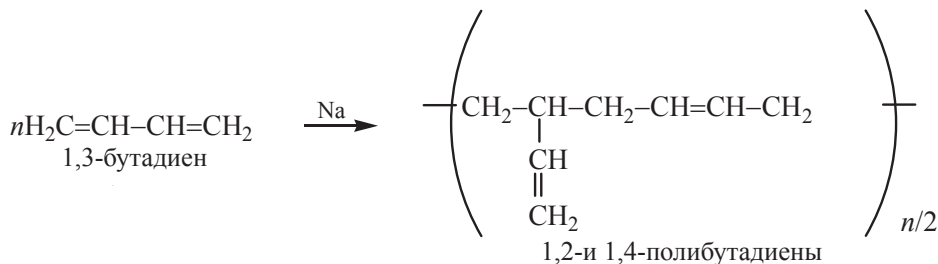
Полимеризация сопряженных диенов приводит к высокомолекулярным соединениям – *каучукам*. Эти соединения отличаются высокой эластичностью и имеют огромное практическое значение. На их основе производят различные резинотехнические изделия.

Цис-1,4-полиизопрен встречается в природе. В его структуре содержится несколько тысяч остатков изопрена. Его извлекают из тропических растений в виде латекса – суспензии натурального каучука.

Натуральный каучук получают коагуляцией латекса. Вулканизация натурального каучука (нагревание с серой) дает техническую резину. Производство натурального каучука имеет ограниченные объемы по сравнению с производством синтетического каучука.

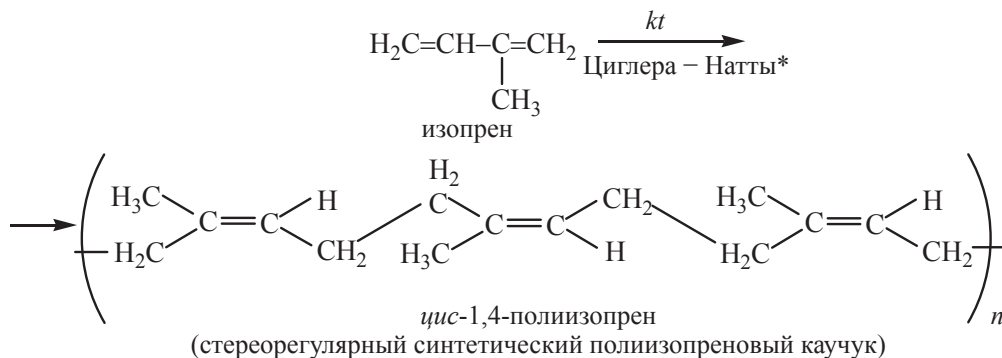
Транс-1,4-полиизопрен также является природным продуктом, но этот продукт имеет более короткие полимерные цепи и известен под названием «гуттаперча». В отличие от натурального каучука он не обладает эластичными свойствами.

В 1926–1928 гг. в СССР С. В. Лебедевым был разработан промышленный метод получения синтетического каучука из бутадиена:

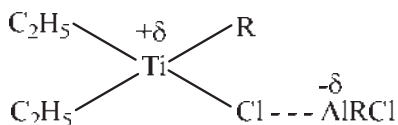


Бутадиеновый каучук уступает натуральному каучуку по физико-механическим показателям.

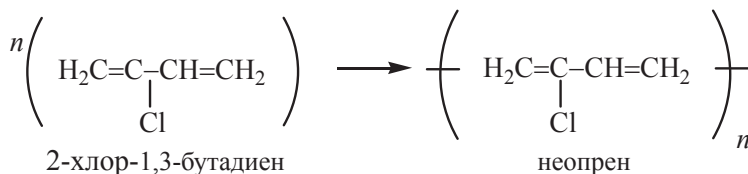
Полимер, пространственное строение которого подобно натуральному каучуку, удалось получить на основе изопрена благодаря использованию катализатора Циглера – Натты:



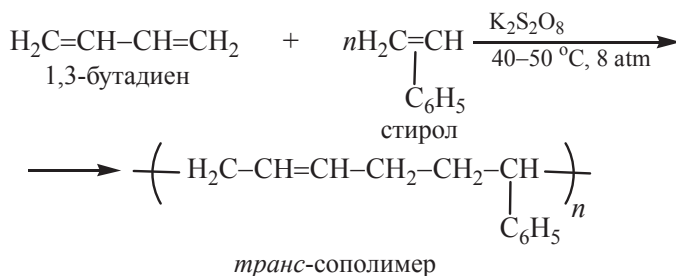
*Катализаторы Циглера – Натты – катализаторы виниловой промышленности. Они также позволяют получать стереорегулярные полимеры и представляют собой комплексы соединений переходных металлов (TiCl_4 , TiCl_3 и др.) с алкилами и галогеналканами металлов II–III групп, например:



В настоящее время значительное практическое значение имеют также *неопрен* – продукт свободнорадикальной полимеризации 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена), представляющий собой маслбензостойкий каучук, т. е.



и *бутадиен-стирольный сополимер*, широко используемый для изготовления обуви и автомобильных шин:

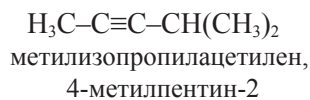
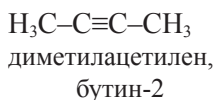
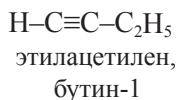


1.1.3. Алкины

Номенклатура алкинов

Ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь ($-\text{C} \equiv \text{C}-$), называются алкинами. Алкины, так же как алканы и алкены, образуют гомологический ряд с той же самой гомологической разностью состава $-\text{CH}_2-$. Общая формула алкинов: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Существует два способа построения названий алкинов. Согласно первому, все алкины рассматриваются как ацетилен, у которого один или оба атома водорода замещены на алкильные группы:



Для более сложных алкинов используют систему IUPAC. Правила построения названий точно такие же, как и для алкенов, только вместо окончания *-ен* используют окончание *-ин*. За основу берут самую длинную цепь, содержащую тройную связь, а положения заместителей и тройной связи обозначают цифрами. Тройная связь получает номер первого из двух атомов углерода тройной связи; нумерация начинается с конца цепи, наиболее близкого к тройной связи.

Структурная изомерия начинается в ряду ацетиленовых углеводородов с C_4 . Однако изомеры C_4H_6 различаются только положением тройной связи, но не строением углеродного скелета. Структурная изомерия, обусловленная строением углеродного скелета, начинается с пятого члена ряда. Эта особенность в строении, связанная с тем, что ацетиленовая группировка только двухвалентна, обуславливает меньшее число изомеров в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов по сравнению с этиленовыми. По числу изомеров ацетиленовые углеводороды занимают среднее положение между предельными олефинами (табл. 15).

Таблица 15

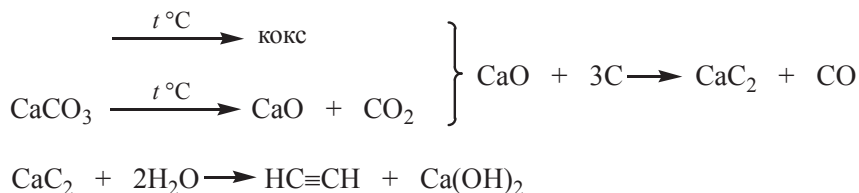
Зависимость числа структурных изомеров парафинов, олефинов и ацетиленов от числа атомов углерода в молекуле

Число атомов углерода в молекуле	Число структурных изомеров		
	парафины	олефины	ацетилены
1	1	–	–
2	1	1	1
3	1	1	1
4	2	3	2
5	3	5	3
6	5	13	7
7	9	27	14
8	18	66	32

Способы получения алкинов

А. Промышленные

Простейший представитель класса алкинов, ацетилен, – одно из наиболее важных в промышленном отношении соединений. Его можно синтезировать действием воды на карбид кальция CaC_2 , который получают реакцией окиси кальция с углем при очень высоких температурах в электрической печи. Окись кальция и кокс получают соответственно из известняка и угля. Таким образом, ацетилен синтезируют в несколько стадий из доступного и дешевого сырья: воды, угля и известняка:



Другой метод синтеза, на основе нефти, может заменить процесс с использованием карбида кальция. В этом случае ацетилен получают частичным окислением метана при высокой температуре:

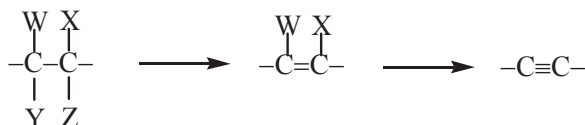


Экономически этот процесс частично оправдывается использованием побочных продуктов – окиси углерода и водорода – для получения спиртов и не-

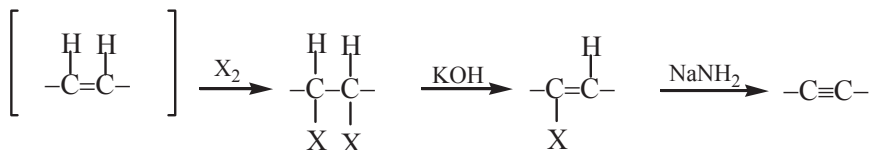
которого количества водорода в качестве топлива в целях поддержания температуры окисления.

Б. Лабораторные

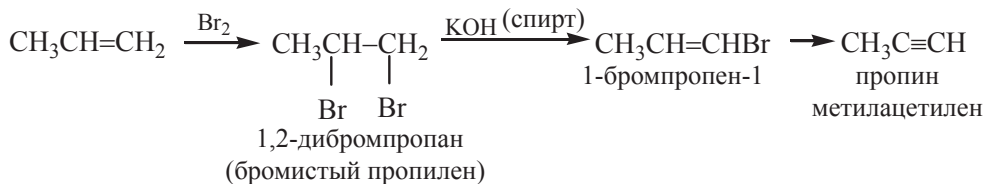
Тройная углерод-углеродная связь образуется таким же путем, как и двойная: в результате отщепления атомов или групп от двух соседних атомов углерода. Отщепляемые группы и используемые реагенты те же самые, что и в синтезе алкенов:



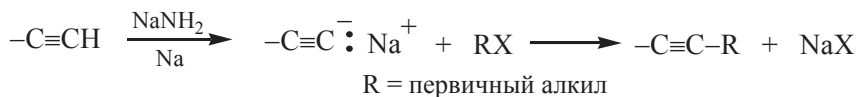
Дегидрогалогенирование дигалогеналканов:



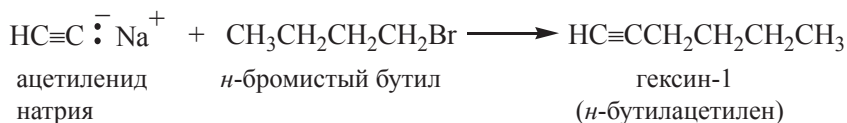
Пример:



Реакция ацетиленидов натрия с первичными алкилгалогенидами:



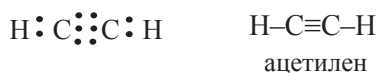
Примеры:



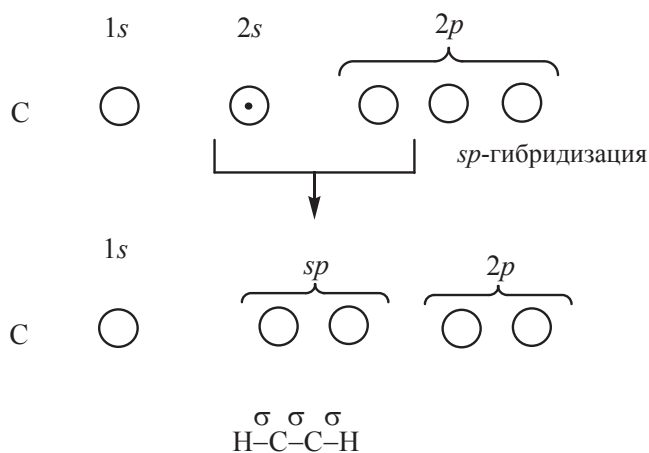
Строение алкинов

Простейший представитель ряда алкинов – ацетилен C_2H_2 . Тот же подход, что был использован при построении этилена, приводит к строению, в котором

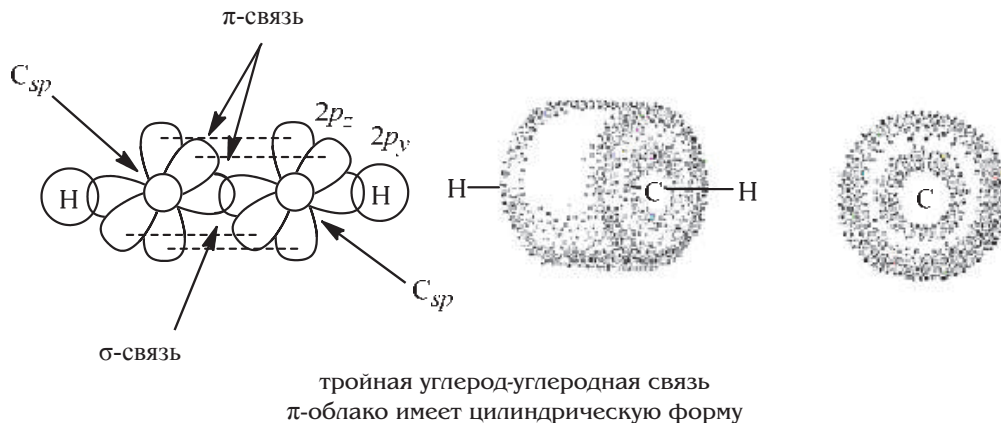
атомы углерода имеют три общие электронные пары, т. е. связаны тройной связью. Тройная углерод-углеродная связь является отличительной особенностью строения алкинов:



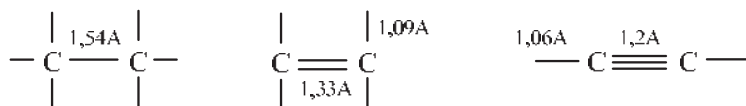
Квантово-механический подход дает следующее представление о тройной углерод-углеродной связи. Для образования связей с двумя другими атомами углерод использует две эквивалентные гибридные орбитали: *sp*-орбитали, образованные комбинацией одной *s*- и одной из *p*-орбиталей. Эти *sp*-орбитали расположены на прямой линии, проходящей через ядра атомов углерода; угол между двумя орбиталями составляет, таким образом, 180° (3,141 рад).



Ацетилен – линейная молекула, в которой все четыре атома расположены на одной прямой. Связи «углерод-водород» и «углерод-углерод» являются σ -связями. И остается ещё две *p*-орбитали, каждая из которых состоит из двух равных частей, оси которых перпендикулярны осям другой *p*-орбитали и линии *sp*-орбиталей; каждая *p*-орбиталь занята одним электроном. Каждая *p*-орбиталь может перекрываться с *p*-орбиталью другого атома углерода, так что происходит спаривание электронов; таким образом, образуются две π -связи. Если одно облако π -связи изобразить над и под линией, соединяющей ядра, то другое облако связи будет находиться спереди и сзади этой линии. Однако между облаками связей существует перекрывание, так что две связи сливаются, образуя одно цилиндрическое π -электронное облако вокруг линии, соединяющей ядра.



Тройная углерод-углеродная связь построена из прочной σ -связи и двух менее прочных π -связей:



Физические свойства алкинов

Поскольку алкины – малополярные соединения, то их физические свойства сходны со свойствами алканов и алкенов. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в обычных органических растворителях с низкой полярностью: лигроине, эфире, бензоле, четыреххлористом углероде. Плотность их меньше плотности воды. Температура кипения алкинов повышается с увеличением числа атомов углерода; разветвление цепи влияет, как обычно. Алкины имеют температуру кипения, очень близкую к температуре кипения алканов и алкенов, имеющих такой же углеродный скелет (табл. 16).

Таблица 16

Некоторые физические свойства алкинов

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С
Ацетилен	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	-82	-75	1,091
Пропин	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$	-101	-23	0,521
Бутин-1	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	-122	9	0,656
Пентин-1	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-98	40	0,695

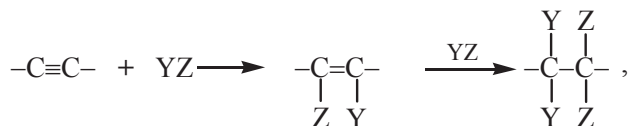
Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С
Гексин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-124	72	0,719
Гептин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-80	100	0,733
Октин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-70	126	0,747
Нонин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-65	151	0,763
Децин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-36	182	0,770
Бутин-2	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-24	27	0,694
Пентин-2	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-101	55	0,714
3-Метилбутин-1	$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$	-90	29	0,665
Гексин-2	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-92	84	0,730
Гексин-3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-51	81	0,725
3,3-Диметилбутин-1	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	-81	38	0,669
Октин-4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-101	131	0,748
Децин-5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-73	175	0,769

Химические свойства алкинов

Так же как химия алкенов является химией двойной углерод-углеродной связи, так и химия алкинов – по существу химия тройной углерод-углеродной связи. Алкины, как и алкены, вступают в реакцию электрофильного присоединения, поскольку в них имеются довольно доступные для атаки π -электроны. Однако тройная связь менее реакционно способна по отношению к электрофильным реагентам, чем двойная. Тройная связь, по сравнению с двойной, более реакционноспособна по отношению к реагентам, которые сами имеют электроны, т. е. к нуклеофилам. Так, алкины вступают в реакции нуклеофильного присоединения, которые неизвестны для простых алкенов.

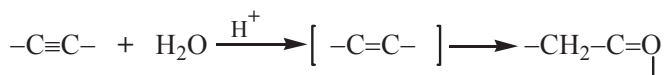
Кроме реакций присоединения, для алкинов характерны реакции замещения, что обусловлено кислотностью атома водорода, связанного с атомом углерода тройной связи.

Реакции присоединения



где $\text{YZ} - \text{H}_2; \text{Hal}_2; \text{HHal}$.

Присоединение H_2O :

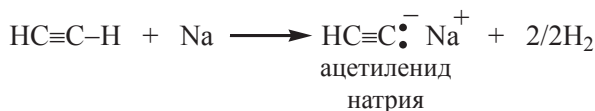


Алкины как кислоты



где $\text{Me} - \text{Ag}, \text{Cu}$ и т. д.

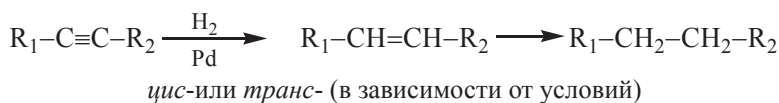
Углерод, связанный тройной связью, ведет себя как совершенно другой элемент – более электроотрицательный по сравнению с углеродом, связанным простой или двойной связью. В результате водород, связанный с атомом углерода тройной связи, как в ацетилене или любом другом алкине с тройной связью на конце цепи ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), проявляет значительную кислотность. Например, натрий реагирует с ацетиленом с выделением газообразного водорода и образованием ацетиленида натрия:



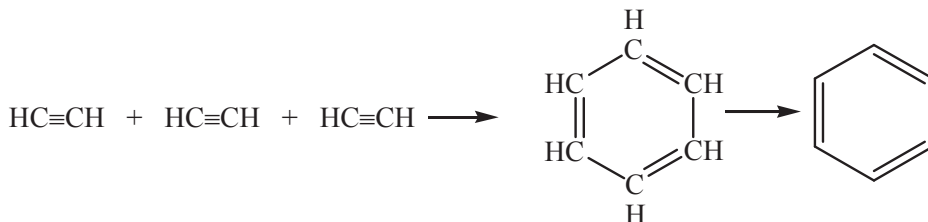
Сравнительный анализ кислотности показывает, что ацетилен – более сильная кислота, чем аммиак, но более слабая, чем вода:



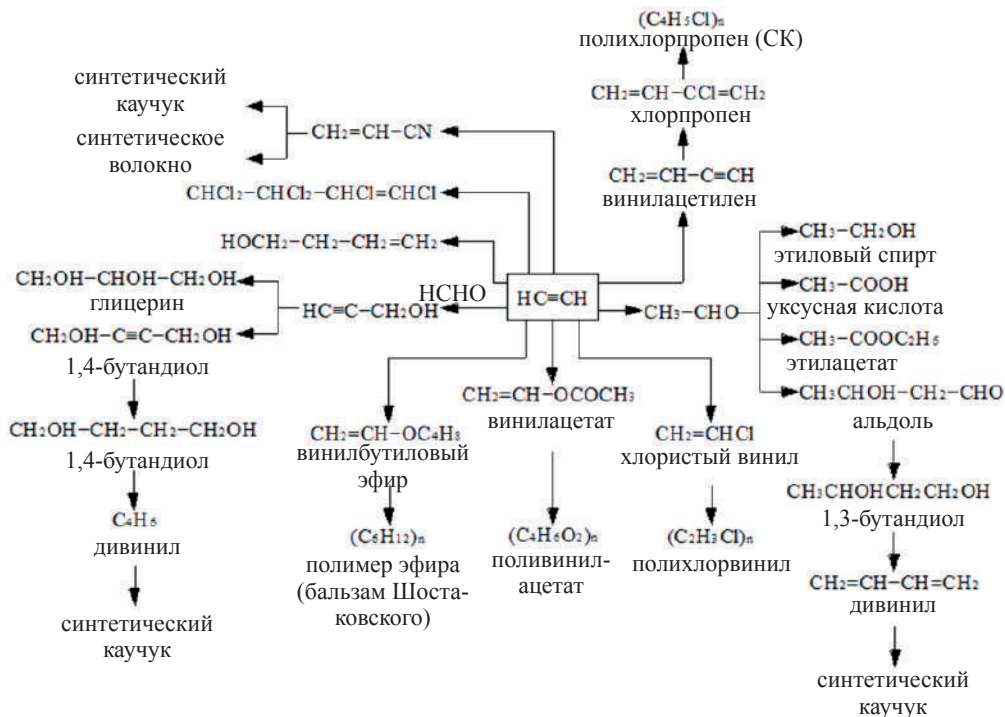
Восстановление



Полимеризация



Промышленное использование ацетилена



1.2. Углеводороды циклического ряда

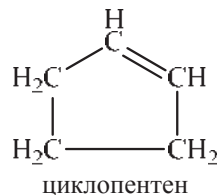
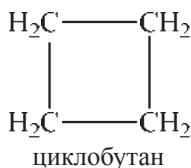
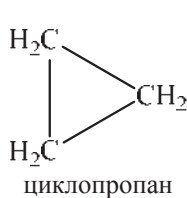
1.2.1. Ациклические соединения

Во всех соединениях, которые рассматривались в предыдущих главах, атомы углерода были связаны друг с другом в *цепи*; эти соединения называются *ациклическими*. Однако во многих соединениях атомы углерода соединены таким образом, что образуются кольца; такие соединения называются *циклическими*.

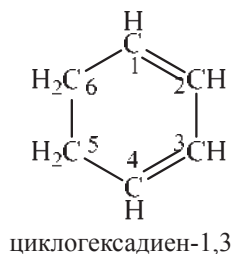
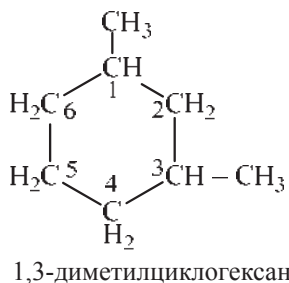
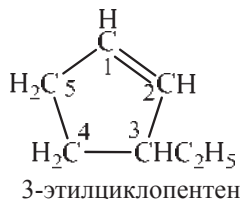
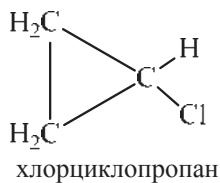
Значительная часть химии этих циклических алифатических углеводородов нам уже известна, поскольку она в основном тождественна химии ациклических алканов и алкенов. Однако имеются некоторые различия в свойствах, связанные с наличием циклической структуры, и именно эти своеобразные свойства и будут главным образом рассмотрены.

Номенклатура циклических соединений

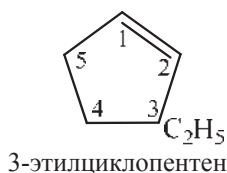
Названия циклических алифатических углеводородов образуются путем прибавления приставки цикло- к названию соответствующего ациклического углеводорода с тем же числом атомов углерода, например:

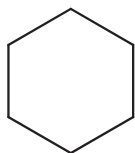


Заместителей, имеющих в кольце, называют, как обычно, а их положение в кольце обозначают цифрами так, чтобы получилась минимальная комбинация цифр. В простых циклоалкенах и циклоалкинах атомы углеродов, соединенные двойными и тройными связями, обозначают номерами 1 и 2, например:

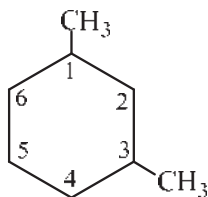


Для удобства алифатические кольца часто изображают в виде простых геометрических фигур: циклопропан – треугольником, циклобутан – квадратом, циклопентан – пятиугольником, циклогексан – шестиугольником и т. д. При этом подразумевается, что у каждого из углов фигуры находится по два атома водорода, если только не указано наличие других групп:

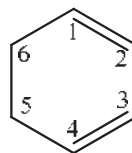




циклогексан



1,3-диметилциклогексан



циклогексадиен-1,3

Физические свойства

Физические свойства циклических алифатических углеводородов схожи со свойствами соответствующих ациклических углеводородов, хотя температура кипения и плотность циклических немного выше (табл. 17).

Таблица 17

Циклические алифатические углеводороды

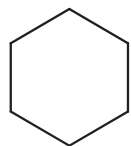
Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С
Циклопропан	–127	–33	–
Циклобутан	–80	13	–
Циклопентан	–94	49	0,746
Циклогексан	6,5	81	0,778
Циклогептан	–12	118	0,810
Циклооктан	14	149	0,830
Метилциклопентан	–142	72	0,749
<i>Цис</i> -1,2-диметилциклопентан	–62	99	0,772
<i>Транс</i> -1,2-диметилциклопентан	–120	92	0,750
Метилциклогексан	–126	100	0,769
Циклопентен	–93	46	0,774
Циклопентадиен-1,3	–85	42	0,798
Циклогексен	–104	83	0,810
Циклогексадиен-1,3	–98	80,5	0,840
Циклогексадиен-1,4	–49	87	0,847

Поскольку циклические углеводороды – неполярные или малополярные соединения, они растворимы в неполярных или малополярных растворителях, таких как четыреххлористый углеводород, лигроин или эфир, и нерастворимы в таком сильнополярном растворителе, как вода.

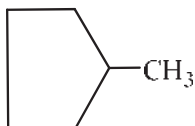
Строение. Изомерия

Циклические системы характеризуются некоторыми своеобразными видами изомерии и стереоизомерии, которые рассматриваются ниже на примере циклоалканов. Для них характерна структурная изомерия следующих видов:

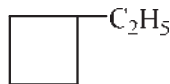
1) по числу углеродных атомов в кольце:



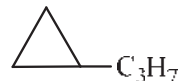
циклогексан



метилциклопентан

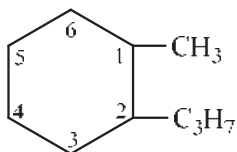


этилциклобутан



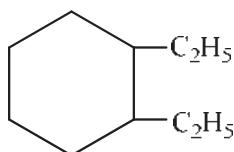
пропилциклопропан

2) по числу углеродных атомов в заместителях:



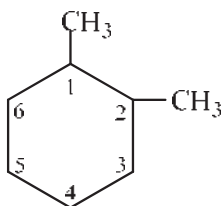
1-метил-2-пропилциклогексан

и

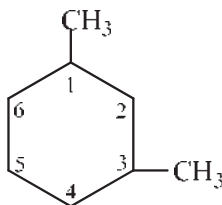


1,2-диэтилциклогексан

3) по расположению заместителей в кольце:

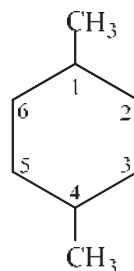


1,2-диметилциклогексан



1,3-диметилциклогексан

и



1,4-диметилциклогексан

При наличии одного заместителя в кольце стереоизомерия невозможна. При двух заместителях возможна геометрическая и оптическая изомерия.

Типы напряжений и природа связей

Несмотря на то, что и алканы, и циклоалканы образованы атомами углерода, находящимися в одном и том же состоянии гибридизации, циклоалканы имеют ряд структурных особенностей. Указанные особенности связаны прежде всего с *напряжением молекулы* при циклообразовании.

Существует три типа напряжений в циклоалканах (табл. 18):

1. *Угловое напряжение (напряжение Байера)* – увеличение энергии молекулы, вызванное отклонением угла между связями от величины нормального тетраэдрического угла ($109^{\circ}28'$).

Максимальное отклонение угла наблюдается в молекуле циклопропана; оно равно $49^{\circ}28'$.

2. *Торсионное напряжение* (*напряжение Питцера*, напряжение заслоненных связей) – увеличение энергии, вызванное отклонением конформации любого этаноподобного звена в молекуле циклоалкана от заторможенной (от англ. *torsio* – кручение).

3. *Трансаннулярное напряжение* (*напряжение Прелога*) – увеличение энергии вследствие взаимодействия несвязанных атомов и фрагментов (двойных связей, функциональных групп и т. д.); такой тип взаимодействия носит также название «взаимодействие через пространство, цикл» (от англ. *annular* – кольцевой, циклический).

Таблица 18

Энергия напряжения циклоалканов

Число n атомов С в цикле	Циклоалкан	$\Delta H^0_{f, \text{ алд}}$	$\Delta H^0_{f, \text{ экп}}$	Общая энергия напряжения ΔE , кДж/моль (ккал/моль)
		ккал/моль		
3	Циклопропан	−14,8	12,7	115(27,5)
4	Циклобутан	−19,7	6,8	109(26,5)
5	Циклопентан	−24,6	−18,4	25(6,2)
6	Циклогексан	−29,5	−29,5	0
7	Циклогептан	−34,4	−28,2	25(6,2)
8	Циклооктан	−39,4	−29,4	42(9,6)
9	Циклононан	−44,3	−31,3	54(12,6)
10	Циклодекан	−49,2	−37,2	50(12,3)
11	Циклоундекан	−54,1	−43,1	46(11,3)

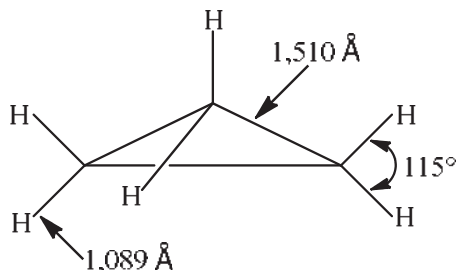
Очевидно, что приведенные в этой таблице значения энергии напряжения, так же как и особенности пространственного строения каждого из циклоалканов, являются результатом взаимодействия напряжения всех типов в циклах.

Как следует из данных табл. 18, наибольшей энергией напряжения обладают малые циклоалканы – циклопропан и циклобутан.

Циклопропан

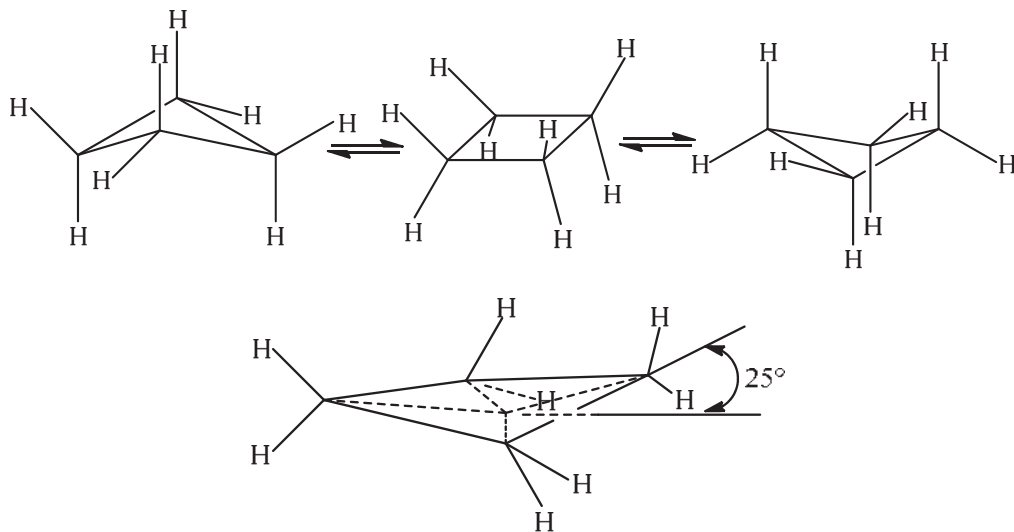
Три атома углерода циклопропана лежат в одной плоскости, а все С–Н-атомы у соседних С-атомов являются заслоненными. Энергия напряжения циклопропана складывается поэтому прежде всего из суммы углового напряжения ($109,5 - 60 = 49,5^{\circ}$) и торсионного напряжения (заслоненные взаимо-

действия шести пар С–Н-связей ориентировочно могут быть оценены величиной 6 ккал/моль):



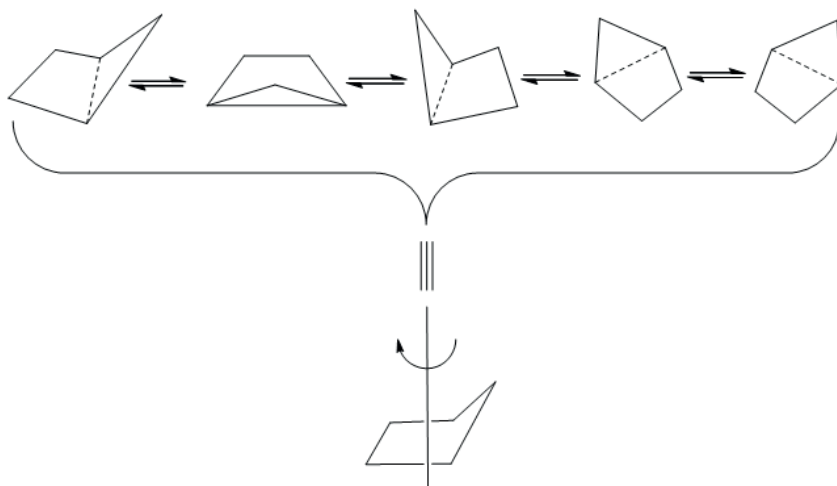
Циклобутан

Молекула циклобутана является лишь слегка изогнутой и может считаться практически плоской. Энергия напряжения циклобутана также складывается из энергий углового напряжения ($109,5 - 90 = 19,5^\circ$) и торсионного напряжения (заслоненные взаимодействия восьми пар С–Н-связей у соседних С-атомов):



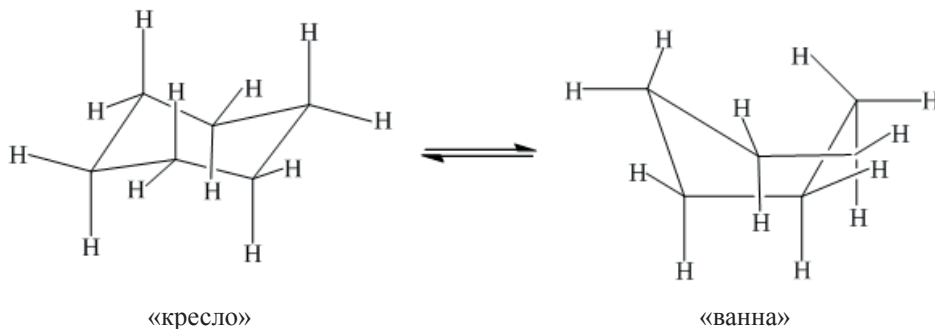
Циклопентан

Каждый атом углерода в кольце циклопентана последовательно выходит из плоскости так, что молекула циклопентана приобретает форму конверта (торсионное напряжение). При этом все пять конформеров циклопентана, показанных ниже, имеют одинаковую энергию:



Циклогексан

Молекула циклогексана может принимать несколько конформаций. Ниже показаны конформации «кресло» и «ванна». В обеих конформациях валентные углы и длины связей С–С и С–Н имеют стандартные значения. Обе конформации свободны от углового напряжения. Однако они различаются другими типами напряжения (прежде всего – торсионного). Разность их свободных энергий (ΔG°) достигает величины 27 кДж/моль (6,5 ккал/моль):



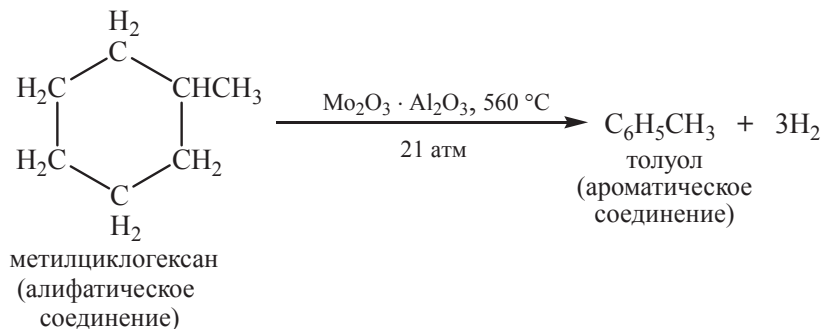
Наиболее стабильной является конформация «кресло», поскольку в ней отсутствует также и торсионное напряжение.

Геометрические изомеры в алициклическом ряду очень устойчивы. Изомеризация *цис*-изомера в *транс*-изомер или наоборот требует разрыва кольца и последующего его замыкания или разрыва связи углеродного атома кольца с заместителем и образования новой связи с другой стороны кольца.

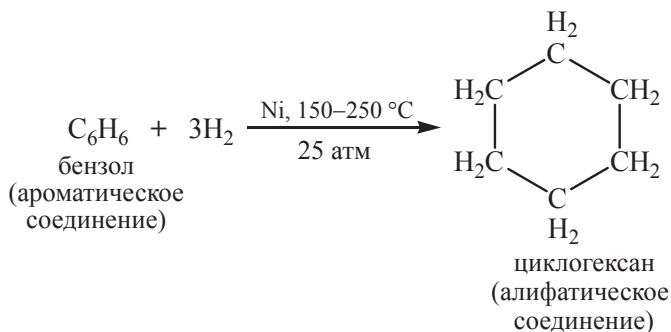
Промышленные источники

Нефть некоторых месторождений (в частности, калифорнийская) содержит большое количество циклоалканов, называемых в промышленности нафтенами. К ним относятся циклогексан, метилциклогексан, метилциклопентан и 1,2-диметилциклопентан.

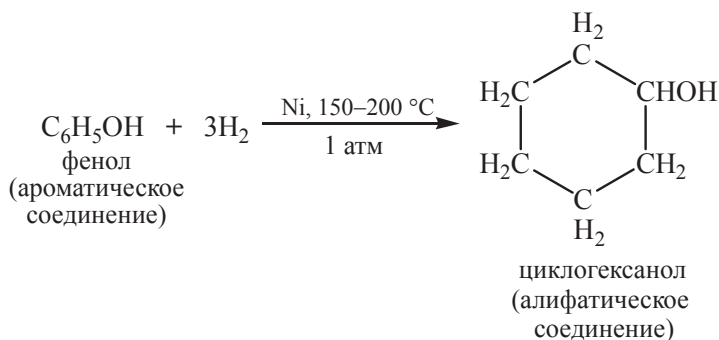
Указанные циклоалканы при каталитических превращениях дают ароматические углеводороды. Такой процесс служит одним из основных источников получения этих важных соединений, например:



Если отщепление атома водорода от циклических алифатических соединений может привести к ароматическим соединениям, то при помощи обратного процесса, присоединения водорода, из ароматических соединений получают циклические алифатические соединения, особенно – производные циклогексана. Важным примером такой реакции служит получение чистого циклогексана путем гидрирования бензола:



Как и следовало ожидать, гидрирование замещенных бензолов дает замещенные производные циклогексанов, например:



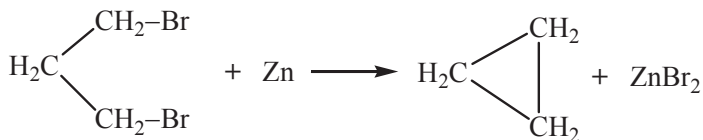
Из циклогексанола можно получить самые разнообразные циклические соединения, содержащие шестичленное кольцо.

Способы получения циклоалканов

Процесс получения циклических алифатических углеводородов из других алифатических соединений в общем виде состоит из двух стадий: а) превращение какого-либо соединения, содержащего открытую цепь, в циклическое соединение по реакции, называемой циклизацией (или замыканием кольца); б) превращение полученного циклического соединения в требуемый продукт, например циклического спирта в циклоалкан или циклоалкена в циклоалкан.

Способы получения ациклических соединений из соединений жирного ряда можно разделить на общие, приемлемые для получения соединений с различной величиной цикла, и специальные, область применения которых ограничена только определенным видом циклов. Из многочисленных общих способов получения ациклических соединений рассмотрим пять наиболее важных.

1. Дегалогенирование дигалогенопроизводных с помощью цинка:



Наиболее легко получаются этим методом циклопропан, его гомологи и производные.

2. Взаимодействие дигалогенопроизводных с натриймалоновым эфиром. В зависимости от выбора дигалогенопроизводного (1,2-, 1,3- и т. д. дигалогениды) этим методом можно получать соединения с 3-6-членными циклами:

Все вышеперечисленные способы получения ациклических соединений могут быть использованы для синтеза не только соединений, указанных в приведенных выше уравнениях. Путем обычных переходов между классами из них можно получать и соединения других классов с тем же циклом. Однако при этом всегда следует учитывать влияние цикла как заместителя на реакционную способность.

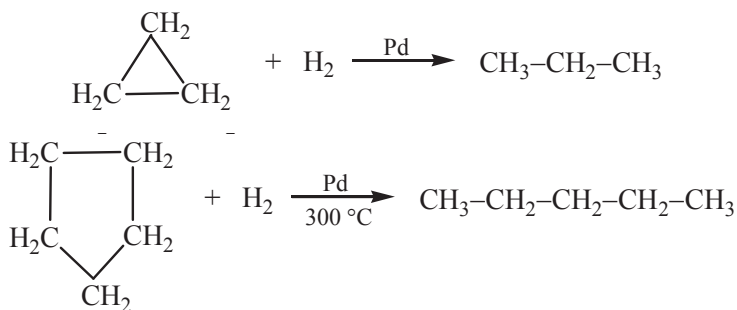
Химические свойства циклоалканов

Важнейшей особенностью, отличающей алициклические соединения от соединений жирного ряда, является наличие цикла. Поэтому мы прежде всего рассмотрим на примере циклоалканов особенности различных по величине циклов.

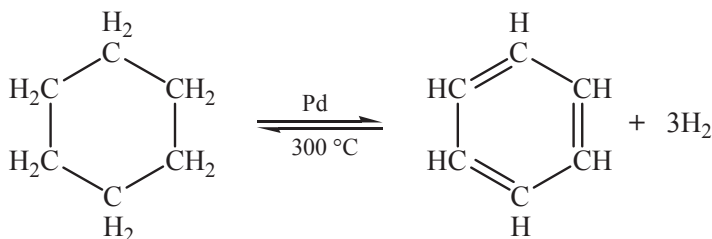
Циклопарафины сильно отличаются между собой по устойчивости цикла. Из малых и средних циклов наименее устойчивы трехчленные и наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы. Последние не разрываются при действии на холоду перманганата калия, озона, брома, бромистого водорода. Эта закономерность связана с величиной напряжения в указанных циклах. Особая неустойчивость трехчленного цикла связана со специфической гибридизацией орбиталей углеродных атомов, приближающейся по характеру к sp^2 -гибридизации алкенов. Орбитали, образующие С–Н-связи, имеют больший s -характер, а орбитали, образующие С–С-связи, больший p -характер.

Ниже рассмотрены направления химических превращений циклоалканов в зависимости от величины цикла.

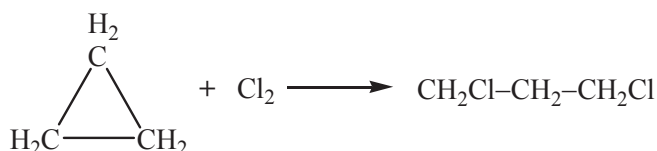
1. *Гидрирование.* При каталитическом гидрировании трех-, четырех- и пятичленные циклы разрываются с образованием парафиновых углеводородов. Особенно легко идет эта реакция в случае циклопропана и его гомологов. Пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах:



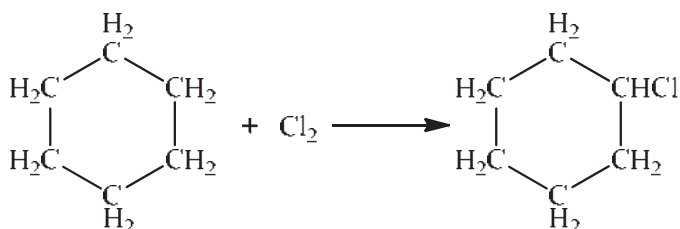
Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами гидрирования дегидрируются и превращаются в ароматические:



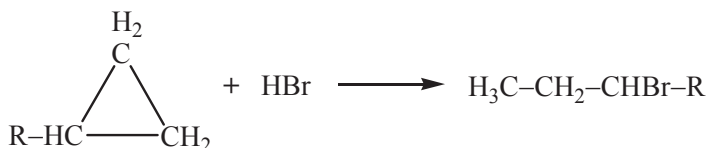
2. *Галогенирование.* Реакция циклопарафинов с галогенами идет в различных направлениях в зависимости от величины цикла. Трехчленный цикл при действии галогенов разрывается:



Циклопарафины с пяти- и шестичленными циклами вступают в обычные для парафинов реакции замещения (циклобутаны реагируют в обоих направлениях):

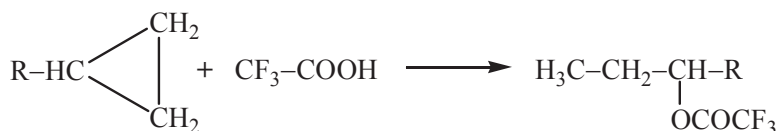


3. *Действие галогеноводородов.* Циклопропан и его гомологи реагируют с галогеноводородами с разрывом цикла:



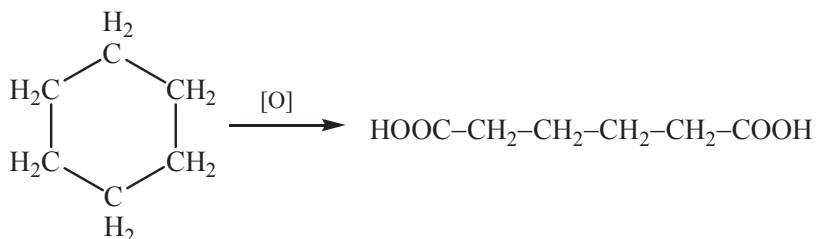
Реакция проходит в соответствии с правилом Марковникова. Циклопарафины с большим числом углеродных атомов в цикле с галогеноводородами не реагируют.

4. Циклопропановый цикл расщепляется и при действии сильных кислот с образованием спиртов и сложных эфиров также в соответствии с правилом Марковникова:



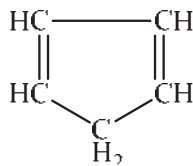
Циклы с большим числом углеродных атомов кислотами не расщепляются.

5. Окисление. При действии сильных окислителей циклопарафины (с разрывом цикла) образуют двухосновные кислоты с тем же числом углеродных атомов. Этим они отличаются от изомерных олефинов, окисляющихся с образованием кислот или карбонильных соединений с меньшим числом углеродных атомов:

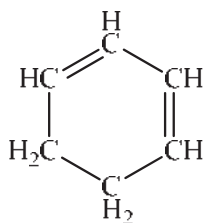


Особенности непредельных алициклических соединений

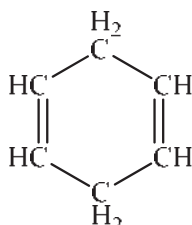
Двойную связь можно ввести в любое кольцо начиная с трехчленного. Две двойные связи можно ввести только в пятичленное кольцо в сопряженном положении. Циклопропадиен не существует. Циклобутадиен – весьма неустойчивое соединение. Образует комплекс $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$. Циклопентадиен – устойчивое соединение:



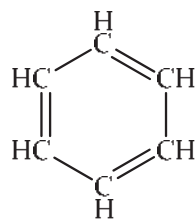
В шестичленное кольцо можно ввести две двойные связи в сопряженном и несопряженном положении и три двойные связи в сопряженном положении:



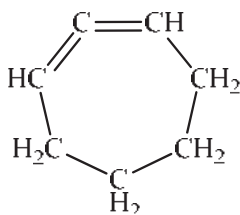
1,3-циклогексадиен



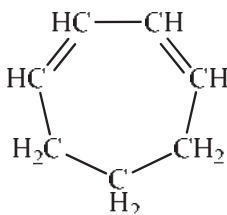
1,4-циклогексадиен

1,3,5-циклогексатриен
(бензол)

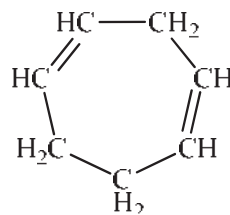
В семичленные и высшие кольца можно ввести две кумулированные, сопряженные и несопряженные двойные связи:



1,2-циклогептадиен



1,3-циклогептадиен



1,4-циклогептадиен

Отдельные представители. Применение

Простейший циклопарафин – циклопропан – газообразное вещество с т. кип. 34 °С. Его получают в промышленном масштабе обработкой 1,3-дихлорпропана цинковой пылью в этаноле и используют в качестве ингаляционного анестезирующего средства.

1,3-Дихлорпропан получают хлорированием пропана при 400 °С газообразным хлором. Образуется смесь дихлоридов, содержащая 19,3 % 1,3-дихлорпропана, который довольно легко отделяется от других изомеров вследствие большой разницы в температурах кипения.

Недавно синтезированный циклобутадиен устойчив только при температурах ниже 35 °С. Выше этой температуры он димеризуется:



Неустойчивость циклобутадиена обусловлена не только стерическим напряжением, но главным образом антиароматичностью: он на 76 кДж/моль менее устойчив, чем 1,3-бутадиен. При обычных условиях он может существовать в виде комплексов.

Как уже отмечалось, гомологи циклопентана содержатся в кавказских нефтях. Циклопентановое или циклопентеновое кольца входят в состав природных

веществ – *простагландинов*. Впервые простагландины были обнаружены в предстательной железе млекопитающих. Теперь известно, что они содержатся в небольших количествах почти во всех тканях и органах живых организмов. Неожиданным явилось их высокое содержание в мягком коралле. Один из простагландинов обнаружен в тканях лука. Простагландины являются регуляторами функций клетки и обладают гормональной активностью. В отличие от гормонов они синтезируются в организмах не в специальных железах, а непосредственно в клетках. Различные представители этих веществ (выделено около 20 простагландинов) стимулируют сокращение гладких мышц, понижают кровяное давление и проявляют иные виды терапевтического действия, причем в ничтожных концентрациях.

Простагландины являются производными простановой кислоты:



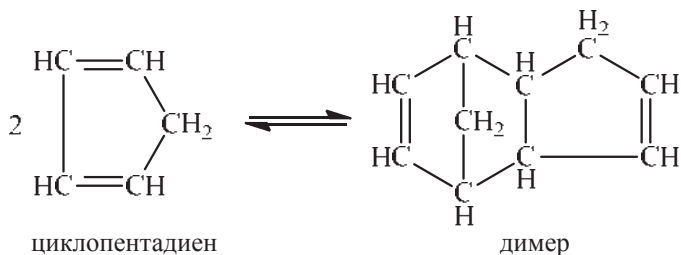
В клетках они, по-видимому, образуются из полиненасыщенных кислот в результате замыкания циклопентанового или циклопентенового цикла.

Простагландины получили широкое применение в медицине, ветеринарии, растениеводстве. Так, например, простагландин E_1 применяется при лечении бронхиальной астмы.

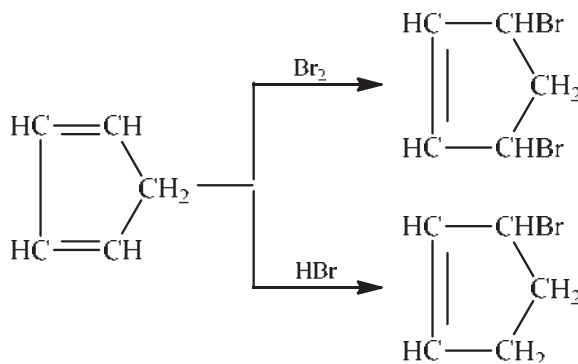
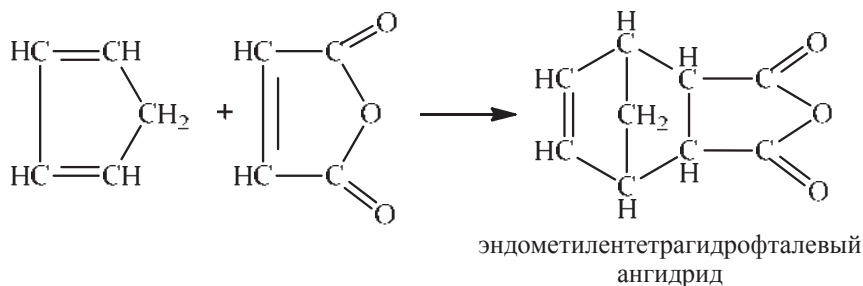
Циклогексан – жидкость с т. кип. $81\text{ }^{\circ}\text{C}$. Получается гидрированием бензола. Применяется как растворитель и для получения адипиновой кислоты и капролактама.

Гексахлорциклогексан (гексахлоран), получаемый обычно присоединением хлора к бензолу на свету, применяется как инсектицид.

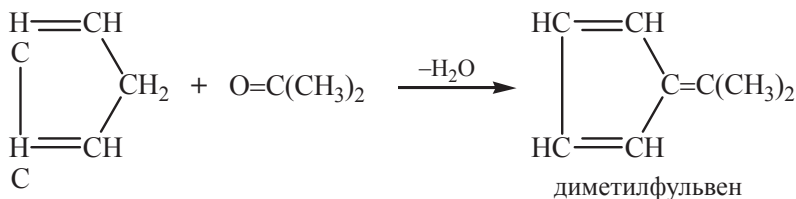
Из непредельных циклических углеводородов особый интерес представляет *циклопентадиен* (т. кип. $41\text{ }^{\circ}\text{C}$), содержащийся в сыром бензоле, откуда его можно извлечь превращением в димер. При нагревании димер вновь переходит в циклопентадиен:



Цикlopentadiен проявляет большую химическую активность. Он легко присоединяет галогены и галогеноводороды и вступает в диеновый синтез:



Атомы водорода метиленовой группы, находящейся между двумя двойными связями, обладают высокой подвижностью. Поэтому цикlopentadiен легко конденсируется в щелочной среде (спиртовой раствор щелочи, этилат натрия) с алифатическими альдегидами и кетонами, образуя так называемые *фульвены* – окрашенные соединения, например:

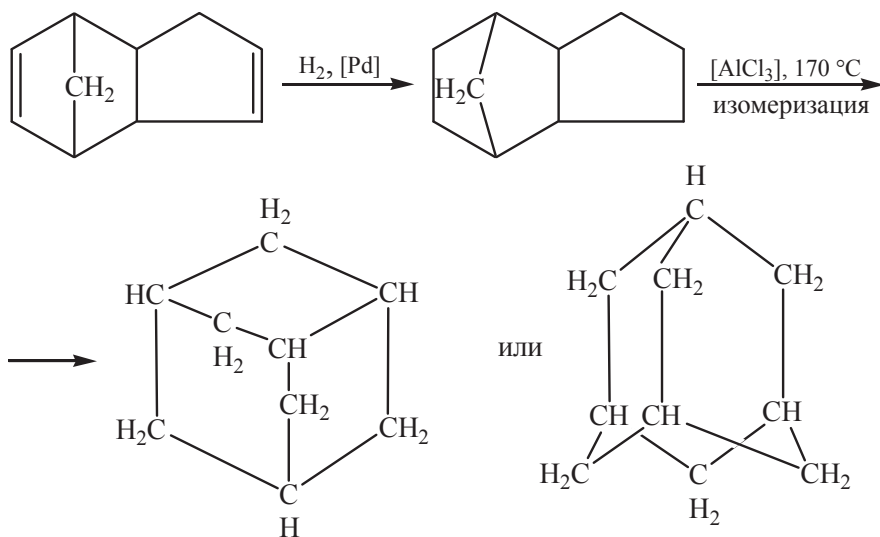


Циклогексен – жидкость с т. кип. 82–83 °С. Его получают дегидратацией циклогексанола. Применяется в лабораторной практике как типичный циклоолефин. При окислении дает адипиновую кислоту.

В последние годы внимание химиков привлекли новые разнообразно построенные полициклические системы, получаемые в большинстве случаев синтетическими путями. К таким углеводородам прежде всего относится *адамантан* $C_{10}H_{16}$ (т. пл. $268^\circ C$), впервые выделенный из нефти.

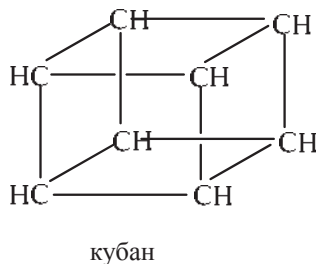
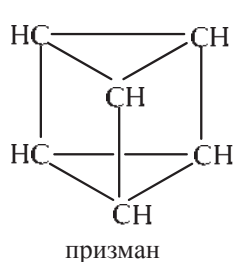
Все четыре кольца в его молекуле имеют кресловидную форму и свободны от напряжения.

Адамантан получают из димера цикlopentadiена по схеме:

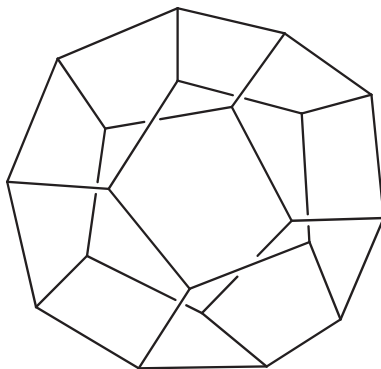


α -Метил-1-адамантилметиламин под названием *ремантадин* применяется как противогриппозное средство.

Недавно довольно сложными путями синтезированы и такие своеобразно построенные углеводороды, как *призман* (т. пл. $187^\circ C$), *кубан* (т. пл. $131^\circ C$) и др.

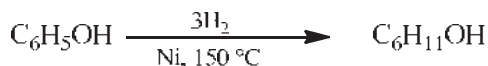


Двадцатистадийный синтез углеводорода *додекаэдрана* $C_{20}H_{20}$:



удался только в 1982 г. после почти двадцатилетних неудачных попыток.

Из шестичленных циклических соединений важнейшим является спирт *циклогексанол* (т. кип. 161 °С). В технике его получают в больших количествах каталитическим гидрированием фенола:



Окисление циклогексанола хромовой смесью или азотной кислотой в зависимости от условий реакции дает *циклогексанон* (т. кип. 156,5 °С) или адипиновую кислоту, используемые как исходное сырье в производстве полиамидных волокон – капрона и анида (нейлона):



1.2.2. Ароматические соединения

Долгое время химики подразделяли все органические соединения на два класса: алифатические и ароматические. В основу названий закладывался буквальный смысл, а именно «алифатический» – жирный, «ароматический» – душистый.

Алифатические соединения были рассмотрены ранее. К ним относятся алканы, алкены, алкины и их циклические аналоги.

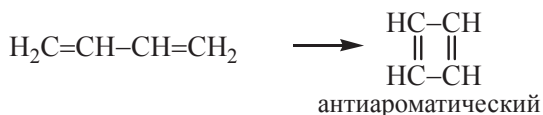
К ароматическим соединениям относятся бензол, его замещенные и вещества, схожие по своему химическому поведению.

Понятие об ароматичности

Ароматический ряд охватывает все карбоциклические соединения, в молекулах которых присутствует специфическая замкнутая p -электронная группировка с числом электронов $(4n + 2)$, где n имеет значения 0, 1, 2, 3 и т. д. (*правило Хюккеля*); плоские моноциклические соединения, содержащие замкнутую сопряженную систему $(4n + 2)$ π -электронов, где n равно 0, 1, 2, 3... (т. е. соединения, содержащие 2, 6, 10, 14 π -электронов в цикле), являются ароматическими. В подавляющем большинстве случаев такой группировкой является бензольное кольцо ($n = 1$). Эта группировка атомов обуславливает определенные химические и физические свойства ароматических соединений, их ароматический характер. Соединения, содержащие $4n$ π -электронов в такой сопряженной системе, являются антиароматическими.

Для ароматических соединений характерны легкость образования в самых различных реакциях, устойчивость к действию окислителей, трудное протекание реакций присоединения по кратным связям, легкость замещения водорода различными группами в реакциях электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования, алкилирования, меркурирования и т. д.). Характерными свойствами обладают и некоторые заместители в ароматических системах: проявляет кислые свойства ароматический гидроксил, ослаблена основность аминогруппы. Совокупность этих свойств является химическим критерием *ароматичности*, на основании которого определяется принадлежность того или иного класса веществ к ароматическим соединениям.

Важнейший физический критерий ароматичности – уменьшение (выигрыш) энергии при образовании циклической системы из системы с открытой цепью углеродных атомов с тем же числом π -электронов. Если при таком переходе энергия π -электронов не изменяется, то возникающий цикл нельзя считать ароматическим. Если энергия π -электронов при образовании цикла увеличивается, цикл называют антиароматическим. Так, при переходе от 1,3-бутадиена к циклобутадиену энергия π -электронов увеличивается, что указывает на антиароматический характер циклобутадиена:

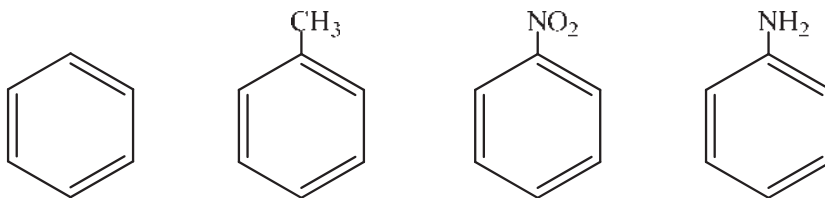


Имеются и другие критерии ароматичности – плоское строение колец, характерные химические сдвиги в спектрах ядерного магнитного резонанса и др.

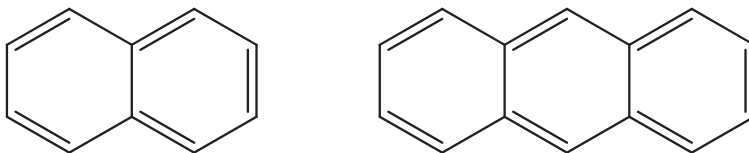
Кроме соединений, содержащих бензольное кольцо, ароматическими свойствами обладают и некоторые другие алициклические соединения, не содержащие бензольного кольца. В настоящее время основным источником ароматических соединений являются нефть, каменноугольная смола и продукты химической переработки древесины.

Классификация ароматических соединений

Ароматические соединения, содержащие бензольные кольца, классифицируются в зависимости от числа бензольных колец и характера связей между ними. Наиболее простые ароматические соединения содержат одно бензольное кольцо. Это бензол и его гомологи, а также производные этих углеводородов различных классов: галогенопроизводные, нитросоединения, сульфокислоты и т. д.:



Другая группа ароматических соединений – это углеводороды и их производные с несколькими неконденсированными или конденсированными бензольными ядрами:



Третью группу соединений, проявляющих ароматические свойства, мы рассмотрим отдельно.

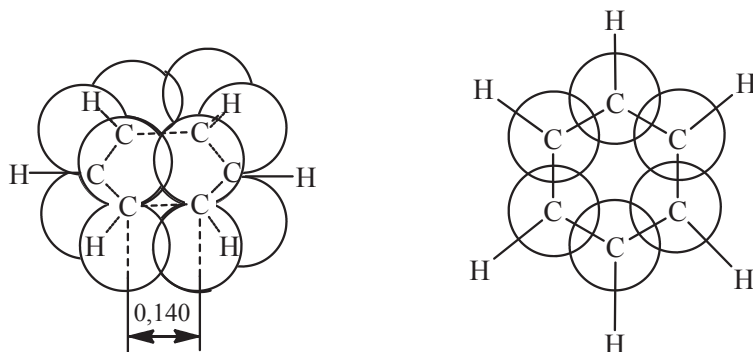
Строение бензола

К классу ароматических углеводородов наиболее простого типа с одним бензольным кольцом и общей формулой C_nH_n (при $n \geq 6$) относятся бензол и его гомологи. Экспериментальным путем было установлено, что все шесть атомов углерода (а следовательно, и все шесть атомов водорода) в бензоле равноценны.

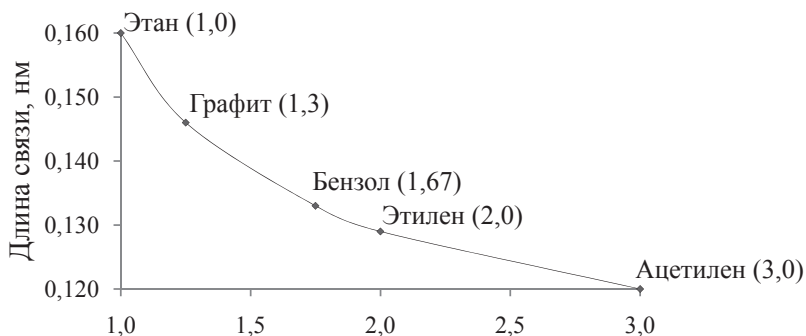
Кекуле предложил для бензола циклическую форму с чередующимися двойными связями. Эта формула объясняла реакции присоединения ароматических соединений, однако наличие двойных связей указывает на высокую не-предельность, между тем бензол ее не проявляет. Оставалось неясным, почему бензол более склонен к реакциям замещения и почему бензольное кольцо устойчиво к окислителям.

Решающую роль в установлении строения бензола сыграли физические методы исследования веществ, открытые в основном в XX веке. Это ИК-, УФ-спектроскопия, рентгено- и электрограммы.

Было установлено, что молекула бензола плоская, причем расстояния между всеми углеродными атомами одинаковы и равны 0,140 нм, тогда как длина простой связи – 0,154 нм, а двойной – 0,134 нм:

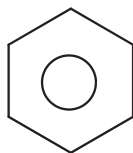


Для характеристики отдельных связей в ароматических соединениях часто используют понятие *порядок связи* (или *кратность связи*). Порядок связи может варьироваться между 1 и 3. Порядок простой связи C–C в этане принимают равным 1, связи C=C в этилене – 2, связи C≡C в ацетилене – 3:



Плоская структура бензола определяет многие его особенности. В последнее время выявлено исключительно сильное влияние на свойства производных бензола положения заместителей в пространстве по отношению к кольцу. Заместители только тогда влияют на свойства кольца, когда они находятся с ним в одной плоскости и, следовательно, не нарушается их сопряжение с бензольным кольцом.

Все шесть атомов углерода бензола имеют sp^2 -гибридизованные орбитали. Кольцо замыкается без напряжения. Каждый из этих p -электронов должен взаимодействовать с p -электронами смежных углеродных атомов, поэтому все p -электроны распределяются симметрично вокруг кольца и могут перемещаться по кольцу в том или ином направлении. Бензольное кольцо рассматривается как замкнутый сверхпроводник, в котором электроны движутся свободно, не испытывая сопротивления. Графически это принято изображать так:

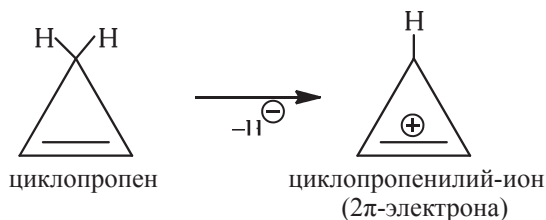


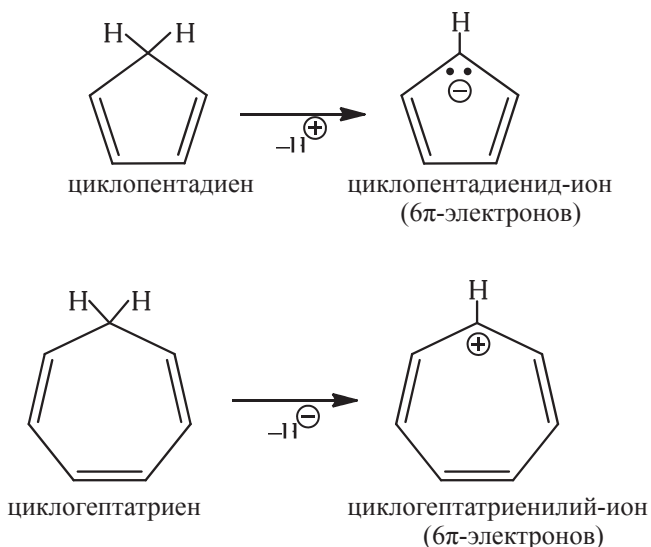
Таким образом, в молекуле бензола достигается идеальное сопряжение всех π -связей. Это ведет к большой устойчивости бензольного кольца, так как сопряжение всегда дает выигрыш энергии. Нарушение сопряжения в каком-либо месте бензольного ядра сразу приводит к потере устойчивости. Поэтому очень трудно получить продукты присоединения к бензолу каких-либо веществ с разрывом только одной двойной связи.

Ароматические ионы

Правилу ароматичности Хюккеля подчиняются не только нейтральные аннулены, но и π -сопряженные ионы.

В частности, ароматические свойства были обнаружены у циклопропенилий-иона, цикlopентадиенид-иона и циклогептатриенилий-иона:

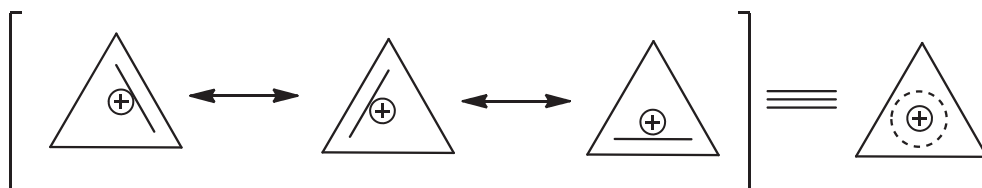




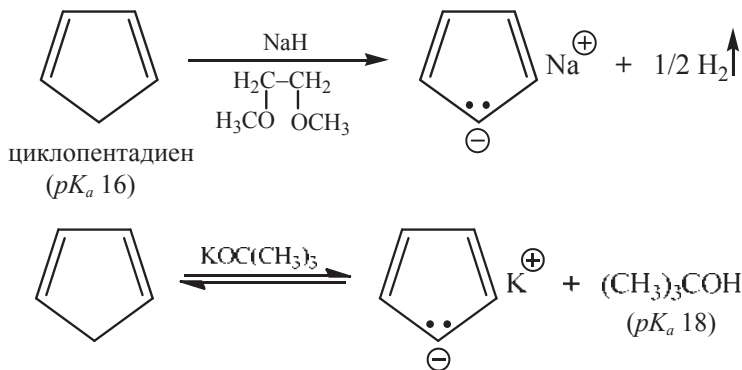
В ходе ионизации в каждой из трех молекул sp^3 -гибридизованный атом углерода переходит в состояние sp^2 -гибридизации, приобретая при этом $2p_z$ -орбиталь. Независимо от заполнения электронами сформировавшейся $2p_z$ -орбитали в каждом из этих трех ионов появляется замкнутая система сопряженных π -связей. Определив число π -электронов в каждом ионе, легко убедиться, что все три иона отвечают правилу ароматичности ($4n + 2$).

И циклопропен, и цикlopentadiен, и циклогептатриен являются неароматическими соединениями, поскольку в их молекулах отсутствует замкнутая система сопряженных π -связей. В составе каждого цикла имеется sp^3 -гибридизованный атом углерода, прерывающий замкнутое в цикл сопряжение двойных связей.

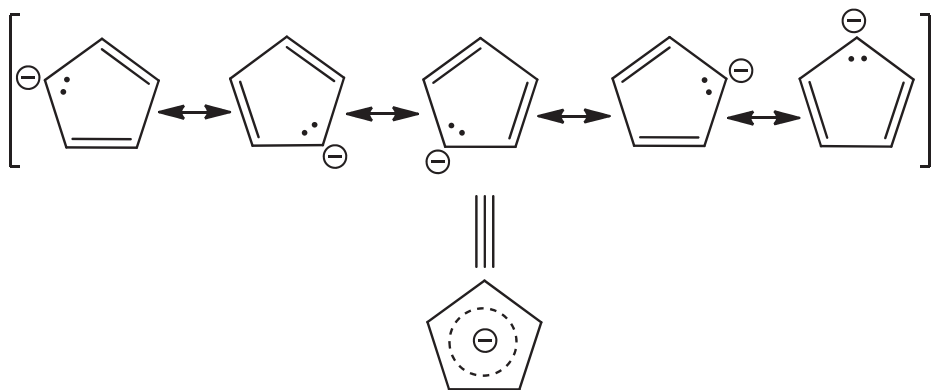
Длины C–C связей в трехчленном цикле являются одинаковыми и равными 0,140 нм. Таким образом, циклопропенилий-ион является ароматическим, поскольку два π -электрона в нем (что соответствует правилу ароматичности при $n = 0$) делокализованы в циклической сопряженной системе трех атомов углерода. Как показано ниже, этот ион – резонансно-стабилизирован:



Цикlopentadiенид-ион известен с 1901 г. Долгое время оставалась непонятной высокая кислотность цикlopentadiена, необычная для углеводорода:



Понятие «ароматичность» дало объяснение этому факту. Причиной сильно выраженных кислотных свойств цикlopentadiена является образование в ходе ионизации CH_2 -группы устойчивого резонансно-стабилизированного цикlopentadiенид-иона:



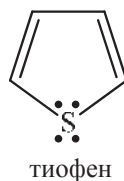
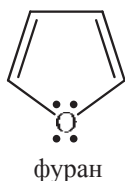
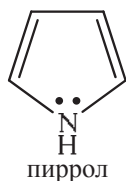
Как видим, цикlopentadiенид-ион ароматичен, поскольку шесть π -электронов (что соответствует правилу ароматичности при $n = 1$) делокализованы в плоской сопряженной системе пяти атомов углерода.

Гетероциклические ароматические соединения

Правило Хюккеля и его толкование в рамках теории МО успешно объясняют ароматичность и гетероциклических соединений, имеющих плоские молекулы, содержащие сопряженные двойные связи, и число π -электронов, равное

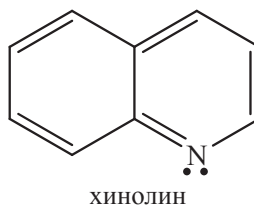
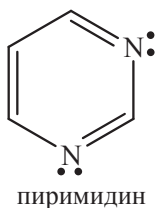
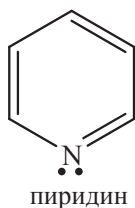
$(4n + 2)$. Такие соединения называют гетероароматическими. Гетероатомы участвуют в образовании ароматических π -электронных систем в этих соединениях двумя способами.

1. Соединения, в которых каждый гетероатом вносит в π -электронную систему два электрона:



В частности, в молекуле пиррола четыре атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и имеют по одному электрону на $2p_\pi$ -орбиталях. Атом азота также находится в состоянии sp^2 -гибридизации и имеет два электрона на $2p_\pi$ -орбиталях. В том же состоянии гибридизации находятся атомы кислорода и серы соответственно в молекулах фурана и тиюфена. По своей π -электронной структуре пиррол, фуран и тиюфен, таким образом, подобны и аналогичны цикlopentadiенид-иону, поскольку имеют по шесть π -электронов в пятичленных циклах. Эти гетероароматические соединения относятся к π -электроноизбыточным системам.

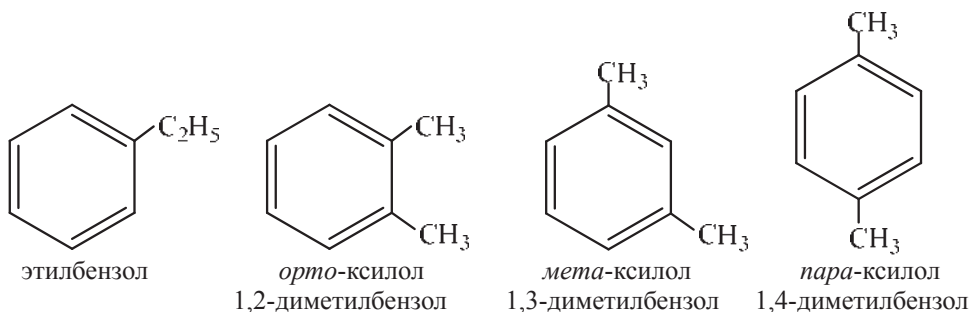
2. Соединения, в которых каждый гетероатом вносит в π -электронную систему только один электрон:



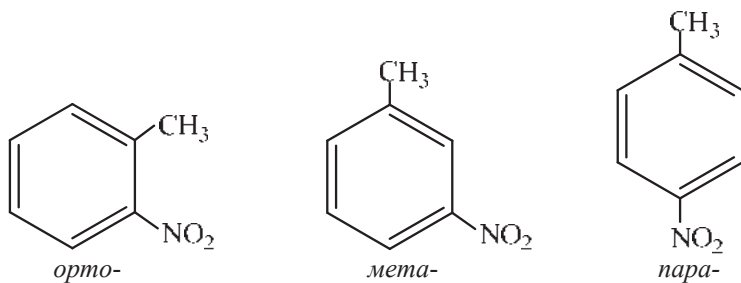
И в этих гетероаренах гетероатомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, однако имеют, как и атомы углерода, лишь по одному π -электрону на своих $2p_\pi$ -орбиталях. Каждый атом азота имеет, кроме того, по паре электронов, локализованных на sp^2 -орбиталях. Эта орбиталь ориентирована в плоскости молекулы и имеет σ -симметрию. По своей π -электронной структуре пиридин и пиримидин аналогичны бензолу, поскольку каждый из них имеет в шестичленном цикле шесть π -электронов. Эти гетероарены относят к π -электронодефицитным системам, поскольку π -электроны в них оттянуты в сторону более электроотрицательных атомов азота.

Изомерия. Номенклатура

Теория строения допускает существование только одного ближайшего гомолога бензола с формулой C_7H_8 (толуол). Последующие гомологи могут существовать в виде нескольких изомеров. Так, существует четыре углеводорода C_8H_{10} с бензольными кольцами:



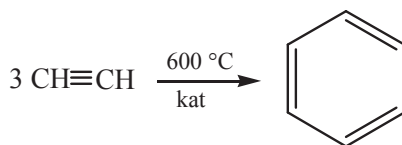
Здесь изомерия связана как с величиной и числом радикалов, так и с их положением. Два радикала могут занимать в ядре три различных положения, носящие названия *орто* (1,2)-, *мета* (1,3)- и *пара* (1,4)-:



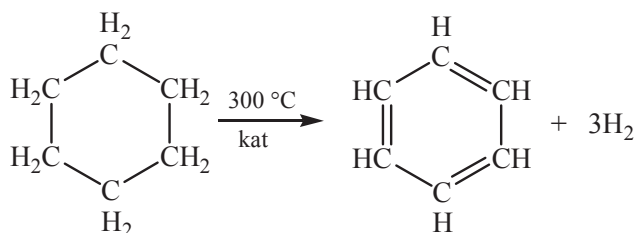
Способы получения

Ароматические соединения, как уже отмечалось, в основном получают из нефти, каменного угля. В лабораторных условиях ароматические углеводороды получают обычно из других более доступных соединений.

Ацетилен и его гомологи дают ароматические углеводороды при температуре красного каления (М. Бертло). В присутствии катализаторов эта реакция происходит при значительно более низких температурах и с хорошим выходом бензола:

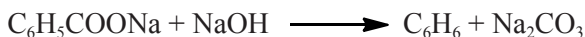


Гидроароматические углеводороды особенно легко превращаются в ароматические. Как показал Н. Д. Зелинский, этот процесс идет при каталитическом воздействии палладия или платины при температуре около 300 °С:



Кстати, эта реакция является одной из основополагающих процесса нефтепереработки – *риформинга*.

Бензол можно получить перегонкой солей бензойной кислоты со щелочами:

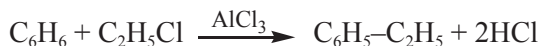


Этот метод применим и для получения других углеводородов.

Гомологи бензола легко получить из галогенопроизводных реакцией Вюрца – Фиттига (1864):

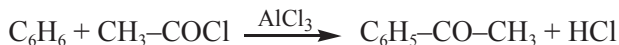


Важный метод получения гомологов бензола – *реакция Фриделя – Крафта* (1877):



В качестве катализатора могут быть использованы AlCl_3 и другие безводные хлориды, а также HF .

Ароматические углеводороды получают также восстановлением соответствующих ароматических кетонов амальгированным цинком в соляной кислоте (по Е. Клеменсену). Исходные кетоны легко получить реакцией Фриделя – Крафта:



Физические свойства

Ароматические углеводороды – обычно жидкости и реже твердые вещества – обладают сильным специфическим запахом.

Температура кипения бензола (80,1 °С) выше температуры кипения гексана (68,8 °С). Изомеры с несколькими радикалами кипят при более высокой температуре, чем изомеры с одним, но большим радикалом. При сближении радикалов температура кипения обычно возрастает. Поэтому *орто*-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем *пара*-изомеры.

Изомеры с изостроением заместителя кипят при более низкой температуре, чем имеющие заместитель с нормальным строением. Каждая новая группа CH_2 повышает температуру кипения примерно на 30 °С.

Изомеры с симметричным строением имеют более высокую температуру плавления. Из дизамещенных *пара*-изомер плавится при наиболее высокой температуре.

Плотность и показатели преломления ароматических углеводородов значительно выше, чем у углеводородов жирного и алициклического рядов (табл. 19).

Таблица 19

Физические свойства ароматических углеводородов

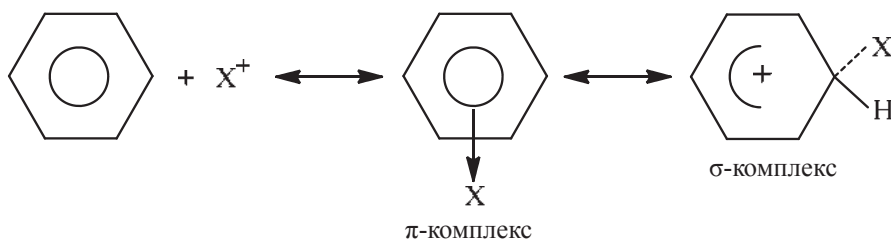
Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность ρ_4^{20}
Бензол	C_6H_6	5,5	80	0,879
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	–95	111	0,866
<i>о</i> -Ксилол	$1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	–25	144	0,880
<i>м</i> -Ксилол	$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	–48	139	0,864
<i>п</i> -Ксилол	$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	13	138	0,861
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	–95	136	0,867
<i>н</i> -Пропилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	–99	159	0,862
Кумол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	–96	152	0,862
<i>н</i> -Бутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	–81	183	0,860
Изобутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	–	171	0,867
<i>втор</i> -Бутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	–83	173,5	0,864
<i>трет</i> -Бутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$	–58	169	0,867
<i>п</i> -цимол	$1,4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	–70	177	0,857

Ароматические углеводороды почти нерастворимы в воде. Вдыхание их паров вызывает отравление. Обладают канцерогенностью.

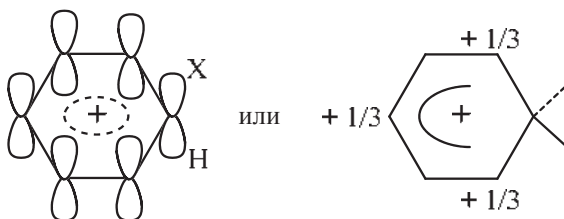
Химические свойства. Механизм электрофильного замещения

В ароматическом ряду подавляющее большинство реакций протекает по механизму электрофильного замещения.

Первая стадия электрофильного замещения:

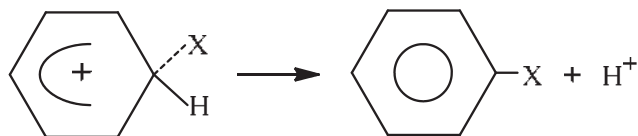


Реакции предшествует быстрое образование π -комплекса, но стадией, определяющей скорость реакции, является образование промежуточного карбениового иона σ -комплекса. σ -Комплекс – это катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя π -электронами, делокализованными в сфере воздействия ядер пяти углеродных атомов. Шестой углеродный атом при образовании σ -комплекса переходит из состояния sp^2 в состояние sp^3 , приобретая таким образом тетраэдрическую симметрию. Оба заместителя X и H лежат в плоскости, перпендикулярной плоскости кольца:



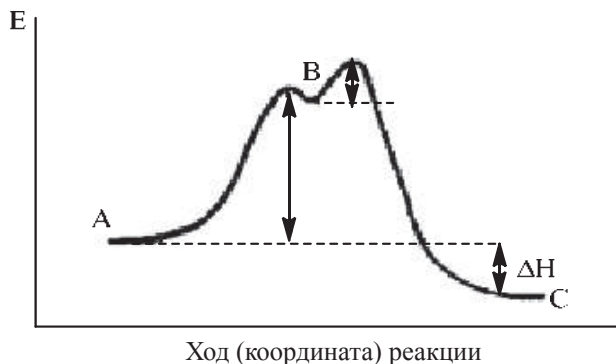
Образование σ -комплекса не требует большой затраты энергии, так как энергия сопряжения этой системы (108,7 кДж/моль) не очень сильно отличается от энергии сопряжения в бензольном кольце (150 кДж/моль). σ -Комплекс – это не переходное состояние, а настоящее промежуточное соединение, образование которого в некоторых случаях может быть доказано спектроскопически и другими методами.

Вторая стадия электрофильного замещения:



При ароматическом замещении лабильный σ -комплекс превращается в стабильный замещенный бензол с потерей протона. При этом выигрывается разница в энергии сопряжения в ароматическом кольце и в σ -комплексе.

Первым актом реакции является образование с небольшой энергией активации π -комплекса (первый минимум на рисунке не показан), затем следует образование уже со значительной энергией активации σ -комплекса. Последний с небольшой энергией активации превращается в конечные продукты; ΔH – тепловой эффект реакции.

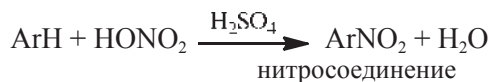


Условные обозначения: *A* – исходные вещества, *B* – σ -комплекс, *C* – продукт реакций замещения

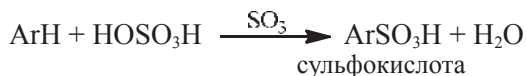
Схема изменения энергии в реакционной системе при электрофильном замещении

Ниже приведены примеры реакций электрофильного замещения в бензоле (где $Ar - C_6H_5$).

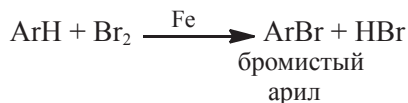
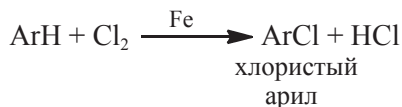
Нитрование:



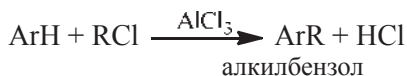
Сульфирование:



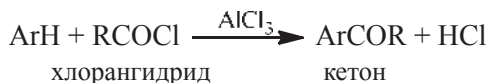
Галогенирование:



Алкилирование по Фриделю – Крафтсу:

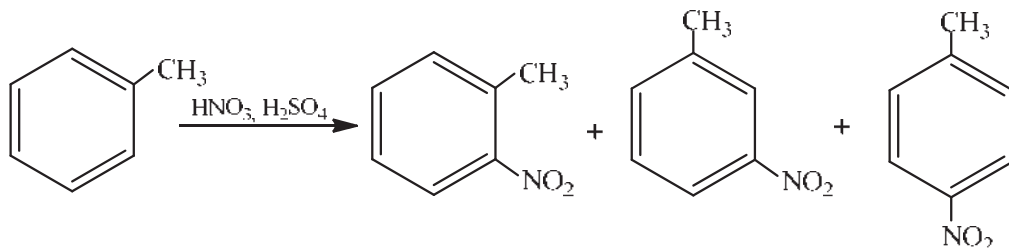


Ацилирование по Фриделю – Крафтсу:



Влияние заместителей на процесс электрофильного ароматического замещения

Толуол, подобно бензолу, подвергается электрофильному ароматическому замещению, например нитрованию:



Изучение нитрования, галогенирования и реакции алкилирования по Фриделю – Крафтсу толуола дает аналогичные результаты. Метильная группа делает кольцо более реакционноспособным, чем незамещенный бензол, и направляет атаку обычно в *орто*- и *пара*-положения кольца. Совершенно иначе ведет себя нитробензол, который реагирует медленнее, чем бензол, и дает главным образом *мета*-изомер. Подобно метильной или нитрогруппе, любая группа, связанная с бензольным кольцом, влияет на реакционную способность кольца и определяет ориентацию замещения. Когда электрофильный реагент атакует ароматическое кольцо, именно природа группы, уже имеющейся в кольце, определяет, насколько легко происходит атака и ее направление.

Группа, под влиянием которой кольцо становится более активным, чем кольцо бензола, называется *активирующей группой*. Группа, делающая его менее активным, чем кольцо бензола, называется *деактивирующей группой*.

Группа, направляющая атаку преимущественно в *орто*- и *пара*-положения, называется *орто*-, *пара*ориентантом.

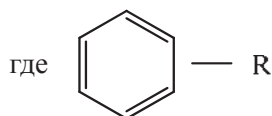
Группа, которая направляет атаку преимущественно в *мета*-положение, называется *метаориентантом*.

Ориентация при нитровании представлена в табл. 20.

Таблица 20

Распределение изомеров при нитровании замещенных бензола

R	<i>Орто</i> -	<i>Пара</i> -	<i>Орто</i> - + <i>Пара</i> -	<i>Мета</i> -
-NHCOCH ₃	19	79	98	2
-CH ₃	58	38	96	4
-F	12	88	100	Следы
-Cl	30	70	100	Следы
-Br	37	62	99	1
-I	38	60	98	2
-NO ₂	6,4	0,3	6,7	93,3
- ⁺ N(CH ₃) ₃	0	11	11	89
-CN	—	—	19	81
-COOH	19	1	20	80
-SO ₃ H	21	7	28	72
-CHO	—	—	28	72



Однако действительное распределение изомеров может изменяться при переходе от одной реакции к другой. В табл. 21 сопоставлены, например, данные по распределению изомеров, полученные при сульфировании или бромировании толуола, с данными по нитрованию.

Таблица 21

Ориентация замещения в толуоле

Реакция	<i>Орто</i> -	<i>Мета</i> -	<i>Пара</i> -
Нитрование	58	4	38
Сульфирование	32	6	62
Бромирование	33	—	67

Влияние групп на электрофильное замещение в ароматическом ряду представлено ниже.

Активирующие *орто*-, *пара*ориентанты:

Сильноактивирующие:

-NH₂ (-NHR, -NR₂);

-OH.

Умеренно активирующие:

$-\text{OCH}_3$ ($-\text{OC}_2\text{H}_5$ и т. д.);

$-\text{NHCOCH}_3$.

Слабоактивирующие:

$-\text{C}_6\text{H}_5$;

$-\text{CH}_3$ ($-\text{C}_2\text{H}_5$ и т. д.).

Деактивирующие *мета*ориентанты:

$-\text{NO}_2$;

$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$;

$-\text{CN}$;

$-\text{COOH}$ ($-\text{COOR}$);

$-\text{SO}_3\text{H}$;

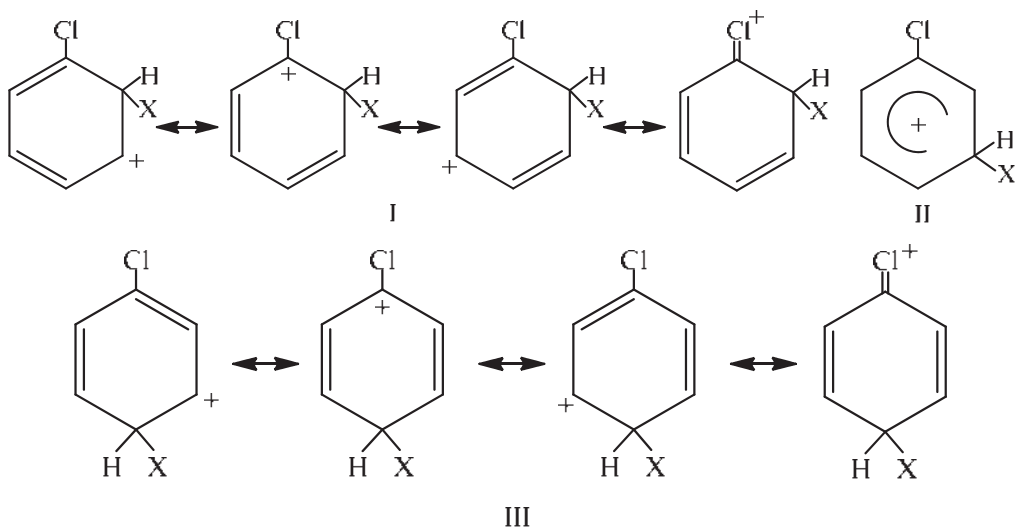
$-\text{CHO}$, $-\text{COR}$.

Деактивирующие *орто*-, *пара*ориентанты:

$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$.

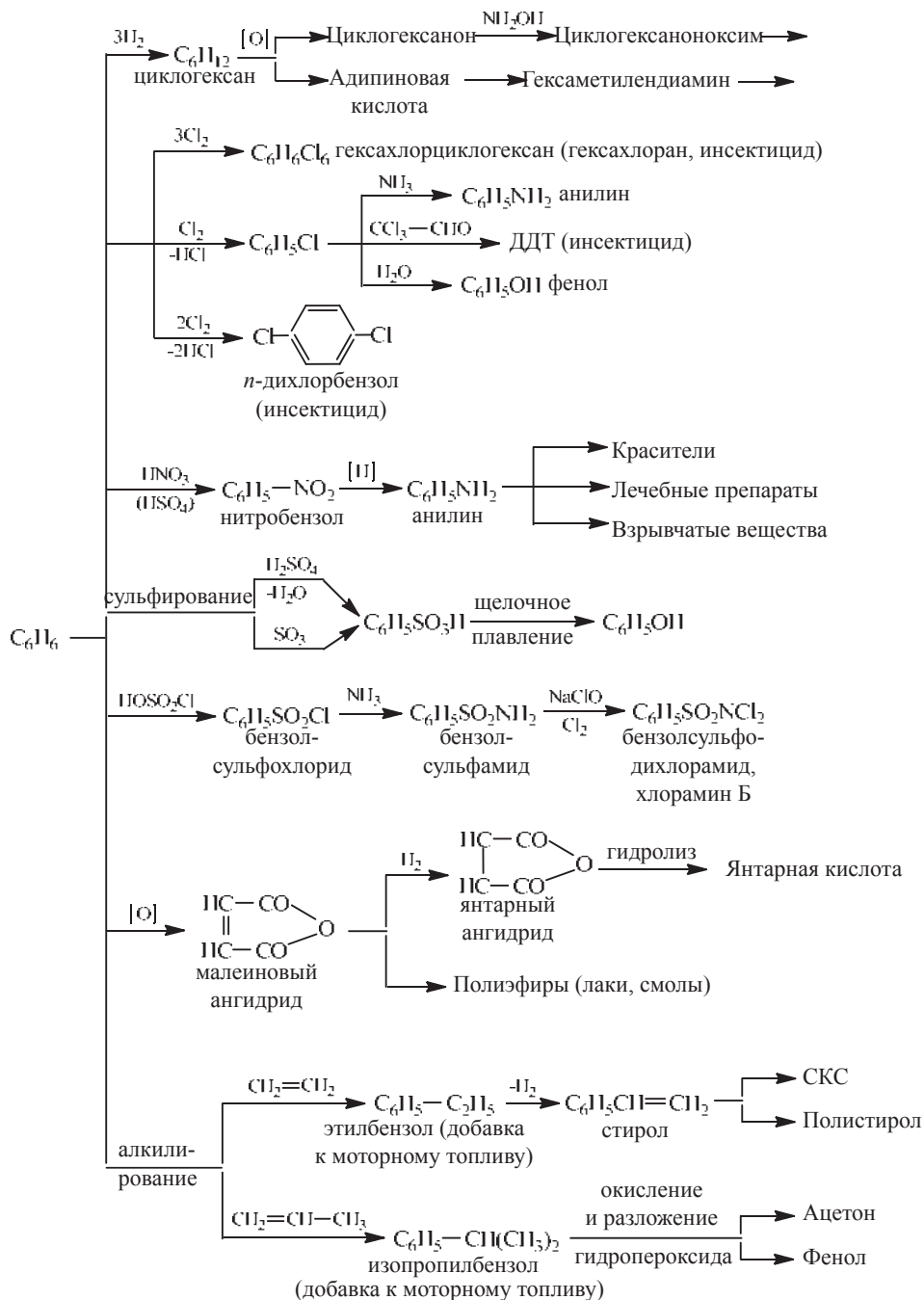
Меньшая реакционная способность галогенбензолов по сравнению с незамещенным бензолом объясняется тем, что атомы галогенов обладают отрицательным индукционным эффектом и уменьшают электронную плотность в бензольном ядре.

Направляющее действие галогенов обусловлено тем, что атомы галогенов стабилизируют σ -комплексы, отвечающие *о*- и *п*-замещению (I и III):



Преобладание *п*-изомеров в продуктах замещения объясняют деактивирующим влиянием атомов галогенов на *о*-положения по индукционному механизму.

Промышленное использование бензола

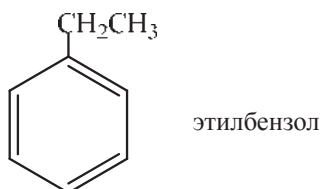


1.2.3. Алкилзамещенные бензола (арены)

Из рассмотренного в предыдущих пунктах материала очевидно, какие свойства можно ожидать от алифатических углеводородов, т. е. от алканов, алкенов или алкинов. Мы познакомились также с тем, какими химическими свойствами обладает бензол – родоначальник ароматического ряда углеводородов.

Многие важные органические соединения нельзя квалифицировать только как алифатические или только как ароматические вещества, поскольку они содержат одновременно алифатический и ароматический остатки; углеводороды такого типа известны под общим названием аренов.

Этилбензол, например, содержит бензольное кольцо и боковую алифатическую цепь:



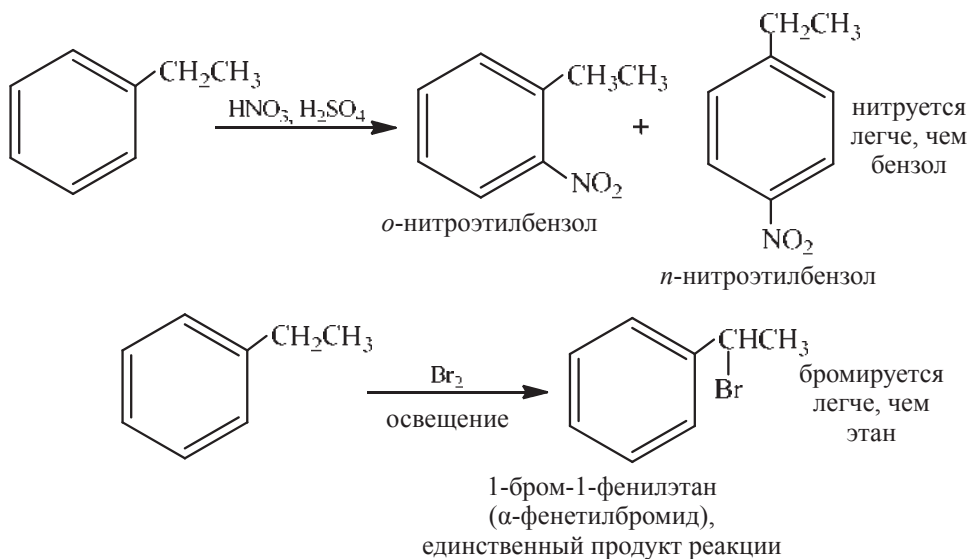
Какие же химические свойства будут присущи таким жирноароматическим углеводородам?

Во-первых, можно ожидать, что они будут проявлять два ряда свойств. Кольцо этилбензола должно вступать в реакции электрофильного замещения, характерные для бензола, а боковая цепь – в реакции свободнорадикального замещения, характерные для этана.

Во-вторых, свойства каждой части молекулы должны изменяться под влиянием другой части. Этильная группа должна повлиять на ароматические свойства кольца, а кольцо должно изменять алифатические свойства боковой цепи.

И это действительно так. Например, при действии азотной и серной кислот на этилбензол нитрогруппа вступает в кольцо; при действии брома при освещении на этилбензол бромится боковая цепь. Но благодаря присутствию этильной группы нитрование протекает легче, чем в случае самого бензола, и нитрогруппа вступает в основном в *орто*- и *пара*-положение к этильной группе; из-за наличия бензольного кольца бромирование этилбензола протекает легче, чем этана, и бром направляется исключительно к атому углерода, связанному с кольцом.

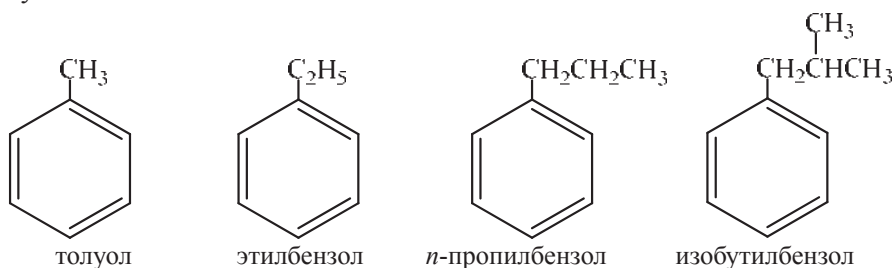
Таким образом, каждая часть молекулы влияет на реакционную способность другой части и определяет направление атаки:



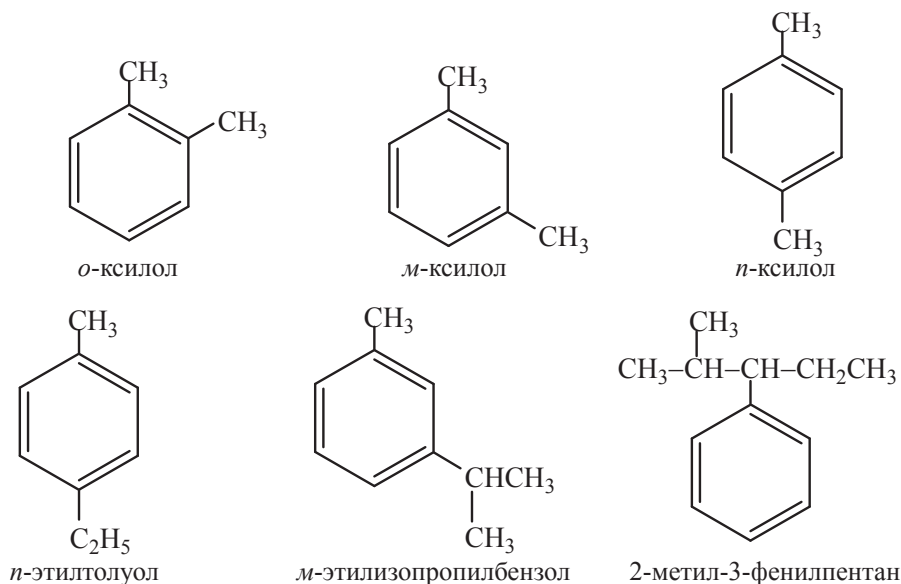
Известны соединения, молекулы которых содержат ароматическое кольцо и остаток алкена или алкина. В таких соединениях каждая часть молекулы проявляет свойства, характерные для ее структуры, хотя они несколько изменены в результате влияния другой части молекулы. Ниже будут подробно обсуждены соединения, в молекулах которых имеются ароматическое кольцо и алкильная группа, – *алкилбензолы*.

Строение и номенклатура

Простейший алкилбензол, метилбензол, называют *толуолом*. Названия соединений с более длинными боковыми цепями образуются путем добавления названия алкильной группы к слову *бензол*, например этилбензол, *n*-пропилбензол и изобутилбензол:



Простейшие диалкилбензолы, диметилбензолы, называются *ксилолами*; существуют *о*-, *м*- и *п*-*ксилолы*. Диалкилбензолы с одной метильной группой называются, как производные толуола, а названия других строятся прибавлением названия обеих алкильных групп к слову *бензол*:



Физические свойства

Алкилбензолы – малополярные соединения, и их физические свойства аналогичны свойствам уже изученных углеводородов. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких как эфир, четыреххлористый углерод или лигроин. Они почти всегда легче воды. Как видно из данных, приведенных выше, температура кипения алкилбензолов возрастает с увеличением молекулярного веса, причем инкремент температур кипения обычно составляет 20–30 °С на каждый атом углерода. Зависимость температуры плавления от строения алкилбензолов более сложная и определяется многими факторами (природа заместителя, местонахождение его в кольце и т. д.).

Промышленные источники алкилбензолов

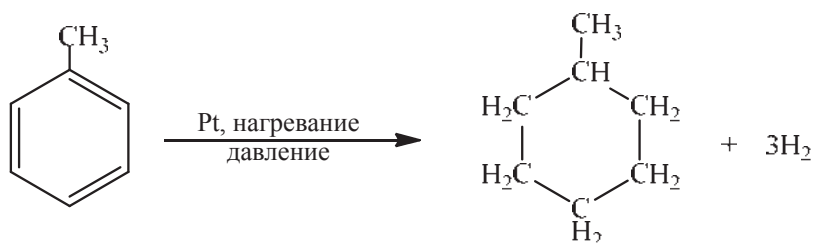
К настоящему времени существует два органических источника – уголь и нефть, и ароматические соединения получают из обоих.

Большую часть добываемого в настоящее время угля превращают в кокс, который необходим для выплавки стали из железа. При нагревании угля до высокой температуры в отсутствие воздуха он превращается в кокс, при этом образуется газообразная смесь соединений, которая частично конденсируется с образованием каменноугольной смолы, а частично остается в газообразном состоянии (каменноугольный газ).

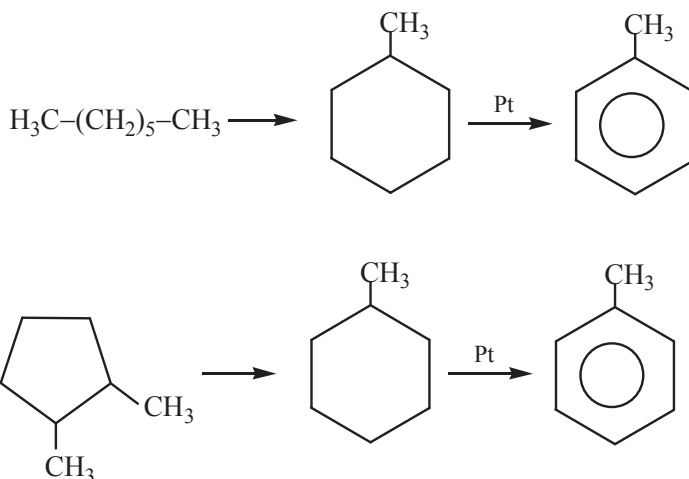
Из каменноугольной смолы перегонкой получают ряд ароматических соединений. При коксовании из 1 т мягкого угля можно получить около 55 кг каменно-

угольной смолы. Из 55 кг этой смолы можно выделить следующие ароматические соединения: бензол (900 г), толуол (225 г), ксилолы (45 г), фенол (225 г), крезолы (900 г), нафталин (2 300 г). Выход бензола (900 г) из 1 т угля не очень высокий; однако коксованию подвергается такое большое количество угля, что ежегодное производство бензола из каменноугольной смолы достигает очень больших размеров.

Во время Второй мировой войны потребность в толуоле для производства тринитротолуола (ТНТ) значительно превысила 120–150 млн л, ежегодно получаемых из каменноугольной смолы. Поэтому были разработаны методы получения толуола из алифатических углеводородов нефти, состоящие в основном в дегидрировании метилциклогексана, получаемого из нефти. Этот процесс, называемый *каталитическим риформингом*, заключается в пропускании алифатического углеводорода при высокой температуре и давлении над платиновым катализатором. В результате производство толуола возросло с 120–150 млн л в 1940 г. до 1 млрд л в 1944 г.:



При каталитическом риформинге происходит не только дегидрирование, но также циклизация и изомеризация, как, например, при синтезе толуола из *n*-гептана или 1,2-диметилциклопентана. Аналогично бензол получают из циклогексана и метилциклопентана, а также из толуола в результате гидродеалкилирования:

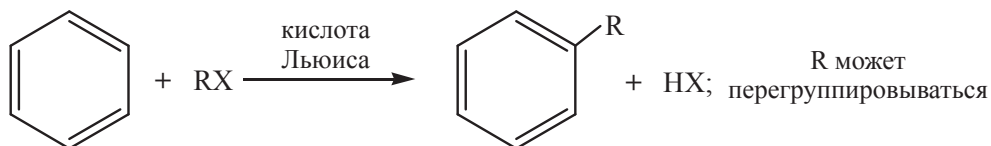


В настоящее время нефть служит основным источником огромного количества бензола, толуола и ксилолов, необходимых для производства химических реактивов и топлива. Половина полученных таким путем толуола и ксилолов смешивается с другими фракциями переработки нефти с целью получения высокооктанового бензина, и в известной степени они заменяют алифатические соединения, из которых они были синтезированы и которые являются топливом худшего качества. (Значительное количество нафталина, основного компонента при перегонке каменноугольной смолы, в настоящее время получается из углеводородов нефти.)

Методы синтеза алкилбензолов

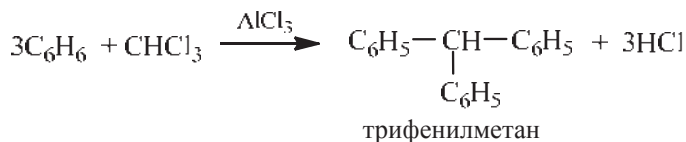
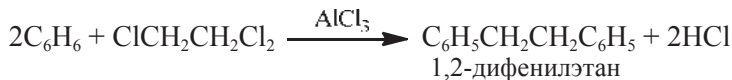
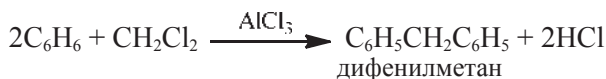
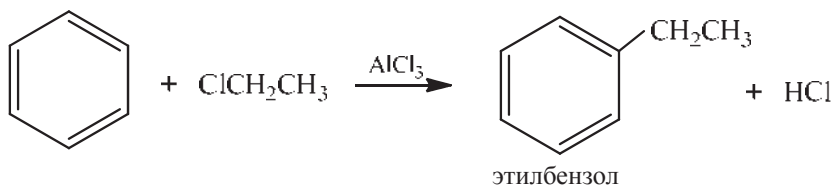
Некоторые более простые алкилбензолы выделяют в процессе переработки угля и нефти в промышленном масштабе; более сложные соединения приходится синтезировать одним из описанных ниже методов.

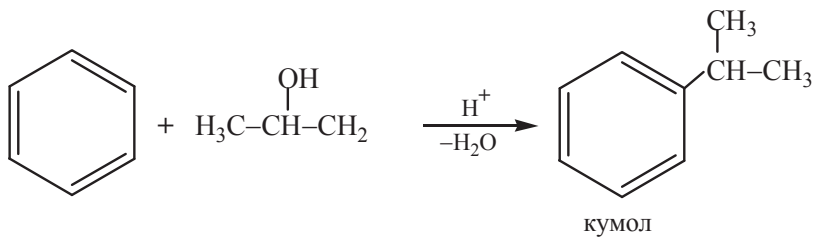
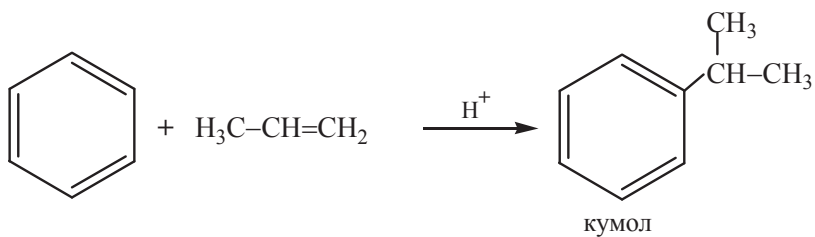
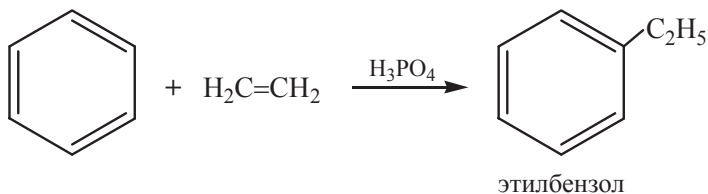
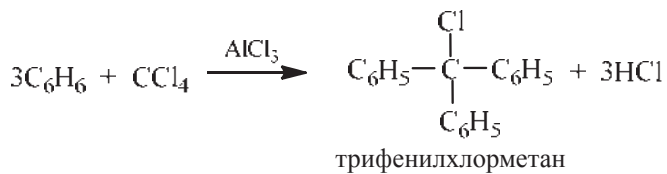
1. Введение алкильной группы: алкилирование по Фриделю – Крафтсу:



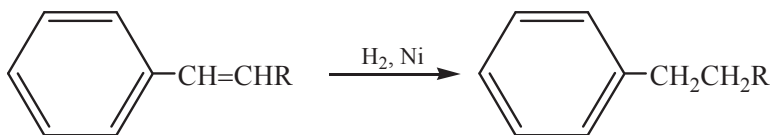
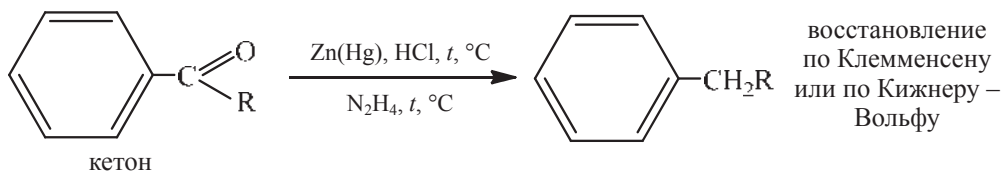
Кислоты Льюиса: AlCl_3 , BF_3 , HF и т. д.

В частности:



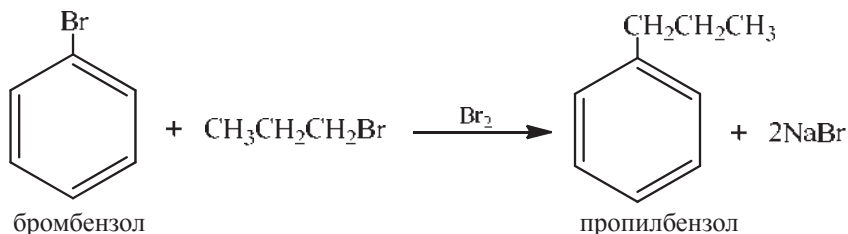


2. Превращения боковой цепи:



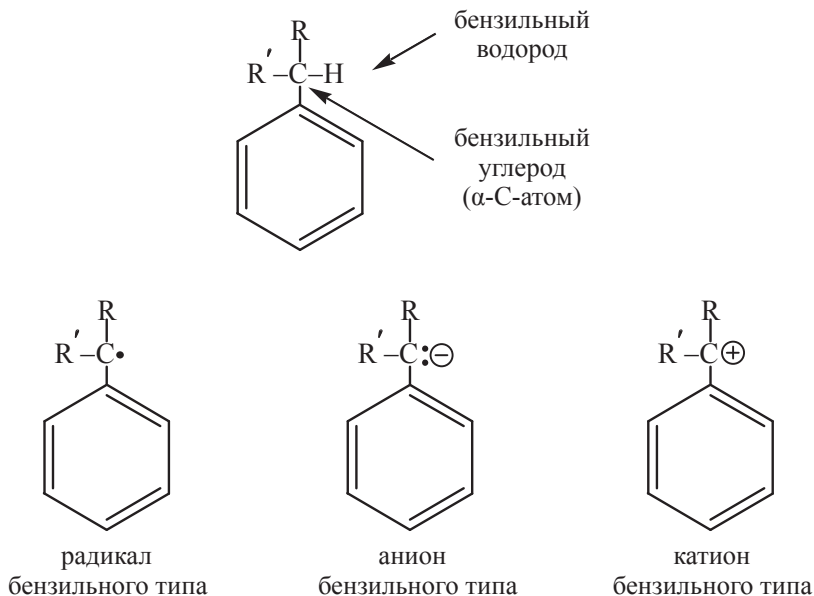
3. Реакция Вюрца – Фиттига:

Эта реакция не имеет промышленного значения, однако применяется в ряде случаев в лабораторной практике. Ее достоинством является то, что она позволяет ввести в ядро алкил линейного строения, т. е. первичный:

**Химические свойства алкилбензолов**

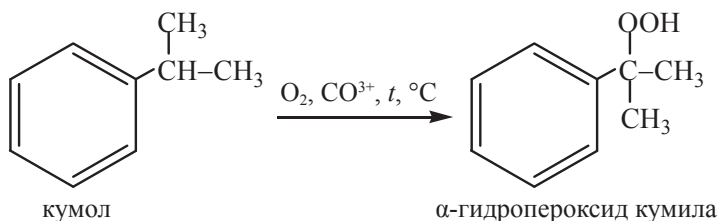
Поскольку алкилбензолы содержат в своих молекулах и алифатический, и ароматический фрагменты, они способны реагировать как с радикальными, так и с ионными реагентами.

Реакции боковой цепи алкилбензолов имеют значительное своеобразие. Многие реакции у α -углеродного атома протекают в ряду алкилбензолов неизмеримо быстрее по сравнению с их алифатическими аналогами. Это обусловлено повышенной стабильностью промежуточно образующихся частиц – радикалов, анионов и катионов бензильного типа:



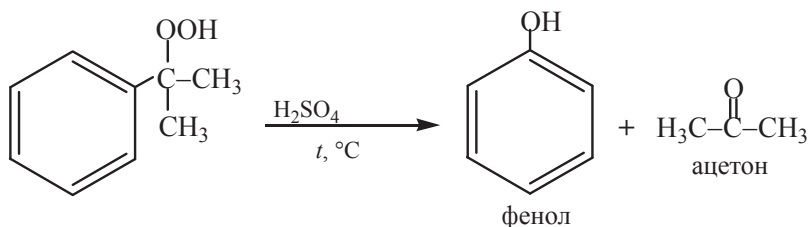
Окисление

При окислении гомологов бензола легче всего окисляется атом углерода, соседний с бензольным кольцом (α -углеродный атом). Например, при жидкофазном окислении кумола кислородом воздуха в присутствии солей никеля или кобальта образуется гидропероксид кумола:

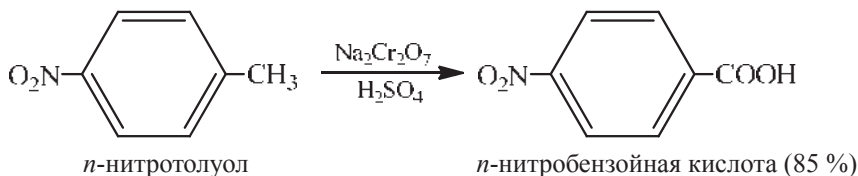


Предпочтительность α -положения объясняется радикальным механизмом реакций окисления алкилбензолов и повышенной устойчивостью промежуточно образующихся радикалов бензильного типа.

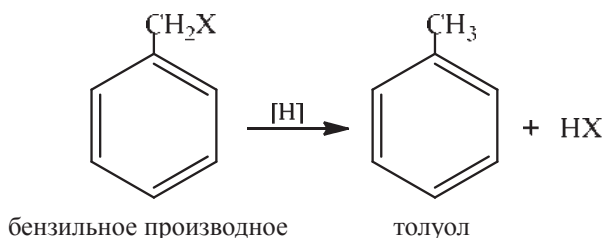
Обработка гидропероксида кумола разбавленной серной кислотой ведет к получению фенола и ацетона с высоким выходом. Эта схема, включающая окисление кумола и разложение его гидропероксида, лежит в основе одного из наиболее экономичных промышленных методов производства фенола и ацетона (кумольный метод получения фенола):



Если алкилбензолы окисляют в более жестких условиях, то в качестве продуктов получают ароматические карбоновые кислоты:

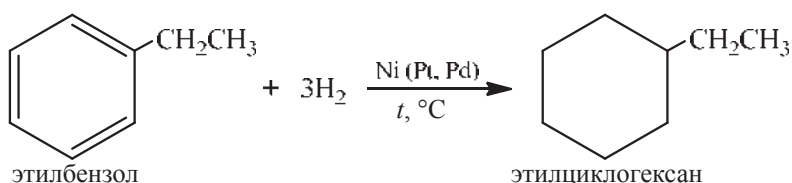
**Гидрогенолиз бензильных производных**

К особенностям соединений, содержащих бензильную группу, относится их легкий гидрогенолиз. В общем виде эта реакция заключается в следующем:



Восстановление ароматического ядра в алкилбензолах

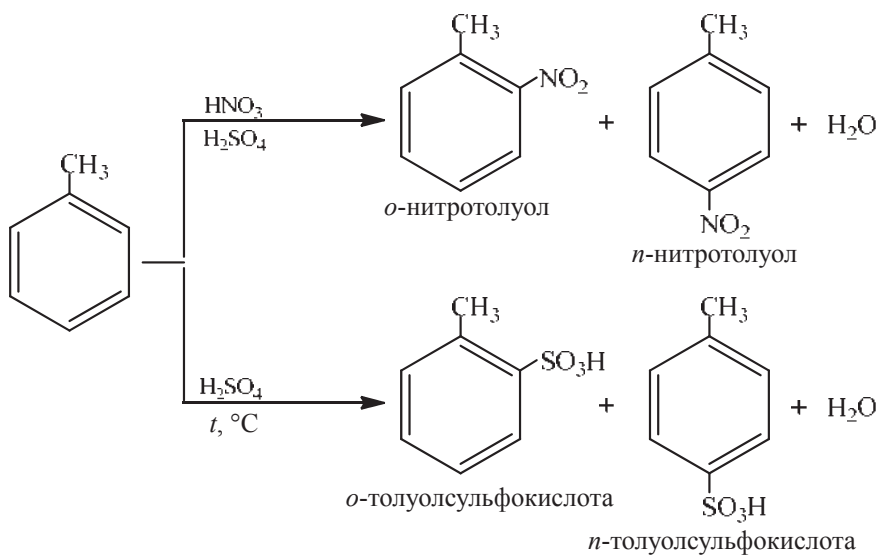
Гидрирование алкилбензолов водородом на металлических катализаторах (Ni, Pt, Pd) является одним из распространенных способов получения алкилциклогексанов:

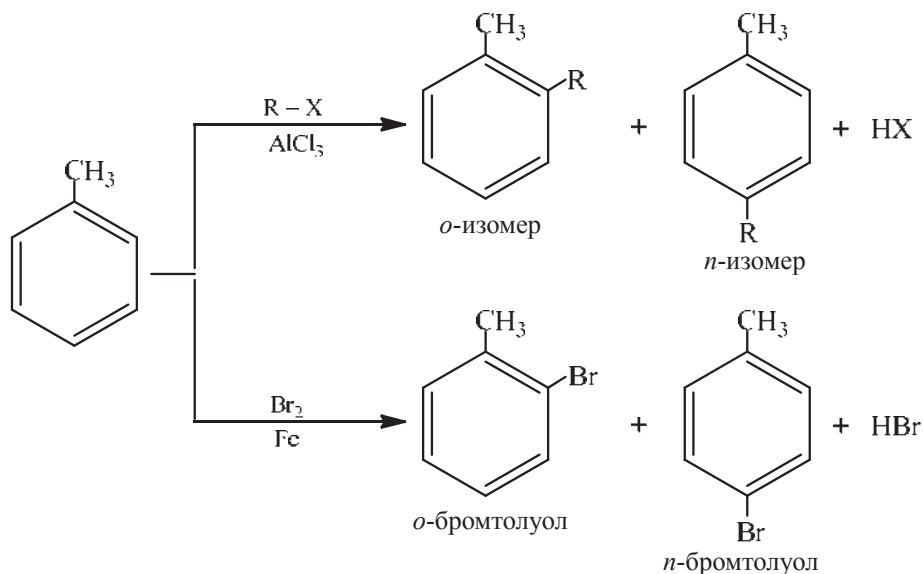


Реакция идет с последовательным присоединением одного моля водорода: бензол → циклогексадиен → циклогексен → циклогексан.

Электрофильное ароматическое замещение

Электрофильное замещение в алкилбензолах протекает заметно легче, чем в бензоле ($k_{\text{отн}} > 1$). При этом алкильные группы в алкилбензолах выступают в качестве *орто*- и *пара*ориентантов:

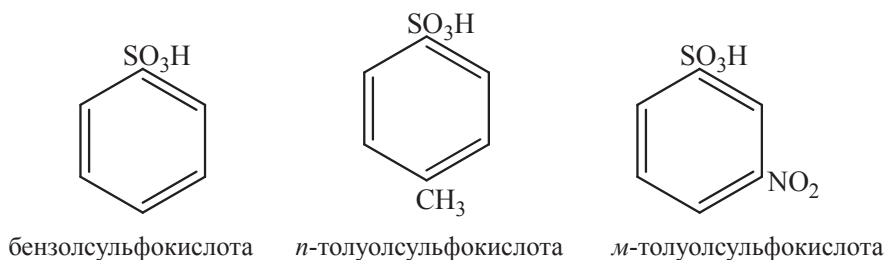




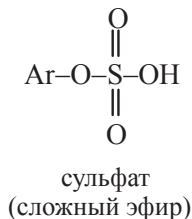
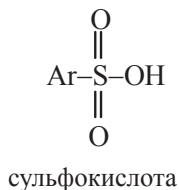
Причины *орто*- и *пара*ориентирующего влияния алкильных групп в реакциях электрофильного замещения были рассмотрены ранее.

1.2.4. Ароматические сульфокислоты

Общая формула ароматических сульфокислот – ArSO_3H . Их названия образуются путем прибавления окончания сульфокислоты к названию ароматического соединения, в молекулу которого введена сульфогруппа:



Не следует путать сульфокислоты, у которых атом углерода непосредственно связан с атомом серы, с эфирами серной кислоты, у которых атом углерода связан с атомом кислорода:



Физические свойства сульфокислот

Как и можно было ожидать на основании рассмотрения структуры, сульфокислоты обладают физическими свойствами, характерными для сильнополярных соединений. В целом они лучше растворимы в воде, чем органические соединения любых других типов. Действительно, SO_3H -группу очень часто вводят в большие молекулы (например, красителей или лекарственных препаратов) для того, чтобы сделать их растворимыми в воде. Поскольку сульфокислоты являются сильными кислотами, они полностью ионизованы в водных растворах:



Они растворимы также в некоторых других полярных растворителях, включая серную кислоту, в которой их получают, но нерастворимы в обычных органических растворителях. Сульфокислоты малолетучи и, как правило, разлагаются при нагревании ниже температур кипения.

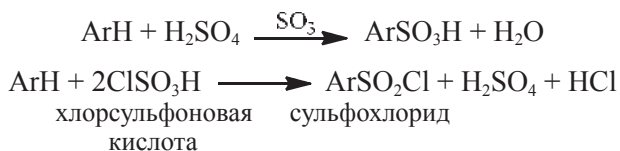
Соли легко образуются из этих сильнокислых соединений при обработке основаниями. Сульфокислоты обычно бывают очень вязкими и их трудно очищать. Поэтому сульфокислоты удобно выделять в виде солей и часто их используют именно в этой форме.

Методы синтеза сульфокислот

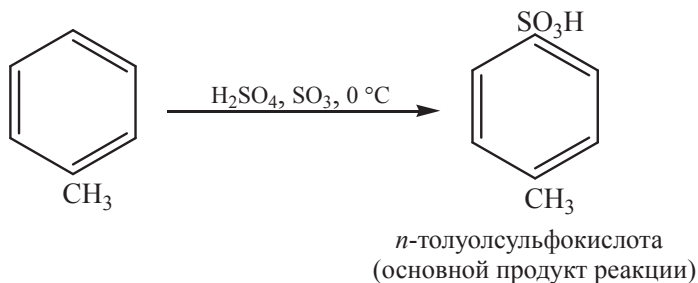
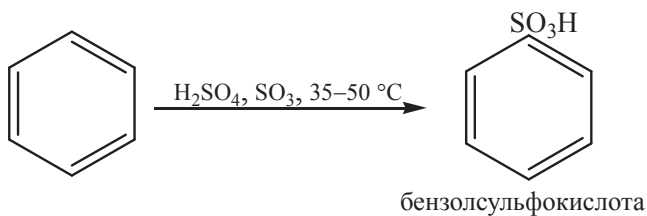
Ароматические сульфокислоты почти всегда получают прямым сульфированием обычно дымящей серной кислотой. Если необходимо получить хлорангидрид кислоты, то группу SO_2Cl можно ввести в одну стадию путем обработки ароматического соединения хлорсульфоновой кислотой ClSO_3H .

Методы синтеза ароматических сульфокислот даны ниже.

Сульфирование



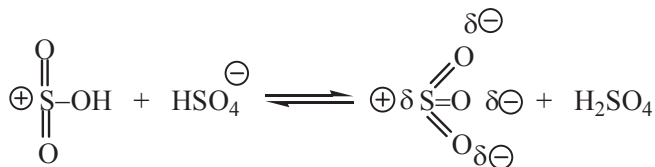
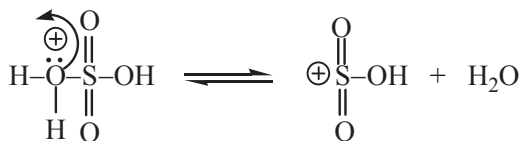
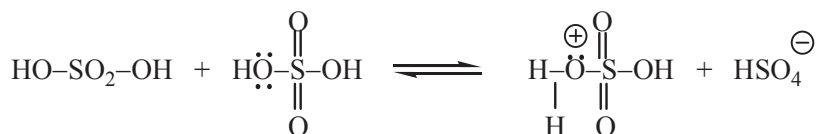
Примеры:



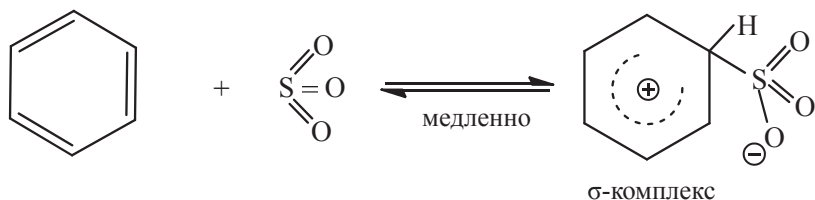
Из смеси продуктов сульфирования сульфокислоту чаще всего выделяют, очищают и используют в виде какой-либо соли.

Сульфирование проходит по обычному механизму электрофильного замещения. Активным электрофильным агентом является прежде всего ион H_3SO_4^+ , а также $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ и другие гидраты SO_3 , например $\text{H}_3\text{S}_4\text{O}_{13}^+$:

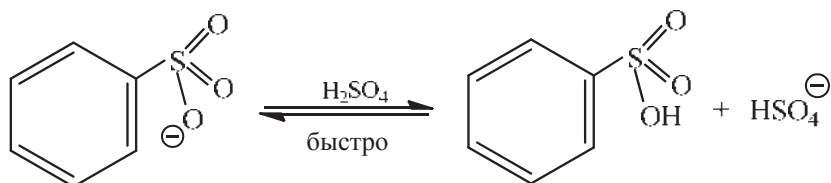
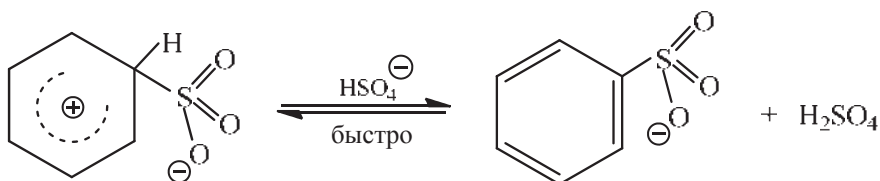
Стадия 1 – образование электрофильного реагента:



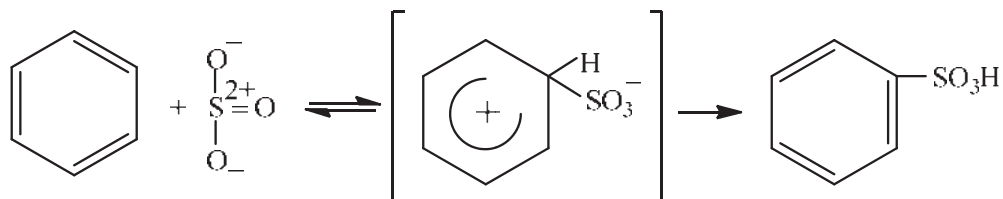
Стадия 2 – образование σ -комплекса:



Стадия 3 – выброс протона с образованием продукта замещения идет с участием основания – гидросульфат-иона HSO_4^- :



Наиболее активным электрофильным реагентом является триоксид серы. Три атома кислорода сильно уменьшают электронную плотность на атоме серы. Поэтому когда научились получать в промышленных масштабах стабилизированный триоксид серы SO_3 (1947), сульфирование стали проводить с его помощью:



Ди- и трисульфокислоты получают сульфированием ароматических углеводородов дымящей серной кислотой при нагревании в присутствии катализато-

ров (Ag_2SO_4 и др.). Сульфогруппа при электрофильном замещении ориентирует новый заместитель в *мета*положение.

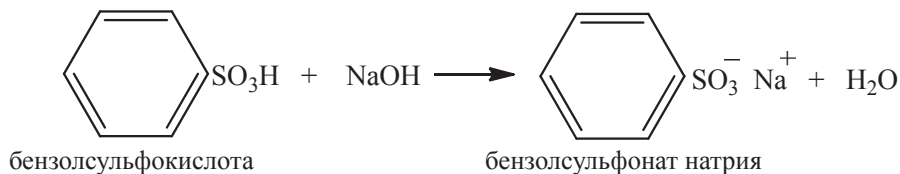
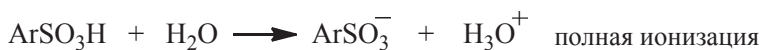
Гомологи бензола сульфируются в *орто*- и *пара*положения.

Химические свойства ароматических сульфокислот

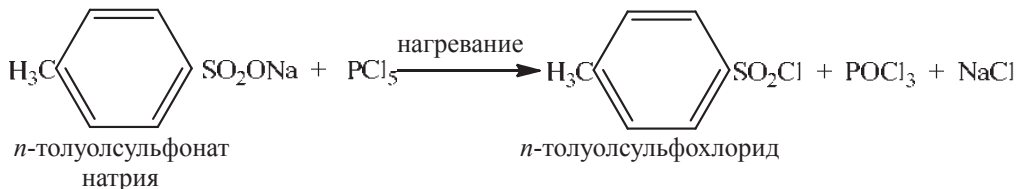
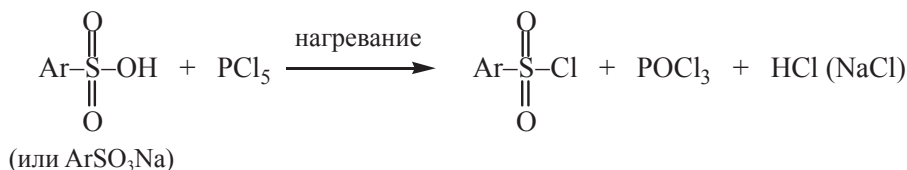
Реакции сульфокислот можно разделить на три группы:

- реакции сульфогруппы;
- замещения сульфогруппы;
- бензольного ядра.

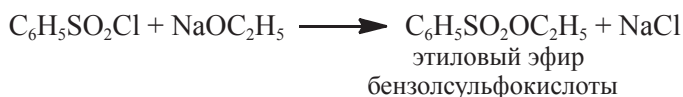
1. Кислотность. Образование солей:



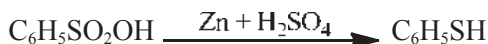
2. Превращение в хлорангидриды сульфокислот:



3. Хлорангидриды сульфокислот, подобно хлорангидридам карбоновых кислот, можно превращать в эфиры, амиды и т. д.:



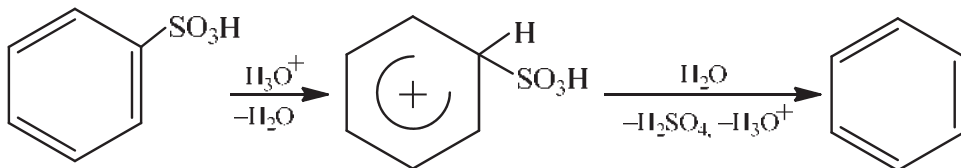
4. Образование тиофенолов при энергичном восстановлении сульфокислот цинковой пылью в растворе серной кислоты:



Реакции замещения сульфогруппы:

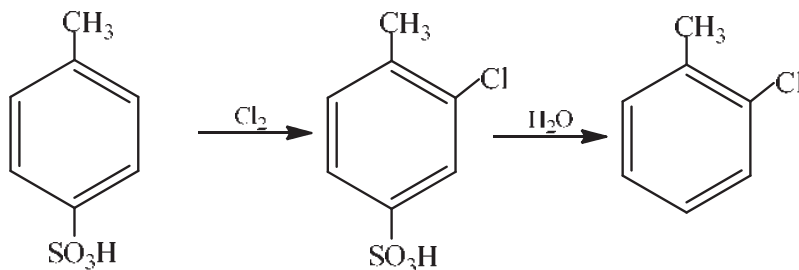
1. Гидролиз. При действии перегретого водяного пара в кислой среде сульфокислоты дают исходные ароматические углеводороды.

Возможный механизм (электрофильное замещение):

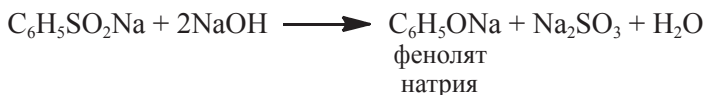


Обратимость реакции сульфирования ароматических соединений позволяет использовать сульфогруппу в качестве блокирующей или направляющей группы (в *м*-положении) с последующим удалением.

Например:



2. Реакция щелочного плава. При сплавлении солей сульфокислот с едкими щелочами образуют феноляты. Это важнейший процесс получения полупродуктов в промышленности красителей:



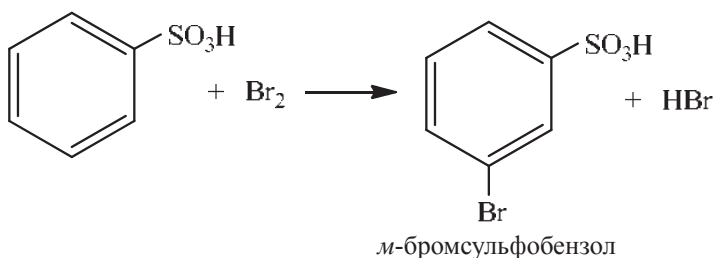
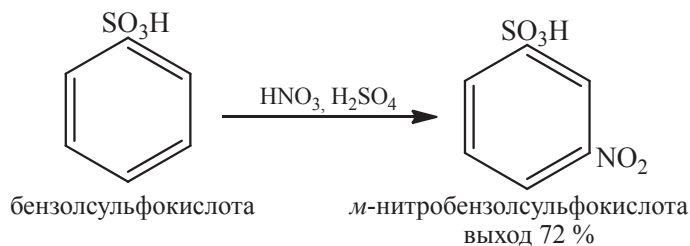
3. При сплавлении солей сульфокислот с цианидами получают нитрилы. Поэтому реакцию сульфирования можно использовать для превращения ароматических углеводородов в карбоновые кислоты:



Замещение в кольцо

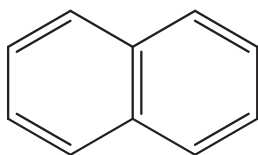
Группа SO_3H дезактивирует кольцо и ориентирует в *мета*положение при реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Пример:

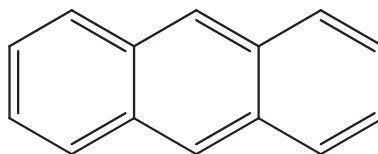


1.2.5. Конденсированные ароматические соединения

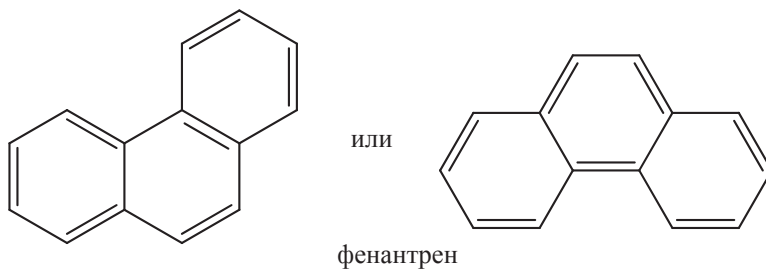
В настоящем пункте рассмотрена химия простейших конденсированных ароматических систем нафталина – C_{10}H_8 , антрацена и фенантрена – $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Все эти углеводороды выделяются из каменноугольной смолы, которая получается при коксовании каменного угля. Однако в настоящее время большая часть потребности в нафталине удовлетворена за счет нефтяного сырья:



нафталин

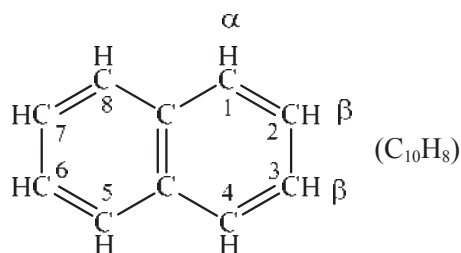


антрацен

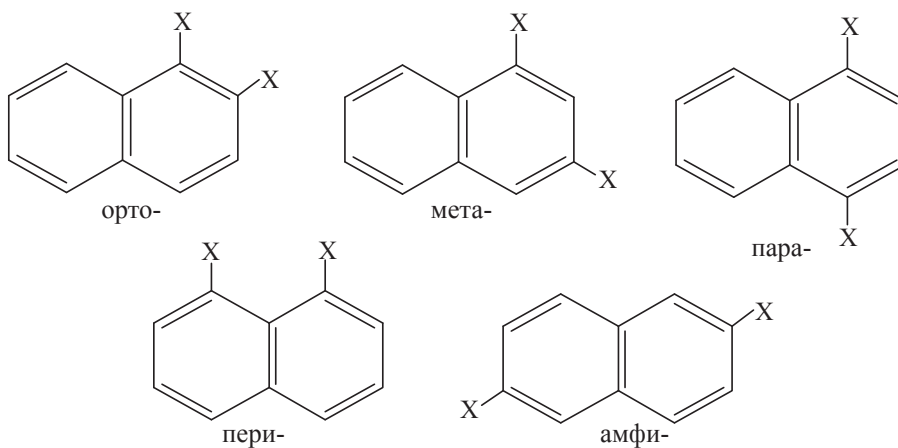


Строение нафталина

Формулу нафталина можно представить в виде двух конденсированных бензольных ядер. Положения 1, 4, 5, 8 обозначаются как α , а 2, 3, 6, 7 – β :

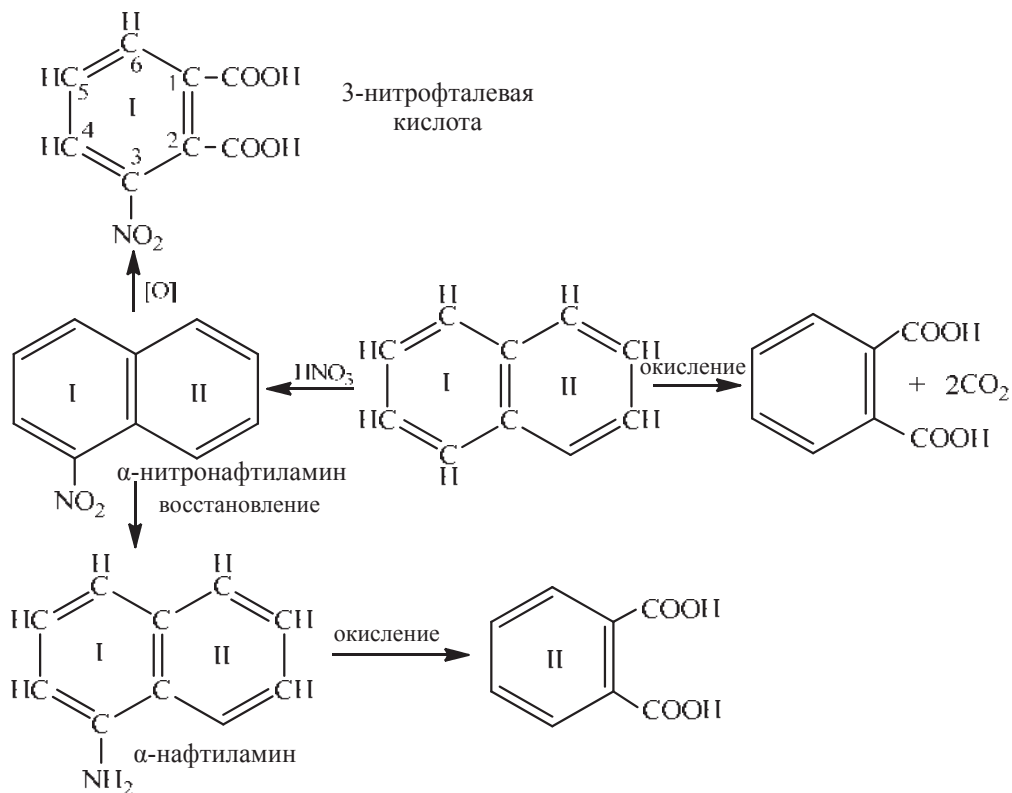


Соответственно для нафталина возможно существование двух однозамещенных, которые носят название α - и β -производных, и десяти двухзамещенных изомеров. Все они имеют названия, однако в последнее время употребляются только некоторые из них:

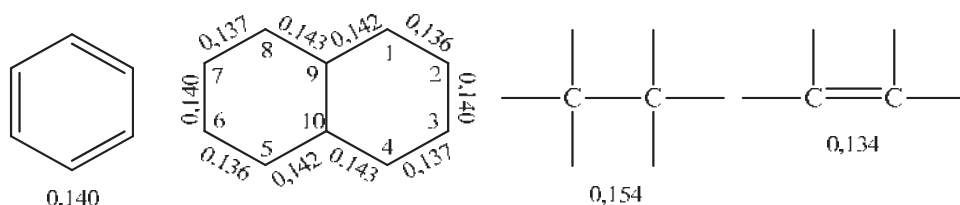


Наличие двух бензольных колец в нафталине доказывается следующим простым способом. При окислении нафталина хромовым ангидридом получается

фталевая кислота. Следовательно, одно из колец нафталина является бензольным. Нафталин легко нитруется, причем окисление нитронафталина дает 3-нитрофталевую кислоту. Следовательно, кольцо, содержащее нитрогруппу, является бензольным. При восстановлении нитронафталина получается нафтиламин, который при окислении дает фталевую кислоту. В этом случае разрушилось кольцо, содержавшее ранее нитрогруппу, и осталось бензольное кольцо, не содержавшее нитрогруппу. Поэтому оба кольца являются бензольными:



Рентгенографические измерения длины связей в нафталине дали следующие значения (нм):

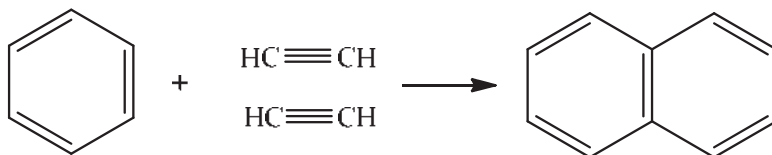


Таким образом, в молекуле нафталина облако π -электронов менее симметрично, чем в бензоле. Связи в положении 1,2 более похожи на двойные, чем связи 2,3. Связи 1,2 и 3,4 в нафталине в некоторой степени аналогичны сопряженной системе связей в 1,3-бутадиене. Химические свойства нафталина также свидетельствуют о неравноценности связей в ядре.

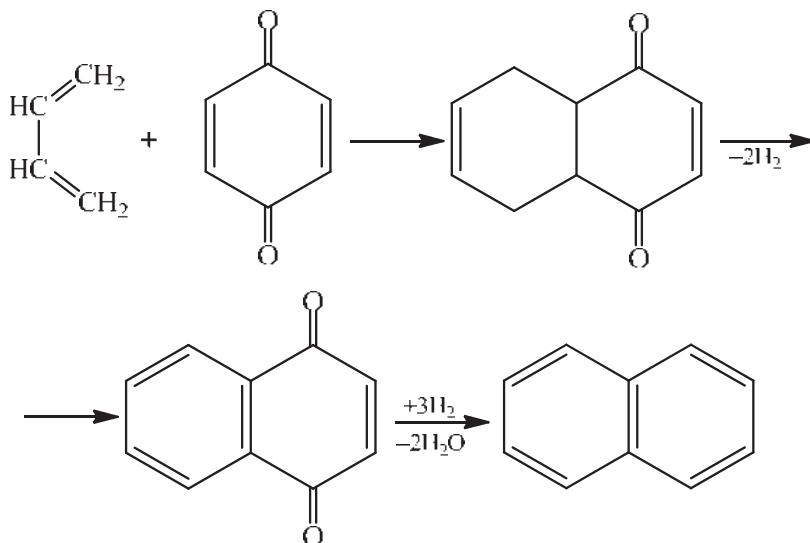
Способы получения

В лабораторных условиях нафталин может быть получен двумя путями:

1. Пропусканием паров бензола и ацетилена через накалинные трубки:



2. Конденсацией хинона с дивинилом с последующими реакциями дегидрирования и восстановления полученного продукта:



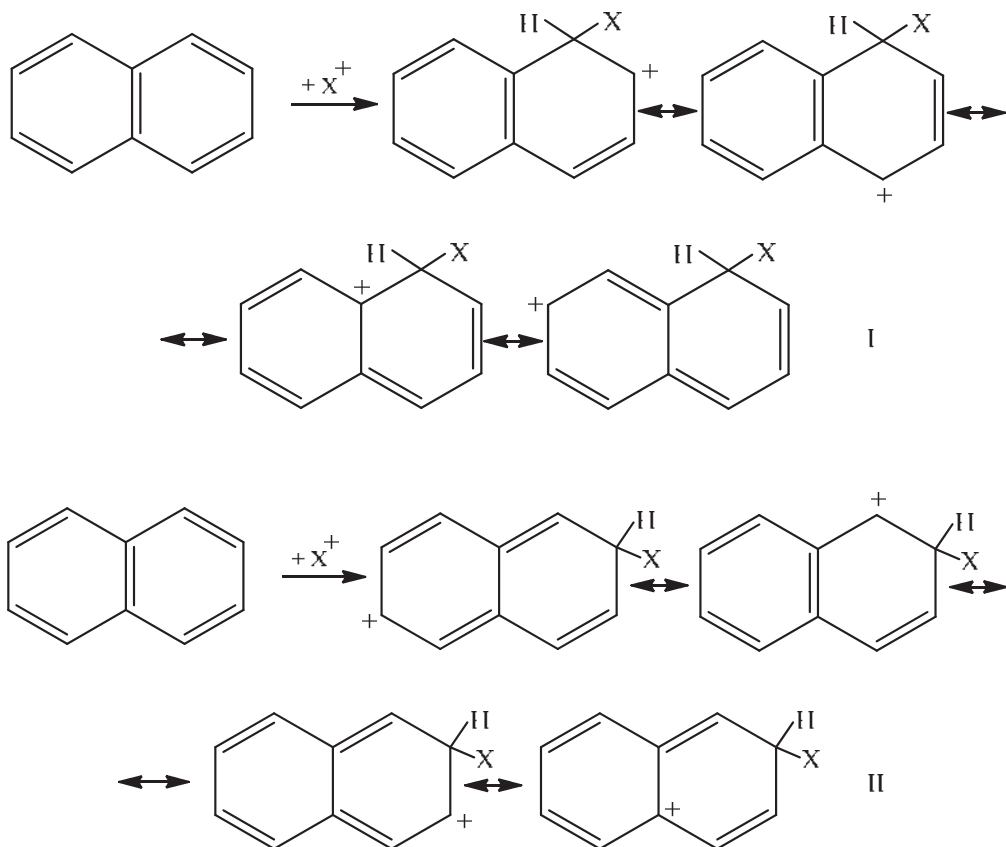
Все эти методы хорошо подтверждают строение нафталина.

Нафталин – кристаллическое вещество; т. пл. 80 °С, т. кип. 218 °С, обладает большой летучестью с характерным запахом. В воде не растворяется, но хорошо растворим в бензоле, эфире, хлороформе, спирте.

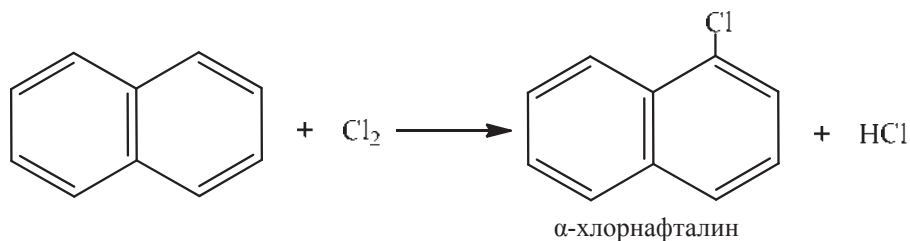
Химические свойства**Реакции замещения**

Нафталин вступает в реакции замещения легче, чем бензол. При этом заместитель почти всегда становится в α -положение, так как в этом случае возникает более энергетически выгодный σ -комплекс, чем при замещении в β -положении (примерно на 41,8 кДж).

В первом случае σ -комплекс стабилизируется перераспределением электронной плотности без нарушения ароматичности второго кольца, во втором случае такая стабилизация невозможна:



При галогенировании нафталина получаются α -галогенонафталины с примесью небольших количеств (около 5 %) β -изомера:



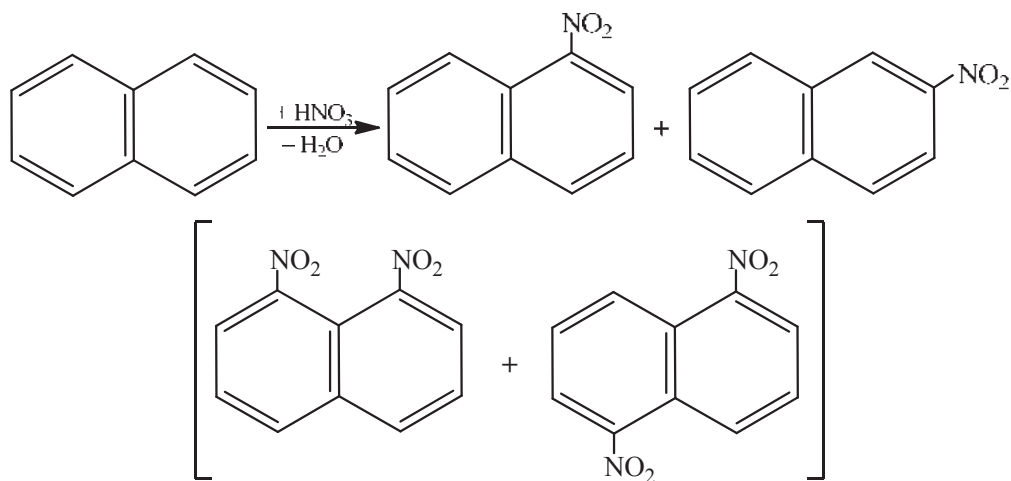
Нафталин присоединяет хлор несколько труднее, чем олефины, но значительно легче, чем бензол. В присутствии катализаторов можно заместить все восемь атомов водорода хлором.

α-Галогенопроизводные получают прямым галогенированием нафталина. Галогенирование носит электрофильный характер, однако при более высоких температурах электрофильный механизм переходит в радикальный. Бромирование в интервале температур 500–650 °С дает равное количество α- и β-бромнафталинов.

β-Галогенонафталины получают каталитической изомеризацией α-галогенонафталинов (катализаторы – AlCl_3 , алюмосиликаты и др.).

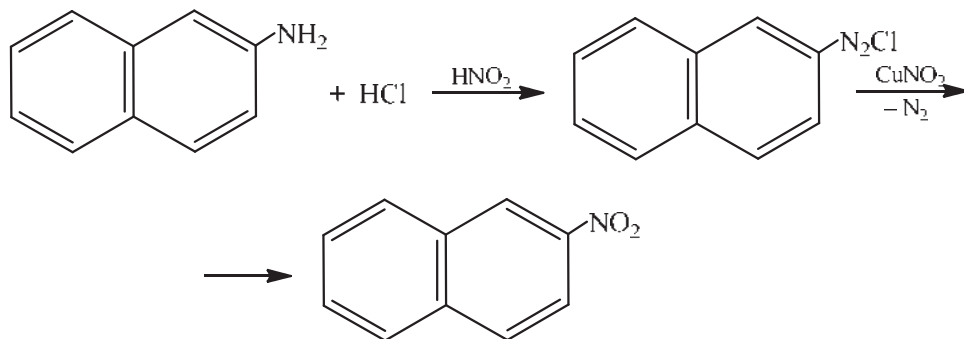
Моногалогенопроизводные – жидкости или твердые тела. α-Галоген легче вступает в реакцию обмена, чем соответствующий галогенбензол.

При нитровании нафталина получается α-нитронафталин с небольшой примесью β-изомера (около 4,5 %):



Одновременно идет замещение во втором ядре с образованием 1,8- и 1,5-динитронафталинов. Для получения чистого мононитросоединения необходимо применять более разбавленную азотную кислоту и строго соблюдать температурные условия реакции.

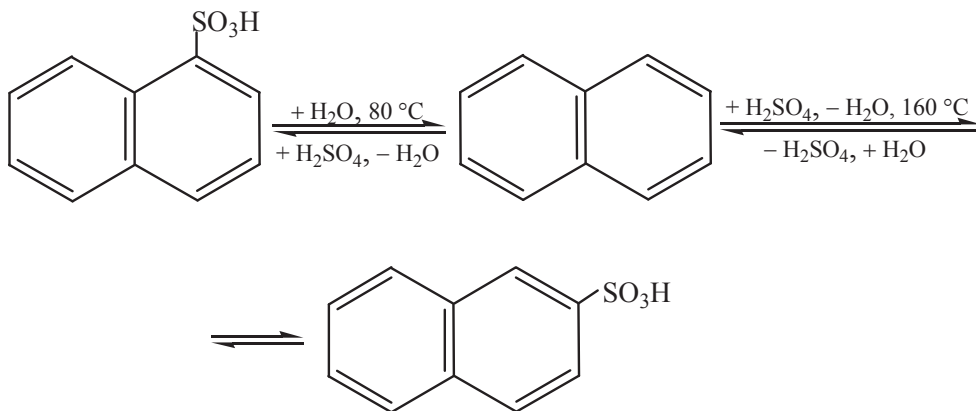
β -Нитропроизводные малодоступны. Их получают из аминосоединений (по Зандмейеру):



Нитронафталины – кристаллические вещества. При восстановлении они дают соответствующие амины. Промышленное значение имеет реакция восстановления α -нитронафталина до α -нафтиламина.

Сульфирование нафталина – технически наиболее важная реакция, так как образующиеся сульфокислоты являются исходным материалом для получения многих красителей.

В зависимости от температуры реакция идет по-разному. При 80°C получается исключительно α -сульфокислота, так как энергия активации реакции ее образования ниже, чем энергия активации образования β -сульфокислоты и равновесия между двумя этими кислотами при этой температуре нет. (Действует кинетический фактор.) При 160°C она превращается в β -нафталинсульфокислоту:

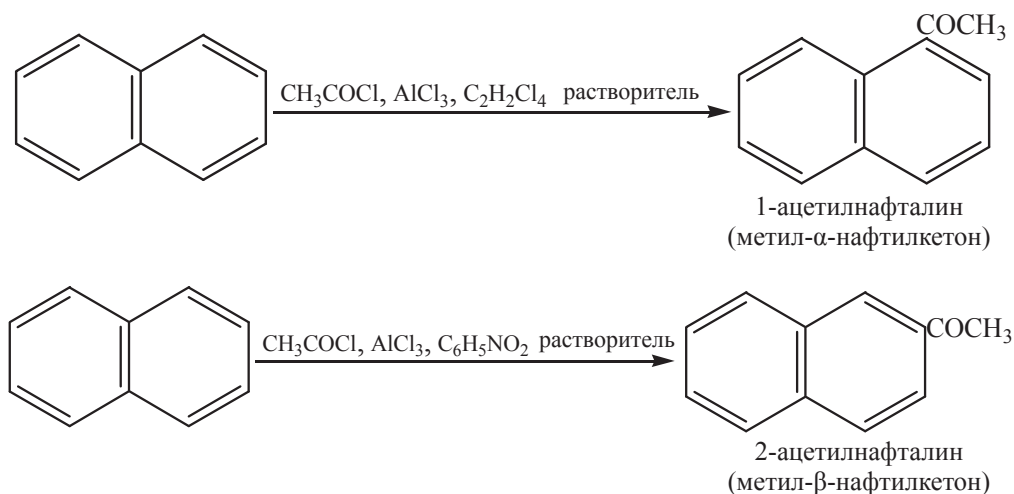


Сульфокислоты нафталина имеют большое значение как промежуточные вещества в синтезе нафтолов. Получают их прямым сульфированием нафталина.

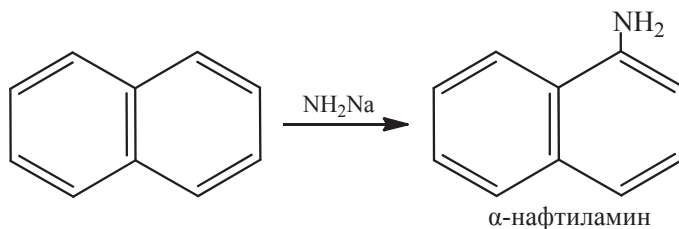
Как уже отмечалось, та или иная кислота образуется в зависимости от условий реакции (от температуры).

Моносulьфоkислоты – кристаллические вещества, растворимые в воде.

Нафталин можно ацилировать действием хлористого ацетила в присутствии хлористого алюминия. Ориентация замещения определяется природой используемого растворителя: замещение преимущественно происходит в α -положении в сероуглероде или растворителях типа тетрахлорэтана и в β -положении в нитробензоле. (Влияние нитробензола объясняется тем, что он образует комплекс с хлорангидридом и хлористым алюминием, который вследствие своего большого объема может атаковать лишь более свободное β -положение.):



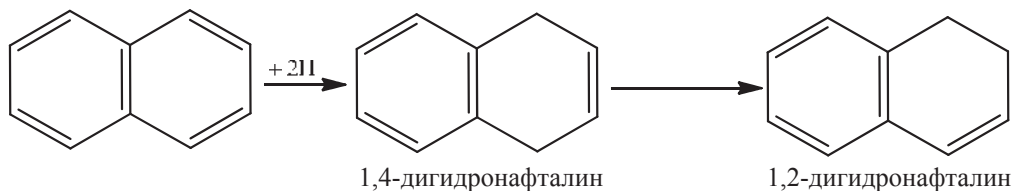
Нуклеофильное замещение в молекуле нафталина происходит очень трудно, но все же легче, чем в молекуле бензола. При нагревании нафталина с амидом натрия образуется α -нафтиламин с небольшим выходом:



Реакции присоединения

Нафталин обладает значительно большей «непредельностью», чем бензол. В отличие от бензола он гидрируется водородом в момент выделения (натри-

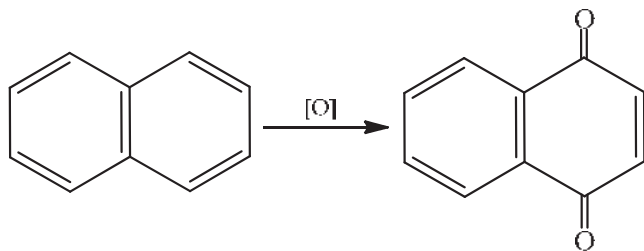
ем из амилового спирта) с образованием 1,4-дигидронафталина, который легко изомеризуется в 1,2-дигидронафталин (с сопряженной системой кратных связей):



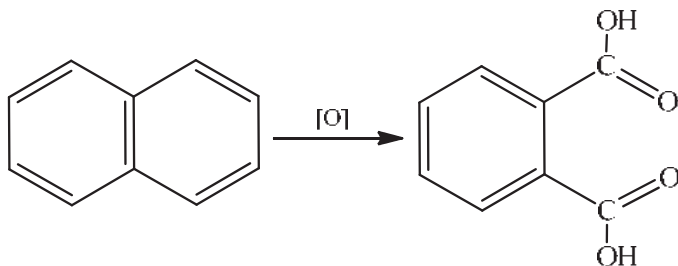
При каталитическом гидрировании нафталина получаются *тетралин* и *декалин*, применяемые в технике в качестве растворителей:



Осторожное окисление нафталина приводит к образованию 1,4-нафтохинона:



Более энергичное окисление дает фталиевую кислоту:

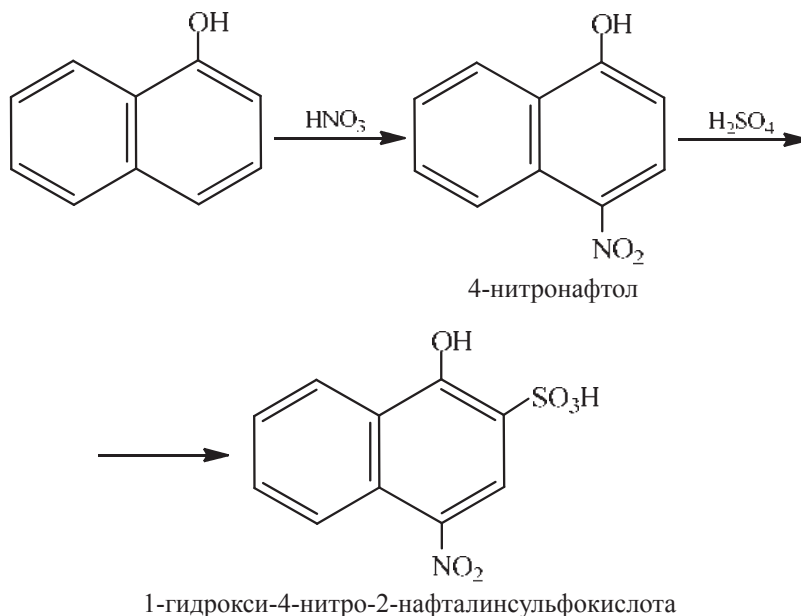


Нафтолы

Нафтолы могут быть получены всеми обычными методами производства фенолов. Промышленным способом их получения является почти исключительно сплавление сульфокислот с щелочами. α -Нафтол может быть также получен из нафтиламина гидролизом (Н. Н. Ворожцов).

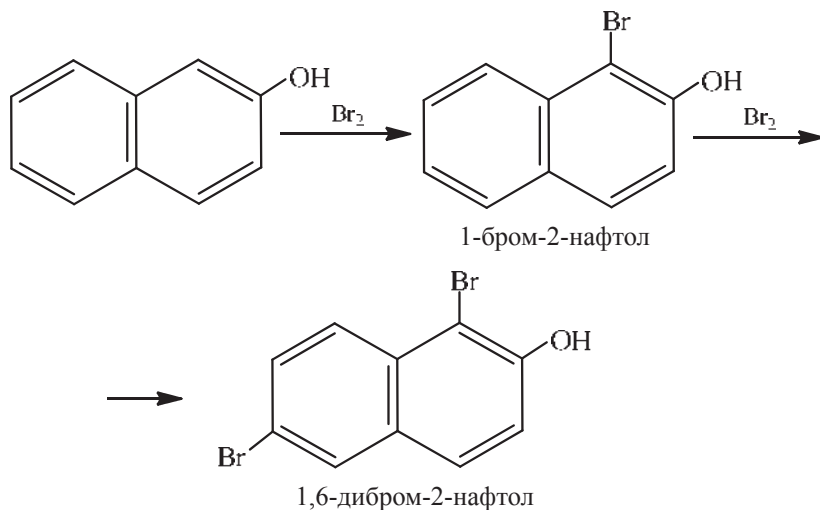
Оба нафтола – кристаллические вещества (β -нафтол имеет более высокую температуру плавления), трудно растворяющиеся в воде. Дают окрашивание с FeCl_3 . Гидроксильная группа проявляет фенольный характер, однако более склонна к реакциям обмена, чем в фенолах. Нафтолы растворяются в едких щелочах.

Реакции замещения нафтолов в соответствии с ранее рассмотренными правилами ориентации идут сначала в том же ядре, где находится гидроксигруппа. При галогенировании, нитровании и сульфировании α -нафтола получают *n*-производные. Следующий заместитель вступает в оставшееся свободным *o*-положение, например:

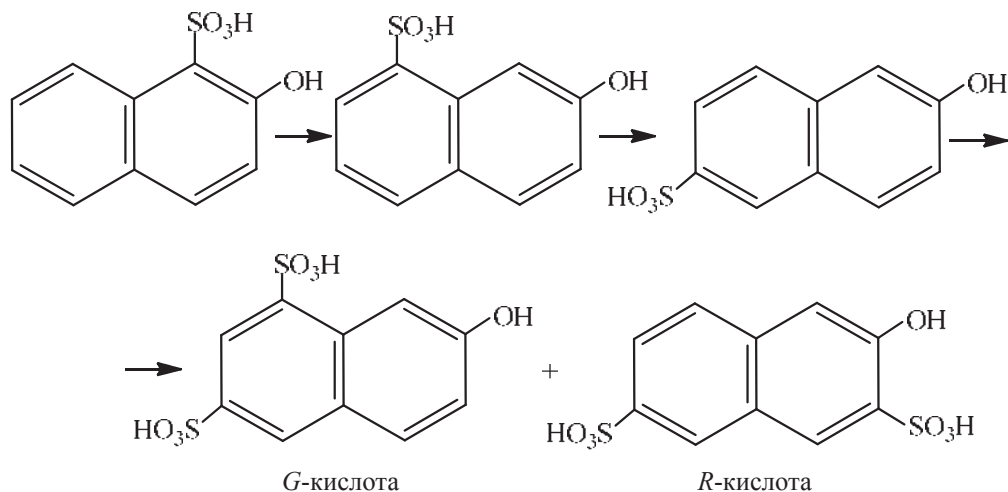


В случае β -нафтола вступление нового заместителя идет только в α -положение. Следующий заместитель направляется в другое ядро, несмотря на то, что в первом ядре остается свободным *o*-положение.

Этот заместитель вступает в положение 6, которое играет роль *n*-положения по отношению к гидроксильной группе:



При сульфировании β -нафтола в мягких условиях получается нафтол-сульфо кислота с сульфогруппой в положении 1, которая при нагревании перегруппировывается в 2-гидрокси-8-нафталинсульфо кислоту, а при более высокой температуре – в 2-гидрокси-6-нафталинсульфо кислоту. При дальнейшем сульфировании в более жестких условиях получают две применяющиеся в производстве красителей гидроксидисульфокислоты (*G*- и *R*-сульфо кислоты):

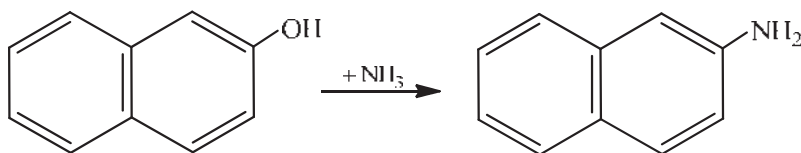


Нафтолы широко используются в производстве красителей.

Эфиры нафтолов обладают приятным запахом. Метилевый эфир β -нафтола применяется в парфюмерии.

Нафтиламины

α -Нафтиламин получают восстановлением α -нитронафталина. β -Нафтиламин также может быть получен восстановлением β -нитронафталина, но практически этот способ недоступен. β -Нафтиламин получают с хорошим выходом из β -нафтола нагреванием с сульфитом аммония и аммиаком в автоклаве при 150 °С:

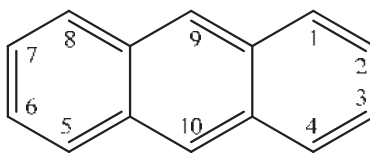


Нафтиламины – бесцветные кристаллические вещества. α -Нафтиламин обладает фекальным запахом, β -нафтиламин лишен запаха. В воде нафтиламины плохорастворимы; хорошо растворяются в кислотах, образуя соли. Обладают канцерогенными свойствами. В химическом отношении нафтиламины аналогичны анилину и отличаются только большей подвижностью аминогруппы. Реакции замещения у нафтиламинов идут в том же кольце, в котором находится аминогруппа.

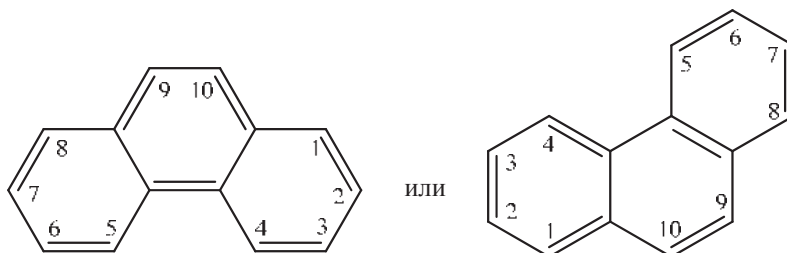
Антрацен и фенантрин

Наращиванием еще одного кольца из нафталина можно получить два изомерных углеводорода – *антрацен* и *фенантрин*.

Они имеют одинаковый состав и отличаются строением. В молекуле антрацена бензольные циклы конденсированы *линейно*, в молекуле фенантрена – *ангулярно* (под углом):



антрацен



фенантрин

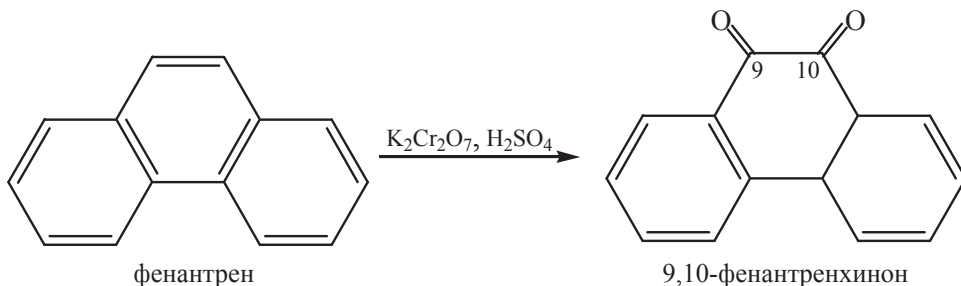
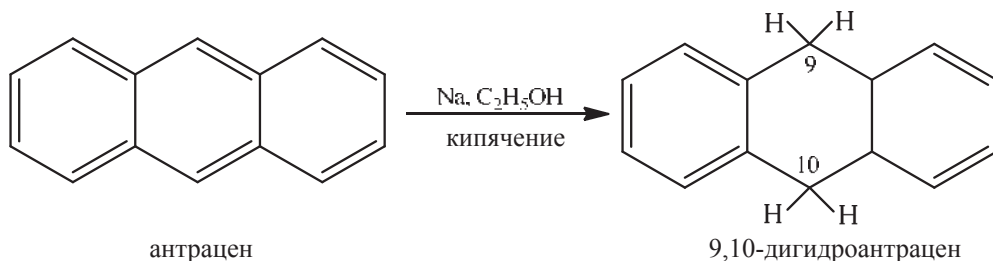
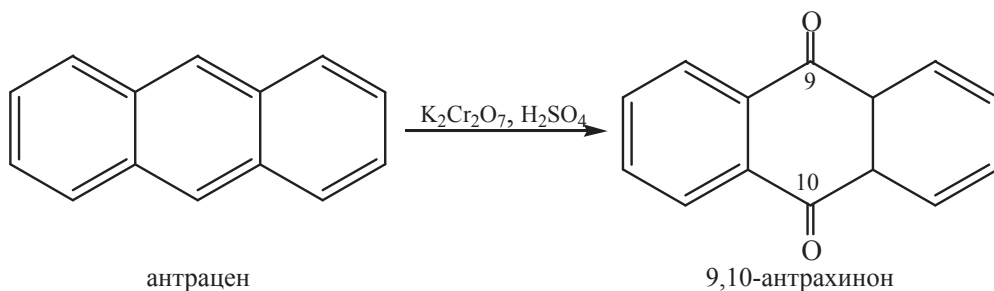
Антрацен и фенантрен входят в состав каменноугольной смолы, а также образуются при пиролизе многих органических соединений, таких как ацетилен, пропан, бензол, толуол и т. д. Синтетические методы их получения основаны на классических реакциях и являются многостадийными и сложными.

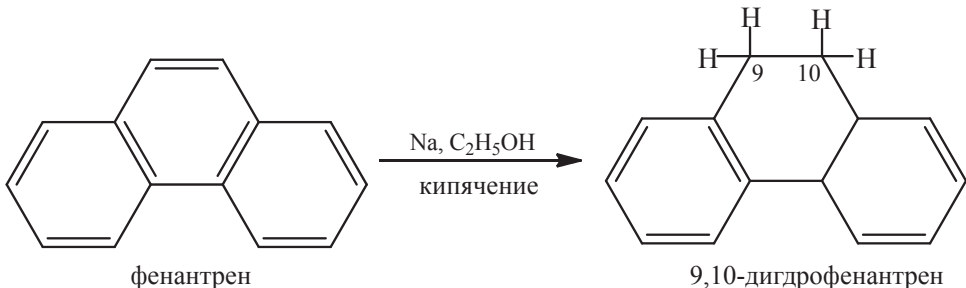
По своим свойствам антрацен и фенантрен, подобно нафталину, относятся к числу ароматических соединений.

Антрацен и фенантрен – кристаллические вещества: т. пл. (фенантрен) = 99 °С, т. пл. (антрацен) = 312 °С.

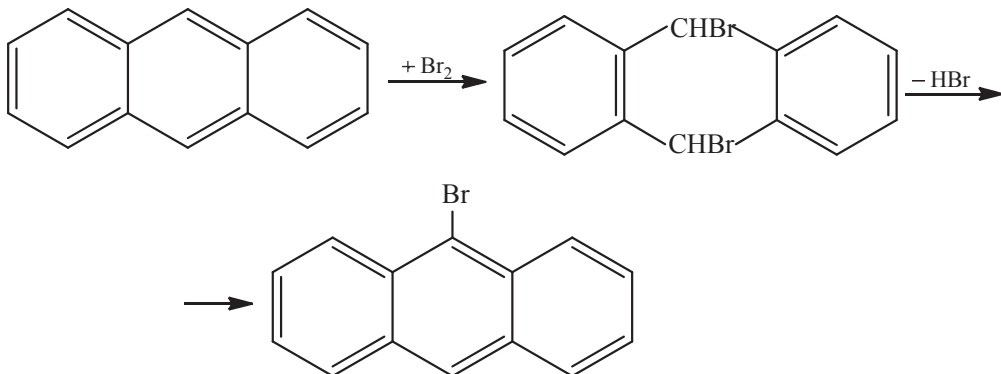
Реакции антрацена и фенантрена

Антрацен и фенантрен еще менее устойчивы к реакциям окисления и восстановления, чем нафталин. Оба углеводорода окисляются до 9,10-хинонов и восстанавливаются до 9,10-дигидросоединений:





Как фенантрен, так и антрацен вступают в реакции электрофильного замещения. Однако, за редким исключением, эти реакции не представляют большой синтетической ценности из-за образования либо смесей продуктов, либо продуктов полизамещения:



Продукт присоединения брома легко теряет бромоводород и дает β -бромантрацен. Аналогично реагирует и фенантрен.

Высшие полициклические углеводороды

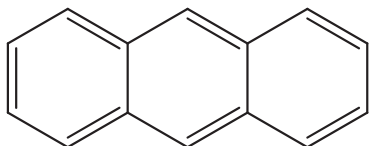
Высшие полициклические углеводороды можно разделить на три группы:

- линейные многоядерные;
- с угловым строением;
- с конденсированными ядрами за счет трех и более углеродных атомов.

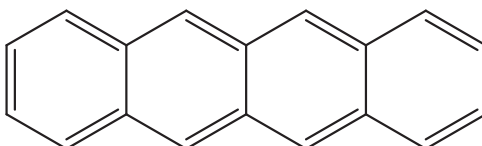
Линейные многоядерные углеводороды

При дальнейшем конструировании молекул путем линейной конденсации бензольных ядер в ряду «бензол – нафталин – антрацен» можно получить *на-*

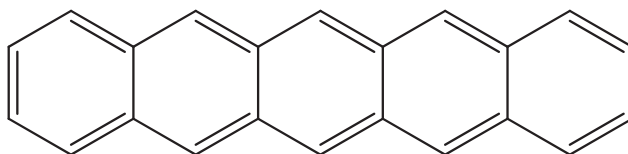
фтацен, пентацен и гексацен. По мере накопления циклов углубляется окраска и уменьшается устойчивость углеводородов:



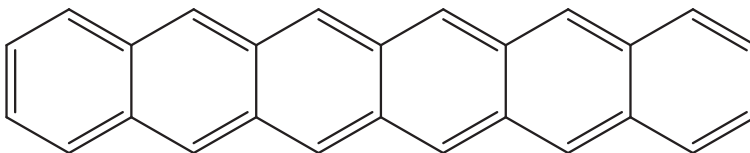
антрацен (бесцветный)



нафтацен (оранжевый)



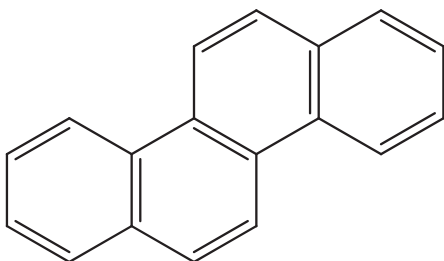
пентацен (синий)



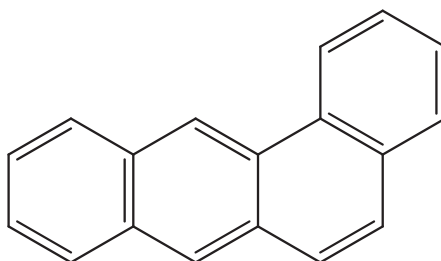
гексацен (зеленый)

Углеводороды с ангулярным расположением ядер

Важнейшими представителями этого ряда углеводородов являются *хризен* и *бензантрацен*:



хризен

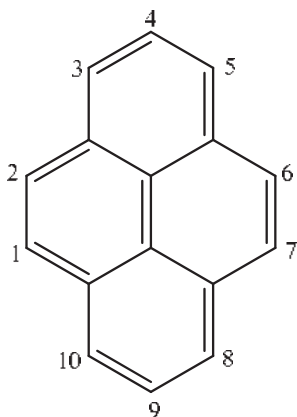


бензантрацен

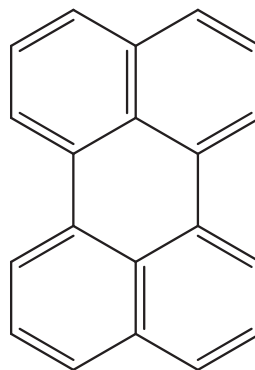
Они менее реакционноспособны, чем изомерный нафтацен. Особенно это относится к хризену.

Углеводороды с конденсированными ядрами (за счет трех и более углеродных атомов)

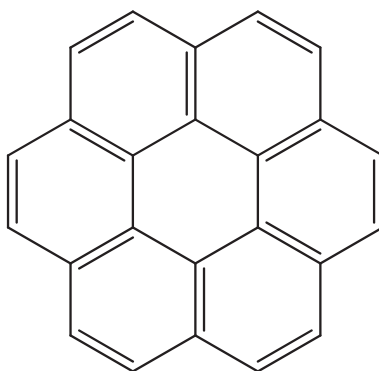
Главнейшими представителями этой группы углеводородов являются *пирен*, *перилен* и *коронен*:



пирен



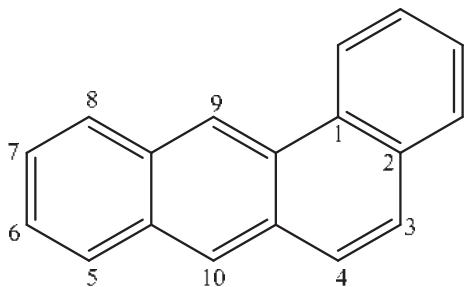
перилен



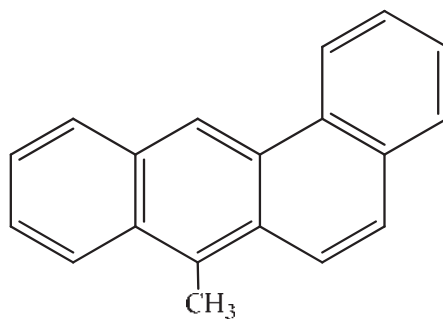
коронен

Многоядерные углеводороды привлекают к себе все большее внимание, так как они могут стать новым сырьем для анилиноокрасочной и других видов промышленности. С другой стороны, некоторые из них обладают канцерогенным действием и усиленно изучаются в связи с проблемами возникновения и профилактики рака. Родоначальником этой группы веществ является бензантрацен (I). Активен не сам бензантрацен, а его замещенные, особенно в *мезо*-положении. Наиболее простым из активных соединений является 10-ме-

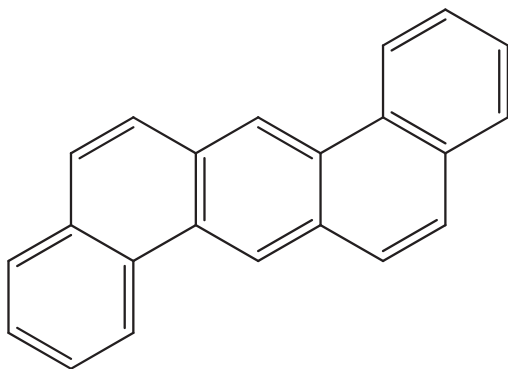
тилбензантрацен (II). Хорошо изучены такие канцерогенные вещества, как дибензантрацен (III), бензпирен (IV):



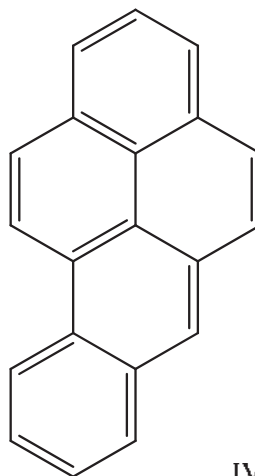
I



II



III



IV

Механизм канцерогенного действия не установлен. Большой интерес представляет тот факт, что в организме человека имеются вещества, которые могут быть источником канцерогенных агентов.

Рассмотренные соединения относятся к очень активным «эталонным» канцерогенам. Однако в последнее десятилетие список веществ, обладающих канцерогенными свойствами, значительно расширился. Из упоминаемых веществ в него попали, например, хлористый винил, этиленмин, акрилонитрил, нитрозодиметиланилин, бензол, бензидин, нафтиламины. Работа со всеми этими веществами требует особой осторожности: не следует допускать попадания их на кожу и вдыхания их паров.

1.3. Галогенопроизводные углеводородов

1.3.1. Алкилгалогениды

Галогенопроизводные можно рассматривать как продукты замещения в углеводородах одного или нескольких атомов водорода атомами галогенидов. В соответствии с этим могут существовать предельные и непредельные моно- и полигалогенопроизводные.

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов носят название *галогеналкилов*. Их общая формула $C_nH_{2n+1}Hal$. В зависимости от положения атома галогена, характера атома углерода, с которым атомы галогена связаны, различают первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные: RCH_2-Cl , R_2CH-Cl и R_3-Cl .

Изомерия. Номенклатура

Изомерия галогенопроизводных зависит от строения углеводородного скелета и положения атома галогена в цепи. Следовательно, галогенопроизводные имеют большее число изомеров, чем предельные углеводороды. Изомерия начинается с третьего члена ряда.

Названия галогенопроизводных по систематической номенклатуре образуют из названий соответствующих им предельных углеводородов, добавляя название галогена с цифрой, указывающей его положение в цепи. Простейшие галогенопроизводные называют по входящим в них радикалам (табл. 22).

Таблица 22

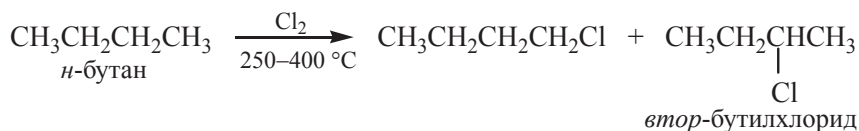
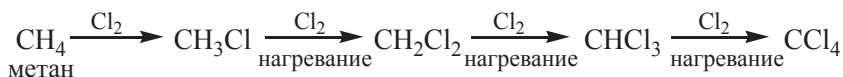
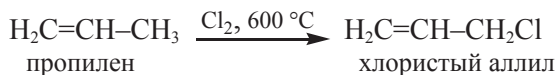
Номенклатура некоторых галогенопроизводных

Формула	Название
CH_3-Cl	Хлорметан, хлористый метил
CH_3-CH_2Cl	Хлорэтан, хлористый этил
$CH_3-CH_2-CH_2Cl$	1-Хлорпропан, хлористый пропи́л
$CH_3-CHCl-CH_3$	2-Хлорпропан, хлористый изопропи́л (или хлористый вторичный пропи́л)
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$	1-Хлорбу́тан, хлористый бу́тил
$CH_3-CHCl-CH_2-CH_3$	2-Хлорбу́тан, хлористый вторичный бу́тил
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2Cl$	2-Метил-1-хлорпропан, хлористый изобу́тил
$\begin{array}{c} CH_3 - CCl - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2-Метил-2-хлорпропан, хлористый третичный бу́тил

Способы получения

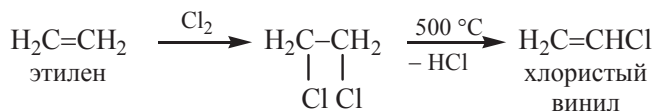
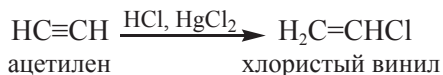
Промышленные

В промышленном масштабе алкилгалогениды, главным образом хлориды, из-за дешевизны хлора получают чаще всего прямым галогенированием углеводородов при высокой температуре, необходимой для протекания свободнорадикальных реакций, например:

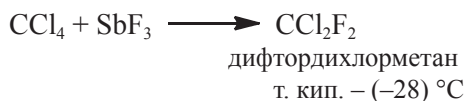
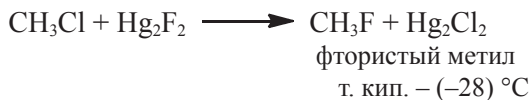


Обычно образуются смеси изомеров и соединений с различным числом атомов галогена; тем не менее эти реакции находят применение в промышленности, поскольку эти смеси можно использовать без разделения или выделить компоненты фракционной перегонкой.

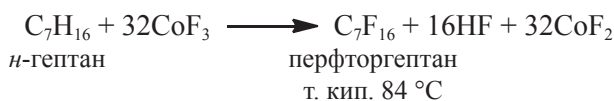
Некоторые важные галогениды получают методами, аналогичными используемым в лаборатории, например хлористый винил:



Многие соединения фтора получают не прямым фторированием, а заменой хлора при действии неорганических фторидов:



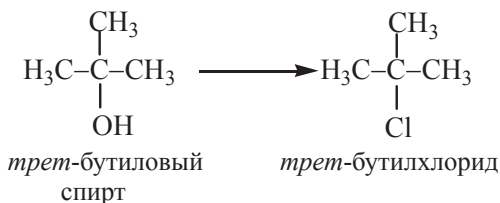
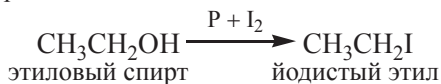
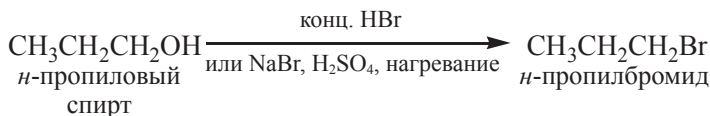
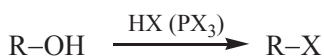
Очень важные полифториды, известные под названием *фторуглеродов*, получают замещением атомов водорода на фтор при действии неорганических фторидов на углеводороды (*пер* – полностью замещенный):



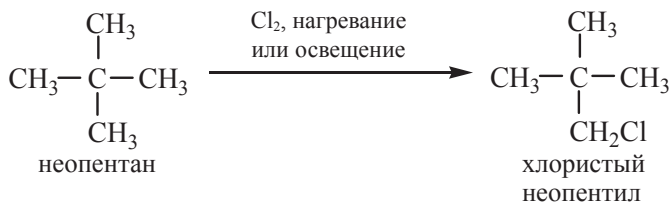
Трехфтористый кобальт CoF_3 является удобным фторирующим агентом.

Препаративные методы синтеза алкилгалогенидов

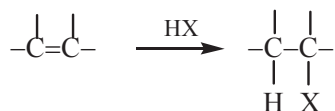
Из спиртов:



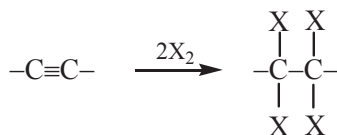
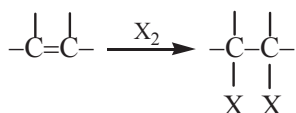
Галогенирование некоторых углеводов:



Присоединение галогеноводородов к алкенам:



Присоединение галогенов к алкенам и алкинам:

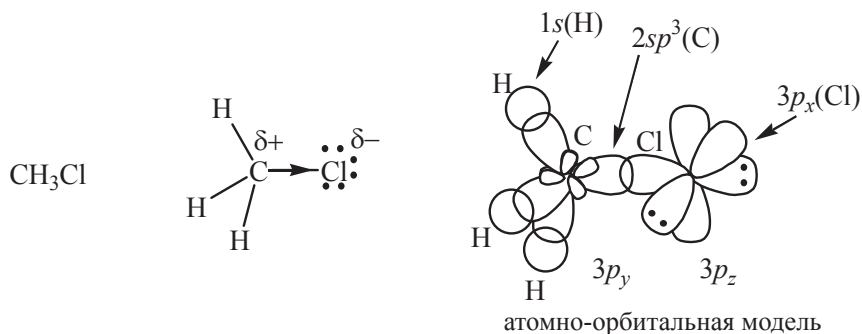


Обмен галогена:



Электронное строение

Атомы галогенов более электроотрицательны, чем углерод, поэтому связи $\text{C}_{sp^3}\text{-Hal}$ полярны. Характеристики связей C-Hal приведены ниже по данным для галогенметанов. В частности, на примере метилхлорида показаны два способа изображения электронной структуры галогеналкана. Структурная формула иллюстрирует электроноакцепторный эффект хлора и появление дробных зарядов на атомах углерода и хлора. Атомно-орбитальная модель показывает, какие орбитали формируют ковалентные связи в молекуле галогеналкана:



Изменение полярности (мера полярности – дипольный момент) и поляризуемости связей $C_{sp^3}-X$, где X – галоген, в зависимости от природы атома галогена, а также другие характеристики связей $C-Hal$ в галогенметанах иллюстрируют данные табл. 23. (В качестве меры поляризуемости указана рефракция связи.)

В ряду связей C–F, C–Cl, C–Br, C–I длина связи C–Hal увеличивается, повышается ее поляризуемость, а следовательно, снижается ее прочность, что, в конечном счете, увеличивает реакционную способность.

Таблица 23

Некоторые свойства связей CH_3-X

X	Энергия, ккал/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент, D	Рефракция, см ³	Потенциал ионизации, эВ
F	107,0	0,141	1,81	1,44	–
Cl	66,5	0,176	1,83	6,51	11,29
Br	54,0	0,191	1,79	9,28	10,53
I	46,5	0,210	1,60	14,61	9,5

Галогеналканы характеризуются не только полярностью связей C–Hal, но и повышенным (по сравнению с алканами) электронным сродством (A_1) (табл. 24).

Таблица 24

Электронное сродство некоторых галогеналканов

Галогенметан	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
A_1 , эВ	–3,5	–1,0	–0,5	+1,0

И значительная полярность связи C–Hal, и повышенное электронное сродство галогеналканов объясняют их склонность к реакциям нуклеофильного замещения.

Физические свойства

Вследствие большого молекулярного веса температуры кипения алкилгалогенидов значительно выше, чем температуры кипения алканов с тем же числом атомов углерода. Для данной алкильной группы температура кипения повышается с увеличением атомного веса галогена, так что фториды имеют самые низкие, а йодиды – наиболее высокие температуры кипения (табл. 25).

Таблица 25

Температуры кипения некоторых алкилгалогенидов

Соединение	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-Cl}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-Br}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-I}$
	пентан	1-хлорпентан	1-бромпентан	1-йодпентан
Т. кип., °C	36	108	129	157

Рост температуры кипения наблюдается и при увеличении числа атомов хлора, брома и йода в молекуле галогеналкана (табл. 26).

Таблица 26

Температуры кипения некоторых галогеналканов

Соединение	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
	хлорметан	дихлорметан	хлороформ	четырёххлористый углерод
Т. кип., °C	-24	40	61	77

Температуры кипения галогеналканов

Температуры кипения F, Cl, Br, I-замещенных галогенопроизводных представлены в табл. 27.

Таблица 27

Температуры кипения некоторых галогеналканов

Соединение	Формула	Т. кип., °C			
		X=F	X=Cl	X=Br	X=I
Галогенметан	CH_3X	-78	-24	3	42
Галогенэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	-32	12	38	72
1-Галогенпропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	-3	47	71	103
2-Галогенпропан	$(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$	-11	35	59	90

Необходимо отметить, что продукты изомерного строения имеют более низкие значения т. кип., чем нормальные галогеналкилы.

Важно указать, что фторпроизводные не подчиняются отмеченным закономерностям (вероятнее всего из-за весьма слабых межмолекулярных взаимодействий в этих соединениях, см. табл. 28).

Таблица 28

Температуры кипения некоторых фторпроизводных

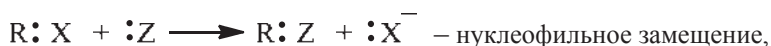
Соединение	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{-C}_7\text{F}_{16}$	CH_2Cl_2	CF_2Cl_2
	гептан	перфторгептан	дихлорметан	дифтордихлорметан
Т. кип., °C	98	84	40	-28

Химические свойства

Ион галогена – очень слабое основание. О его «нежелании» разделять свои электроны свидетельствует его тенденция отдавать ион водорода, т. е. высокая кислотность галогеноводородов.

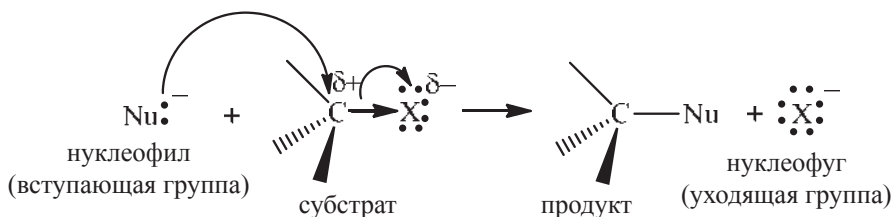
Галоген, связанный с углеродом, в виде иона галогена можно легко заменить на другое более сильное основание. Эти основания имеют свободную пару электронов и стремятся к относительно положительной части молекулы, т. е. к ядру, с которым можно разделить их электроны.

Основные богатые электронами реагенты называются *нуклеофилами* (от греч. «любящий ядро»). Типичными реакциями алкилгалогенидов являются реакции нуклеофильного замещения:



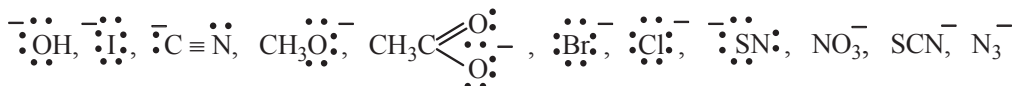
где R – Alk, X – Hal, Z – HO[–], R – CH₂O[–], HS[–], NO₂[–], COO[–], SCN[–], CN[–], N₃[–], NH₃.

В самом общем виде реакции нуклеофильного замещения у *sp*³-гибридизированного атома углерода представляют следующей схемой:

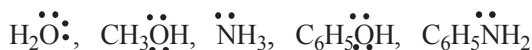


Согласно этой схеме реакции нуклеофил Nu: со своей электронной парой замещает в субстрате группу X, уходящую с электронной парой в виде аниона. К нуклеофильным реагентам относят все атомы или молекулы, которые являются донорами электронной пары при образовании связи с любым элементом, кроме водорода. Нуклеофильные реагенты различаются по признаку наличия или отсутствия у них отрицательного заряда (показаны лишь отдельные представители соответствующих нуклеофилов):

нуклеофилы – отрицательно заряженные ионы:



нуклеофилы – нейтральные молекулы:

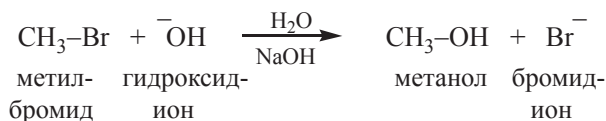


Реакции нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода являются не только одними из самых распространенных в органической химии. Эти реакции также и наиболее изучены с точки зрения механизма. Чаще всего они протекают по одной из двух следующих схем:

- бимолекулярное (S_N2);
- мономолекулярное (S_N1).

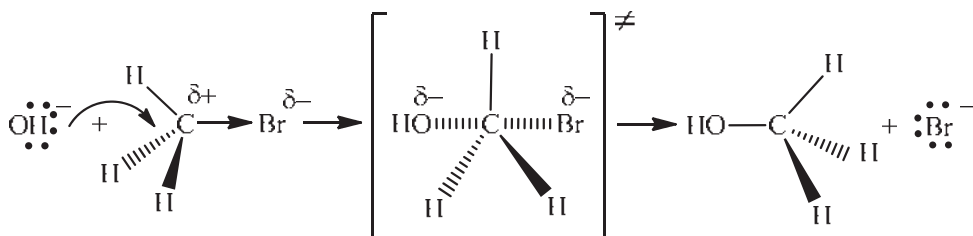
Бимолекулярное нуклеофильное замещение

Реакции S_N2 протекают при действии на субстраты сильных нуклеофильных реагентов. Одним из характерных примеров реакции S_N2 является щелочной гидролиз метилбромид:



В этой реакции гидроксид-ион (вступающая группа, *нуклеофил*) замещает анион брома (уходящая группа, *нуклеофуг*) в молекуле метилбромида (*субстрат*).

В переходном состоянии скорость-лимитирующей стадии гидролиза метилбромида участвуют две частицы: гидроксид-ион и метилбромид:



Гидроксид-ион атакует атом углерода, имеющий частичный положительный заряд, со стороны, противоположной атому брома, т. е. «с тыла». Образование связи C—O и разрыв связи C—Br в переходном состоянии происходят одновременно.

Переходное состояние можно представить как активированный комплекс, в котором атом углерода частично связан со вступающей группой, а связь C—Br с уходящей группой еще не вполне разорвалась. Отрицательный заряд распределен между вступающей и уходящей группами. При этом атом углерода остается незаряженным. Таким образом, реакция протекает как одностадийный синхронный процесс.

На реакцию нуклеофильного замещения влияют следующие факторы:

- строение галогеналкана;
- характер уходящей группы;
- сила нуклеофильного реагента;
- природа растворителя.

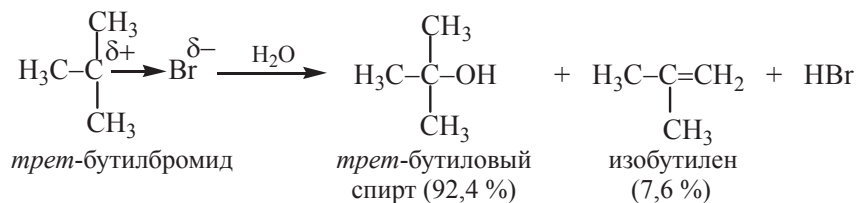
Однако все вышеперечисленные факторы обычно влияют в совокупности на процесс замещения с преобладающим действием одного из них.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение

Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1) принципиально отличаются от реакций (S_N2).

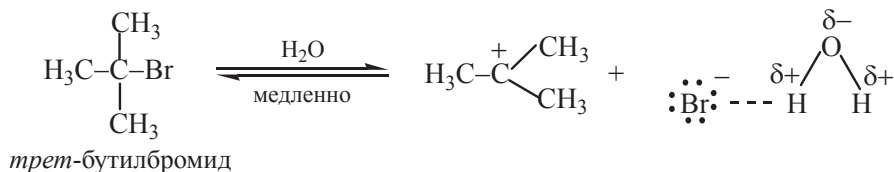
Реакции S_N1 часто протекают при действии на соответствующие субстраты слабыми нуклеофильными реагентами, но в растворителях, обладающих *высокой ионизирующей способностью*. Такие растворители, как правило, и выступают в качестве нуклеофилов. Например, при использовании в качестве растворителя воды или спиртов протекают реакции гидролиза или алкоголиза соответственно.

По механизму S_N1 , например, протекает гидролиз *трет*-бутилбромид. Эта реакция обратима. Сдвигу равновесия вправо способствует избыток воды:



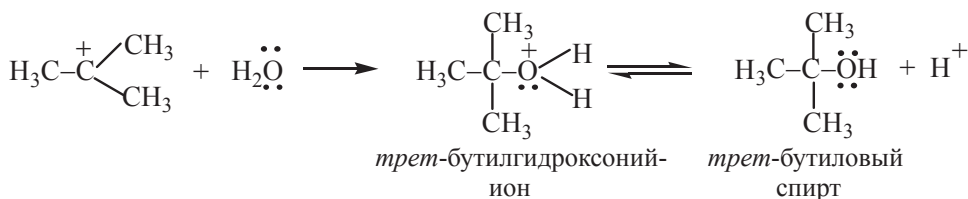
В механизме реакции S_N1 различают следующие стадии.

Стадия 1 – ионизация галогенпроизводного с образованием карбкатиона и бромид-иона:



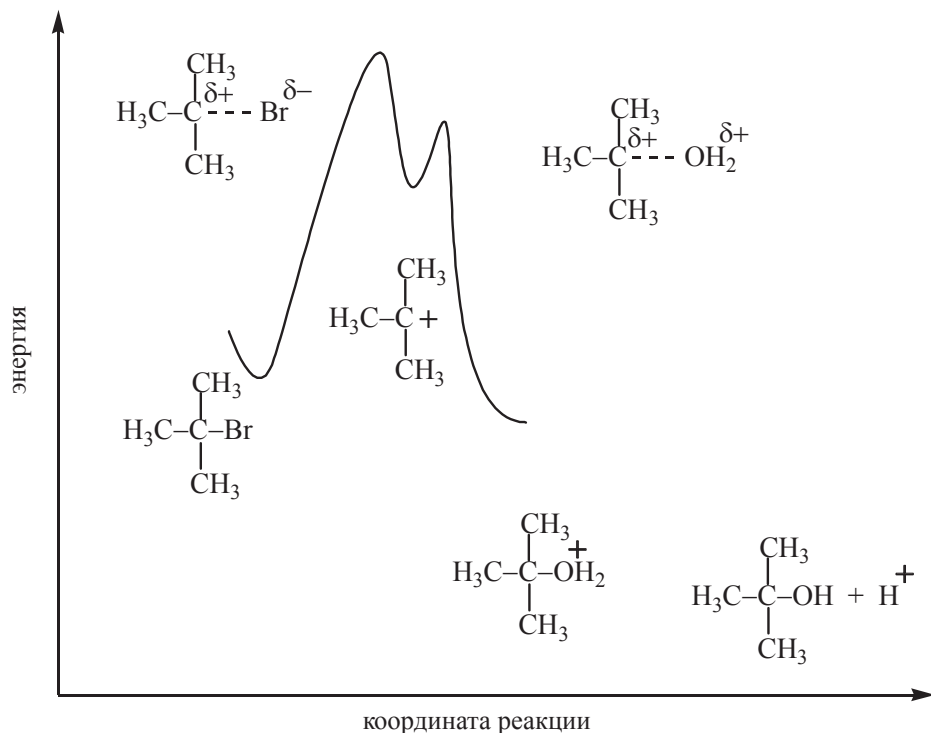
Бромид-ион образует с молекулами воды водородные связи и тем самым стабилизируется. Получившийся карбкатион также стабилизируется сольватацией растворителем, однако прежде всего этот карбкатион должен быть стабилизирован внутримолекулярными электронными эффектами, т. е. быть третичным или резонансно-стабилизированным.

Стадия 2 – взаимодействие карбкатиона с нуклеофилом:



Быстрое присоединение молекулы воды к карбкатиону приводит к катиону *трет*-бутилгидроксония, который затем с участием воды как основания отщепляет протон с образованием спирта. Этой схеме механизма соответствует энергетическая диаграмма.

Стадия 1 является скорость-лимитирующей, она характеризуется более высокой энергией активации.

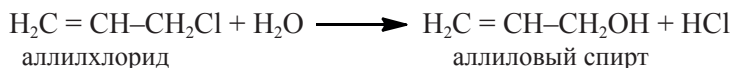


Метилгалогениды и первичные галогеналканы по механизму S_N1 практически не реагируют из-за крайней неустойчивости первичных карбкатионов. Вторичные галогеналканы реагируют очень медленно. Только третичные галоген-

налканы вступают в реакции S_N1 со скоростью, достаточной для их практического применения.

Этот факт связан со стабильностью третичных карбокатионов и обусловлен действием как индуктивного эффекта, так и эффекта сверхсопряжения.

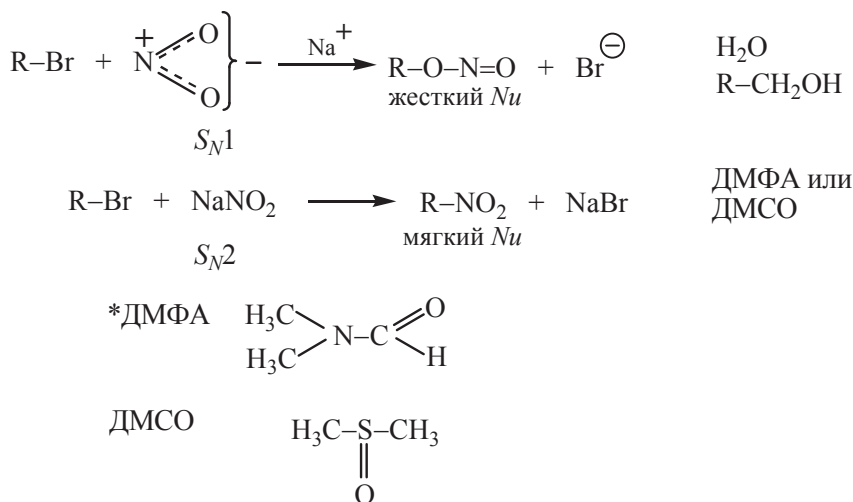
Например, гидролиз аллилхлорида с образованием аллилового спирта протекает очень легко, поскольку промежуточно образуется устойчивый резонансно-стабилизированный карбокатион:



Большая часть рассмотренных выше реакций нуклеофильного замещения преимущественно протекают по механизмам S_N1 либо S_N2 .

Вместе с тем изменения в строении субстрата, характере нуклеофильного реагента, природе растворителя могут создавать ситуацию, когда ту или иную реакцию нуклеофильного замещения не удастся однозначно отнести к S_N2 - или S_N1 -типу.

Соотношение механизмов S_N1 и S_N2 в том или ином процессе нуклеофильного замещения в ряде случаев существенно зависит от природы нуклеофила. Особенно это относится к применению *амбидентных нуклеофилов*. Амбидентными нуклеофилами называют нуклеофильные реагенты, имеющие не менее двух атомов, которые могут быть донорами пары электронов при образовании ковалентной связи с молекулой субстрата:

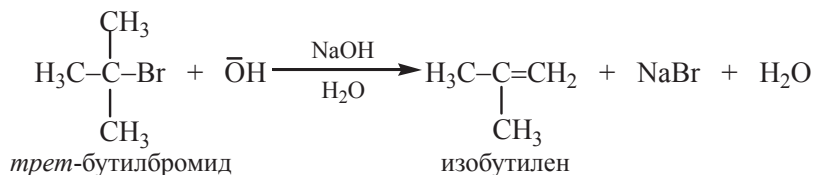


Элиминирование

Как мы видели, третичные галогеналканы не способны к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2). Однако если нуклеофильный ре-

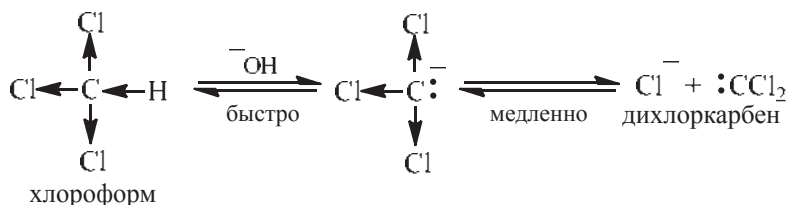
агент является сильным основанием, то протекает реакция отщепления (реакция *E* – реакция элиминирования) галогеноводорода.

Например, при обработке *трет*-бутилбромида водным раствором щелочи наблюдается реакция дегидробромирования:

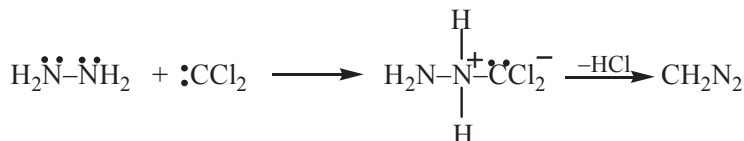


Реакции отщепления классифицируют с использованием букв греческого алфавита для указания взаимного расположения отщепляющихся фрагментов: α -, β -, γ - (и т. д.) элиминирование.

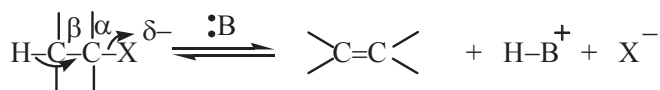
Реакции отщепления, в которых обе уходящие группы отщепляются от одного и того же атома углерода, называют α -элиминированием. В результате такой реакции образуются соединения двухвалентного углерода – *карбены*. Классическим примером такой реакции является превращение хлороформа в дихлоркарбен:



Примерами реакций, идущих с участием дихлоркарбена, могут служить реакции получения диазометана:

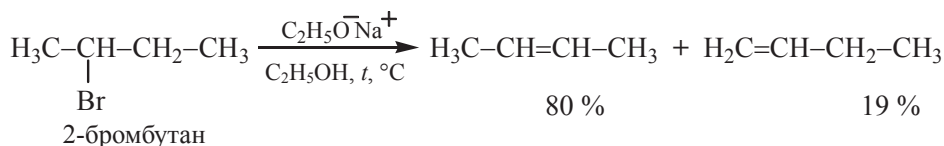


Реакции отщепления, в которых уходящие группы – анион галогена и протон – отщепляются от соседних атомов углерода с образованием π -связи между ними, называют β -элиминированием:



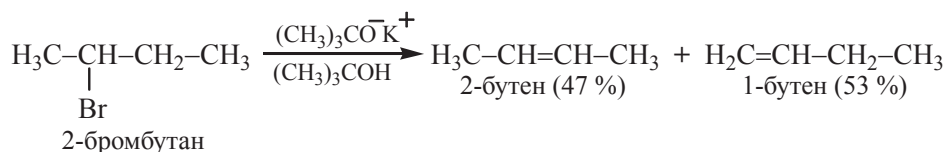
Реакции β -элиминирования, приводящие к алкенам, являются наиболее важными реакциями отщепления.

Реакции β -элиминирования галогеналканов, имеющих в молекуле две неэквивалентные С–Н-связи, способные к разрыву, приводят к образованию смеси двух алкенов:



Эти реакции протекают в соответствии с *правилом Зайцева*: протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного C_β -атома с образованием наиболее замещенного при двойной связи алкена.

Однако увеличение числа и размера заместителей при C_α - и C_β -атомах, а также пространственно затрудненные основания способны увеличить количество менее замещенного алкена:



В общем, правилу Зайцева подчиняются реакции E_2 , в которых уходящей группой выступает анион.

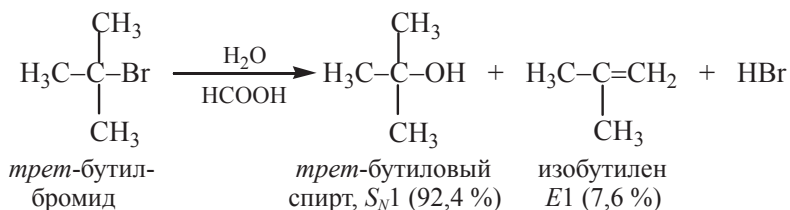
Реакции E_2 , в которых уходящая группа – нейтральная молекула, подчиняются *правилу Гофмана*: протон отщепляется от наиболее гидрогенизированного C_β -атома, при этом образуется наименее замещенный при двойной связи алкен.

Как и в случае реакций нуклеофильного замещения S_N2 , на протекание процесса по механизму E_2 влияют те же факторы:

- природа галогена и растворителя;
- основность и нуклеофильность реагента;
- объем атакующего реагента;
- температура.

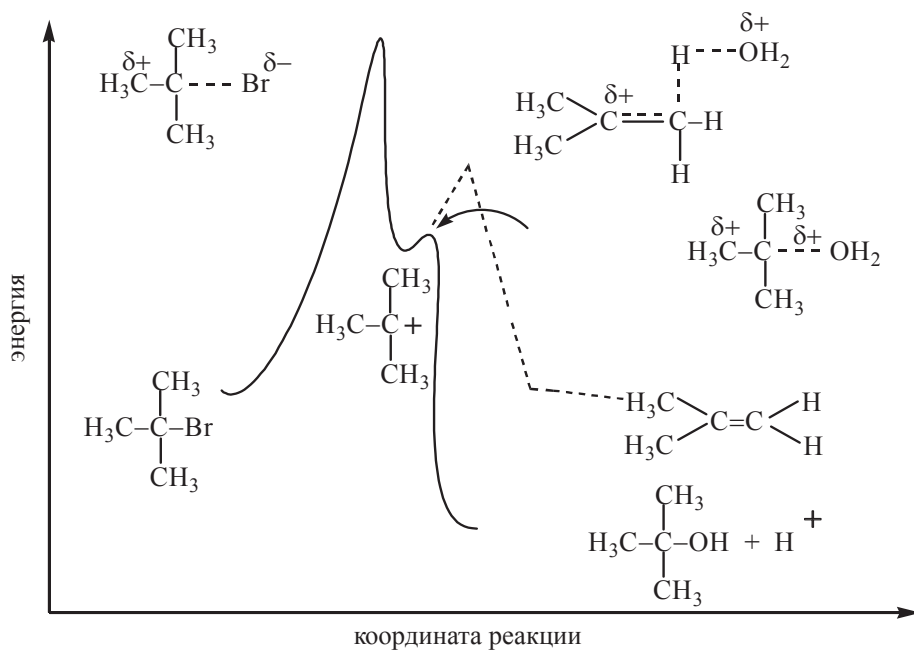
Мономолекулярное элиминирование (реакции $E1$)

Реакции $E1$ протекают при условии, что галогенопроизводные способны ионизироваться с образованием карбокатионов за счет взаимодействия с растворителем. При этом реакции $E1$ конкурируют с реакциями S_N1 .



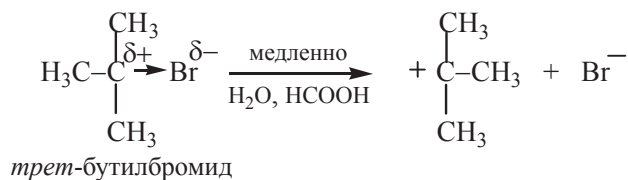
В реакциях $E1$ сила основания не оказывает существенного влияния на скорость, поскольку в кинетическое уравнение реакции входит только концентрация галогенопроизводного:

$$W = K_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

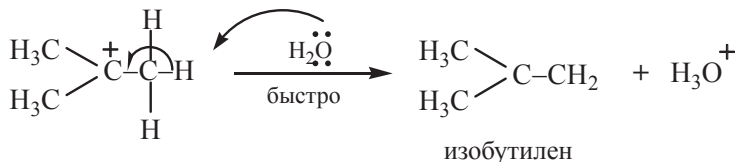


Механизм реакции $E1$ приведен ниже.

Стадия 1 – ионизация галогенпроизводного с образованием карбокатиона и галогенид-иона; как и в реакциях S_N1 , ионизации способствуют протонные сильноионизирующие растворители:



Стадия 2 – отщепление протона от C_β -атома под действием основного реагента и образование π -связи протекают быстро:



Отдельные реакции галогенопроизводных

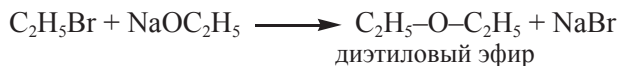
1. При каталитическом гидрировании галогеналканов или действии на них водорода в момент выделения, а также йодоводорода происходит замещение атома галогена водородом:



2. Действуя раствором соли галогеноводородной кислоты в спирте или ацетоне на галогенопроизводные, можно заменить один галоген другим:



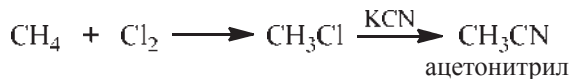
3. При действии на галогеналкилы алкоголятов образуются простые эфиры:



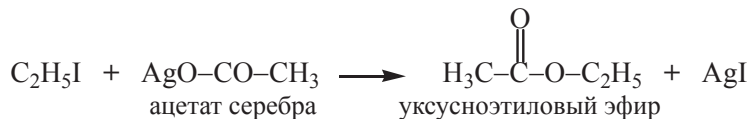
4. При взаимодействии с аммиаком и аминами галогеналкилы алкилируют их с образованием соответствующих первичных, вторичных или третичных аминов:



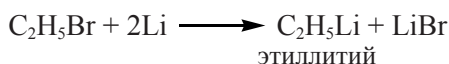
5. Реакцией галогеналкилов с солями синильной кислоты получают цианистые алкилы (нитрилы) и изонитрилы. Пользуясь этой реакцией, можно перейти от предельных углеводородов к карбоновым кислотам:



6. При нагревании с солями органических кислот галогеналкилы дают сложные эфиры:



7. При действии на галогеналкилы многих металлов галоген замещается им:



1.3.2. Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводородов

Ди- и полигалогенопроизводные могут иметь одинаковые или разные атомы галогенов у одного и того же или у разных атомов углерода.

Изомерия. Номенклатура

Галогенопроизводные с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются *геминальными*, у рядом стоящих атомов углерода – *вицинальными*. Ниже приводятся примеры названий полигалогенопроизводных:

CH_2Cl_2	дихлорметан, хлористый метилен
CHCl_3	трихлорметан, хлороформ
CCl_4	тетрахлорметан, четыреххлористый углерод
CH_3CHCl_2	1,1-дихлорэтан, хлористый этилиден
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,2-дихлорэтан, хлористый этилен

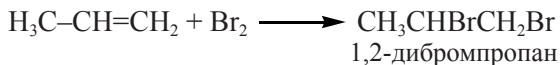
Полигалогенопроизводные обычно получают из углеводородов или из кислородсодержащих соединений.

1. Ди- и полихлориды могут быть выделены из продуктов хлорирования предельных углеводородов.

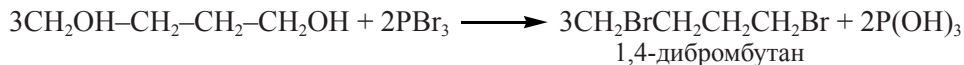
2. Геминальные дигалогенопроизводные образуются при действии пентагалогенидов фосфора на альдегиды и кетоны. Например:



3. Вицинальные дигалогенопроизводные можно получить присоединением галогенов к непредельным углеводородам:



4. Ди- и полигалогенопроизводные с атомами у различных углеродных атомов образуются при действии галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила на гликоли или другие многоатомные спирты:



Физические и химические свойства

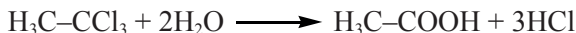
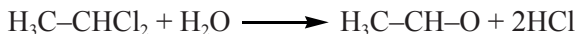
Ди- и полигалогенопроизводные – тяжелые жидкости или кристаллические вещества. Нерастворимы в воде.

Ди- и полигалогенопроизводные, как и галогеналкилы, вступают в различные реакции нуклеофильного замещения (с водой, аммиаком и т. п.).

Если атомы галогена находятся при различных атомах углерода, то при гидролизе образуются двухатомные спирты (гликоли). Например:



Если атомы галогена находятся при одном углеродном атоме (геминальные соединения), то при гидролизе получают альдегиды, кетоны или кислоты. Например:



Отдельные представители

Наибольшее значение в технике имеют продукты хлорирования метана и этана, а также фторхлориды.

Хлористый метилен CH_2Cl_2 – жидкость с т. кип. 41 °С. Применяется как негорючий и легколетучий растворитель.

Хлороформ. Кипит при 61 °С. Применяется как растворитель (ранее он применялся главным образом в медицине для общего наркоза).

Четыреххлористый углерод. Применяется как негорючий растворитель, в частности, при тушении пожаров, если горят жидкости с плотностью ниже 1 – легче воды. Служит для получения фреона-12.

При тушении пожаров с помощью CCl_4 возможны отравления, так как при окислении CCl_4 может образоваться фосген $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$.

1,2-Дихлорэтан. Т. кип. 84 °С. Дешевый, но ядовитый растворитель. Исходный продукт для синтеза хлористого винила, используемого в производстве пластмасс.

Гексахлорэтан. Кристаллическое вещество с т. пл. 187–188 °С (в запаянном капилляре). Применяется как инсектицид (средство борьбы с вредными насекомыми), в качестве глистогонного средства (в ветеринарии), а также для производства дымовых шашек.

Большое применение в технике охлаждения получили полифторхлоруглеводороды (фреоны).

Например:

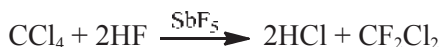
$$\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{--F} - 12;$$

$$\text{CHF}_2\text{Cl--F} - 22;$$

$$\text{CClF}_2\text{--CClF}_2\text{--F} - 144.$$

Фреоны – очень устойчивые соединения, они не гидролизуются и поэтому не корродируют металл; используются как хладоагенты, как растворители инсектофунгицидов для образования аэрозолей и как промежуточные продукты в синтезе фторпроизводных.

Наиболее распространенный фреон-12 получают из CCl_4 и HF в присутствии SbF_5 как катализатора:



Фторопласты (фторлоны) – техническое название фторсодержащих полимеров в СССР, РФ. К фторопластам относятся политетрафторэтилен-фторопласт-4, политрифторхлорэтилен-фторопласт-3, поливинилиденфторид-фторопласт-2, а также сополимеры фторпроизводных этилена с фторолефинами, этиленом и др.

Применение

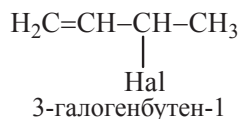
Фторопласты находят самое широкое применение в технике благодаря своим свойствам. Известно, что фторопласты являются лучшими на сегодняшнее время изоляторами тока и именно из фторопластовой пленки выполняют первичную обмотку высоковольтных проводов. Применяется фторопласт еще и при производстве нагревательного кабеля для изоляции токопроводящей и нагревательной жилы, для устройства теплого пола. Также фторопласт является прекрасным антифрикционным и достаточно термостойким полимером, что позволяет применять его в узлах трения без дополнительной смазки. Из него делают прокладки и шайбы, а потому стыкуемые детали никогда не «прихватывает». Детали из фторопласта склеиваются только при обработке совмещаемых поверхностей специальными праймерами, но даже в этом случае качество адгезии не очень вы-

сокое. Из фторопласта, в частности, производят шланги гидросистем высокого давления – пластмассовая трубка в стальной оплетке предназначена для долго-временной работы при давлении нагнетания гидросистемы 210 кгс/см². Благодаря высокой химической стойкости из фторопластов изготавливают шланги для перекачки агрессивных жидкостей (концентрированные щелочи, кислоты), в том числе горячих и под высоким давлением.

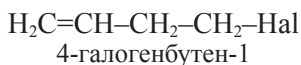
1.3.3. Галогенопроизводные непредельных углеводов

Различают две группы галогеналкенов, что основано на взаимном расположении двойной связи и галогена со связью $C_{sp}^3 - X$ и $C_{sp}^2 - X$.

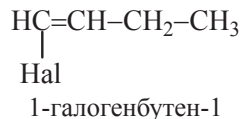
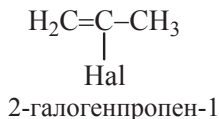
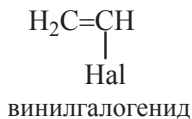
К первой группе относятся галогенопроизводные аллильного типа:



К этой же группе относятся галогеналкены, двойная связь в которых отделена от атома галогена более чем двумя простыми связями C–C:

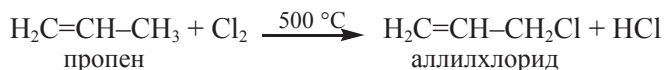


Ко второй группе относятся винилгалогениды, т. е. атом галогена связан непосредственно с атомом углерода двойной связи:

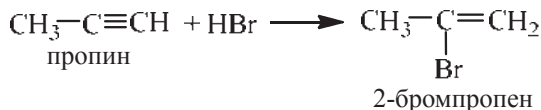
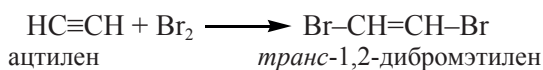


Получение галогеналкенов

Галогеналкены, содержащие атомы хлора или брома у C_{sp}^3 -атома в α-положении к двойной связи, получают аллильным галогенированием:



Винилгалогениды получают взаимодействием алкинов с галогенами и галогеноводородами:



Номенклатура, изомерия и строение

Номенклатура и изомерия галогенопроизводных непредельных углеводородов в принципе не отличаются от номенклатуры и изомерии предельных галогенопроизводных. Приведем примеры:

$\text{H}_2\text{C} = \text{CHCl}$	хлорэтен, хлористый винил
$\text{H}_2\text{C} = \text{CCl}_2$	1,1-дихлорэтен, хлористый винилиден
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$	1,2-дихлорэтен
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{CHCl}$	1-хлор-1-пропен
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH}_2$	3-хлор-1-пропен, хлористый аллил

Физические свойства в гомологическом ряду «непредельные галогеноводороды» подчиняются обычным закономерностям.

Электронное строение

В табл. 29 представлена характеристика связей C – Cl.

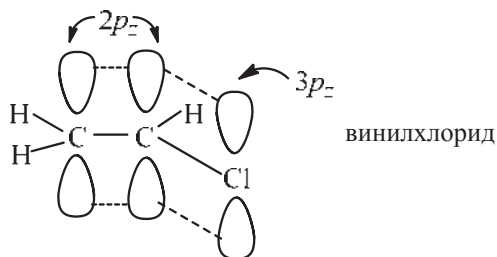
Таблица 29

Характеристика связей C – Cl

Соединение	Длина связи, нм	Дипольный момент, D
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ (этилхлорид)	0,179	2,05
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Cl}$ (винилхлорид)	0,169	1,44

Как видно из данных табл. 29, связи $\text{C}_{sp^2} - \text{Cl}$ укорочены и менее полярны, а следовательно, и более прочны по сравнению со связями $\text{C}_{sp^3} - \text{Cl}$. То же самое относится и к связям атомов углерода с другими галогенами. Причиной упрочнения связи $\text{C}_{sp^2} - \text{X}$ является наличие сопряжения p -орбитали НЭП галогена и π -орбиталей двойной углерод-углеродной связи. Ниже представлены электронные эффекты в винилхлориде.

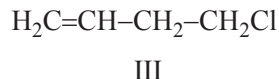
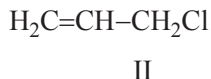
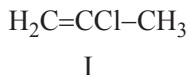
В терминах *гибридизации атомных орбиталей* показана возможность $p_\pi - p_\pi$ -сопряжения НЭП галогена и π -связи:



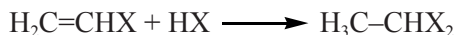
В терминах *электронных эффектов* показаны индуктивный эффект галогена и эффект сопряжения.

Химические свойства

Большой интерес представляют различия в химических свойствах непредельных галогенопроизводных в зависимости от положения атома галогена и двойной связи. По этому признаку все непредельные галогенопроизводные могут быть разделены на три группы: с атомами галогена при углероде с двойной связью (I), с атомами галогена в α -положении к двойной связи (II) и остальные галогенопроизводные с атомом галогена, удаленным от двойной связи (III):



Для галогенопроизводных первой группы характерна малая реакционная способность атома галогена и двойной связи. Здесь атомы галогена далеко не всегда можно заместить на какие-либо другие атомы и группы. Реакции присоединения по двойной связи идут очень медленно. Индукционный эффект атома галогена сильно уменьшает электронную плотность двойной связи, благодаря чему затрудняется электрофильное присоединение. Присоединение идет по правилу Марковникова:

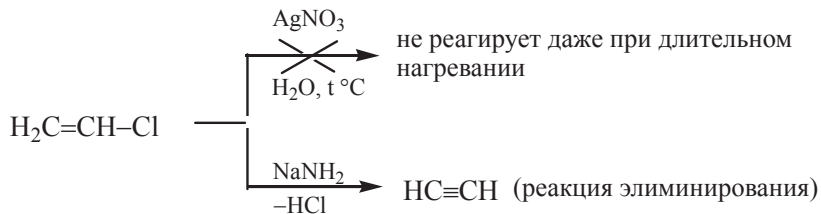


В случае галогенопроизводных второй группы атом галогена легко замещается. Это объясняется большой устойчивостью (благодаря сопряжению) карбениевого иона, возникающего при диссоциации галогенопроизводного типа:

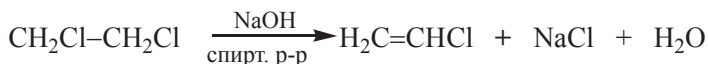


Характерной особенностью винилгалогенидов является их инертность в реакциях как S_N1 -, так и S_N2 -типа. Реакции винилгалогенидов с обычными нуклеофиль-

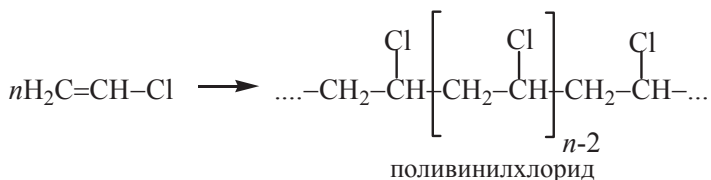
ными реагентами не идут. При повышении температуры в присутствии сильных оснований протекают реакции элиминирования, присоединения и полимеризации.



Хлористый винил при обычных условиях – газ. Получают его либо присоединением хлороводорода к ацетилену, либо отщеплением хлороводорода от дихлорэтана:



Хлористый винил способен к фотохимической, термической и каталитической полимеризации по схеме



Полимеры хлористого винила широко применяются в производстве изоляционных материалов, грампластинок, плащей и других изделий.

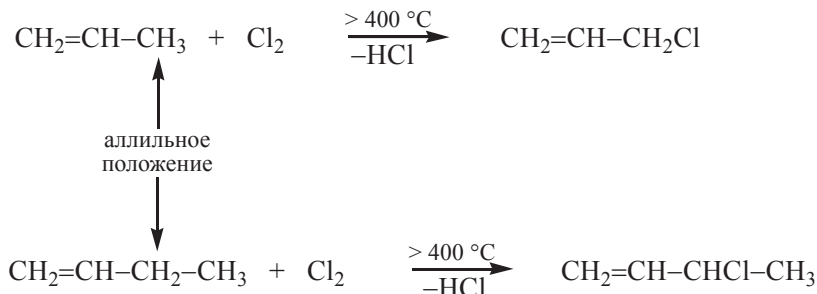
Тетрафторэтилен – бесцветный газ; т. кип. -76°C , т. пл. $142,5^\circ\text{C}$, плотность 1,533 (-80°C). Получается при пиролизе фреона-22:



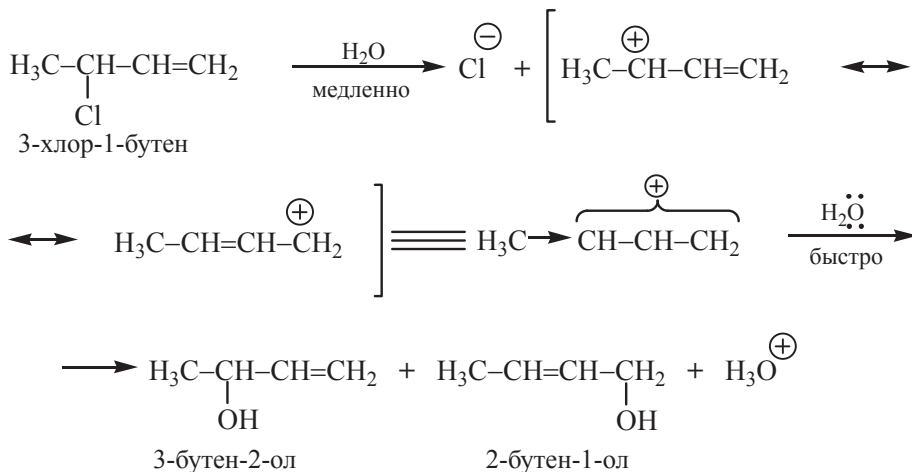
В присутствии пероксидных катализаторов под давлением тетрафторэтилен полимеризуется с образованием продукта молекулярной массой от 500 000 до 2 000 000, известного под названием *тефлон*. Отличительное свойство этого полимера – чрезвычайная химическая инертность. Он устойчив ко всем реагентам, за исключением расплавленных щелочных металлов. Водные щелочи, концентрированные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3), пероксид водорода и другие окислители и органические растворители на него не действуют. Он может быть использован в интервале температур от (-70) до $+250^\circ\text{C}$. Из тефлона изготавливают устойчивые к действию агрессивных сред детали аппаратуры. Необычайно высокая биологи-

ческая инертность тефлона способствовала его использованию для изготовления искусственных кровеносных сосудов, выпускаемых рядом фирм Европы и США.

Взаимодействие гомологов этилена с галогенами (Cl_2 , Br_2) при высоких температурах (выше 400°C) ведет только к замещению атома водорода в аллильном положении на галоген и называется *аллильным замещением*. Двойная связь при этом в конечном продукте сохраняется:

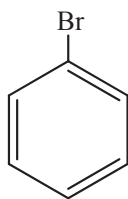


Реакции S_N1 вторичных и третичных галогенидов аллильного типа протекают с еще большей скоростью, однако часто приводят к образованию смеси продуктов в результате *аллильной перегруппировки*:

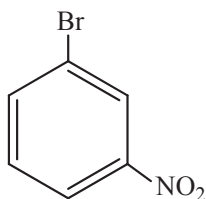


1.3.4. Галогенопроизводные ароматических углеводов

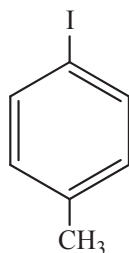
Арилгалогенидами называют соединения, содержащие атом галогена, связанный непосредственно с ароматическим кольцом. Общая формула – ArX , где Ar – фенил, замещенный фенил или одна из других арильных групп:



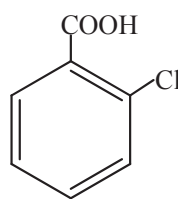
бромбензол



м-хлорнитробензол

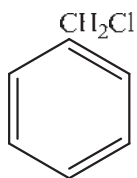


п-йодтолуол



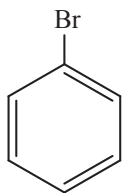
о-хлорбензойная кислота

Не каждое галогенопроизводное, содержащее ароматическое кольцо, относится к арилгалогенидам. Например, хлористый бензил не является арилгалогенидом, поскольку галоген в нем не связан с ароматическим кольцом; по своему строению и свойствам он относится к замещенным алкилгалогенидам:

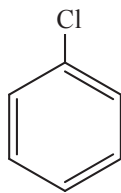


хлористый бензил

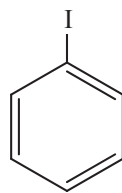
Для многих производных название образуется путем прибавления названия заместителя к слову *бензол*, например:



бромбензол

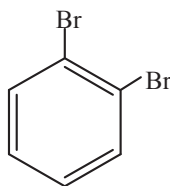


хлорбензол

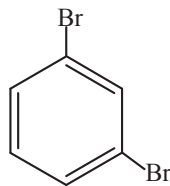


йодбензол

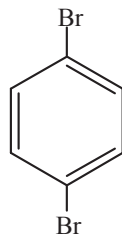
Если с бензольным кольцом связано несколько групп, то необходимо не только их назвать, но и указать их относительное положение. Три возможных изомера дивамещенных бензолов обозначаются приставками *орто*-, *мета*- и *пара*-, например:



о-дибромбензол
орто-

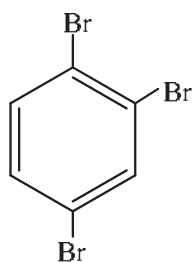


м-дибромбензол
мета-

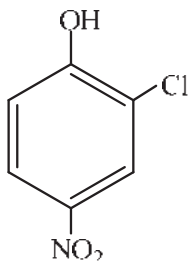
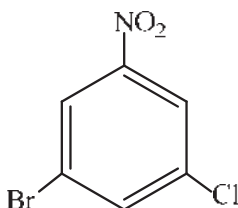
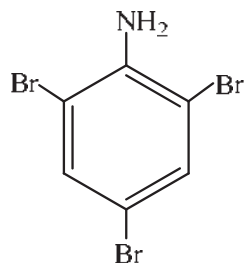


п-дибромбензол
пара-

Если с бензольным кольцом связано более двух групп, то для обозначения их положения используют цифры:



1,2,4-трибромбензол

2-хлор-4-нитро-
фенол3-хлор-5-бром-
нитробензол

2,4,6-триброманилин

Если все три заместителя одинаковы, то положение каждого обозначают цифрой, причем порядок нумерации такой, чтобы получилась наименьшая комбинация цифр. Если заместители различны, то заместитель, находящийся при C_1 , в последовательности заместителей перечисляется последним, а остальные заместители получают соответствующие номера, например: *3-хлор-5-бромнитробензол*. Если одна из групп в сочетании со словом *бензол* отвечает специальному названию для вещества, то считается, что эта группа находится в положении 1; так, в 2,6-динитротолуоле предполагается, что метильная группа находится в положении 1.

Физические свойства

Физические свойства арилгалогенидов сходны с физическими свойствами алкилгалогенидов, если только они не модифицированы присутствием некоторых других функциональных групп.

Так, например, хлорбензол и бромбензол имеют температуры кипения, очень близкие с температурами кипения *n*-гексилхлорида и *n*-гексилбромида; подобно алкилгалогенидам, арилгалогениды нерастворимы в воде и растворимы в органических растворителях (табл. 30).

Таблица 30

Физические свойства арилгалогенидов

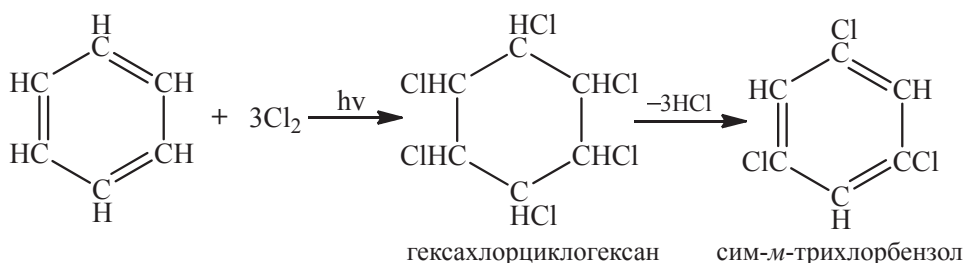
Арилгалогениды	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Фторбензол	–45	85
Хлорбензол	–45	132
Бромбензол	–31	156
Йодбензол	–31	189

Способы получения**Прямое воздействие галогенов на ароматические углеводороды**

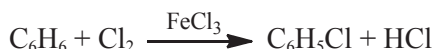
Галогены могут реагировать с ароматическими углеводородами тремя путями:

- присоединяться к двойным связям бензольного кольца;
- замещать водородный атом бензольного кольца с образованием галогенарила;
- замещать водородный атом в алкильной группе боковой цепи с образованием арилалкилгалогенида.

На солнечном свете под влиянием ультрафиолетового излучения бензол присоединяет хлор и бром с образованием гексагалогенидов. Последние при нагревании теряют три молекулы галогеноводорода и дают тригалогенбензолы:



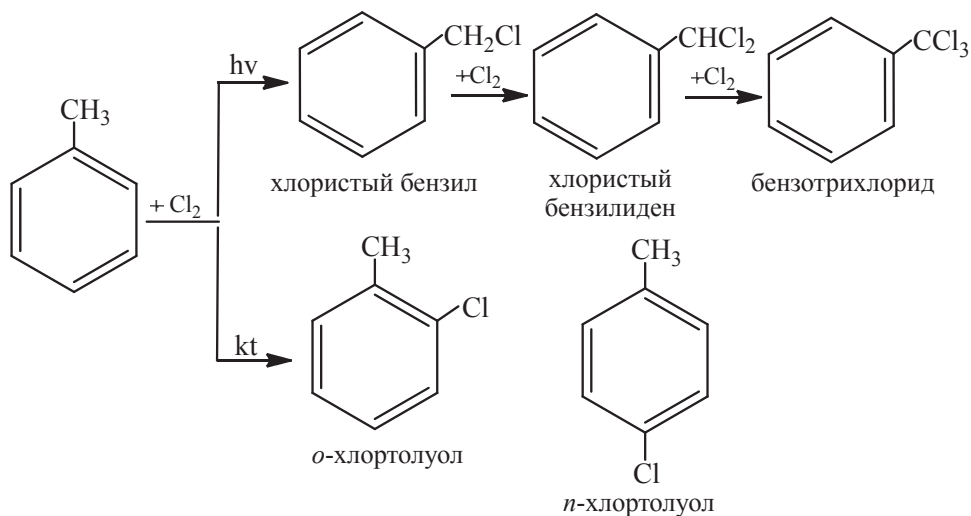
При действии на ароматические углеводороды галогенов (хлор, бром) на холоду в присутствии катализаторов происходит замещение водородных атомов в ядре с выделением галогеноводородов:



Катализатором при этом обычно является хлорид или бромид железа (III). В качестве катализаторов могут быть также использованы хлориды других металлов такие как AlCl_3 , SbCl_3 , SbCl_5 , а также йод. Роль катализатора заключается в активации (поляризации) галогена, который осуществляет электрофильное замещение в бензольном ядре. В присутствии FeCl_3 хлорирование идет, например, по такой схеме:



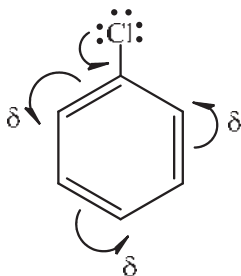
В боковую цепь можно ввести галоген (правило Бейльштейна) в отсутствие катализаторов на свету или при нагревании. Механизм замещения в этом случае радикальный. Для толуола эти превращения могут быть выражены такой схемой:



Химические свойства

В отличие от галогеналкилов простые галогенарилы – весьма неактивные вещества по отношению к нуклеофильным реагентам. Они не реагируют с едким натром, солями серебра, цианидом, сульфидом и алкоголями натрия или с аммиаком в тех условиях, в которых протекает реакция замещения с участием галогеналкилов.

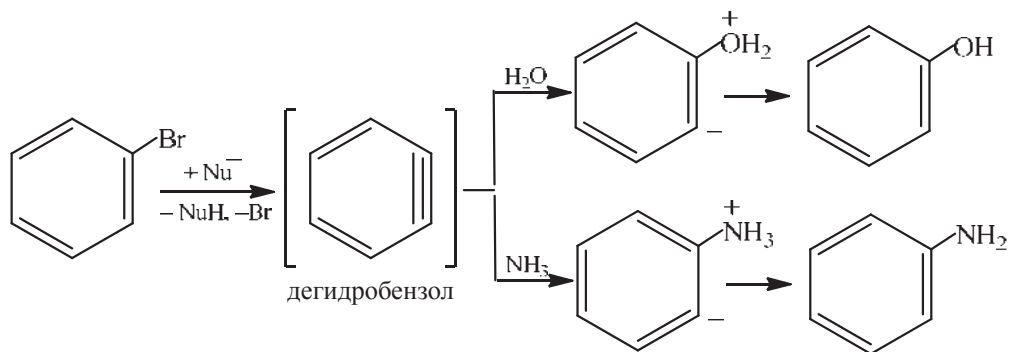
Подобная инертность наблюдается и у галогенопроизводных жирного ряда с галогеном у двойной связи. Инертность галогена во всех этих случаях объясняют частичной двоевязанностью его с ядром:



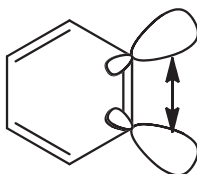
Реакции замещения галогенов в ароматическом ядре по механизму отличаются от замещения в алифатическом ряду при применении нуклеофильных ре-

агентов. При действии сильных нуклеофильных реагентов на галогенарилы сначала отщепляется галогеноводород с образованием очень реакционноспособного промежуточного продукта, называемого *дегидробензолом*.

Дегидробензол далее быстро реагирует с присутствующим в системе нуклеофильным реагентом, например с водой или аммиаком, образуя продукт присоединения:



Следует иметь в виду, что орбитали, образующие третью связь в молекуле дегидробензола, не перекрываются с π -орбиталями бензольного кольца и, следовательно, не участвуют в сопряжении:



Они находятся в той же плоскости, что и кольцо. Перекрывание между ними слабое. Связь весьма реакционноспособна. Хлор- и бромбензолы реагируют с едкими щелочами только при 300 °С; при более низких температурах в присутствии катализаторов, с аммиаком – в присутствии солей меди или медного порошка при 180–200 °С.

Нужно заметить, что в некоторых случаях при введении в ядро других заместителей подвижность галогена может резко возрасти. Это происходит, если в *о*- или *п*-положениях по отношению к галогену находится электроноакцепторная группа, особенно NO₂, а также COOH, CN, SO₃H. Легкость обычного нуклеофильного замещения галогена в этом случае обусловлена тем, что заместитель

второго рода в *o*- или *n*-положениях стабилизирует промежуточный σ -комплекс путем частичного перераспределения отрицательного заряда.

1. С металлами ароматические галогенопроизводные дают металлоорганические соединения почти с такой же легкостью, как и галогенопроизводные жирного ряда, например:

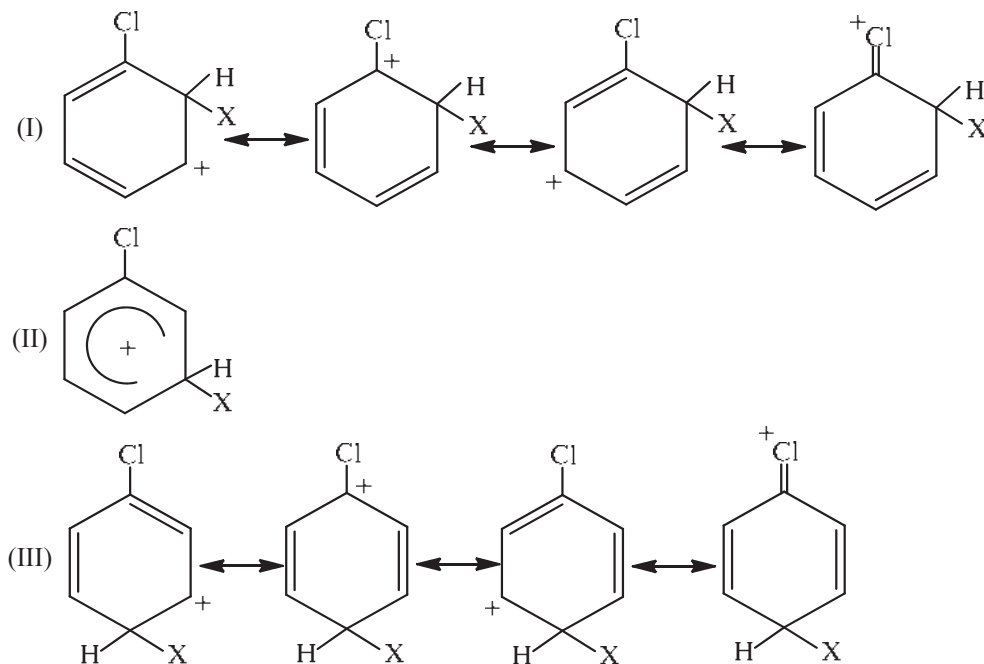


Благодаря этой особенности галоген в ядре легко может быть замещен различными группировками, например карбоксильной группой:



2. Атомы водорода в ядре ароматических галогенопроизводных способны замещаться галогенами, нитрогруппой, сульфогруппой и т. д. Все эти реакции проходят значительно труднее, чем в случае бензола. Атомы галогена ориентируют новый заместитель в *o*- и *n*-положения.

Направляющее действие галогенов обусловлено тем, что атомы галогенов стабилизируют σ -комплексы, отвечающие *o*- и *n*-замещению (I и III):



1.4. Азотсодержащие соединения

1.4.1. Нитросоединения

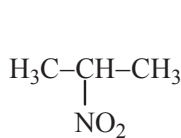
Производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу, называют *нитросоединениями*.

Номенклатура

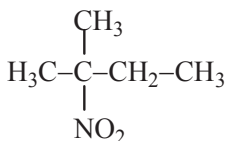
В зависимости от типа углеродного атома, с которым связана нитрогруппа, различают *первичные*, *вторичные* и *третичные нитросоединения*.

В зависимости от строения углеводородного фрагмента, с которым связана нитрогруппа, различают *нитроалканы* (*нитроциклоалканы*) и *нитроарены*.

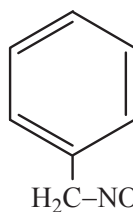
Названия нитросоединений образуют от названия углеводорода и приставки *нитро-*:



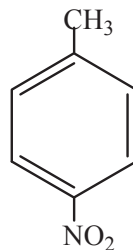
2-нитропропан
(вторичный
нитроалкан)



2-метил-2-нитробутан
(третичный
нитроалкан)



фенилнитрометан
(первичный
алкиларен)



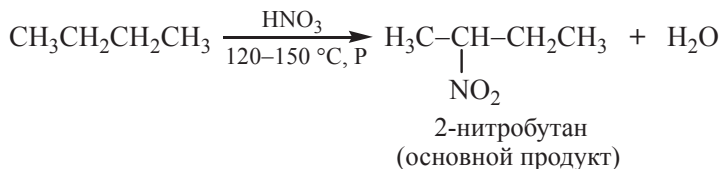
4-нитротолуол
(нитроарен)
(*n*-нитротолуол)

Способы получения

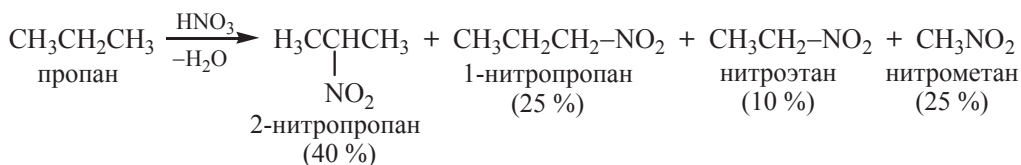
Нитрование алканов

Известно несколько способов нитрования алканов.

По *жидкофазному способу* алканы нитруют разбавленной (40–50%-ной) азотной кислотой:



По *парафазному способу* алканы нитруют в парах при температуре 350–500 °С:



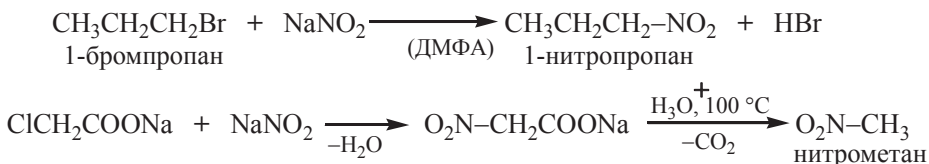
В этих условиях реакция протекает менее селективно и сопровождается крекингом алкана.

Замещение галогена на нитрогруппу в галогеналканах

Удобным лабораторным способом получения некоторых нитроалканов является реакция нуклеофильного замещения галогена нитрит-ионом:

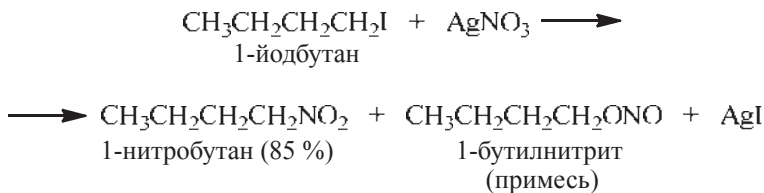


По этой схеме, например, можно получить нитропропан и нитрометан:



Поскольку нитрит-ион обладает амбидентными свойствами, в качестве побочного продукта в таких реакциях образуются алкилнитриты R-ONO.

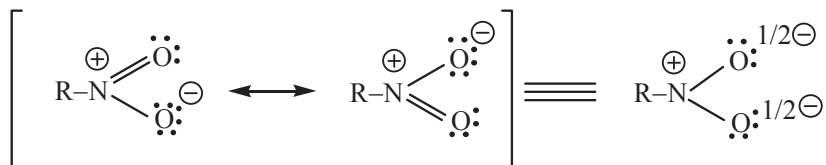
Выходы нитроалканов, достигаемые в процессе замещения галогена в галогеналканах, увеличиваются при применении нитрита серебра. Однако при общей оценке экономичности метода следует учитывать значительную стоимость этого реагента:



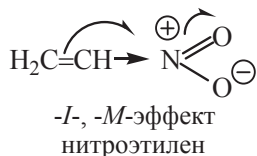
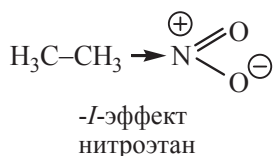
Физические свойства и строение

Нитроалканы представляют собой бесцветные жидкости с высокими для их молекулярных масс температурами кипения: нитрометан, т. кип. 101,2 °С; нитроэтан, т. кип. 114 °С. Нитроалкены и нитроарены – жидкие или твердые вещества желтоватого цвета. Эти нитросоединения имеют острый запах и высокотоксичны.

Оба атома кислорода в нитрогруппе находятся на равном расстоянии от атома азота (0,122 нм), а углы C–N–O равны 120°. Об этом говорят данные метода дифракции электронов и рентгеноструктурного анализа. При этом следует иметь в виду, что стандартное значение длины простой связи N–O равно 0,136 нм, а двойной связи N=O – 0,115 нм. Равноценность атомов кислорода в нитрогруппе иллюстрируется следующими резонансными структурами:



Наличие положительного заряда на атоме азота определяет сильный электроноакцепторный эффект нитрогруппы (*-I*- или *-I*- и *-M*-эффекты в зависимости от строения углеродной цепи):



Вследствие этого энергии и занятых, и свободных молекулярных орбиталей существенно снижаются при введении нитрогруппы в органическую молекулу. По этой причине нитросоединения с трудом отдают электроны. Это видно из повышенных значений первых потенциалов ионизации. Нитросоединения сравнительно легко принимают электроны. Об этом свидетельствуют высокие значения электронного сродства.

Соединение	CH ₄	CH ₃ –NO ₂
<i>I</i> ₁ , эВ	13,0	14,72
<i>A</i> ₁ , эВ	–6,0	+0,44

Как следствие в ряде реакций отмечается склонность нитросоединений к образованию их анион-радикалов – продуктов присоединения электрона.

Химические свойства

Наиболее важные химические превращения нитросоединений связаны со своеобразной структурой нитрогруппы.

1. При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины:



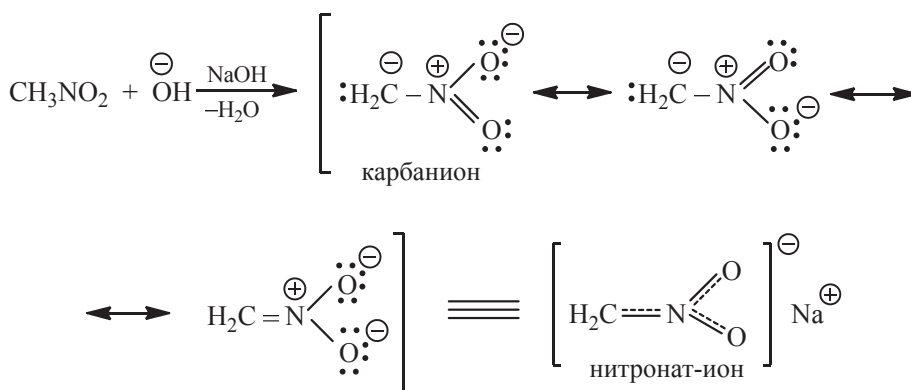
2. Кислотность

Высокие электроноакцепторные свойства нитрогруппы обуславливают повышенную кислотность соседних С–Н-связей. Ниже приводятся значения СН-кислотности ряда нитроалканов.

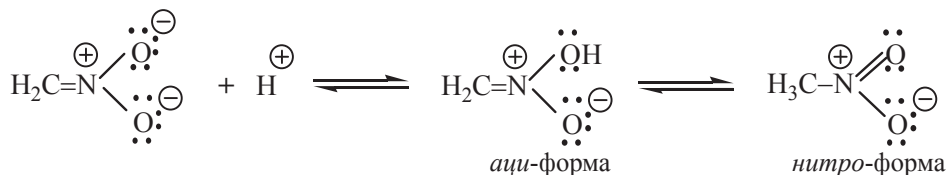
Нитроалкан	CH_3NO_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$
pK_a	10,2	8,5	7,8	4,0	0

2-Нитропропан является столь сильной кислотой, что подвергается значительной ионизации даже в воде.

Важно иметь в виду, что для каждого нитросоединения указанное значение pK_a относится к отщеплению протона, находящегося у α -углеродного атома. Только в данном случае образующееся сопряженное основание может быть стабилизировано с участием нитрогруппы. Именно поэтому первичные и вторичные нитросоединения реагируют с концентрированными растворами щелочей с образованием солей, растворимых в воде:



При подкислении раствора соли нитронат-ион сначала образует *аци*-форму, которая затем переходит в *нитро*-форму:

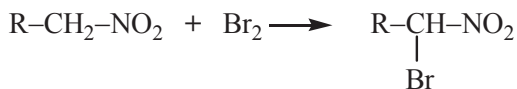


Нитро- и *аци*-формы являются таутомерными формами нитросоединений. Их взаимные превращения представляют собой еще один пример прототропной таутомерии. (В качестве первого такого примера была рассмотрена кетонольная таутомерия.)

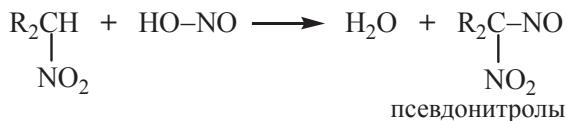
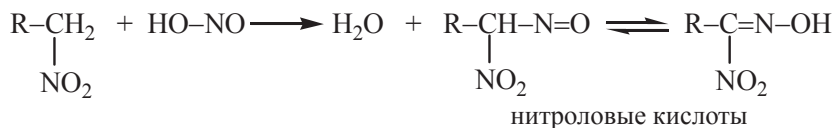
К этому можно добавить, что ни третичные нитроалканы, ни ароматические нитросоединения не обладают кислотными свойствами, поскольку ни те, ни другие не имеют атомов водорода у α -углеродного атома.

3. Реакции по α -C–H-связи

Способность нитроалканов к образованию *аци*-формы служит причиной повышенной реакционной способности их α -C–H-связей. Ниже даны примеры реакции галогенирования и нитрозирования нитроалканов:

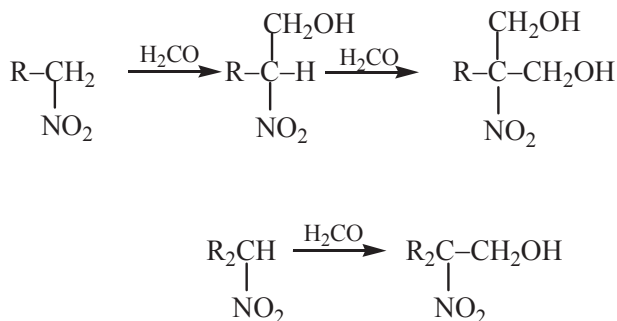


Первичные и вторичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой, а третичные не реагируют:



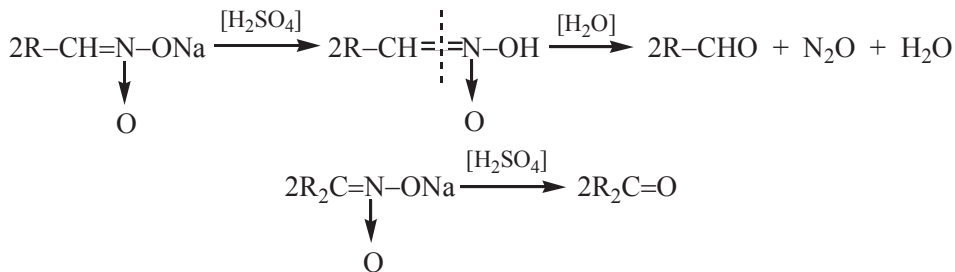
Щелочные соли нитроловых кислот в растворе имеют красный цвет. Псевдонитролы в растворах и в расплавах окрашены в синий или зеленовато-синий цвет.

4. Первичные и вторичные нитросоединения конденсируются в присутствии щелочей с альдегидами, образуя нитроспирты (нуклеофильное присоединение по карбонильной группе):



Нитрометан с формальдегидом дают тринитрометан (гидроксиметил) $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. При восстановлении последнего получается соответствующий аминоспирт $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, используемый для производства моющих средств и эмульгаторов. Азотнокислые эфиры нитроспиртов, например $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3$, являются ценными взрывчатыми веществами.

5. Соли *аци*-формы первичных и вторичных нитросоединений на холоде в водных растворах при действии минеральных кислот образуют альдегиды или кетоны (в момент выделения *аци*-форма подвергается гидролизу):

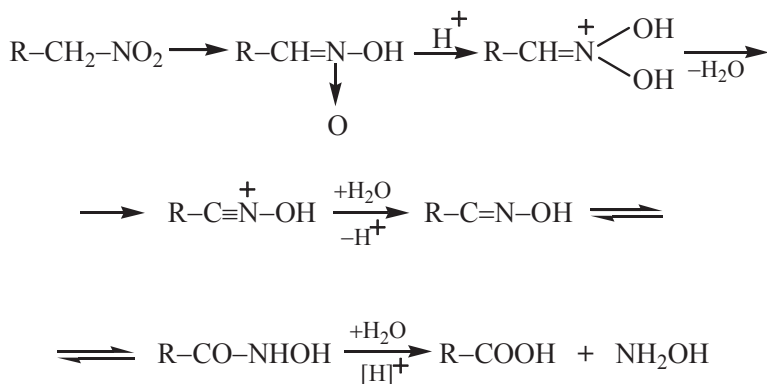


Существует несколько модификаций этого метода превращения нитросоединений в альдегиды и кетоны, позволяющих получать последние с хорошими выходами. Среди них следует отметить обработку нитросоединений TiCl_3 (реакция Нефа). В случае первичных нитросоединений при замене воды метанолом удается получать ацетали альдегидов.

6. Первичные нитросоединения при нагревании с 85%-ной серной кислотой переходят в карбоновые кислоты с отщеплением гидроксиламина:



Предполагаемый механизм реакции:



Реакция служит промышленным методом получения гидроксилamina и некоторых кислот.

Применение

Нитропарафины используются в технике как растворители, в производстве альдегидов, кислот, взрывчатых веществ, в реактивной технике, резиновой промышленности (вулканизаторы), при изготовлении пластмасс и т. д.

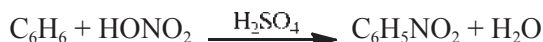
1.4.2. Ароматические нитросоединения

Ароматическими нитросоединениями называют вещества, содержащие бензольное кольцо и нитрогруппу в ядре или в боковой цепи. Примерами таких веществ являются нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, нитротолуол (*o*-, *n*- и *m*-изомеры) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, тринитротолуол, динитробензолы (*o*-, *n*- и *m*-изомеры).

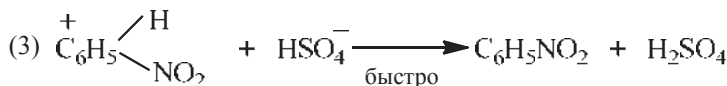
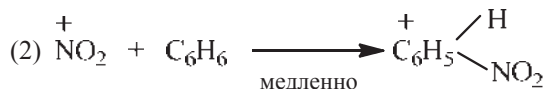
Нитросоединения с нитрогруппой в ядре являются полупродуктами в синтезе красителей, применяются как взрывчатые вещества, растворители, душистые вещества и т. д.

Способы получения

Нитросоединения с нитрогруппой в ядре получают нитрованием ароматических углеводов смесью азотной и серной кислот (нитрующая смесь):

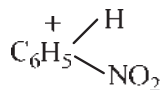


Механизм нитрования

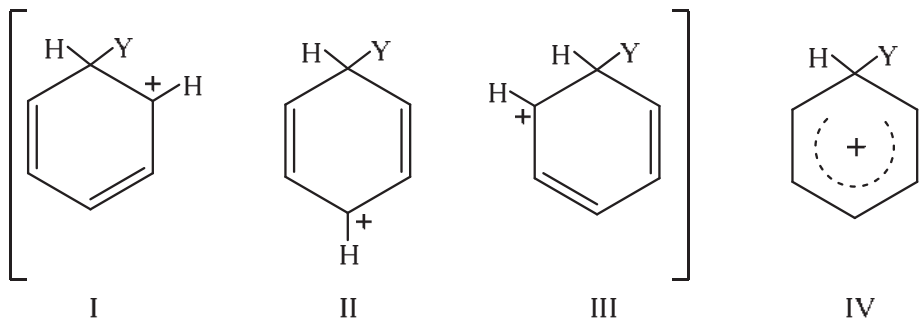


На стадии (1) генерируется нитроний-ион $\overset{+}{\text{NO}}_2$ – электрофильная частица, атакующая затем бензольное кольцо. Эта реакция представляет собой кислотно-основное равновесие, в котором серная кислота служит кислотой, а гораздо более слабая азотная кислота – основанием. Можно считать, что очень сильная серная кислота вызывает ионизацию азотной кислоты на $\text{OH}^- \dots \overset{+}{\text{NO}}_2$, а не по обычной схеме на $\text{H}^+ \dots \text{ONO}_2$. Нитроний-ионы хорошо известны и существуют в виде солей, например перхлорат нитрония $\text{NO}_2^+ \text{ClO}_4^-$ или тетрафторборат нитрония $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$. Действительно, растворы этих устойчивых нитрониевых солей в растворителях типа нитрометана или уксусной кислоты по данным Г. Ола гладко и с хорошим выходом нитруют ароматические соединения при комнатной температуре.

Поскольку нитроний-ион является электрофильным, он атакует доступные электроны π -облака бензола. В результате этой атаки (стадия (2)) образуется ковалентная связь между нитроний-ионом и одним из атомов углерода кольца, возникает карбониевый ион:



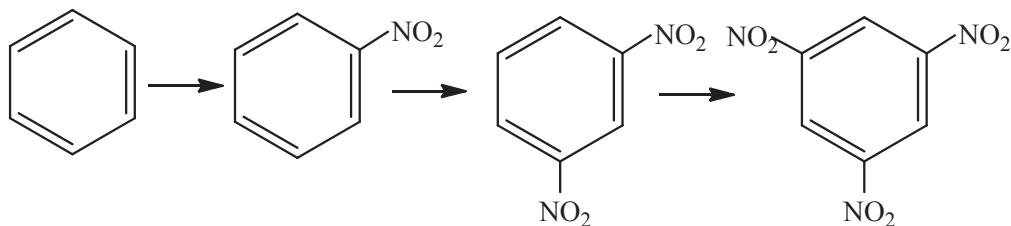
Какова же точная структура карбониевого иона? Как показано ниже, ее можно представить тремя структурами (I, II и III), которые отличаются друг от друга лишь местом двойных связей и положительного заряда, поэтому истинная структура иона должна быть резонансным гибридом этих трех структур:



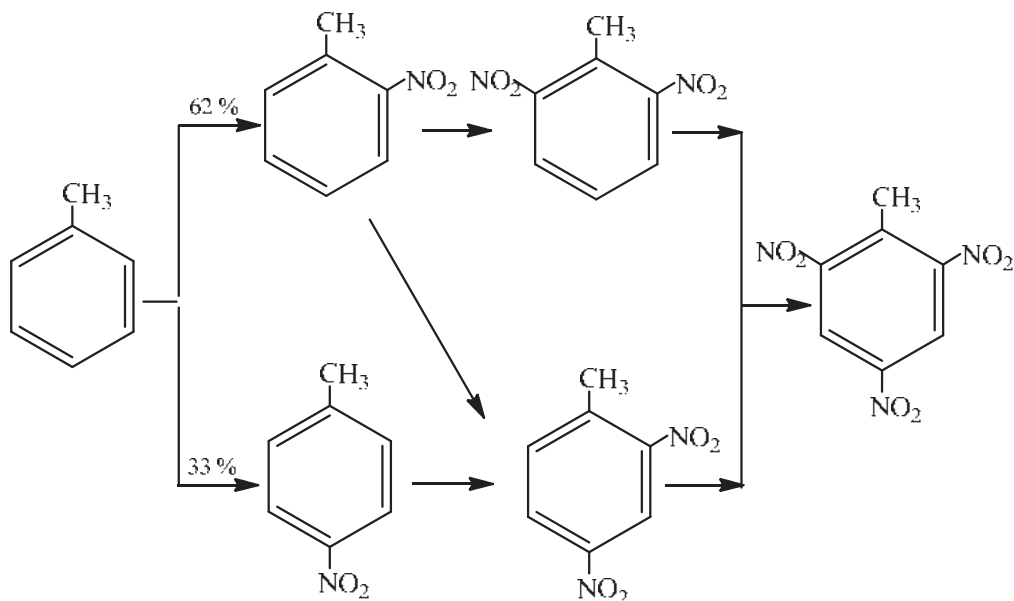
Это означает, конечно, что положительный заряд не локализован на каком-нибудь одном атоме углерода, а распределен по всей молекуле с преобладанием его на атомах углерода в *орто*- и *пара*положениях по отношению к вошедшей нитрогруппе. (Как будет показано ниже, подобное *орто*-, *парараспределение* является очень существенным.)

Рассредоточение положительного заряда по всей молекуле делает рассматриваемый ион более устойчивым (вследствие резонанса), чем ион с локализованным положительным зарядом. Возможно, что именно вследствие подобной стабилизации вообще может образовываться карбониевый ион, поскольку молекула исходного бензола – очень устойчивая молекула. Иногда этот гибридный карбониевый ион изображают структурой IV, в которой пунктирная линия обозначает частичные связи, образуемые делокализованными π -электронами.

При нитровании нитробензола вторая нитрогруппа вступает в *мета*положение. Реакция идет в более жестких условиях: требуются более высокая температура, концентрированные кислоты. Третья нитрогруппа вводится с большим трудом также в *м*-положение. При пятидневном нагревании динитробензола с большим избытком дымящих азотной и серной кислот выход тринитробензола составляет только 45 %:



При наличии в ядре заместителей, облегчающих нитрование, удастся в обычных условиях ввести три нитрогруппы. Так, например, толуол нитруется по следующей схеме:



Физические свойства

Мононитросоединения – жидкие или твердые вещества, бесцветные или бледно-желтые. Они тяжелее воды и в ней нерастворимы. Обладают запахом горького миндаля. Ядовиты. Особенно ядовит нитробензол, так как он труднее удаляется из организма (в виде аминифенола), чем его гомологи (в виде аминобензойных кислот).

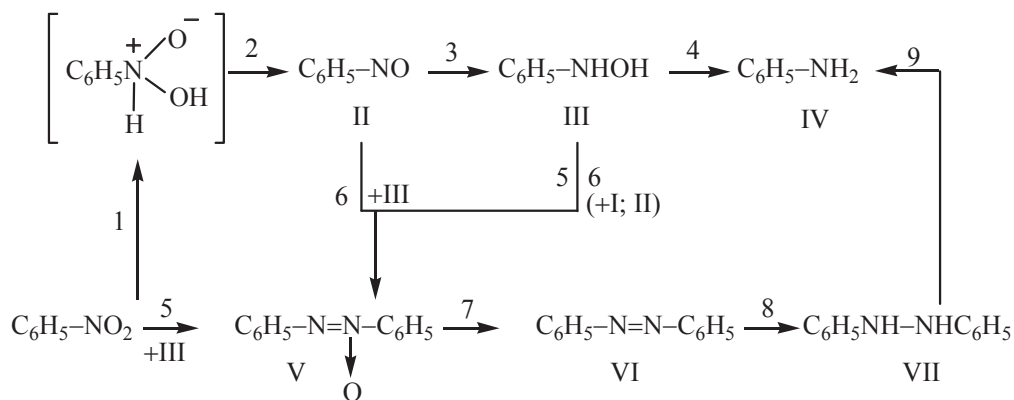
Нитросоединения кипят при очень высоких температурах. Это связано с полярностью нитрогруппы, обуславливающей сильное взаимодействие между молекулами. Благодаря высокой полярности нитросоединения могут растворять такие вещества, которые не растворяются в обычных растворителях, например природный краситель индиго.

Химические свойства

Химические свойства нитросоединений ароматического ряда обусловлены присутствием в молекулах нитрогруппы и бензольного ядра и их взаимным влиянием друг на друга.

1. Наиболее важное свойство нитрогруппы – ее способность восстанавливаться в аминогруппу. Впервые нитробензол был восстановлен в анилин с помощью сульфида аммония в 1842 г. Н. Н. Зининым в Казани. Это открытие сыграло исключительную роль в развитии химической технологии, особенно в области синтеза красителей, медикаментов и фотохимикатов.

2. Ароматические нитросоединения в зависимости от условий восстановления дают различные промежуточные продукты. Ароматические амины являются конечными продуктами восстановления. Обычно они образуются в кислой среде. В нейтральной, щелочной и слабокислой среде можно задержать восстановление на различных промежуточных стадиях. Исследованием схемы восстановления нитросоединений занимались Ф. Габер и В. О. Лукашевич. Ниже приведена современная схема восстановления нитросоединений:



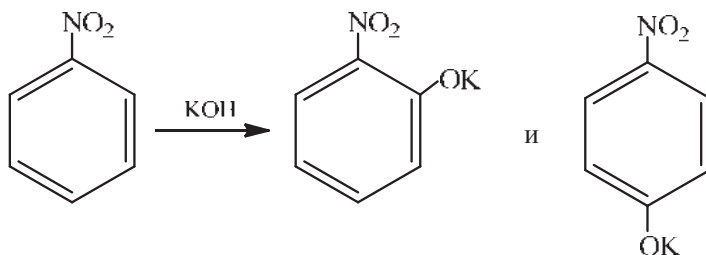
II – нитрозобензол; III – фенилгидроксиламин; IV – анилин; V – азоксисоединение (азоксибензол); VI – азосоединение (азобензол); VII – гидразобензол

В нейтральной и кислой среде идут реакции 1–4, причем в кислой среде не удается выделить промежуточные продукты. В нейтральной среде можно выделить нитрозобензол и фенилгидроксиламин. В щелочной среде нитро- или нитрозобензолы конденсируются с фенилгидроксиламином, образуя азоксибензол (идут реакции 5–7).

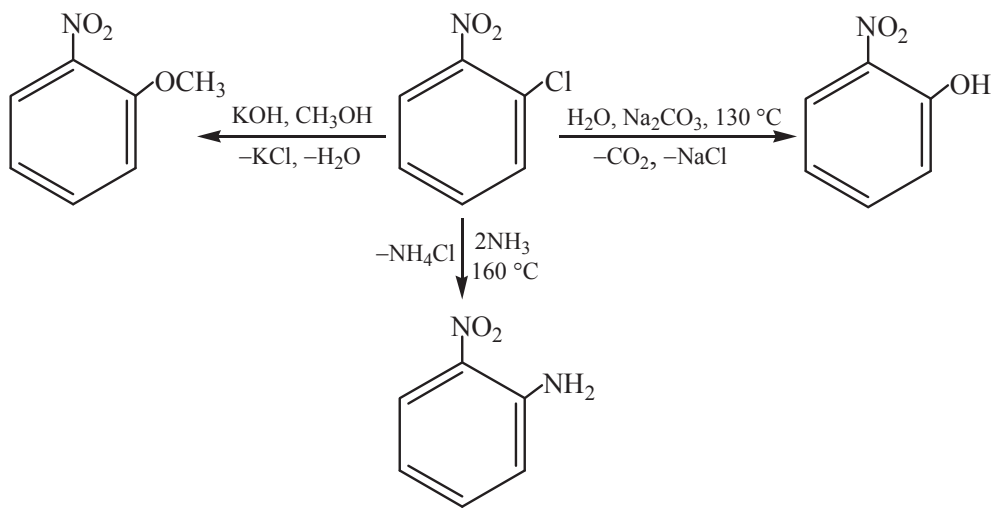
Различные продукты восстановления можно получать методом электролитического восстановления. В зависимости от потенциала на электродах образуются различные вещества.

Ароматические нитросоединения, как и бензол, способны к различным реакциям замещения водородных атомов бензольного кольца. Нитрогруппа в реакциях электрофильного замещения затрудняет вступление нового заместителя в ядро и направляет его в *мета*-положение.

В реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппа направляет новые заместители в *о*- и *п*-положения. Так, при нагревании нитробензола с порошкообразным KOH получается смесь *о*- и *п*-нитрофенолятов:

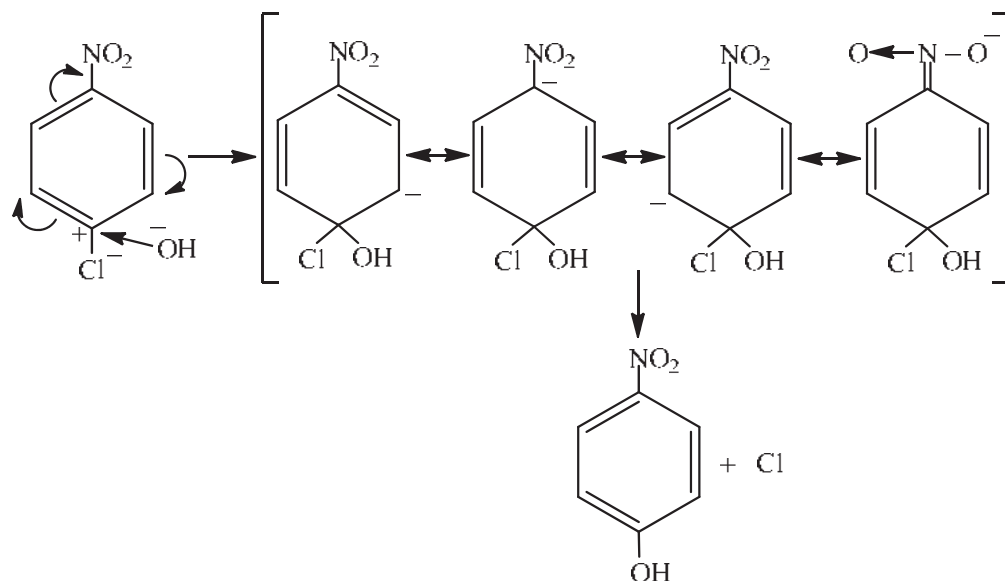


3. Благодаря сильно выраженному электроноакцепторному характеру нитрогруппа оказывает значительное влияние на атомы и группы, находящиеся по отношению к ней в *o*- и *p*-положениях. Так, в случае *o*- и *p*-нитрохлорбензолов галоген под влиянием нитрогруппы приобретает высокую подвижность и легко замещается на гидроксил, алкокси- или аминогруппу:

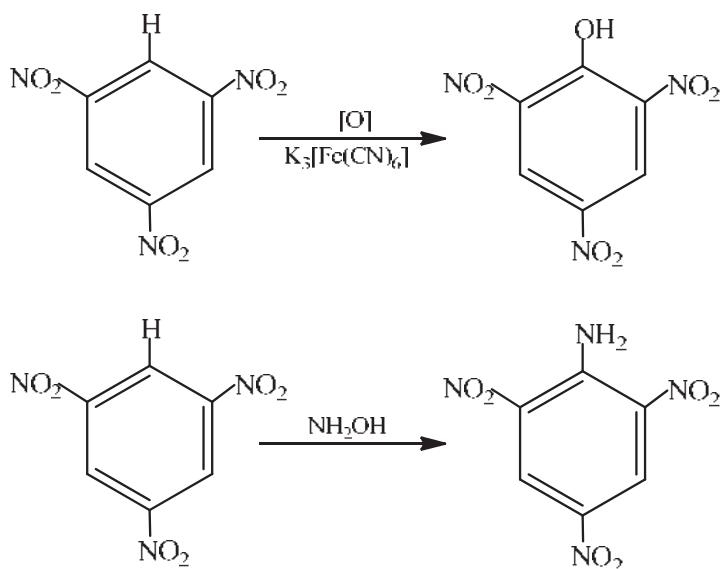


Так же легко замещается гидроксидом, алкокси- или аминогруппой одна из нитрогрупп в *o*- или *p*-динитробензоле.

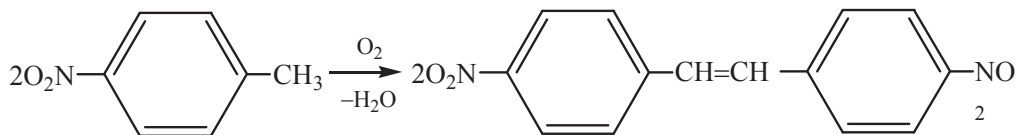
Все эти реакции проходят по механизму ароматического нуклеофильного замещения. Увеличение подвижности различных заместителей в *o*- и *p*-положениях по отношению к нитрогруппе связано с тем, что под влиянием нитрогруппы атом углерода поляризуется положительно и легко взаимодействует с атакующими анионами, образуя стабилизированный сопряжением с нитрогруппой σ -комплекс:



Увеличение подвижности в *o*-положении в случае тринитросоединений распространяется и на водородные атомы бензольного ядра. Так, тринитробензол окисляется в щелочной среде гексацианоферратом (III) калия в тринитрофенол, а с гидроксиламином образует амин (пикрамид):



В присутствии нитрогруппы большую подвижность приобретают водородные атомы метильной группы, благодаря чему такие соединения вступают во всевозможные реакции конденсации. *m*-Нитротолуол при нагревании со спиртовым раствором КОН окисляется кислородом воздуха в динитrostильбен:



Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи

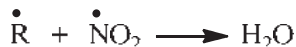
Способы получения

Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи получают теми же методами, что и нитросоединения жирного ряда.

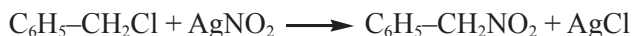
1. Нитрованием гомологов бензола разбавленной азотной кислотой (реакция Коновалова):



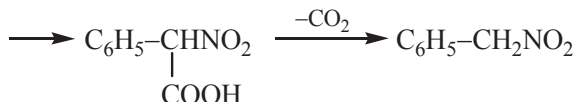
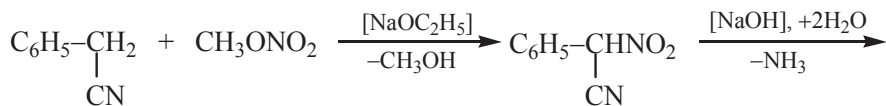
Нитрующим агентом в этом случае является радикалоподобный диоксид азота:



2. Реакцией галогенопроизводных с галогеном в боковой цепи с нитритом серебра:



3. Декарбоксилированием α -нитрокислот с карбоксильной и нитрогруппой в боковой цепи. Это обычный метод получения фенилнитрометана:



1.5. Амины

Амины можно рассматривать как соединения, образующиеся в результате замещения водородных атомов в аммиаке алкильными, арильными и другими группами.

Атом азота в аминах может быть связан с одним, двумя или тремя углеводородными заместителями. В зависимости от числа углеводородных групп различают:



где R, R' и R'' – алкильные группы; Ar, Ar' и Ar'' – арильные группы.

В соответствии с этим группу NH_2 называют аминогруппой, группу NHR – алкиламиногруппой, а группу NR_2 – диалкиламиногруппой и т. д.

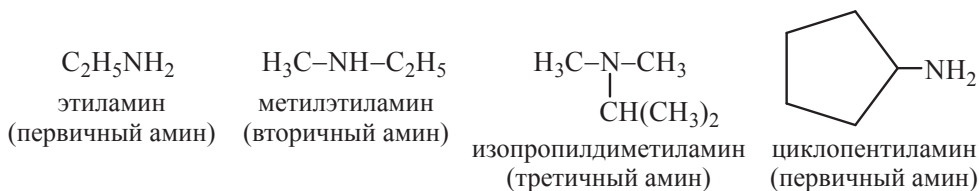
Группы R, R', R'' могут быть одинаковыми или различными, так же как и заместители Ar, Ar' и Ar''.

По числу аминогрупп в молекуле различают *моно-, ди-, три- и полиамины*.

В зависимости от природы углеводородных заместителей различают *амины алифатические, ароматические и алкилароматические*.

Чаще всего амины называют по радикало-функциональной номенклатуре.

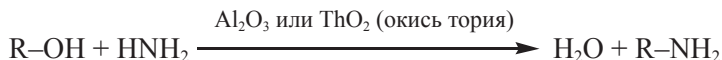
1.5.1. Алифатические амины



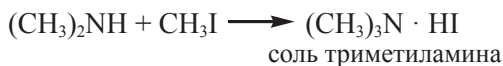
Способы получения

Амины широко применяют в технике и лабораторной практике, и поэтому разработано много способов их получения.

1. Пропусканием паров спирта и аммиака при 300 °С над катализатором (Al_2O_3 ; ThO_2) получают смесь первичных, вторичных и третичных аминов с преобладанием первичных:



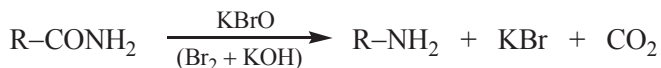
2. Действием аммиака на галогенопроизводные (реакция нуклеофильного замещения) получают смесь солей различных аминов, так как образующиеся в ходе реакции амины (благодаря частичному разложению солей аммиаком) вступают, в свою очередь, в реакцию с галогеналкилами (А. Гофман):



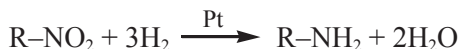
Последний продукт рассматривают как полностью замещенное аммониевое соединение и называют *йодистым тетраметиламмонием*.

Реакционная способность алкилгалогенидов в реакции алкилирования аминов, как обычно, уменьшается в ряду $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} > \text{R-F}$ и с увеличением степени замещения в амине и галогеналкиле. В реакциях с алкилхлоридами и алкилбромиды добавление алкилиодидов облегчает замещение.

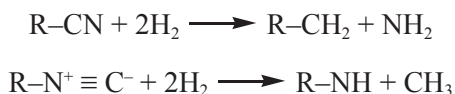
3. Амиды кислот при расщеплении гипобромитом или гипохлоритом (А. Гофман) дают первичные амины:



4. Нитросоединения восстанавливаются водородом в присутствии катализаторов Pt, Pd, Ni или другими способами с образованием первичных аминов:



5. Нитрилы при действии восстановителем или водородом в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) дают преимущественно первичные амины. Восстановление изоцианидов приводит к образованию преимущественно вторичных аминов:

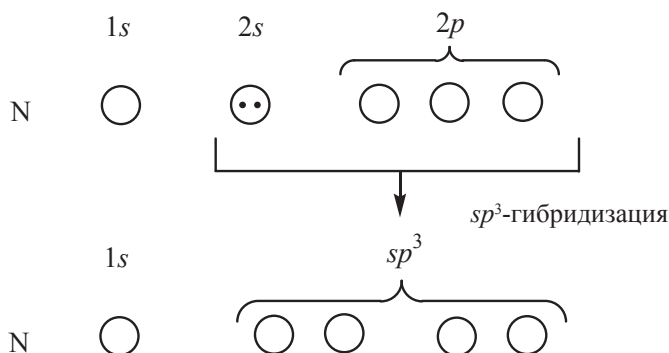


6. Существует уникальная возможность непосредственного превращения предельных углеводородов в амины, но только с третичными углеводородными радикалами:



Строение аминов

В молекуле аммиака азот находится в валентном состоянии, аналогичном описанному для углерода: четыре sp^3 -гибридизованные орбитали направлены к углам тетраэдра:



Но азот имеет только три неспаренных электрона; каждый из них занимает одну sp^3 -орбиталь.

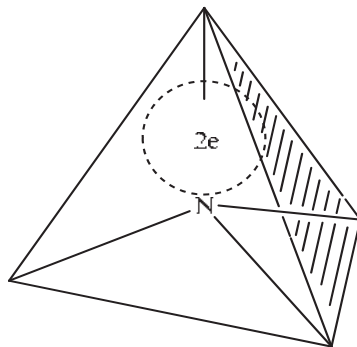
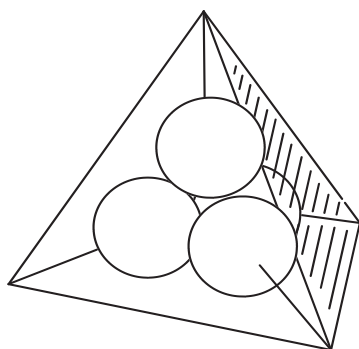
Перекрытие каждой из этих орбиталей с s -орбиталью водорода приводит к образованию молекулы аммиака.

Четвертая sp^3 -орбиталь азота занята парой электронов.

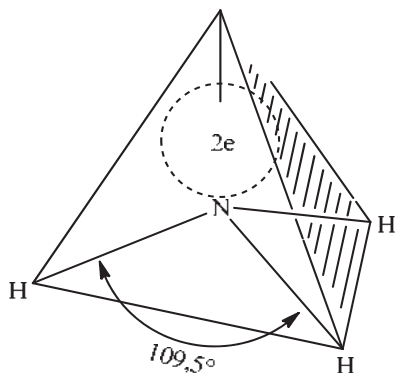
Для максимального перекрытия орбиталей и, следовательно, максимально прочной связи атомы водорода должны находиться в трех углах тетраэдра; четвертый угол занят свободной парой электронов.

Если рассматривать только атомные ядра, то следует ожидать, что молекула аммиака будет иметь форму трехгранной пирамиды с азотом в вершине и атомами водорода в углах основания.

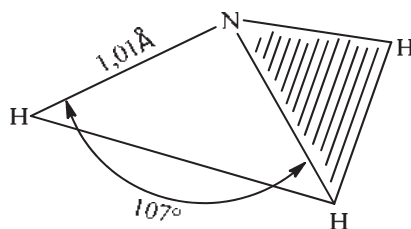
Каждый угол связи должен быть тетраэдрическим и равным $109,5^\circ$ ($1,911$ рад).



a



b

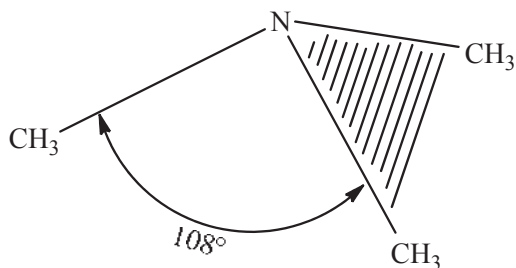


c

Экспериментально установлено, что молекула аммиака имеет форму пирамиды, найденную квантово-механическим расчетом. Углы между связями составляют 107° ($1,867$ рад), т. е. немного меньше, чем предсказываемые; предполагают, что свободная пара электронов занимает большее пространство, чем любой из атомов водорода, и, следовательно, стремится немного исказить валентные углы. Длина связи «азот-водород» составляет $1,01 \text{ \AA}$ ($10,1 \cdot 10^{-2} \text{ нм}$); для разрушения одной из связей аммиака требуется 103 ккал/моль ($431,24 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$).

Орбиталь, занимаемая свободной электронной парой, представляет собой область высокой электронной плотности. Эта область является донором электронов для электроноакцепторных атомов и молекул и, следовательно, обуславливает основные свойства аммиака и его производных.

Поскольку амины представляют собой производные аммиака, в которых один или более атомов водорода замещены на алкильные группы, то можно было предполагать, что амины также пирамидальны. Это было показано методом дифракции электронов; согласно полученным данным, молекула триметиламина пирамидальна, а углы связей C–N–C (около 108° ($1,885$ рад)) очень близки углам связей H–N–H [107° ($1,867$ рад)] в аммиаке:



Физические свойства

Простейшие амины – метиламин, диметиламин и триметиламин – газы, хорошо растворимые в воде, обладающие аммиачным запахом. Остальные низшие амины – жидкости с запахом аммиака. Более сложные амины – жидкости с неприятным запахом рыбы. Высшие амины – твердые, нерастворимые в воде вещества, лишенные запаха.

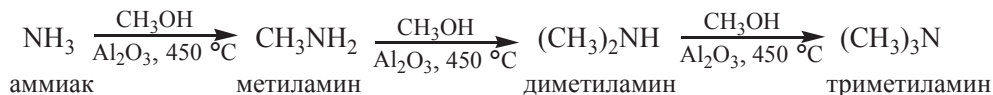
Амины ассоциированы менее спиртов, и потому они кипят при более низких температурах, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. При равном числе атомов углерода выше всего температура кипения у первичных и ниже всего у третичных аминов. Так, диэтиламин кипит при 56°C , а бутиламин – при 76°C , *n*-гексиламин (первичный) кипит при 129°C , дипропиламин (вторичный) – при $110,7^\circ\text{C}$, а триэтиламин (третичный) – при $89,5^\circ\text{C}$. Эта закономерность в изменении температуры кипения аминов обусловлена изменениями в ассоциации их молекул (с образованием более или менее прочных водородных связей). Простейшие амины, в отличие от аммиака, горят в воздухе.

В ИК-спектрах первичных и вторичных аминов наблюдается поглощение в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, отвечающее валентным колебаниям N–H-связи. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи N–C, располагаются в области длин волн $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и трудно идентифицируются.

Промышленные источники

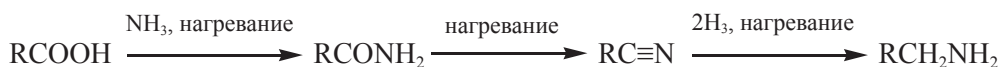
Некоторые из простейших и наиболее важных аминов получают в промышленных масштабах с помощью методов, которые не применяются в лабораторной практике.

Метиламин, диметиламин и триметиламин синтезируют в промышленных масштабах из метанола и аммиака:



Для получения высших алкиламинов в промышленности, так же как и в лаборатории, применяют алкилгалогениды.

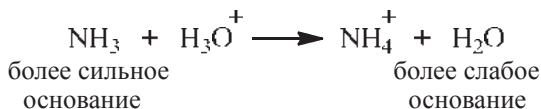
Кислоты, получаемые из жиров, можно превратить в 1-аминоалканы с длинной цепью с четным числом атомов углерода через стадию восстановления нитрилов:



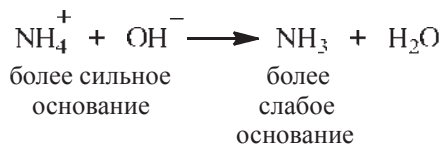
Химические свойства

Основность аминов. Константа основности

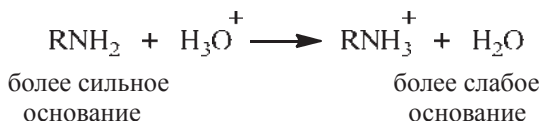
Превращение аммиака в соли аммония при действии водных растворов минеральных кислот свидетельствует о том, что аммиак – более сильное основание, чем вода:

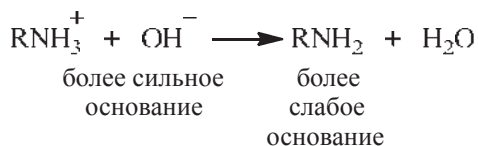


Аммиак вытесняется из солей аммония при действии водных растворов щелочей; это свидетельствует о том, что аммиак – более слабое основание, чем гидроксил-ион:



Алкиламины, подобно аммиаку, превращаются в соли при действии минеральных кислот и вытесняются из солей при действии гидроксил-иона; иными словами, амины также являются более сильными основаниями, чем вода, и более слабыми основаниями, чем гидроксил-ион:





Выше уже говорилось о том, что значения кислотности карбоновых кислот удобно сравнивать путем определения степени переноса протона с кислоты на воду; константа равновесия этой реакции называется константой кислотности K_a . По аналогии значения основности аминов удобно сравнивать, определяя степень переноса протона с воды на основание; константа равновесия этой реакции называется *константой основности* K_b :



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Покажем теперь, каким образом основность аминов зависит от их структуры. Мы будем рассматривать основность точно так же, как рассматривали кислотность: сравним стабильности аминов со стабильностями их ионов, и чем более устойчивым окажется ион по сравнению с исходным амином, тем более основным будет амин.

Прежде всего, амины – более сильные основания, чем спирты, простые и сложные эфиры и т. д., по той же причине, по которой аммиак является более основным, чем вода: атом азота менее электроотрицателен, чем атом кислорода, и потому более приспособлен для размещения положительного заряда иона.

Алифатический амин – более сильное основание, чем аммиак, поскольку электронодонорные алкильные группы проявляют способность к участию в рассредоточении положительного заряда в замещенном ионе аммония и тем самым обеспечивают стабилизацию иона, невозможную для незамещенного иона аммония:

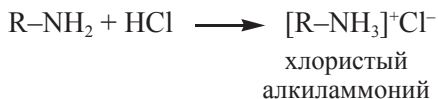


В химическом отношении амины очень сходны с аммиаком: вступают в различные реакции как нуклеофильные реагенты.

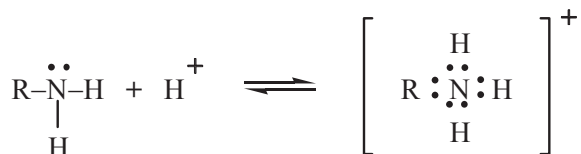
1. Водные растворы аминов имеют явно основной характер, что можно объяснить образованием полностью ионизированных алкилзамещенных гидроксида аммония:



2. Амины дают с минеральными кислотами алкилзамещенные аммонийные соли:

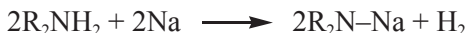


Основные свойства аминов ($K_b \approx 10^{-4}$) обусловлены способностью свободных (неподеленных) электронов атома азота присоединять протон (координационная связь):



Основность алкиламинов выше, чем аммиака, благодаря тому, что индукционный эффект радикалов увеличивает электронную плотность на атоме азота, электроны азота прочнее связывают протон.

Следует отметить, что первичные и вторичные амины проявляют и очень слабые кислотные свойства. Они образуют со щелочными металлами алкил- или диалкиламины:

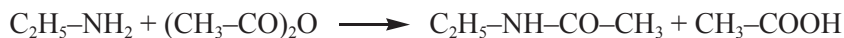


3. Амины вступают в реакцию алкилирования.

При взаимодействии с аминами галогеналкилы алкилируют их с образованием соответствующих первичных, вторичных или третичных аминов, а также солей аммониевых оснований:



4. Амины можно ацилировать, в частности ацетилировать, действуя уксусным ангидридом или хлористым ацетилом:

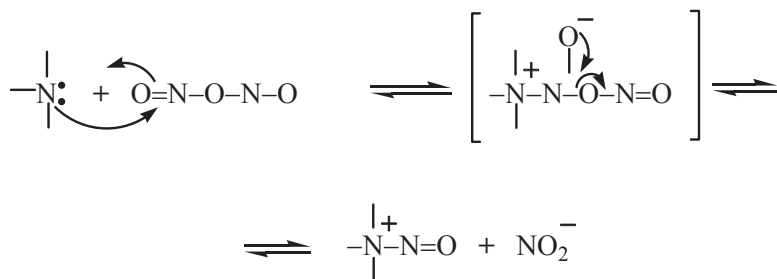


Реакция ацилирования – типичная реакция нуклеофильного замещения – может проходить по механизму S_N1 или S_N2 .

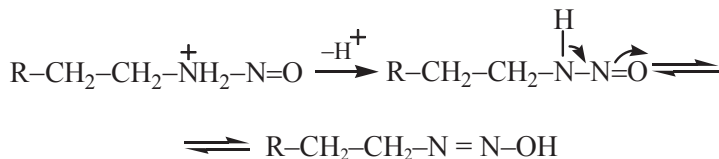
5. Азотистая кислота реагирует с первичными аминами с выделением азота и образованием спиртов, алкенов или других веществ, с вторичными аминами – с образованием нитрозаминов. С третичными аминами на холоде она не реагирует:



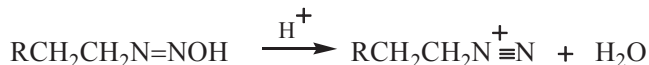
В реакции аминов с азотистой кислотой действующим реагентом является N_2O_3 , нитрозирующий амин по схеме:



А. В случае первичных аминов возникающий катион теряет протон и превращается в нитрозамин:



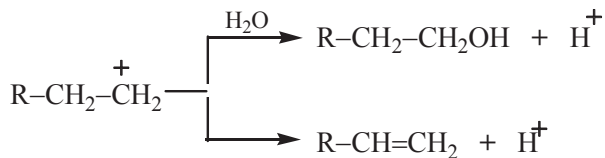
который в кислой среде дает очень нестойкую соль диазония:



разлагающуюся с образованием карбениевого иона и выделением азота:



Конечными продуктами реакции являются обычно спирты, эфиры или углеводороды в зависимости от природы образующегося карбениевого иона:



Метиламин образует преимущественно диметиловый эфир, этиламин – этиловый спирт (выход 60 %), а пропиламин – пропиловый спирт (7 %), изопропиловый спирт (32 %), пропилен, циклопропен, а также пропил- и изопропилнитриты. Для высших аминов еще более характерна изомеризация карбениевого иона.

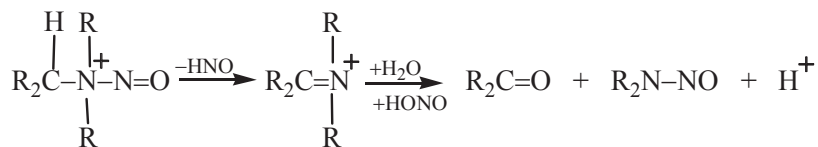
Таким образом, эта реакция не имеет препаративного значения.

Б. В случае вторичных аминов катион отщепляет протон с образованием нитрозамина:



Нитрозамины – желтые или оранжевые масла. Концентрированными кислотами они расщепляются на исходный амин и азотистую кислоту.

В. Третичные амины в слабокислой среде (pH 3–6) при нагревании расщепляются с образованием вторичного амина и альдегида или кетона, причем вторичный амин дает с избытком азотистой кислоты нитрозамин:

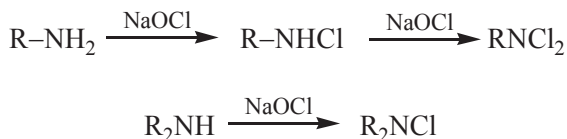


6. Первичные амины могут быть дегидрированы в нитрилы действием различных реагентов (IF_5 , $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ и др.) или каталитически:



Эта реакция обратна получению аминов из нитрилов.

7. Первичные и вторичные амины замещают атомы водорода в аминогруппе галогенами при обработке гипогалогенидами с образованием N-галогенаминов:



N-Галогенамины – обычно жидкости с резким запахом. Активные галогенирующие реагенты, сильные окислители. Взрывоопасны.

8. Амины легко окисляются. Третичные амины окисляются гидропероксидами до оксидов аминов:



Первичные амины типа $\text{R-CH}_2\text{-NH}_2$ окисляются персульфатами в щелочной среде в присутствии каталитических количеств AgNO_3 (с образованием альдосимов, гидролизующихся до альдегидов и аминов). Первичные амины типа $\text{R}_2\text{CH-NH}_2$ образуют в тех же условиях кетоны. Первичные амины типа $\text{R}_3\text{C-NH}_2$ при этом не изменяются.

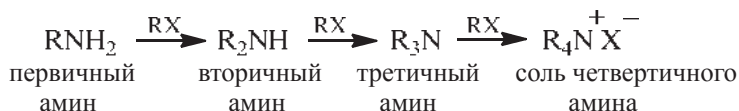
В других условиях последние окисляются с образованием алкилгидроксиламина, нитрозосоединения и, наконец, нитросоединения:



В реакциях окисления других первичных и вторичных аминов получают сложные смеси продуктов окисления.

Четвертичные аммониевые соли и основания

Амины, подобно аммиаку, могут реагировать с алкилгалогенидами, причем образуется амин следующего, более высокого, класса. В этой реакции алкилгалогенид подвергается реакции нуклеофильного замещения, а амин, обладающий основными свойствами, является нуклеофильным реагентом:



Мы видим, что один из атомов водорода, связанный с азотом, замещается на алкильную группу; поэтому реакцию часто рассматривают как *алкилирование аминов*. Амин может быть алифатическим или ароматическим, первичным, вторичным или третичным; обычно используют алкилгалогениды.

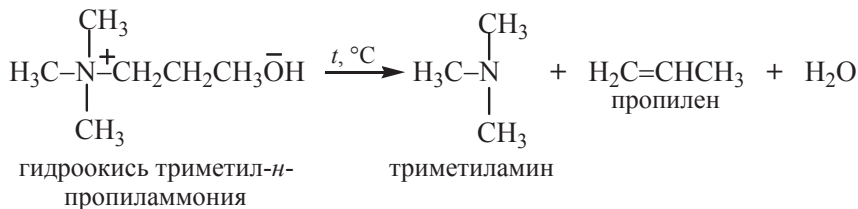
Соли четвертичного аммония образуются на последней стадии реакции алкилирования по азоту. Они имеют формулу $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$. Четыре органические груп-

пы ковалентно связаны с азотом; положительный заряд иона уравновешен наличием какого-либо отрицательного иона. Если соль первичного, вторичного или третичного амина обработать гидроксил-ионом, то атом азота отщепляет протон и образуется свободный амин. Ион четвертичного аммония не содержит отщепляющегося протона, и поэтому он не реагирует с гидроксил-ионом:

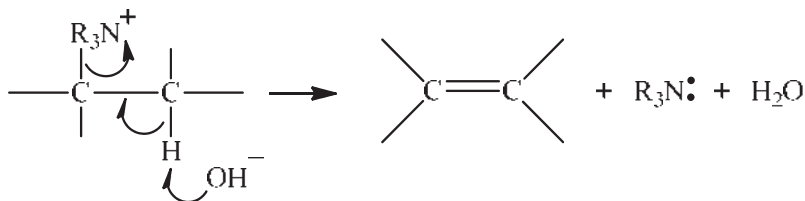


Когда раствор галогенида четвертичного аммония обрабатывают окисью серебра, то осаждается осадок галогенида серебра. Если смесь профильтровать и фильтрат выпарить досуха, то получится твердое вещество, не содержащее галогена. Водный раствор этого вещества имеет сильнощелочную реакцию и по основности похож на раствор едкого калия или едкого натра. Подобное вещество носит название гидроокиси четвертичного аммония $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$. Его водный раствор является щелочным по той же причине, что и растворы едкого калия и едкого натра: раствор содержит гидроксил-ион.

При нагревании гидроокиси четвертичного аммония до 125°C или выше она разлагается, давая воду, третичный амин или алкен. Так, например, гидроокись триметил-*n*-пропиламмония дает триметиламин и пропилен:



Эта реакция, называемая *элиминированием по Гофману*, аналогична дегидрогалогенированию алкилгалогенидов. Гидроксил-ион отщепляет протон от атома углерода; отщепляется третичный амин и возникает двойная связь:



Понятие о диаминах

Соединения, содержащие две аминогруппы в молекуле, называются *диаминами*:

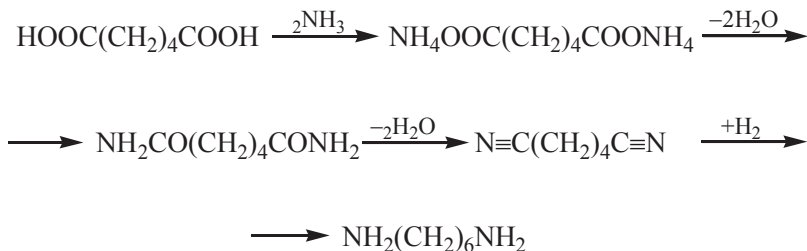
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	этилендиамин, 1,2-диаминоэтан, 1,2-этандиамин
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	триметилендиамин, 1,3-диаминопропан, 1,3-пропандиамин
$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$	1,2-диаминопропан, 1,2-пропандиамин
$\text{NH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	гексаметилендиамин, 1,6-диаминогексан, 1,6-гександиамин

Диамины могут быть получены теми же способами, что и моноамины: восстановлением динитросоединений, взаимодействием аммиака с диалогенидами, восстановлением динитрилов и др.

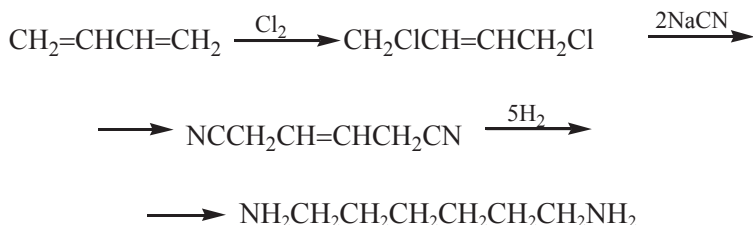
Низшие диамины растворимы в воде и являются более сильными основаниями, чем моноамины.

Диамины образуют соли с двумя эквивалентами кислот, могут алкилироваться и ацилироваться с участием как одной, так и обеих аминогрупп.

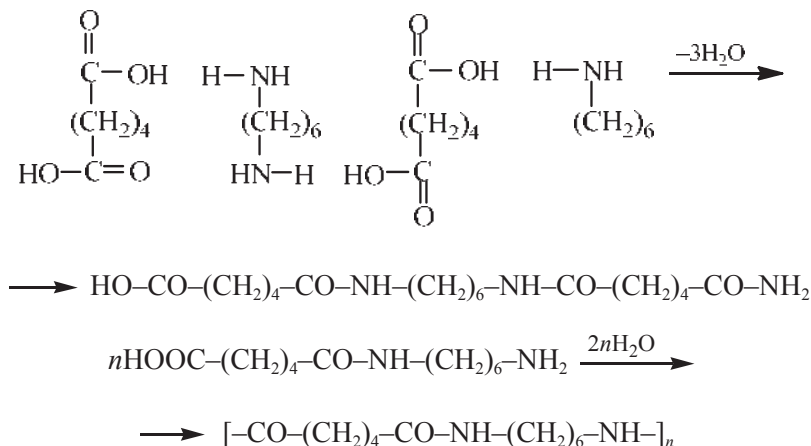
Гексаметилендиамин в промышленности получают из адипиновой кислоты. Аммонийная соль этой кислоты подвергается дегидратации с образованием диамида адипиновой кислоты и затем ее динитрила. Каталитическим восстановлением динитрила адипиновой кислоты получают гексаметилендиамин:



При другом промышленном способе получения гексаметилендиамина исходным веществом является дивинил:



Поликонденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином получают полиамиды с довольно высокой температурой плавления. Их применяют в производстве синтетического волокна, по свойствам весьма близкого к натуральному шелку, – *найлону*:

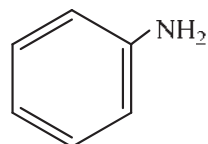


В полиамидах полиметиленовые цепи $-(\text{CH}_2)_4-$ и $-(\text{CH}_2)_6-$ связаны амидными группировками $-\text{CO}-\text{NH}-$, характерными для белковых веществ, к которым относятся шерсть и натуральный шелк.

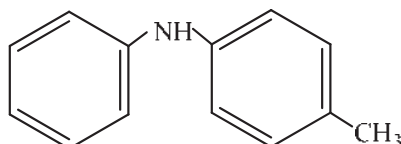
1.5.2. Ароматические амины

Ароматические амины являются производными аммиака (как и амины жирного ряда). Аминогруппа может быть связана непосредственно с ядром или находиться в боковой цепи. Как и в жирном ряду, ароматические амины могут быть первичными, вторичными и третичными. В зависимости от того, какие радикалы (только ароматические или ароматические и алифатические) связаны с атомом азота, различают амины чисто ароматические и жирноароматические.

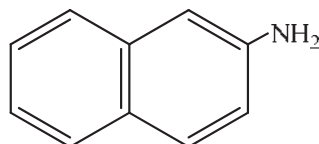
Ароматические амины:



анилин
(первичный амин)

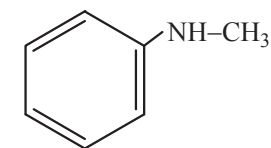
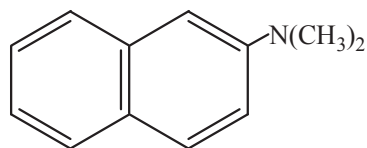


фенил(п-толил)амин
(вторичный амин)



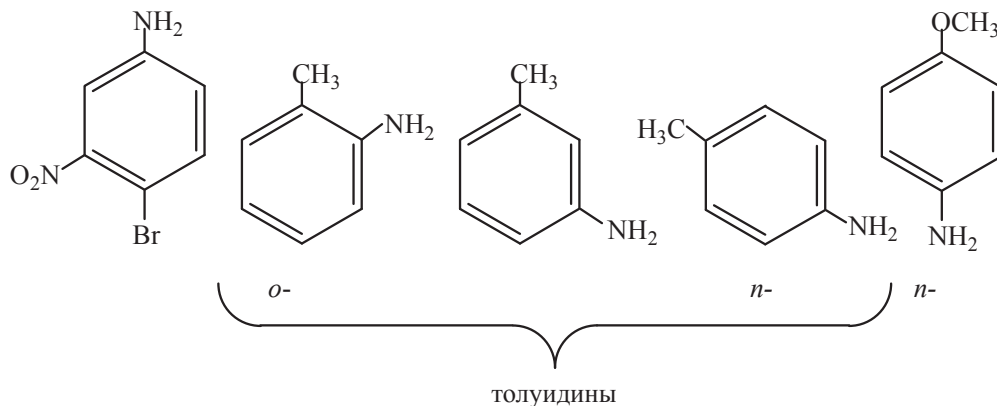
β-нафтиламин
(первичный амин)

Алкилароматические амины:

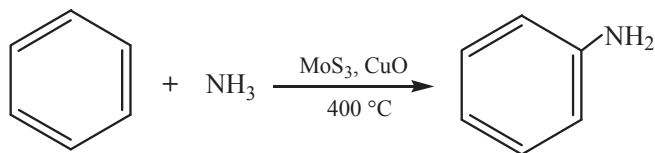
N-метиланилин
(вторичный амин)N,N-диметил-β-нафтиламин
(третичный амин)

Как видим, названия аминов производят, как правило, от названий углеводородных групп, связанных с атомом азота.

Для ароматических аминов часто применяют тривиальные названия. В то же время тривиальное название фениламина – анилин – принято и в номенклатуре ИЮПАК:

**Способы получения**

1. Прямое аминирование бензольного кольца аммиаком протекает в крайне жестких условиях на сложных катализаторах (соли молибдена, вольфрама или хрома и оксиды никеля или меди):



2. Обычным способом получения первичных ароматических аминов является восстановление нитросоединений:



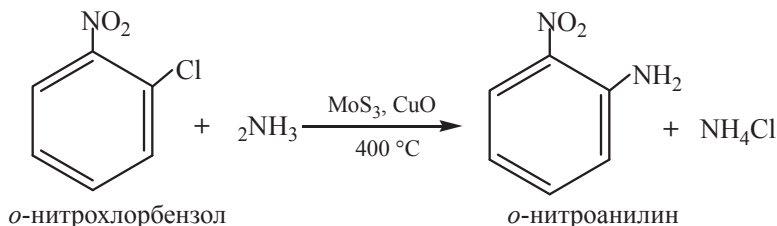
В качестве восстановителей могут быть использованы железо и соляная или серная кислоты, олово и соляная кислота, сероводород и сульфиды щелочных металлов, гидросульфиты, и, наконец, восстановление можно вести каталитическими или электрохимическими методами.

3. В последнее время ароматические амины получают из галогенопроизводных ароматического ряда и аммиака:



Вследствие малой подвижности галогена, связанного с ароматическим ядром, реакцию приходится вести в автоклаве при высоких давлениях и температуре в присутствии катализаторов – меди и ее соединений. Реакция проходит с промежуточным образованием дегидробензола.

Только в тех случаях, когда в *o*- или *n*-положении к галогену находятся сильно электроотрицательные группы, например нитрогруппа, галоген замещается аминогруппой по механизму S_N2 :



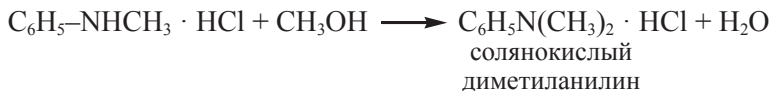
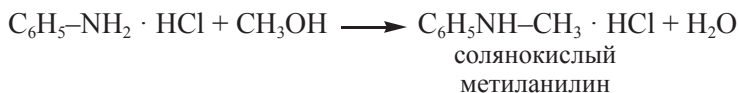
4. Амины можно также получить реакцией Гофмана из кислот через амиды:



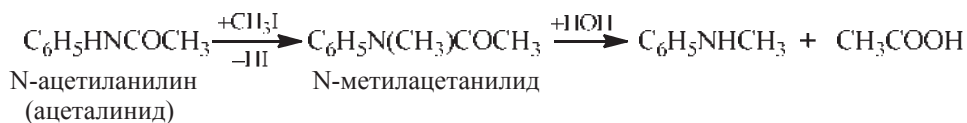
Вторичные амины

Общая формула чисто ароматических вторичных аминов Ar_2NH , жирноароматических Ar-NH-Alk , например дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, метилфениламин (метиланилин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$.

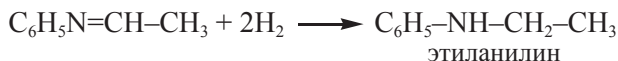
1. Вторичные жирноароматические амины получают обычными методами алкилирования первичных ароматических аминов с помощью галогенопроизводных или спиртов. В промышленности алкилирование ведется обычно спиртами в присутствии кислот, причем получается смесь солей вторичного и третичного аминов:



Вторичные жирноароматические амины (без примеси третичных) получают алкилированием ацильных производных аминов с последующим гидролизом, например по схеме:



2. Вторичные жирноароматические амины получают также гидрированием так называемых *шиффовых оснований* (азометинов):



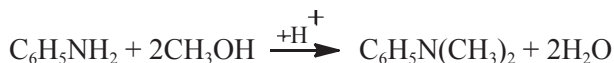
3. Чисто ароматические вторичные амины получают нагреванием ароматических аминов с их солями:



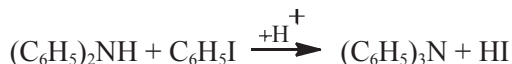
Третичные амины

Третичные амины: трифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ (чисто ароматический амин), дифенилметиламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$, диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(CH}_3)_2$ (жирноароматические амины).

Третичные ароматические амины обоих видов получают алкилированием или арилированием первичных или вторичных аминов:



Более труднодоступные третичные чисто ароматические амины получают нагреванием вторичных аминов с арилиодидами в присутствии медного порошка:



Физические и химические свойства

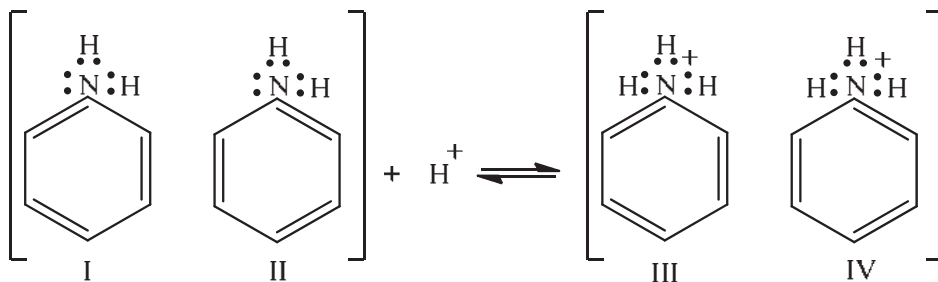
Ароматические амины – жидкости или твердые вещества с характерным неприятным запахом. Сильно токсичны. В воде растворяются слабо. Накопление аминогрупп ведет к увеличению растворимости.

Основность аминов

Как можно объяснить то, что ароматические амины – более слабые основания, чем аммиак? Сравним структуры анилина и иона анилиния со структурами аммиака и иона аммония. Как аммиак, так и ион аммония можно удовлетворительно описать одной структурой:



Анилин и ион анилиния содержат бензольное кольцо и потому представляют собой гибриды структур Кекуле I и II, III и IV соответственно. Подобный резонанс, по-видимому, в равной степени стабилизирует как амин, так и ион:

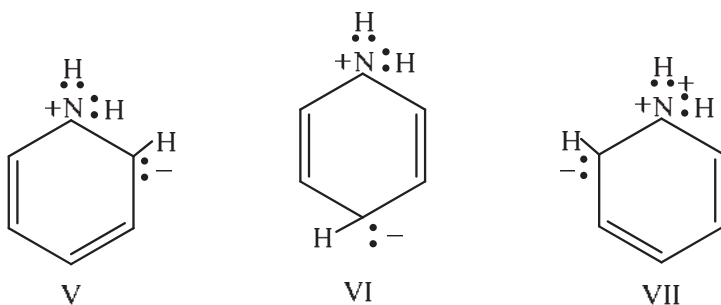


Такой резонанс снижает энергию как иона, так и молекулы на одну и ту же величину, и вследствие этого *разность* между их энергиями не изменяется, т. е. резонанс не влияет на ΔH ионизации. Поэтому, если бы не было других факторов, то можно было бы ожидать, что основность анилина будет почти такой же, как основность аммиака.

Однако необходимо учитывать еще дополнительные структуры. Для того чтобы объяснить сильное активирующее влияние NH_2 -группы в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду, мы считали, что промежуточно образующийся карбониевый ион стабилизируется за счет структур, в которых имеется двойная связь между атомом азота и кольцом; таким путем указывали на

тенденции азота к обобществлению своей четвертой пары электронов и к размещению положительного заряда. Обычно считают, что NH_2 -группа стремится разделить электроны с кольцом не только в ионе карбония, образующемся в качестве промежуточного соединения в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду, но также в самой молекуле анилина.

Итак, анилин представляет собой гибрид не только структур I и IV, но также структур V, VI и VII:



Участие структур V, VI и VII в резонансе стабилизирует амин так, как это невозможно для иона аммония. Следовательно, резонанс снижает энергию молекулы анилина в большей степени, чем энергию иона анилиния. Окончательный результат сводится к тому, что ΔH ионизации возрастает, а K_b становится меньше.

Существует и другое объяснение, согласно которому анилин – более слабое основание, чем аммиак, потому что четвертая пара электронов азота в анилине частично обобществлена с кольцом и поэтому менее доступна для образования связи с ионом водорода. Тенденция (вследствие резонанса) группы NH_2 к подаче электронов в ароматическое кольцо делает кольцо более реакционноспособным для электрофильной атаки, в то же время неизбежно понижая основность амина. Аналогичные рассуждения применимы к другим ароматическим аминам.

Влияние заместителей на основность ароматических аминов

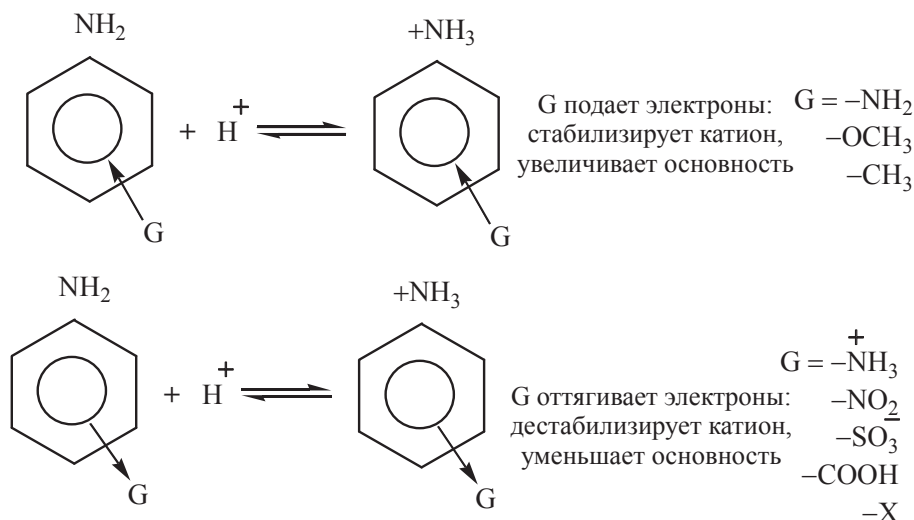
Как влияют заместители в кольце на основность ароматических аминов? Из данных табл. 31 очевидно, что электронодонорные заместители типа CH_3 увеличивают основность анилина, а электроноакцепторные заместители типа галогенов или NO_2 ее уменьшают. Эти эффекты вполне понятны. Подача электронов способствует рассредоточению положительного заряда иона анилиния, что стабилизирует ион по сравнению с амином. Оттягивание электронов приводит к усилению положительного заряда иона анилиния и его дестабилизации по сравнению с амином.

Таблица 31

Константы основности замещенных анилинов (K_b анилина = $4,2 \cdot 10^{10}$)

Заместитель	$10^{10}K_b$	Заместитель	$10^{10}K_b$	Заместитель	$10^{10}K_b$
<i>n</i> -NH ₂	110	<i>м</i> -NH ₂	7,6	<i>о</i> -NH ₂	3,2
<i>n</i> -OCH ₃	15	<i>м</i> -OCH ₃	2	<i>о</i> -OCH ₃	3
<i>n</i> -CH ₃	12,5	<i>м</i> -CH ₃	4,9	<i>о</i> -CH ₃	2,5
<i>n</i> -Cl	1,5	<i>м</i> -Cl	0,3	<i>о</i> -Cl	0,05
<i>n</i> -NO ₂	0,001	<i>м</i> -NO ₂	0,032	<i>о</i> -NO ₂	0,00035

Основность ароматических аминов:



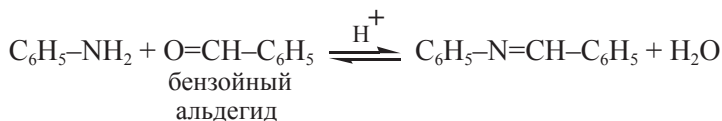
1. Подобно аминам жирного ряда, первичные и вторичные ароматические амины способны замещать водород аминогруппы алкилами. Эта реакция является способом получения вторичных и третичных аминов:



2. При действии ацилирующих средств водородные атомы первичных и вторичных аминов замещаются ацильными остатками. Так, анилин переходит в ацетанилид при действии уксусного ангидрида или при нагревании с уксусной кислотой:

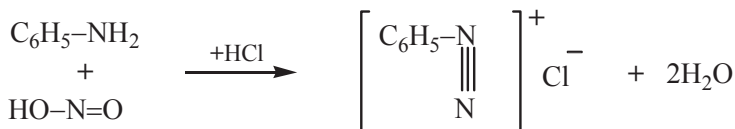


3. При слабом нагревании ароматических первичных аминов с ароматическими альдегидами легко получают шиффовые основания или азометины:



При действии разбавленных кислот эти основания подвергаются расщеплению на альдегид и амин.

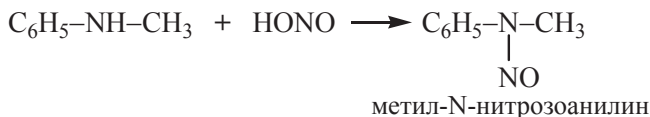
4. Особенно большое значение имеет реакция аминов с азотистой кислотой. При действии азотистой кислоты на первичные ароматические амины в кислой среде получают так называемые соли диазония. Это весьма реакционно-способные вещества:



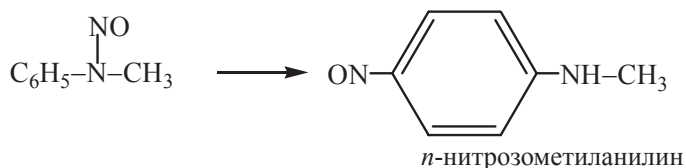
Амины жирного ряда в этих условиях, как известно, дают спирты, эфиры и другие вещества:



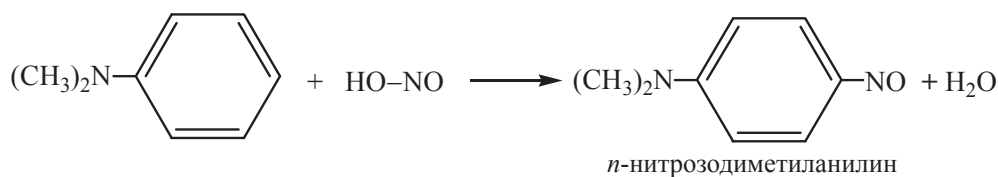
Вторичные ароматические амины реагируют с азотистой кислотой подобно аминам жирного ряда – дают нитрозоамины:



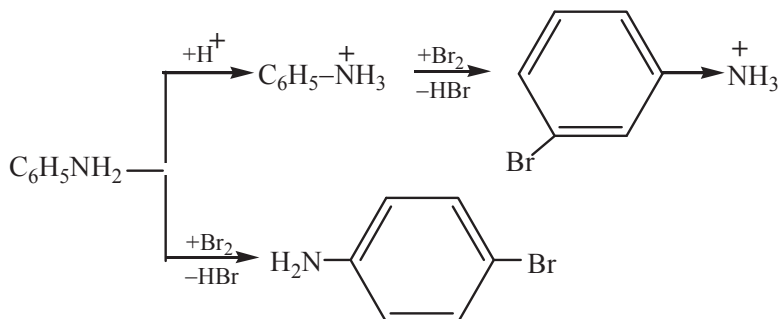
При действии минеральных кислот эти вещества перегруппировываются с перемещением нитрозогруппы в *n*-положение ядра:



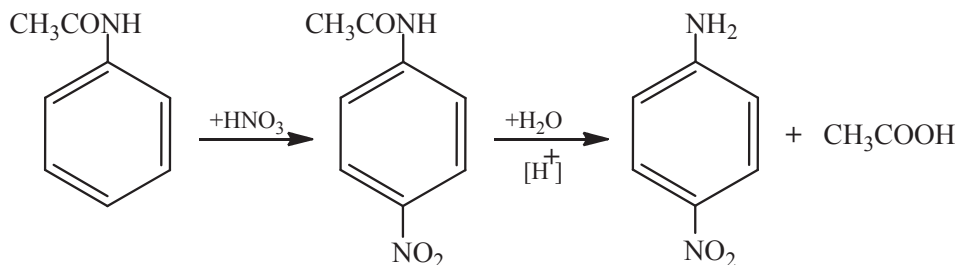
Третичные ароматические амины на холоде дают с азотистой кислотой *n*-нитрозосоединения. Третичные амины жирного ряда с азотистой кислотой в этих условиях дают соли:



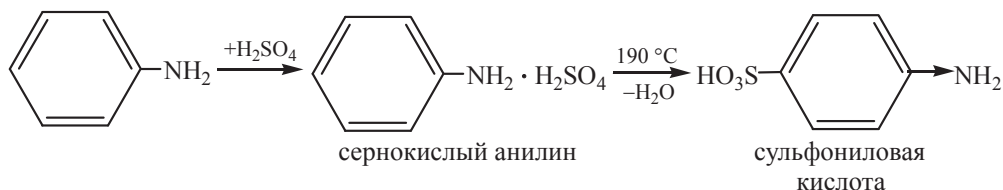
5. При галогенировании аминов в растворе сильных кислот наряду с *n*-изомером получается много *m*-изомера. Объясняется это тем, что в этих условиях галогенированию подвергается не только сам амин, но и его соль, а аммонийная группа является *m*-ориентантом:



6. При нитровании получают главным образом *n*-изомеры. Во избежание окисления аминов азотной кислотой их предварительно ацетируют. Получаемые при нитровании нитроацетанилиды гидролизом переводят в нитроамины:



7. При сульфировании также получается *n*-изомер:



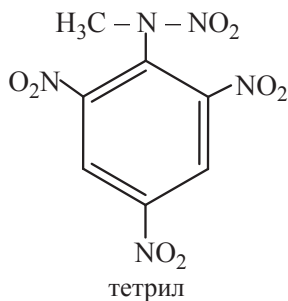
Отдельные представители. Применение

Анилин – бесцветная, труднорастворимая в воде маслянистая жидкость с т. кип. 182 °С и т. пл. 6 °С. При хранении темнеет. Пары его весьма ядовиты. Дает характерное фиолетовое окрашивание при действии на его водный раствор хлорной извести. Впервые анилин получен в результате перегонки индиго с известью (1826). В незначительных количествах содержится в каменноугольной смоле.

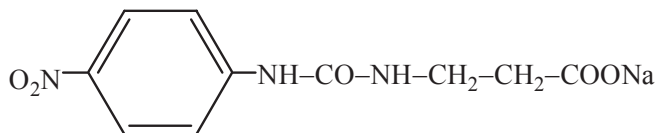
В промышленности анилин получают восстановлением нитробензола в паровой фазе водородом в присутствии никелевых или медных катализаторов. Предложено в качестве восстановителя применять природный газ в присутствии хром-никель-кобальтового катализатора.

В промышленности анилин в значительных количествах используется в производстве ингредиентов резиновых смесей, пенопластов, красителей, лекарственных препаратов и т. д.

Нитроанилины находят большое применение в производстве красителей. Тетранитрометиланилин используется под названием *тетрила* в качестве бризантного взрывчатого вещества:



Производное *p*-нитроанилина – *суосан* – в 350 раз слаще сахара:



1.5.3. Диазо- и азосоединения

Основные термины

Азосоединение – органическое соединение, которое содержит азогруппу $-\text{N}=\text{N}-$, связанную с двумя углеводородными заместителями.

Диазосоединение – органическое соединение, которое содержит группу $-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ или $=\text{N}_2$, связанную с одним атомом углерода углеводородного заместителя.

Диазония соль – органическое соединение, которое содержит диазониевую группу, связанную с углеводородным заместителем.

Диазотирование – взаимодействие первичных ароматических аминов с нитритом натрия в присутствии минеральной кислоты.

Зандмейера реакция – замещение диазогруппы на Cl , Br или CN -группу в присутствии солей одновалентной меди.

Диазосоединения

К диазосоединениям относят вещества, содержащие группировки $-\text{N}_2\text{X}$ или $=\text{N}_2$, которые связаны с одним атомом углерода углеводородного заместителя.

В зависимости от строения группы $-\text{N}_2-$ различают следующие диазосоединения:

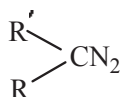
- соли диазония, которые содержат диазониевую группу (диазогруппа):



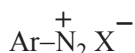
- диазопроизводные общего строения:



- диазоалканы общего строения:

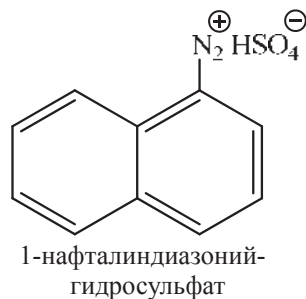
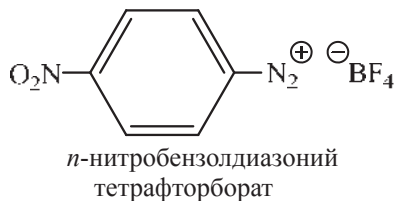
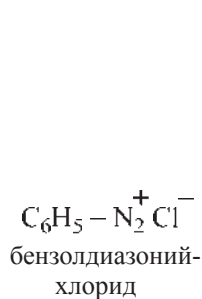


Наибольшее препаративное значение имеют ароматические соли диазония. Им приписывают ионное строение и общую формулу



Анионом X^- может быть анион сильной кислоты (например, Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^-) или комплексный анион (например, FeCl_4^- , BF_4^-).

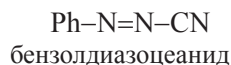
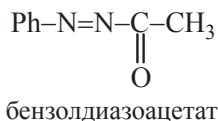
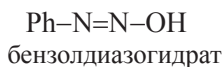
Ниже даны примеры ароматических солей диазония и их названия.



Ароматические диазосоединения общей формулы

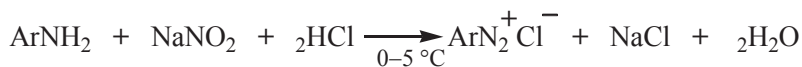


имеют ковалентное строение. Фрагментом X могут служить различные функциональные группы. В качестве примера показаны диазосоединения с гидрокси-, ацетокси- и цианогруппой:



Способы получения

Ароматические соли диазония получают реакцией диазотирования – взаимодействием первичных ароматических аминов с натриевой солью азотистой кислоты. Общее уравнение реакции диазотирования имеет вид

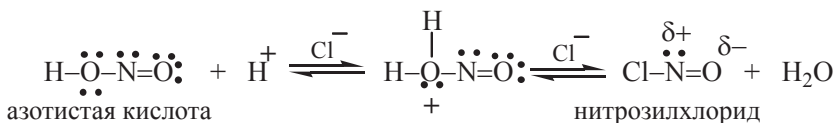


При использовании в качестве минеральной кислоты соляной кислоты диазотирование протекает следующим образом.

На первой стадии при взаимодействии нитрита натрия с соляной кислотой образуется азотистая кислота:

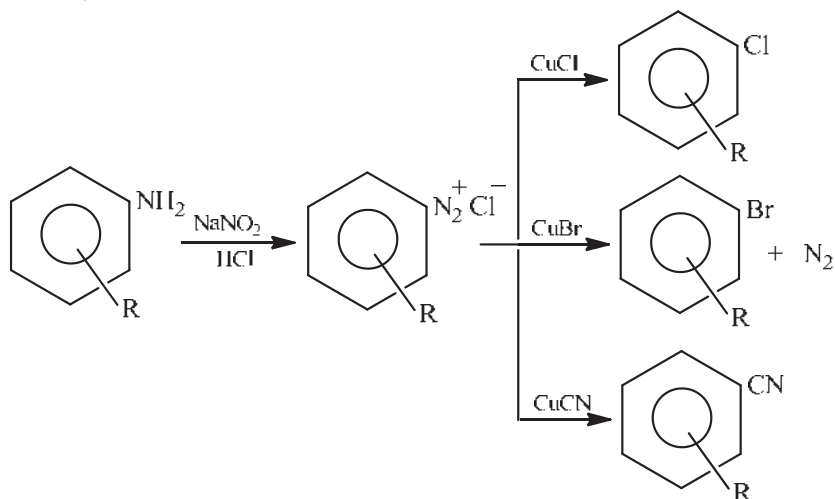


В солянокислой среде азотистая кислота превращается в нитрозилхлорид, который и является диазотирующим агентом:

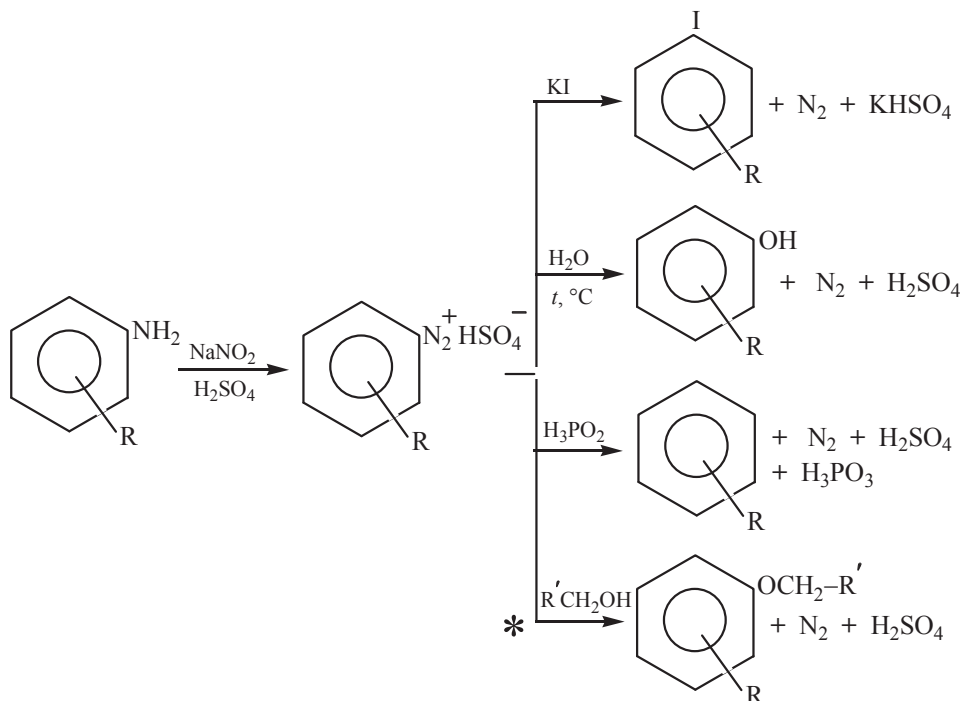


Химические свойства

Замещение азота:

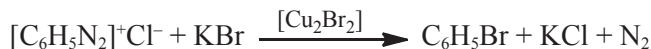
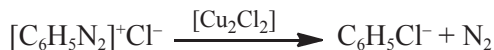


Аналогично протекают реакции замещения азота I, F, OH и H:

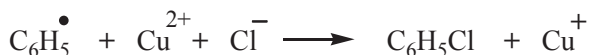


*При использовании алкидгидроксисоединений $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ образуются соответствующие арилалкоксисоединения.

Замещение диазогруппы на другие атомы требует применения в качестве катализаторов соответствующих солей меди или медного порошка (реакция Зандмейера):



Каталитическое действие солей меди скорее всего связано с тем, что они способствуют образованию арильных радикалов, например по схемам:



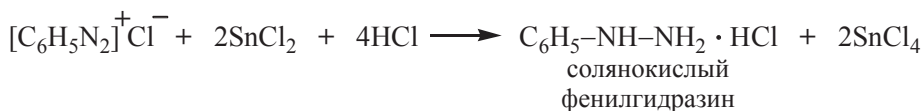
А. Н. Несмеяновым разработан метод получения металлоорганических соединений многих металлов действием металлических порошков на двойные соли диазония, например:



Реакции без выделения азота

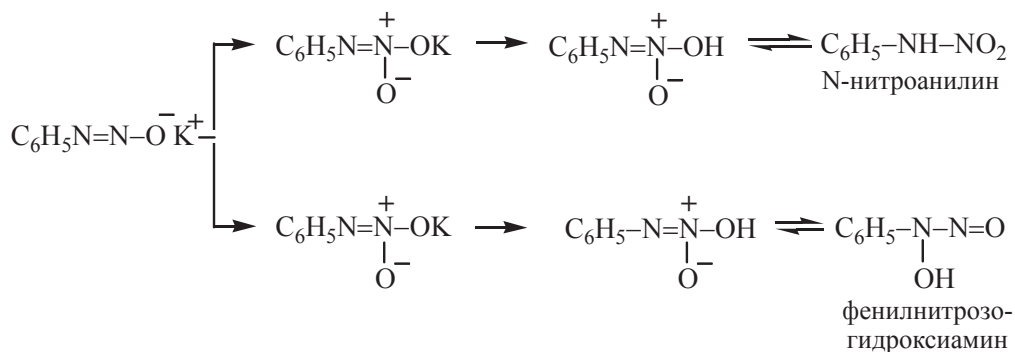
К реакциям диазосолей без выделения азота относятся реакции восстановления, окисления и сочетания.

1. *Восстановление диазосоединений.* В мягких условиях при действии, например, солянокислого раствора хлорида олова или цинковой пыли в уксусной кислоте диазосоли восстанавливаются с образованием солей арилгидразинов:

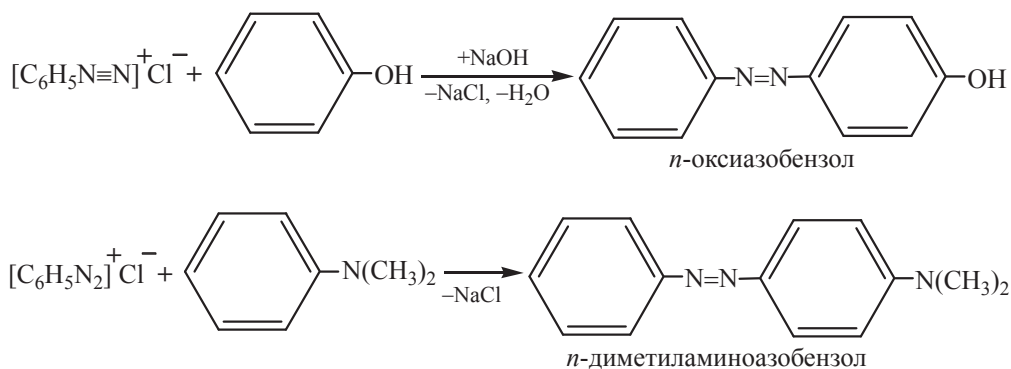


Эта реакция имеет большое значение, так как арилгидразины применяются для получения некоторых красящих и лекарственных веществ.

2. *Окисление диазосоединений.* При окислении диазотатов пероксидом водорода получают нитроамины и нитрозогидроксиламины:

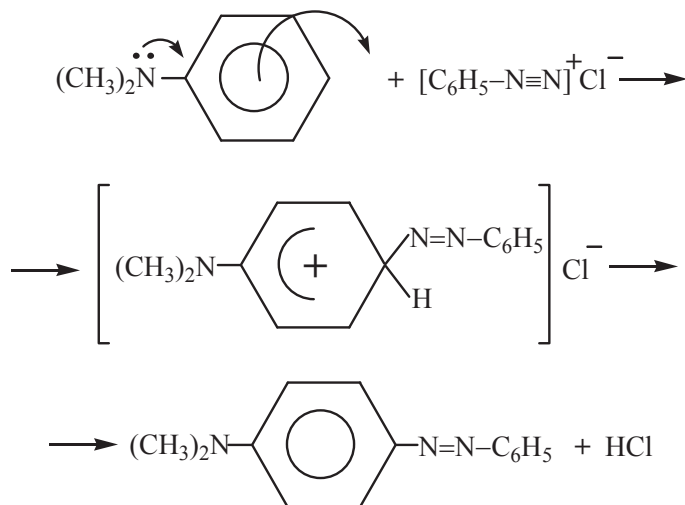


3. *Реакция азосочетания.* Эта реакция легко идет при действии солей диазония на фенолы в слабощелочном растворе и на ароматические амины в слабокислом растворе:

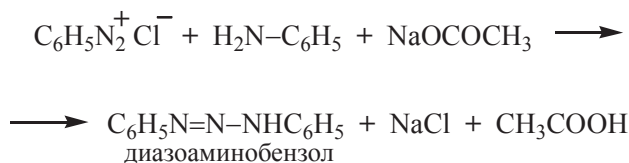


Азосочетание – реакция электрофильного замещения, аналогичная нитрованию, сульфированию и галогенированию. Активным реагентом является только

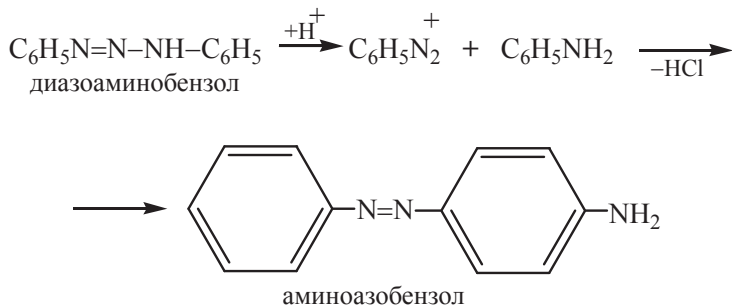
диазокатион (другие формы диазосоединений в реакции азосочетания участия не принимают):



В случае первичных и вторичных ароматических аминов в нейтральной и слабокислой среде азогруппа вступает не в ароматическое ядро, а в аминогруппу. Образуются диазоаминосоединения:



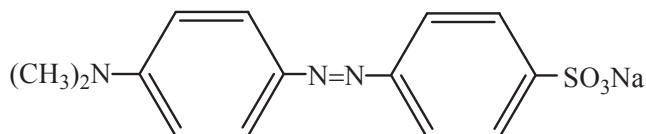
Под влиянием кислот при нагревании диазоаминосоединения превращаются в аминоказосоединения. Это превращение не имеет характера молекулярной перегруппировки. Оно идет через промежуточное образование соли диазония:



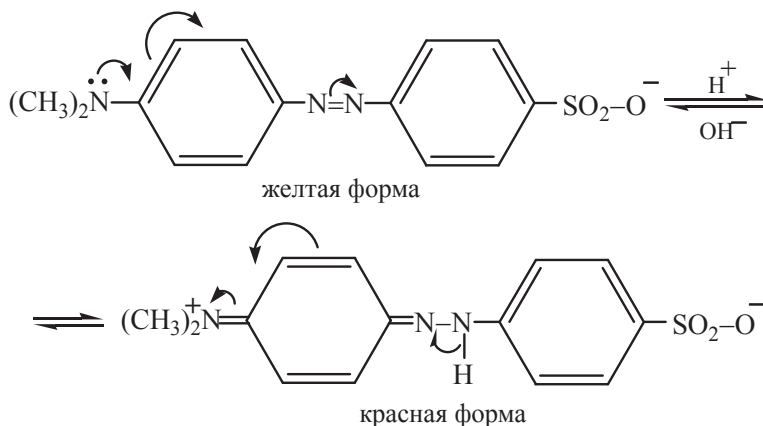
Азосоединения – вещества окрашенные, так как содержат хромофорную группу $-N=N-$, способствующую поглощению света в видимой области спектра. Гидрокси- и аминоксоединения являются красителями.

В современной промышленности азосоединения составляют свыше половины красителей по номенклатуре и свыше четверти по тоннажу.

В лабораторной практике в качестве индикатора используется азокраситель метиловый оранжевый:



Переход его из одной окрашенной формы в другую в зависимости от реакции определяется таким равновесием:



Вопросы к главе 1

1. Что такое органическая химия?
2. Источники органических соединений.
3. Что положено в основу классификации органических соединений?
4. Классы и функциональные группы органических соединений.
5. Молекулярные и структурные формулы органических соединений.
6. Изомерия и ее влияние на физические и химические свойства органических веществ.
7. Типы химических связей, квантовые числа.

8. σ - и π -связи, их прочность и реакционная способность.
9. Гибридизация атомных орбиталей, выигрыш энергии при гибридизации.
10. Типы гибридизаций.
11. Электронные эффекты в молекулах органических соединений.
12. Влияние водородных связей на физические свойства веществ.
13. Классификация органических реакций.
14. Классификация реакций по типу активирования, по типу разрыва химической связи.
15. Предельные углеводороды: гомологический ряд.
16. Изменение физических свойств в гомологическом ряду алканов.
17. Нефть как один из основных источников алканов.
18. Основные фракции, получаемые при перегонке нефти.
19. Основные химические процессы, используемые при переработке нефти.
20. Уникальность метода получения органических соединений по Фишеру – Тропшу.
21. Способы получения алканов.
22. Основные химические свойства предельных углеводородов.
23. Реакция окисления парафинов.
24. Способы хлорирования алканов: механизм реакции.
25. Влияние строения молекулы парафинов на процесс галогенирования.
26. Нитроалканы: способы получения.
27. Сульфопроизводные парафиновых углеводородов.
28. Непредельные углеводороды: отличительная особенность строения молекулы.
29. Сравнительный анализ физических и химических свойств алканов и алкенов.
30. Изомерия непредельных углеводородов.
31. Способы получения алкенов.
32. Электронное строение в реакции двойной C-C-связи.
33. Полимеризация алкенов: механизм полимеризации.
34. Алкадиены. Строение и номенклатура.
35. Получение диеновых углеводородов.
36. Химические свойства диеновых углеводородов.
37. Практическое использование диенов.
38. Алкины, ацетилен. Отличительная особенность в строении.
39. Сравнительный анализ числа изомеров алканов, алкенов, алкинов.
40. Способы получения алкинов.
41. Строение алкинов и их химические свойства.

42. Алкины как кислоты.
43. Промышленное использование ацетилена.
44. Алициклические углеводороды. Номенклатура, строение.
45. Физические свойства циклических углеводородов.
46. Типы напряжений в ряду циклоалканов.
47. Промышленные источники циклоалканов.
48. Лабораторные способы получения циклоалканов.
49. Химические свойства циклоалканов.
50. Непредельные циклические соединения. Отдельные представители.
51. Ароматические соединения. Понятие об ароматичности.
52. Классификация ароматических соединений.
53. Особенности строения бензола.
54. Ароматические ионы.
55. Гетероциклические ароматические углеводороды.
56. Способы получения ароматических углеводородов бензольного ряда.
57. Физические свойства ароматических углеводородов.
58. Особенности электрофильного замещения в ароматическом ряду.
59. Влияние заместителей на процесс электрофильного замещения.
60. Промышленное использование бензола.
61. Алкилзамещенные бензола.
62. Изомерия в ряду алкилзамещенных бензола.
63. Промышленные источники алкилбензолов.
64. Методы синтеза алкилбензолов.
65. Химические свойства алкилбензолов.
66. Ароматические сульфокислоты. Физические свойства, получение.
67. Химические свойства ароматических сульфокислот.
68. Конденсированные ароматические соединения.
69. Строение нафталина.
70. Способы получения нафталина.
71. Химические свойства нафталина.
72. Сравните однотипные реакции бензола и нафталина. Что общего и в чем различия?
73. Производные нафталина. Закономерности протекания химических реакций.
74. Полиядерные ароматические соединения. Антрацен, фенантрен.
75. Особенности протекания химических реакций в полиядерных системах.
76. Высшие полициклические углеводороды.
77. Алкилгалогениды. Изомерия. Номенклатура.
78. Промышленные способы получения алкилгалогенидов.

79. Лабораторные методы синтеза галогенопроизводных алканов.
80. Электронное строение галогеналканов.
81. Физические и химические свойства алкилгалогенидов.
82. Нуклеофильное замещение галогеналканов. Механизм реакций S_N1 и S_N2 .
83. Взаимодействие галогеналканов с амбидентными нуклеофилами.
84. Элиминирование. Особенности протекания реакций.
85. Полигалогенопроизводные алканов. Физические и химические свойства.
86. Отдельные представители полигалогенопроизводных.
87. Непредельные полигалогенопроизводные и их свойства.
88. Особенности в химических свойствах галогенопроизводных углеводов.
89. Ароматические галогенопроизводные и способы их получения.
90. Особенности в химическом поведении ароматических галогенопроизводных.
91. Алифатические нитросоединения. Физические и химические свойства.
92. Способы получения нитроалканов.
93. Нитросоединения ароматического ряда.
94. Физические и химические свойства ароматических нитросоединений.
95. Органические амины. Классификация.
96. Амины алифатического ряда и способы получения.
97. Особенности строения алифатических аминов.
98. Получение алкиламинов.
99. Свойства, обусловленные аминной группировкой.
100. Соли и основания производных алкиламинов.
101. Диамины. Физические и химические свойства.
102. Амины ароматического ряда.
103. Способ получения ароматических аминов.
104. Первичные, вторичные, третичные амины ароматического ряда.
105. Свойства ароматических аминов.
106. Влияние заместителей на свойства аминов ароматического ряда.
107. Азо- и диазосоединения.
108. Основной способ получения диазосоединений.

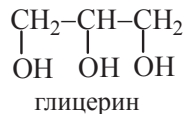
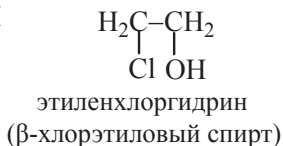
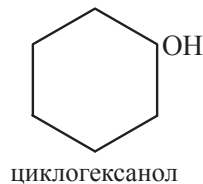
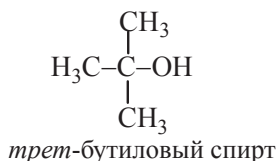
ГЛАВА 2

2.1. Кислородсодержащие соединения

2.1.1. Спирты

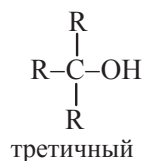
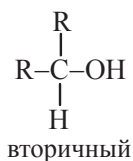
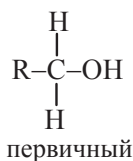
Строение, классификация и номенклатура

Спиртами называются соединения общей формулы ROH , где R – любая алкильная или замещенная алкильная группа. Эта группа может быть первичной, вторичной или третичной; она может быть как ациклической, так и циклической; она может содержать двойную связь, атом галогена или ароматическое кольцо, например:

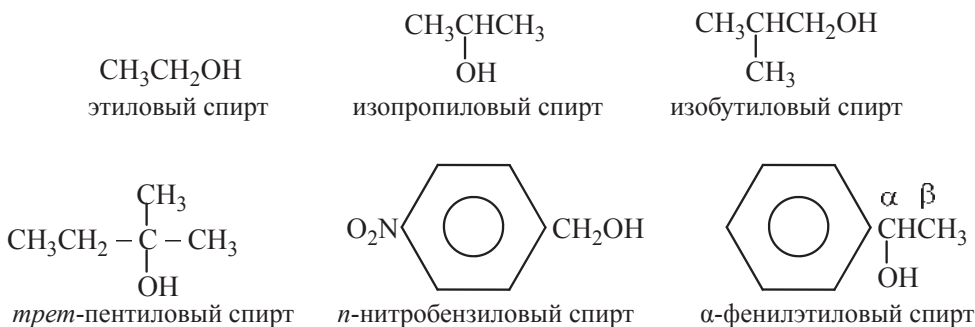


Все спирты содержат гидроксил (OH), который является функциональной группой и определяет свойства, характерные для данного класса соединений. Строение R влияет на скорость, с которой спирт вступает в некоторые реакции, и иногда на характер реакции.

Атом углерода считается первичным, вторичным или третичным в зависимости от числа связанных с ним других атомов углерода. Спирт классифицируют в соответствии с тем, к какому атому углерода присоединена группа OH .

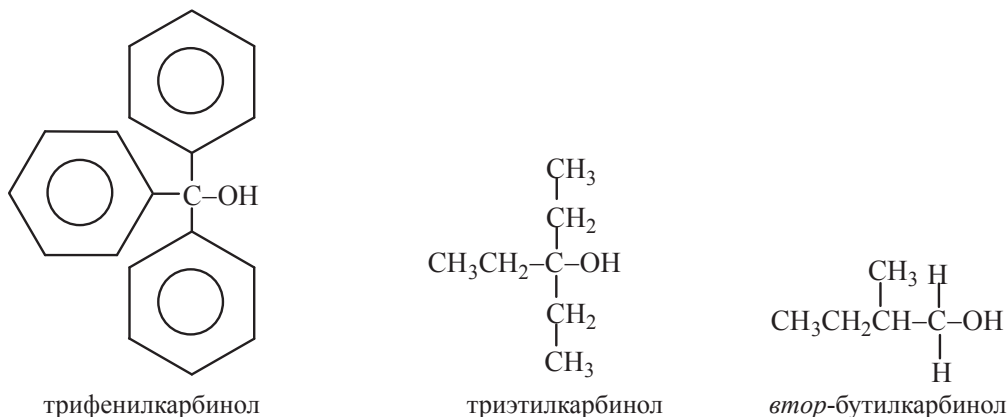


Для названия спиртов используют три системы. Простые спирты чаще всего имеют тривиальные названия. Они состоят из названия алкильной группы и слова *спирт*, например:



Следует отметить, что сходные названия не всегда отражают принадлежность спиртов к одному классу; например, изопропиловый спирт является вторичным, а изобутиловый – первичным.

Иногда удобно называть спирты по карбинольной номенклатуре: спирты рассматриваются как производные метилового спирта, карбинола CH_3OH , получающиеся при замене одного или нескольких атомов водорода на другие группы. Сначала называют группы, связанные с атомом углерода, несущим гидроксильную группу, и затем прибавляют слово *карбинол* для обозначения $\text{HO}-\text{C}$ -группы:



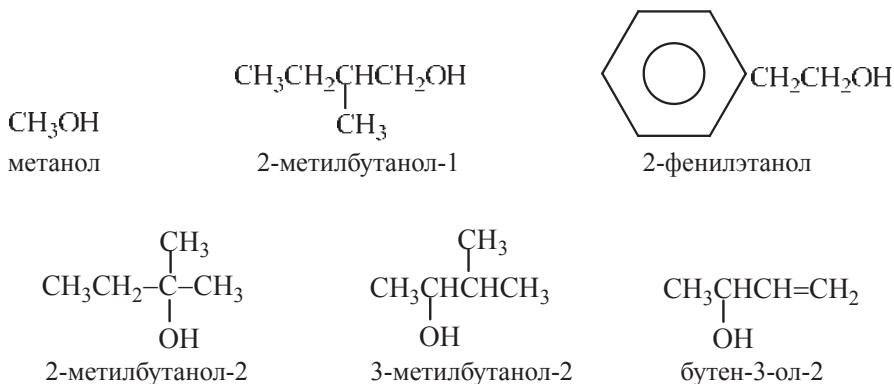
Наиболее удобной является система IUPAC. Согласно этой системе:

1) выбирают в качестве основной структуры наиболее длинную углеродную цепь, содержащую группу OH , и рассматривают соединение как полученное из этой структуры заменой атомов водорода на различные группы. Название ис-

ходной структуры – этанол, пропанол, бутанол и т. д. – зависит от числа атомов углерода; каждое название образуется путем добавления окончания *-ол* к названию соответствующего алкана;

2) после названия ставится цифра, обозначающая номер атома углерода, связанного с OH-группой, причем используется наименьшая цифра;

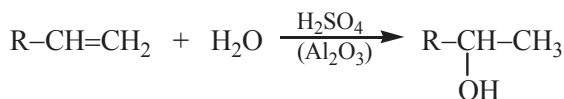
3) цифрами указываются положения других групп, связанных с основной структурой:



Способы получения

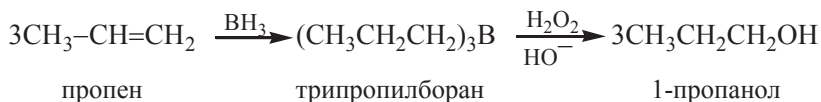
Гидратация алкенов

Алкены присоединяют воду в присутствии протонных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.) или гетерогенного катализатора (например, Al_2O_3) по правилу Марковникова:



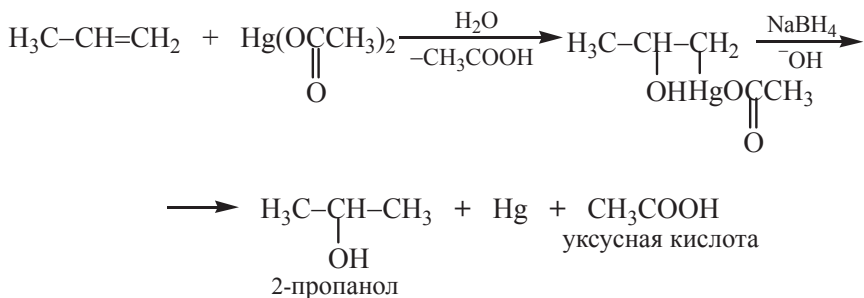
Гидроборирование алкенов

Гидроборирование алкенов и последующее окисление алкилборанов ведут к получению спиртов. При этом гидроксигруппа присоединяется к несимметричному алкену против правила Марковникова. Реакция, в целом, протекает как электрофильное *син*-присоединение по двойной углерод-углеродной связи:



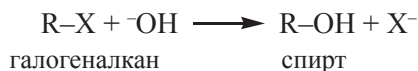
Оксимеркурирование-демеркурирование алкенов

Реакция находит значительное применение в лабораторной практике и ведет к образованию спиртов, в которых гидроксигруппа присоединена к несимметричному алкену по правилу Марковникова:



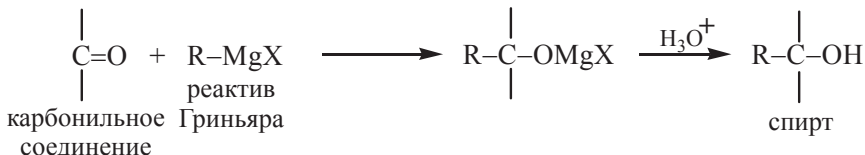
Гидролиз галогенопроизводных алканов

Действием воды или растворов щелочей многие галогеналканы (прежде всего первичные) гладко образуют спирты. Для лучшей гомогенизации реакционной смеси в нее добавляют некоторое количество смешивающегося с водой растворителя (например, диоксана):



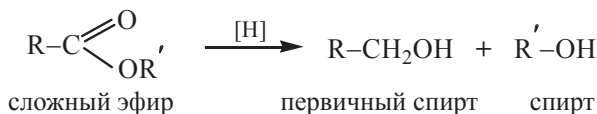
Взаимодействие реагентов Гриньяра с карбонильными соединениями

Синтез на основе реактивов Гриньяра или литийорганических соединений является надежным лабораторным способом получения спиртов:



Восстановление карбонильных соединений

Альдегиды, кетоны, сложные эфиры карбоновых кислот гладко восстанавливаются до спиртов. В качестве восстановителей применяют H_2/Ni , Pd, Pt, NaBH_4 (спирт) или LiAlH_4 (абс. эфир):



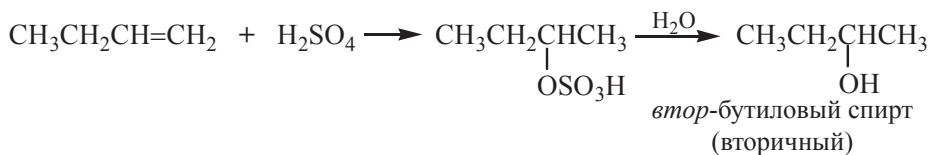
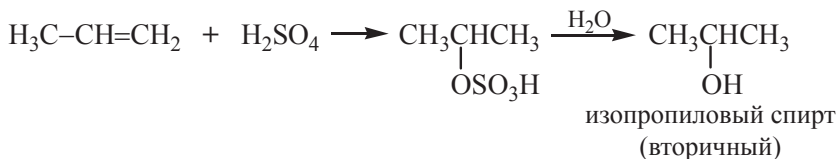
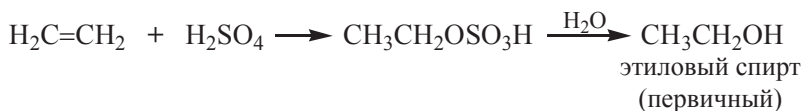
Сложные эфиры восстанавливают также по реакции Буво – Блана (1903 г.), нагревая их с натрием в этаноле.

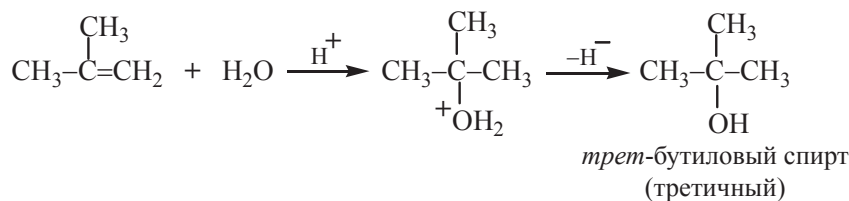
Промышленные источники

Если бы химику-органику позволили выбрать десять алифатических соединений, с которыми он должен был бы остаться на необитаемом острове, он, конечно, выбрал бы спирты. Из них он мог бы получить многие другие алифатические соединения: алканы, алкилгалогениды, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры и многие другие соединения. Из алкилгалогенидов он мог бы получить реактивы Гриньяра, а в результате их реакции с альдегидами и кетонами синтезировать более сложные спирты и т. д. «Химический» Робинзон Крузо использовал бы спирты не только как исходные соединения, но и как растворители для проведения реакций и для перекристаллизации полученных веществ.

Спирты являются не только ценным исходным материалом для синтеза алифатических соединений вследствие многообразия их реакций, но они также доступны в больших количествах по низкой цене. Для получения простых спиртов существуют два принципиальных метода, лежащих в основе синтеза алифатических соединений: гидратация алкенов, полученных при крекинге нефти, и ферментативный гидролиз углеводов. Кроме этих двух основных методов, есть и некоторые другие, имеющие более ограниченное применение.

Гидратация алкенов. Известно, что алкены, содержащие четыре или пять атомов углерода, могут быть выделены из смеси, полученной при крекинге нефти. Алкены легко превращаются в спирты в результате либо непосредственного присоединения воды, либо присоединения серной кислоты с последующим гидролизом:





Таким путем могут быть синтезированы лишь те спирты, которые образуются в соответствии с правилом Марковникова: например, изопропиловый, но не *n*-пропиловый; *втор*-бутиловый; *трет*-бутиловый, но не изобутиловый. Этим методом можно получить лишь один первичный спирт – этиловый спирт.

Ферментативный гидролиз углеводов

Ферментативный гидролиз сахаров под действием дрожжей – наиболее древний синтетический химический процесс, используемый человеком, – до сих пор имеет огромное значение для получения этилового спирта и некоторых других спиртов.

Сахар получают из различных источников, но в основном это патока из сахарного тростника или крахмал, полученный из различных зерновых культур: по этой причине этиловому спирту и было дано название «хлебный спирт».

При использовании крахмала в качестве исходного материала, кроме этилового спирта, образуется еще, правда в меньших количествах, *сивушное масло* (нем. *Fusel* – плохой напиток), представляющее собой смесь первичных спиртов: главным образом, изопентиловый спирт в смеси с меньшими количествами *n*-пропилового спирта изобутилового спирта и оптически активного пентилового спирта (2-метилбутанола-1).

Этиловый спирт

Этиловый спирт, этанол – не только наиболее старое синтетическое органическое соединение, используемое человеком, но также и одно из наиболее важных соединений.

Этиловый спирт широко используется в промышленности в качестве растворителя для лаков, красок, в парфюмерии и в лаборатории в качестве растворителя для химических реакций и для перекристаллизации. Кроме того, он служит сырьем для многих видов синтеза; после того как мы изучим химические свойства, мы сможем лучше оценить важную роль, которую играет этиловый спирт. Для промышленных целей этиловый спирт синтезируют гидратацией этилена или ферментативным гидролизом сахара, получаемого из патоки (или иногда из крахмала); в основном его получают из нефти, сахарного тростника и различных зерновых культур.

Этиловый спирт используется также для производства спиртных напитков. Для этих целей его получают ферментативным гидролизом сахара, выделяемого

из различных растительных источников. Свойства напитков зависят от сырья, используемого для ферментативного гидролиза (рожь или пшеница, виноград или ягоды бузины, мякоть кактусов или одуванчиков), метода проведения гидролиза. (Например, улетучивается спирт или нет.) Специфичный аромат напитков обусловлен не этиловым спиртом, а другими веществами, имевшимися в исходном сырье (используемом для получения спирта), или специальными добавками.

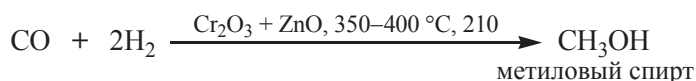
С медицинской точки зрения спирт относится к наркотическим веществам; он менее токсичен, чем другие спирты.

Поскольку этиловый спирт потребляют в виде различных спиртных напитков и он широко используется в промышленном синтезе, возникает проблема: спирт, применяемый в промышленности, должен быть непригоден для питья. Эта проблема решается прибавлением к спирту денатурата – вещества, которое придает ему неприятный вкус или даже делает его ядовитым. Двумя из восьмидесяти с лишним таких денатуратов являются, например, метиловый спирт и авиационный бензин.

Синтез метилового спирта

Как очень часто бывает, первый представитель класса спиртов, метиловый спирт, получают совершенно отлично от других спиртов – из простых неорганических соединений.

Оксид углерода и водород реагируют при 350–400 °С в присутствии оксидов некоторых металлов с образованием метилового спирта:



Метанол токсичен: его употребление, вдыхание паров или нахождение на коже в течение длительного времени вызывает слепоту или приводит к смертельному исходу.

Физические свойства

Спирты сильно отличаются от углеводов вследствие присутствия в их молекуле очень полярной гидроксильной группы и особенно потому, что эта полярная группа содержит водород.

Температуры кипения спиртов значительно выше, чем температуры кипения эфиров или углеводов, имеющих ту же молекулярную массу.

Соединение	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ этанол	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ диметиловый эфир	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ пропан
Молекулярная масса	46	46	44
Т. кип., °С	78,4	–24	–42

Физические свойства ряда спиртов приведены в табл. 32.

Таблица 32

Физические свойства спиртов

Соединение	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Метанол	CH_3OH	-97,9	64,5
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114,2	78,4
1-Пропанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-127	97,2
2-Пропанол	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-90	82,4
1-Бутанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-80	117,5
2-Бутанол	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-115	100
2-Метил-1-пропанол	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-108	108,5
2-Метил-2-пропанол	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	26	< 82,9
1-Пентанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-79	138
1-Гексанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	-52	157
1-Додеканол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$	26	259
Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	25	161

Температура кипения спиртов возрастает по мере увеличения их молекулярной массы, например:

Спирт	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$
Т. кип., °С	64,5	78,3	97,8	117,7	231,0

Спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты с разветвленной цепью. При одинаковом числе углеродных атомов первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем вторичные, а вторичные – при более высокой температуре, чем третичные. Например, температура кипения бутиловых спиртов $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$: нормального 117,7 °С, изобутилового 107,3 °С, вторичного 99,5 °С и третичного 82,8 °С. Температура плавления, наоборот, выше у третичных спиртов.

Водородная связь. Ассоциация

Температуры кипения углеводов, по-видимому, определяются их молекулярным весом и строением; это справедливо для молекул, которые удерживаются вместе главным образом за счет вандерваальсовых сил.

Существенное отличие спиртов от углеводов состоит в том, что низшие спирты смешиваются с водой. Вследствие наличия полярной ОН-группы молекулы спирта удерживаются вместе такими же межмолекулярными силами взаимодействия, какие существуют в воде. В результате возможно смешивание

двух типов молекул; причем энергия, требуемая для отрыва молекул воды или молекул спирта друг от друга, возникает за счет образования аналогичных связей между молекулой воды и молекулой спирта.

Однако это справедливо только для низших спиртов, в которых ОН-группа составляет значительную часть молекулы. Длинная алифатическая цепь с небольшой ОН-группой на конце в значительной степени сходна с алканами, и физические свойства таких соединений отражают это. Изменение растворимости в воде с увеличением числа атомов углерода происходит постепенно: первые три первичных спирта смешиваются с водой; растворимость *n*-бутилового спирта составляет 8 г на 100 г воды, *n*-пентилового – 2 г, *n*-гексилового – 1 г, а высших спиртов еще меньше. На практике считают, что в воде растворимы лишь нормальные первичные спирты, содержащие 4–5 атомов углерода.

Температуры кипения возрастают с увеличением числа атомов углерода и уменьшаются при наличии разветвлений. Температуры кипения спиртов значительно выше, чем температуры кипения соответствующих углеводородов.

Строение и температура кипения

В табл. 33 представлены строение и свойства некоторых веществ.

Таблица 33

Строение и свойства некоторых веществ

Название	Строение	Молекулярный вес	Дипольный момент, Д	Т. кип., °С
<i>n</i> -Пентан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	0	36
Диэтиловый эфир	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	1,18	35
<i>n</i> -Пропилхлорид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	79	2,10	47
<i>n</i> -Бутаналь	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72	2,72	76
<i>n</i> -Бутиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	1,63	118

В табл. 33 для сравнения приведены значения температуры кипения ряда соединений с близкими молекулярными массами, но с различной структурой. Так, диэтиловый эфир, который отличается от *n*-пентана наличием в средней части цепи атома кислорода (молекулярный вес – 16) вместо $-\text{CH}_2-$ (молекулярный вес – 14), имеет практически ту же температуру кипения, что и *n*-пентан. В то же время *n*-бутиловый спирт кипит при температуре почти на 80 °С выше. Как же объяснить такое большое различие в температурах кипения?

Спирты содержат сильнополярную ОН-группу, и поэтому можно предположить, что различие в температурах кипения обусловлено большей полярностью молекул спирта.

Параметры связей С–О и О–Н в молекулах спиртов

В табл. 34 приведены некоторые параметры связей С–О и О–Н в молекулах спиртов.

Таблица 34

Параметры связей С–О и О–Н в молекулах спиртов

Связь	Длина, нм	Энергия, кДж/моль (ккал/моль)	Полярность, D	Поляризуемость, см ³
С–О	0,144	355,5 (85)	1,30	1,54
О–Н	0,096	460 (110)	1,51	1,66

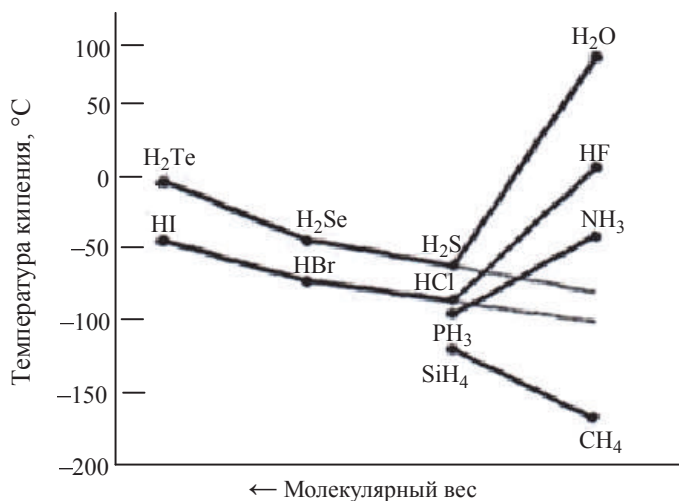
Вследствие более высокой электроотрицательности кислорода по сравнению с углеродом и водородом и С–О-, и О–Н-связи обладают выраженной полярностью. Такой фактор, несомненно, существует. Дипольный момент *n*-бутилового спирта (1,63) больше, чем дипольный момент диэтилового эфира (1,18), и гораздо больше, чем дипольный момент *n*-пентана (0). Необходимо преодолеть большие межмолекулярные силы, возникающие в результате диполь-дипольного взаимодействия, и, следовательно, кипение происходит только при более высоких температурах.

Рассмотрение других соединений, приведенных в таблице, позволяет предположить о существовании какого-то дополнительного фактора, а также наличии каких-то особых свойств у ОН-группы. Дипольные моменты альдегида, содержащего группу С=О, и *n*-пропилхлорида гораздо больше дипольного момента *n*-бутилового спирта; тем не менее эти соединения имеют гораздо более низкую температуру кипения. Влияние группы ОН очень велико, и вряд ли его можно объяснить простым увеличением полярности.

Чтобы понять эту проблему, обратимся к неорганической химии и рассмотрим температуры кипения ряда водородных соединений. Уменьшение молекулярного веса сопровождается понижением температуры кипения. Из этого правила имеются три важных исключения: HF, H₂O, NH₃.

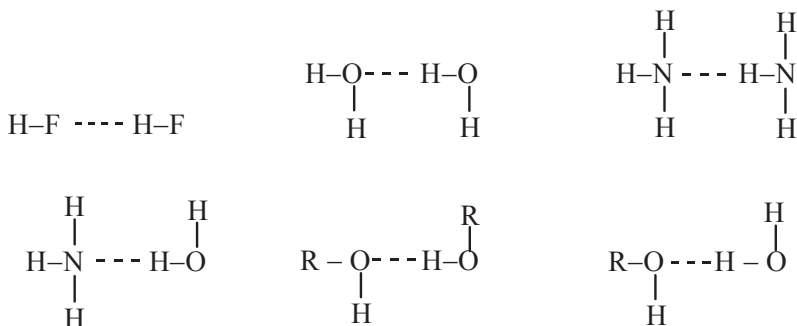
При переходе от HI к HBr и HCl температура кипения уменьшается; для HF (когда можно было бы ожидать температуру кипения около 100 °С) она увеличивается до 19 °С. Несмотря на то что HF – наиболее легкий из всех галогеноводородов, он имеет самую высокую температуру кипения. В следующих двух группах наблюдается аналогичное увеличение температуры кипения для H₂O и NH₃. Однако в четвертой группе такого увеличения температуры кипения для первого члена группы нет: CH₄ (самое легкое соединение) кипит при Т. кип. ниже, чем SiH₄.

Таким образом, три соединения (HF, H₂O и NH₃), представленные выше, выпадают из ряда и имеют аномально высокие температуры кипения.



Зависимость температур кипения гидридов от их молекулярного веса.
Влияние водородной связи на температуру кипения

Для объяснения этих аномалий на основании различных доказательств было предложено понятие водородной связи: атом водорода служит «мостиком» между двумя электроотрицательными атомами, причем с одним из них он связан ковалентной связью, а с другим — электростатическими силами притяжения. Энергия этой электростатической связи — около 5 ккал/моль ($20,93 \cdot 10^3$ Дж/моль) (для большинства ковалентных связей эта величина составляет 50–100 ккал/моль ($209,34 \cdot 10^3$ – $418,68 \cdot 10^3$ Дж/моль)). Жидкости, молекулы которых удерживаются вместе водородными связями, называют ассоциированными жидкостями; их аномально высокие температуры кипения обусловлены большей энергией, необходимой для разрушения водородных связей. Водородные связи обычно изображают пунктирными линиями:



Водородная связь – это особенно сильное диполь-дипольное взаимодействие. Когда атом водорода связан с электроотрицательным атомом, электронное облако сильно смещается в сторону электроотрицательного атома, оставляя открытым ядро водорода. Большой положительный заряд слабо экранированного ядра атома водорода сильно притягивается отрицательным зарядом электроотрицательного атома второй молекулы. Это притяжение гораздо слабее, чем ковалентная связь, которая удерживает его около первого электроотрицательного атома, однако оно гораздо сильнее, чем другие диполь-дипольные взаимодействия.

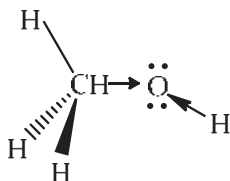
Для образования водородной связи необходимо, чтобы электроотрицательными атомами были F, O, N. Лишь водород, связанный с одним из этих трех элементов, достаточно положителен, и лишь эти три элемента достаточно отрицательны, чтобы существовало необходимое притяжение. Эти три элемента способны концентрировать отрицательные заряды на своих маленьких атомах.

Спирты, так же как и вода, – ассоциированные жидкости, их аномально высокие температуры кипения обусловлены наличием водородных связей. В эфирах и альдегидах также имеется кислород, но они содержат водород, связанный лишь с атомом углерода; их атомы водорода недостаточно положительны, чтобы образовать заметную связь с кислородом.

Растворимость низших спиртов в воде обусловлена водородными связями, которые могут существовать между молекулой воды и молекулой спирта, также как между двумя молекулами спирта или между двумя молекулами воды.

Пространственное и электронное строение

Валентный угол у атома кислорода в спиртах:



близок к тетраэдрическому, что соответствует его sp^3 -гибридизации.

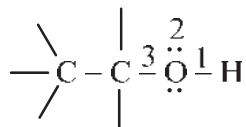
Соединение	Угол
H_2O	$\angle HOH\ 104^\circ$
CH_3OH	$\angle COH\ 107\text{--}109^\circ$

По сравнению с водой первые потенциалы ионизации спиртов заметно ниже, что указывает на большую доступность НЭП атома кислорода спирта в химической реакции:

Соединение	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	(CH ₃) ₂ CHOH	(CH ₃) ₃ COH
	вода	метанол	этанол	2-пропанол	2-метил-2-пропанол
<i>I</i> , эВ	12,6	10,8	10,5	10,3	10,1

Замена водорода у атома углерода на алкильную группу и увеличение алкильной группы отчетливо снижает первый потенциал ионизации спирта, повышая тем самым его электронодонорные свойства.

В общем, молекула спирта характеризуется, по крайней мере, тремя реакционными центрами:



1) О–Н-связь: реакция с разрывом О–Н-связи определяет кислотность спирта;

2) НЭП атома кислорода определяет основность и нуклеофильность молекулы спирта;

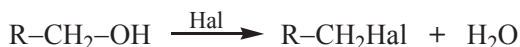
3) С–О-связь: разрыв С–О-связи характерен для реакций нуклеофильного замещения и β-элиминирования.

Химические свойства

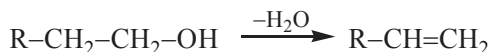
Химические свойства спиртов ROH определяются их функциональной группой – гидроксильной группой OH. Изучив химию спиртов, мы тем самым познакомимся в основном с химией гидроксильной группы в любом соединении, где она может присутствовать; мы узнаем, частично по крайней мере, какие свойства можно ожидать для оксигалогенидов, оксикислот, оксиальдегидов и т. д.

При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: С–ОН с отщеплением OH-группы или О–Н с отщеплением водорода. Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H, или элиминирования, когда образуется двойная связь.

Замещение:



Элиминирование:



Различия в строении R приводят к различиям в реакционной способности и в некоторых случаях даже изменяют направление реакции. Ниже будет рассмотрено, как строение спирта влияет на его реакционную способность и как это влияние можно объяснить.

Кислотность и основность

Спирты являются амфотерными соединениями. Они способны выступать в роли как кислот, так и оснований.

Диссоциируя по связи O–H, спирты проявляют себя как типичные кислоты Бренстеда:



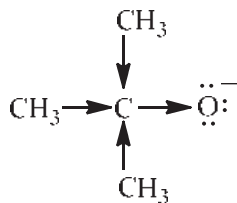
Поэтому все структурные изменения в их молекулах, которые способствуют делокализации отрицательного заряда (а тем самым и повышению стабильности) в сопряженном основании – алкоксид-ионе



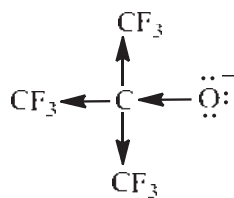
– увеличивают кислотность спиртов.

В табл. 35 приведены данные, иллюстрирующие зависимость кислотности спиртов от их строения. Там же представлены данные о силе некоторых минеральных кислот. Эти данные интересны для сравнения, поскольку, как будет показано далее, многие реакции спиртов катализируются минеральными кислотами.

Как видно из данных таблицы, разветвленность алкильной группы снижает кислотность спиртов, а введение в их молекулы атомов галогенов, напротив, повышает ее:



трет-бутоксид-ион
(менее стабилен)



перфтор-*трет*-бутоксид-ион
(более стабилен)

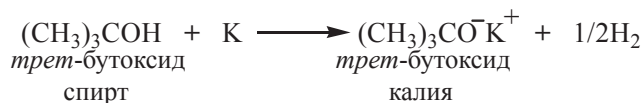
Значения pK_a спиртов и минеральных кислот

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
H ₂ O	15,7	HCl	-2,2
CH ₃ OH	15,5	H ₂ SO ₄	-5,0
C ₂ H ₅ OH	15,9	H ₃ PO ₄	2,15
(CH ₃) ₃ COH	18,0	HF	3,17
ClCH ₂ CH ₂ OH	14,3	H ₂ S	6,97
CF ₃ CH ₂ OH	12,4	HOCl	7,53
(CF ₃) ₃ COH	5,0	H ₂ O ₂	11,64

Кислотные свойства спиртов позволяют сравнительно легко получать алкоголяты, способные выступать в качестве сильных оснований и хороших нуклеофилов. Чаще всего спирты переводят в алкоголяты действием натрия:

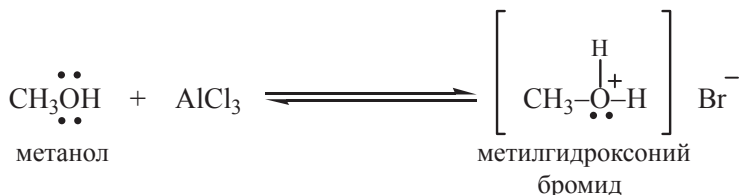


трет-Бутиловый спирт, имеющий значительно более низкую кислотность, реагирует и с натрием, и с гидридом натрия очень слабо. Поэтому для генерации *трет*-бутоксид-иона применяют калий:



Свойства оснований спирты проявляют по отношению как к кислотам Бренстеда, так и к кислотам Льюиса. Донорным атомом в молекуле спирта является атом кислорода.

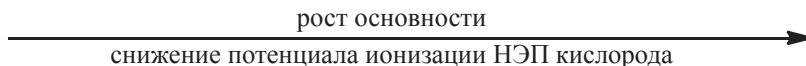
В частности, кислоты Бренстеда протонируют атом кислорода гидроксигруппы:



Кислоты Льюиса образуют со спиртами донорно-акцепторные комплексы, в которых атом кислорода выступает в роли донора НЭП:



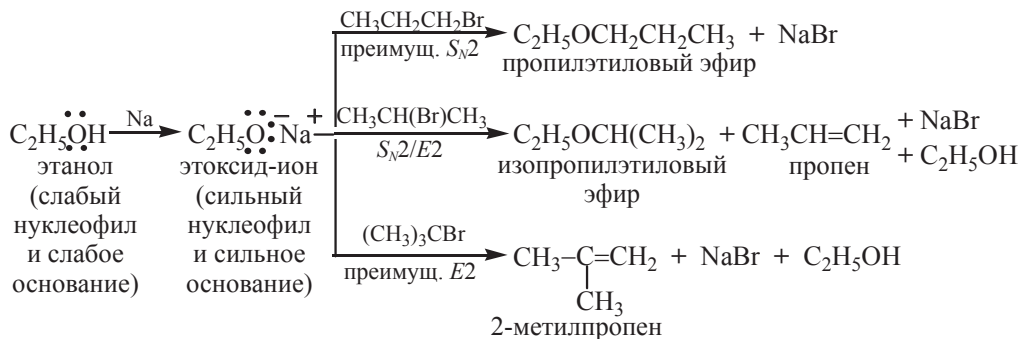
В общем, спирты являются сравнительно слабыми основаниями: значения pK_a их сопряженных кислот $R-OH_2$ составляют около 2. Разветвление алкильной группы в молекуле спирта увеличивает его основность, что соответствует и данным о снижении первого потенциала ионизации:



Реакции с галогеналканами

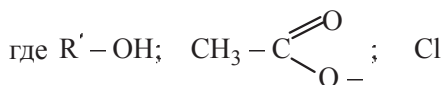
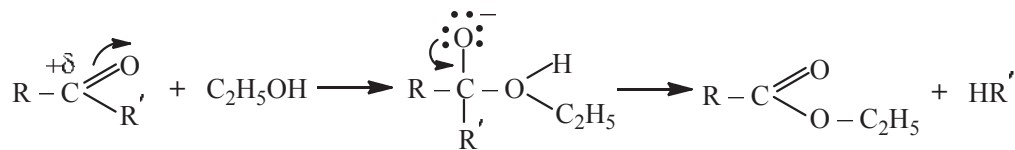
Спирты являются слабыми нуклеофилами и практически не реагируют с галогеналканами по механизму S_N2 . Вместе с тем вследствие высокой ионизирующей способности низшие спирты легко реагируют по механизму S_N1 с аллил- и бензилгалогенидами, а также с третичными галогенидами. Значительно труднее идут реакции со вторичными алкил- и циклоалкилгалогенидами.

Алкоксид-ионы являются сильными нуклеофилами и основаниями и реагируют с галогеналканами по механизмам S_N2 и $E2$. Здесь представлены лишь некоторые закономерности:



Реакции с карбонильными соединениями

Спирты легко реагируют с ацилирующими реагентами: уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлористый ацетил:



Реакция спиртов с карбоновыми кислотами, приводящая к получению сложных спиртов, называется реакцией этерификации.

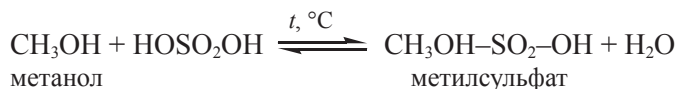
Реакционная способность спиртов в реакциях с карбонильными соединениями уменьшается в таком ряду: первичные > вторичные > третичные.

Данное изменение реакционной способности объясняется пространственными затруднениями, возникающими при присоединении молекулы спирта к тригональному атому углерода карбонильной группы в скоростьлимитирующей стадии реакции.

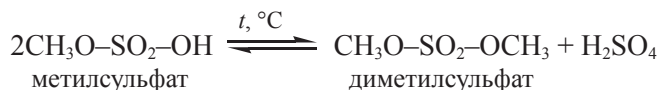
Реакции с неорганическими кислотами

Взаимодействие спиртов с кислородсодержащими неорганическими кислотами является общим способом получения сложных эфиров неорганических кислот. Многоосновные кислоты дают как кислые, так и средние эфиры.

Кислые метил- и этилсульфаты получают при проведении реакции при низкой температуре:



При нагревании метил- и этилсульфаты превращаются в средние эфиры (обычно при перегонке в вакууме):



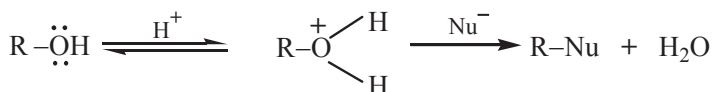
Этот метод непригоден для получения эфиров высших спиртов, особенно вторичных и третичных, которые под действием серной кислоты легко дают алкены.

При взаимодействии спиртов с азотной кислотой образуются соответствующие алкилнитраты:



Нуклеофильное замещение гидроксигруппы

Реакции нуклеофильного замещения гидроксигруппы в спиртах, т. е. с разрывом связи C–OH, протекают только в присутствии сильных кислот. Роль сильной кислоты состоит в превращении плохой уходящей группы – гидроксид-иона OH^- – в хорошую уходящую группу – молекулу воды H_2O :



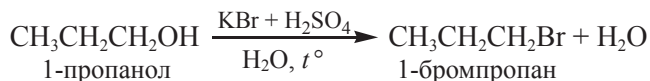
В зависимости от строения исходного спирта и условий образовавшийся алкилгидроксоний-ион реагирует далее по схеме реакции S_N1 или S_N2 .

Реакции с галогеноводородами



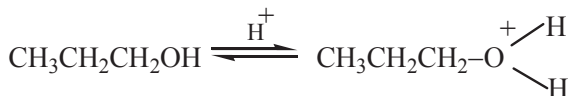
R может перегруппироваться. Реакционная способность HX: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Реакционная способность ROH: аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный.

По механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) протекают реакции метанола и большинства пространственно незатрудненных первичных спиртов, из которых карбокатионы образуются с трудом:

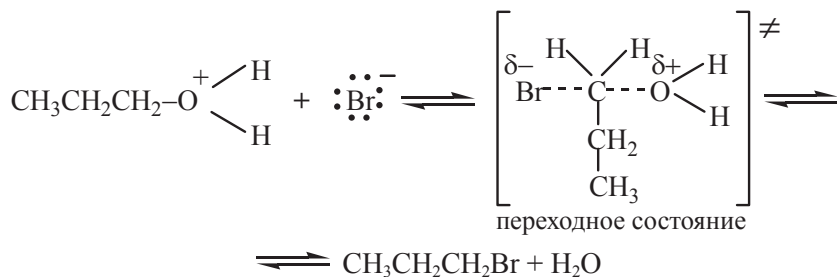


Реакции, как правило, не сопровождаются перегруппировками. Их механизм включает следующие стадии.

Стадия 1 – образование алкилгидроксониевого иона:



Стадия 2 – замещение молекулы воды (как уходящей группы) в образовавшемся алкилгидроксониевом ионе на атом брома:

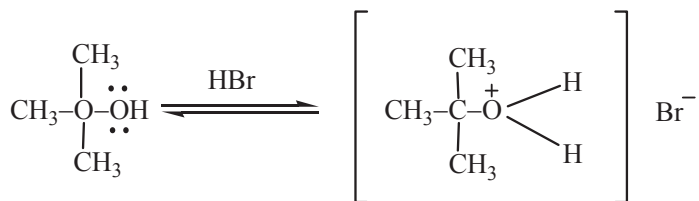


В реакциях S_N2 реакционная способность первичных спиртов $\text{R-CH}_2\text{OH}$ ниже, чем метанола. Это связано с ростом пространственных затруднений для атаки алкилгидроксониевого иона галогенид-ионом при замене H на R.

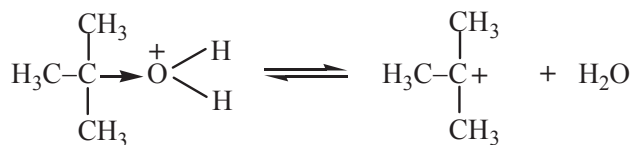
По механизму S_N1 реагируют все спирты, кроме метанола и большинства первичных спиртов. Третичные спирты активно реагируют с галогеноводородами уже при комнатной температуре. Продуктом реакции и в этом случае является

галогеналкан. Реакция обратима, поэтому положение равновесия зависит от концентрации HBr и воды.

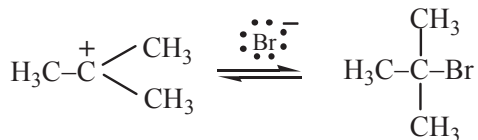
Стадия 1 – образование алкилгидроксониевой соли:



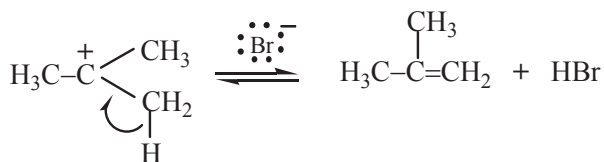
Стадия 2 – диссоциация алкилгидроксониевого иона с отщеплением воды и образованием карбокатиона (эта стадия является скоростьлимитирующей):



Стадия 3 – присоединение бромид-иона к карбокатиону протекает быстро:

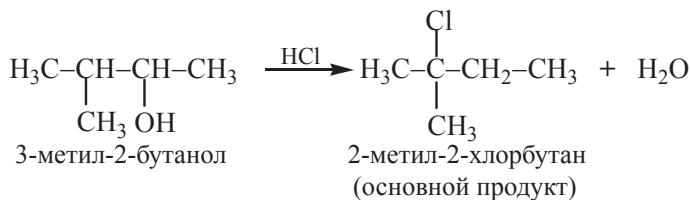


Последняя стадия осложняется побочной реакцией E1-отщеплением протона с образованием алкена:

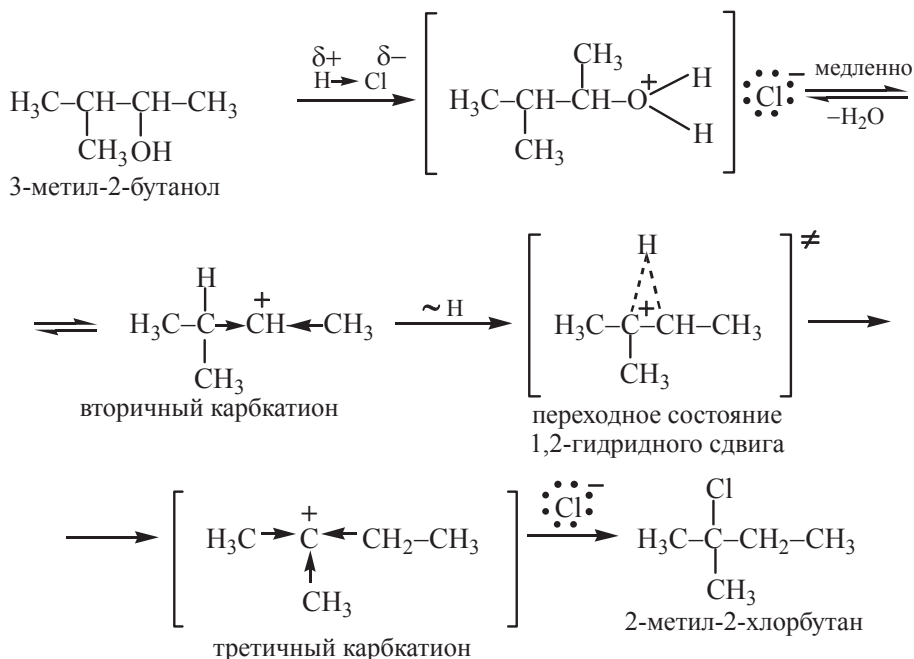


Перегруппировка в реакциях спиртов с галогеноводородами

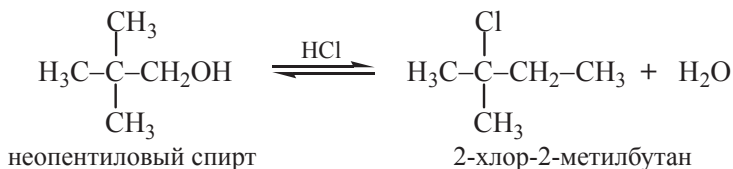
В реакциях спиртов с галогеноводородами атом галогена не всегда образует связь с тем атомом углерода, у которого находилась гидроксильная группа:



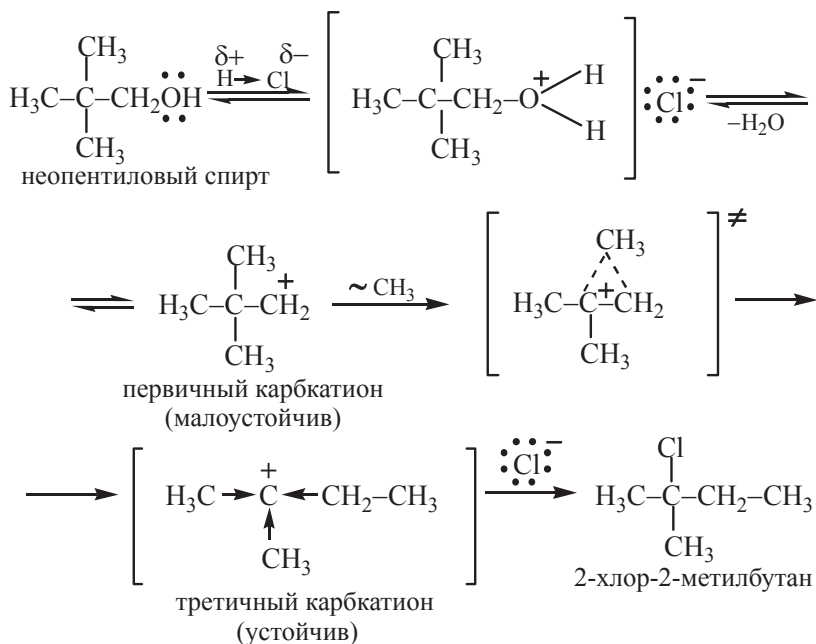
Перегруппировка является результатом быстрого превращения промежуточно образующегося вторичного карбокатиона в более стабильный карбокатион – третичный:



Стабилизация карбокатиона может достигаться не только путем гидридного сдвига, но и перемещением алкильной группы в виде карбокатиона. Классическим примером такой перегруппировки является превращение неопентилового спирта в присутствии HCl:

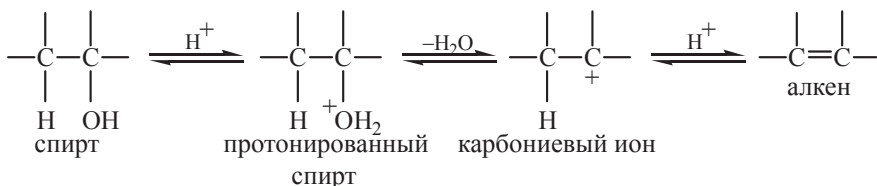


Неопентиловый спирт является первичным спиртом. Из-за стерических затруднений он не вступает в реакции S_N2 , но медленно реагирует по механизму S_N1 . Первичный карбокатион образуется при этом за счет 1,2-сдвига метильной группы с парой электронов. Такой сдвиг изменяет углеродный скелет молекулы:



Дегидратация спиртов

Согласно общепринятому механизму, дегидратация протекает через следующие стадии: 1) образование протонированного спирта ROH_2^+ ; 2) медленная диссоциация его с образованием карбониевого иона и 3) быстрое отщепление иона водорода от карбониевого иона с образованием алкена:



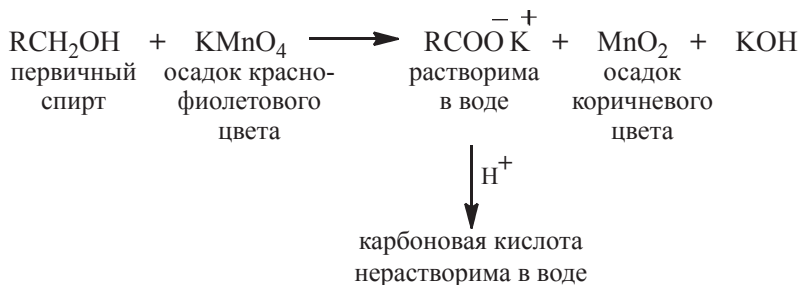
Кислота необходима для протонирования спирта, который далее диссоциирует с потерей слабоосновной молекулы воды гораздо легче, чем сам спирт.

Этот механизм служит примером $E1$ -элиминирования протонированного спирта. В общих чертах можно объяснить различие между спиртами и алкилгалогенидами, которые подвергаются элиминированию в основном по $E2$ -механизму. Поскольку спирт должен быть протонирован, чтобы имела достаточно легко удаляемая группа H_2O , дегидратация проводится в кислой среде. А для $E2$ -элиминирования необходимо довольно сильное основание, чтобы атаковать субстрат, не дожидаясь его диссоциации с образованием карбониевого иона. Сильное

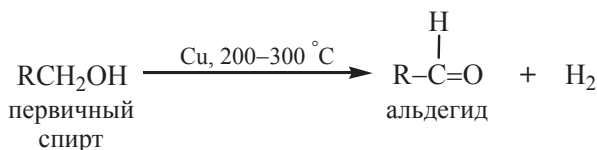
основание и кислая среда, естественно, не совместимы; любое основание гораздо быстрее, чем сам спирт, протонируется за счет спирта.

Окисление спиртов

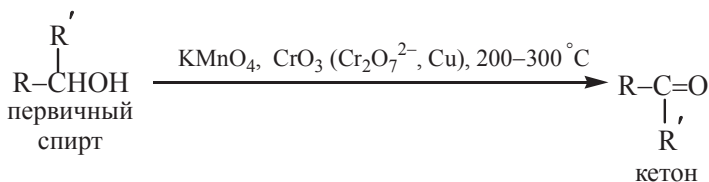
Первичные спирты можно окислять до карбоновых кислот обработкой водным раствором перманганата калия:



Первичные спирты можно окислить до альдегидов RCHO нагреванием с металлической медью при высокой температуре. Двойная углерод-кислородная связь образуется в результате элиминирования двух атомов водорода в виде молекулы H_2 ; поэтому процесс называют дегидрированием. Реакцию проводят, пропуская пары спирта через нагретую до $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ трубку с медными стружками. Альдегид и непрореагировавший спирт конденсируют и разделяют перегонкой:



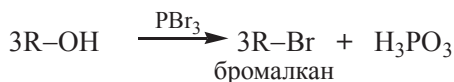
Вторичные спирты окисляются до кетонов R_2CO действием перманганата калия или хромовой кислоты в одной из следующих форм: водной $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_3 в ледяной уксусной кислоте, CrO_3 в пиридине и т. д. Их также можно дегидрировать медью. Дальнейшее окисление кетона происходит только в жестких условиях, поскольку при этом происходит разрыв углерод-углеродной связи:



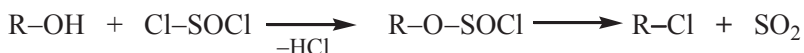
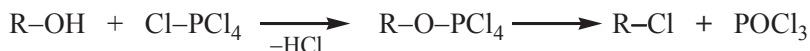
Третичные спирты не окисляются в щелочной среде; в присутствии кислоты они быстро дегидрируются до алкенов, которые затем легко окисляются.

Реакции с галогенидами фосфора и серы

Эти реакции являются лучшим методом получения галогеналканов из спиртов, так как протекают быстро, с высоким выходом и без побочных продуктов:



В каждом случае указанные реакции идут с промежуточным образованием соответствующего эфира. Например:

**Наиболее важные представители**

Метанол CH_3OH получают из синтез-газа в присутствии катализатора на основе соединений хрома и цинка (мировое производство достигает 20 млн т). Бесцветная жидкость, т. кип. $64,5^\circ\text{C}$, со слабым своеобразным запахом. В любых соотношениях смешивается с водой, бензолом, ацетоном, этанолом. Применяют для производства формальдегида, уксусной кислоты, а также в качестве алкилирующего агента (диметилтерефталат, метилметакрилат, метилацетат, метиламин), растворителя в производстве лаков и красок. Сильный яд. ПДК 5 мг/м^3 .

Этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ получают гидратацией этилена, брожением зерна и картофеля, гидролизом растительных остатков (древесины, стеблей кукурузы). Бесцветная жидкость, т. кип. $78,4^\circ\text{C}$, со специфическим запахом. Смешивается с водой и органическими растворителями. Применяют в производстве ацеталь-

дегида, хлороформа, диэтилового эфира, этилацетата, уксусной кислоты, 1,3-бутадиена. При выделении спирта ректификацией получают спирт-ректификат с т. кип. 78,15 °С, который содержит ~ 95,57 % этанола и 4,43 % воды.

н-Пропанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ получают гидрированием пропионового альдегида и омылением пропилгалогенидов. Бесцветная жидкость, т. кип. 97,2 °С, смешивается с водой, этанолом, диэтиловым эфиром, бензолом. Применяют в производстве пестицидов и лекарств, а также в качестве растворителя для восков, природных и синтетических смол. Т. самовоспл. 371 °С.

Изопропиловый спирт (2-пропанол) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ получают гидратацией пропилена. Бесцветная жидкость, т. кип. 82,4 °С, смешивается с водой и органическими растворителями. Применяют в производстве ацетона, H_2O_2 , метилизобутилкетона, изопропилацетата, изопропиламина, косметических и лекарственных средств, а также в качестве растворителя ацетатов целлюлозы, этилцеллюлозы, эфирных масел.

н-Бутиловый спирт (1-бутанол) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ получают гидрированием масляного альдегида (который получают оксосинтезом), конденсацией ацетальдегида в кротоновый альдегид с последующим гидрированием. Бесцветная жидкость, т. кип. 117,5 °С, растворим в воде (5,66 % при 20 °С), смешивается с этанолом, диэтиловым эфиром. Применяют в производстве бутилацетата, 2-этилгексанола, гербицидов, а также в качестве растворителя при производстве лаков и красок. Т. самовоспл. 345 °С. ПДК 10 мг/м³.

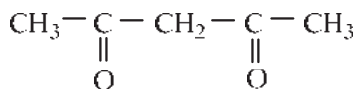
2.1.2. Ненасыщенные спирты

Физические и химические свойства

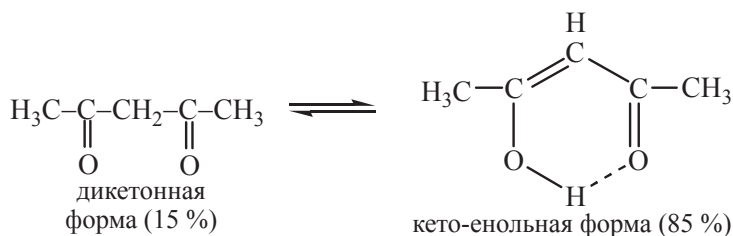
Ненасыщенные (непредельные) спирты могут быть этиленового, ацетиленового и других рядов. Простейшие ненасыщенные спирты с гидроксилом при атоме углерода с двойной связью – очень нестойкие соединения; их период полураспада составляет от нескольких минут до нескольких часов. При этом они постепенно изомеризируются в альдегиды или кетоны:



Однако известны и стабильные енолы, например ацетилацетон:



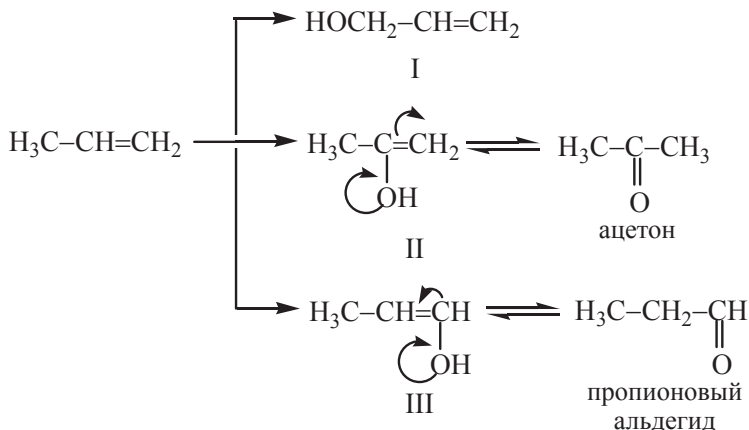
Для него характерны свойства непредельного кетоспирта, что обусловлено самопроизвольной обратимой равновесной изомеризацией – кето-енольной таутомерией:



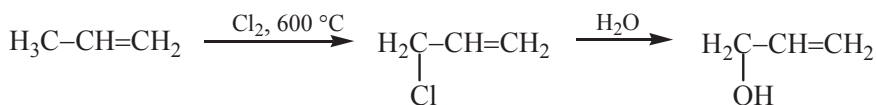
В свободном виде ацетилацетон представляет собой равновесную смесь дикетона и непредельного кетоспирта с сильным преобладанием последнего. Большая устойчивость енольной формы обусловлена возможностью образования внутримолекулярной водородной связи.

В химические превращения ацетилацетон вступает и как дикетон, и как непредельный кетоспирт.

От пропилена, например, можно было бы произвести спирты I, II и III:

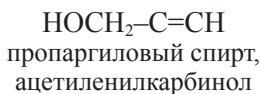
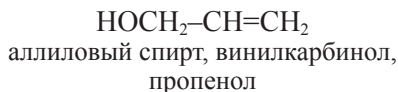


Однако спирты II и III – нестойкие вещества. В свободном виде известен только первый спирт – аллиловый, или 2-пропен-1-ол. Аллиловый спирт можно получить по следующей схеме:



По систематической номенклатуре ненасыщенные спирты называют, как производные соответствующего непредельного углеводорода, с добавкой суффикса *-ол*, причем место присоединения гидроксила показывается цифрой.

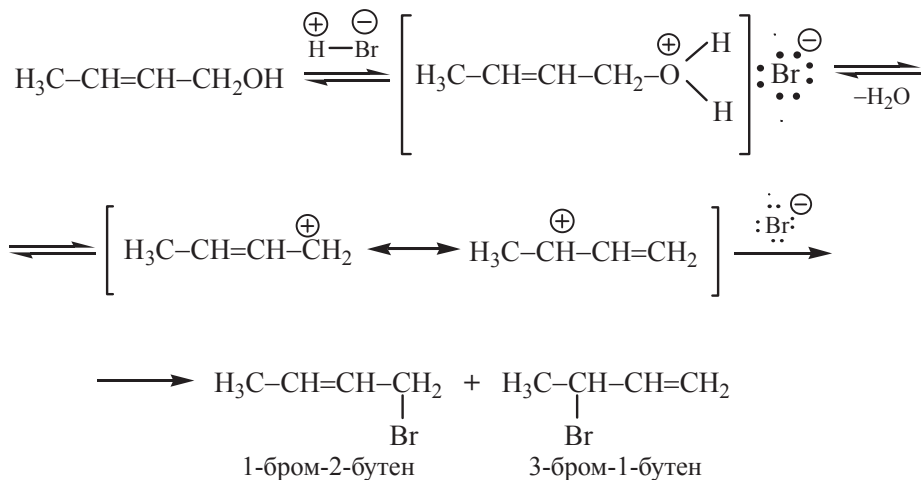
Ниже приведены названия важнейших непредельных спиртов (тривиальные, рациональные и по систематической номенклатуре):



По химическим свойствам непредельные спирты проявляют свои качества в зависимости от условий проведения как по двойной и гидроксильной группам, так и по обеим одновременно. Одной из особенностей соединений этого типа является аллильная перегруппировка.

Аллильные перегруппировки

Реакции S_N1 спиртов аллильного типа часто протекают с образованием двух изомеров в результате *аллильной перегруппировки*:



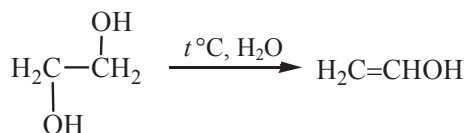
Образование на медленной стадии реакции устойчивого карбокатиона, стабилизированного резонансом, объясняет образование двух изомеров и высокую реакционную способность спиртов аллильного и бензильного типа в реакциях S_N1 .

Отдельные представители

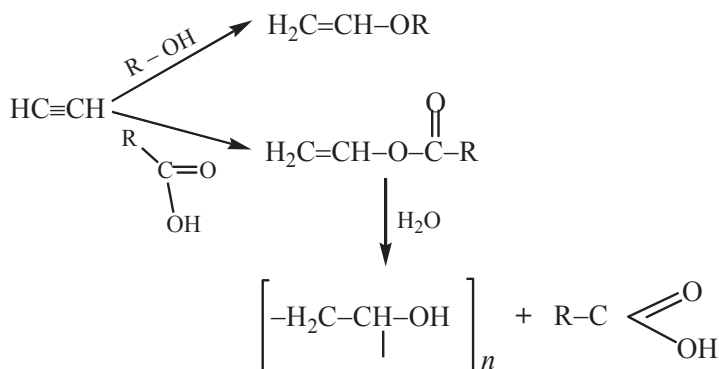
Виниловый спирт – это енольная форма уксусного альдегида:



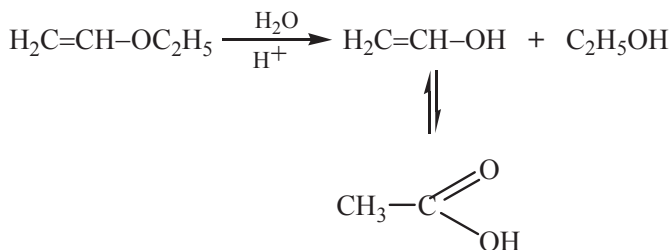
В момент образования он в обычных условиях быстро превращается в устойчивый таутомер – уксусный альдегид. Однако в предельных условиях (например, пиролизом гликоля) его все же можно получить и хранить в течение нескольких минут или часов (в растворах):



Простые и сложные эфиры винилового спирта – достаточно устойчивые соединения. Применяются в промышленности. Полимер винилового спирта, получаемый гидролизом винилацетата, – белый растворимый в воде порошок:

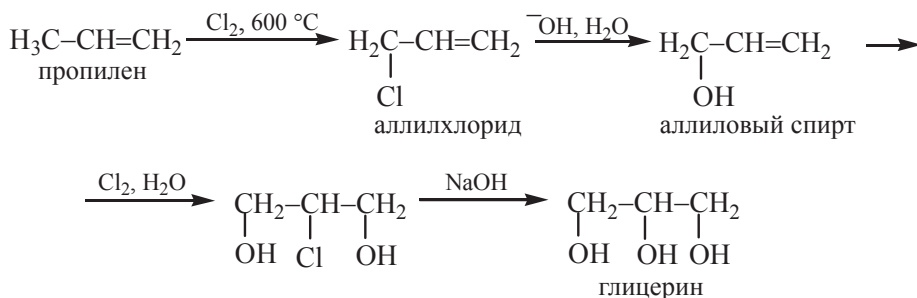


В отличие от предельных эфиров виниловые эфиры подвергаются гидролизу при действии даже разбавленных растворов кислот уже на холоде с образованием уксусного альдегида и спирта:

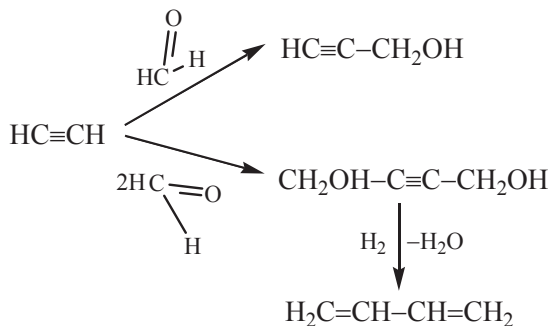


Аллиловый спирт – бесцветная жидкость, имеющая температуру кипения 97,5 °С, с острым, неприятным запахом; смешивается с водой в любых соотношениях; является промежуточным продуктом при синтезе глицерина. Обладает свойствами как спиртов, так и непредельных углеводов.

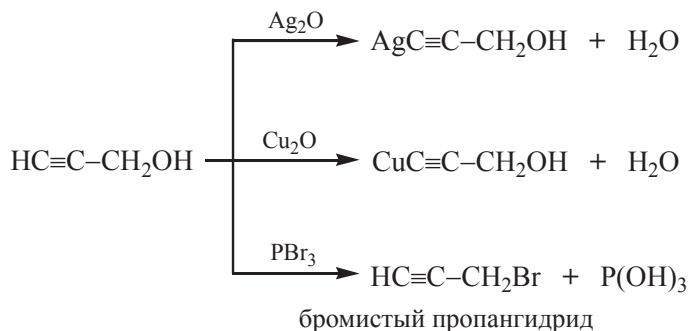
Получают аллиловый спирт гидролизом хлористого аллила – продукта высокотемпературного хлорирования пропилена – 5%-ным раствором щелочи:



Пропаргиловый спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ – бесцветная жидкость неприятного запаха, кипящая при 114,7 °С; является промежуточным продуктом при получении аллилового спирта и глицерина, а также при производстве дивинила. Получают пропаргиловый спирт конденсацией ацетилена с формальдегидом:



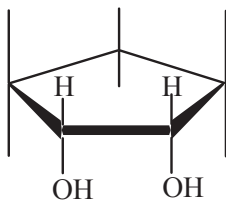
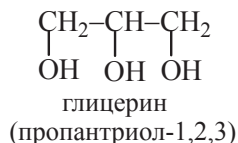
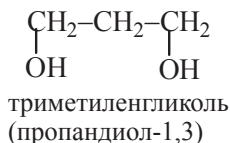
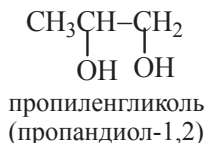
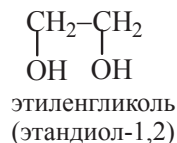
Пропаргиловый спирт проявляет химические свойства однозамещенного ацетилена и первичного спирта; при обработке его аммиачным раствором оксида серебра или Cu_2Cl_2 образуются соответствующие серебряные или медные взрывчатые ацетилениды. При взаимодействии с галогенидами фосфора, например с трехбромистым фосфором, спиртовая группа замещается галогеном:



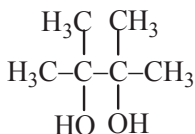
2.1.3. Двухатомные спирты (гликоли)

Структура, номенклатура и изомерия гликолей

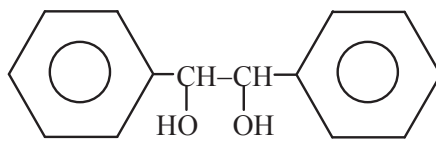
Гликолями называют спирты, содержащие две гидроксильные группы. Мы будем в основном рассматривать те гликоли, в которых OH-группы связаны с соседними атомами углеродов, т. е. 1,2-гликоли. Два гидроксила у одного атома углерода обычно не удерживаются; вещества с таким строением в момент образования теряют воду и образуют альдегид (или кетон). Ниже приведены тривиальные названия гликолей и их названия по номенклатуре IUPAC:



цис-циклопентин-
диол-1,2

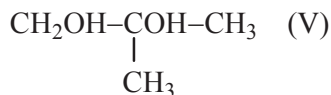


пинакон
(2,3-диметилбутандиол-2,3)



гидробензоин
(1,2-дифенилэтандиол-1,2)

В качестве примера изомерии двухатомных спиртов приведем изомерные гликоли состава $C_4H_8(OH)_2$:



В зависимости от положения гидроксильных групп различают α -гликоли (группы $-OH$ у рядом стоящих углеродных атомов – I, IV, V), β -гликоли (группы $-OH$ в 1,3-положении – II, VI), γ -гликоли (группы $-OH$ в 1,4-положении – III), δ -гликоли и т. д. По характеру углеродных атомов, несущих гидроксильные группы, различают гликоли первично-вторичные (I, II), двупервичные (III, VI), двувторичные (IV), первично-третичные (V) и т. д.

Названия гликолей производят от названия этиленовых углеводородов (систематическая номенклатура). В первом случае название этиленового углеводорода сопровождается словом гликоль, например этиленгликоль, пропиленгликоль. По систематической номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляют суффикс *-диол* и указывают положение гидроксильных групп. Например, этандиол CH_2OH-CH_2OH , 1,2-пропандиол $CH_2OH-CHON-CH_3$, 1,3-бутандиол $CH_2OH-CH_2-CHON-CH_3$, 2-метил-1,2-пропандиол $CH_2OH-C(CH_3)ON-CH_3$.

Физические свойства гликолей

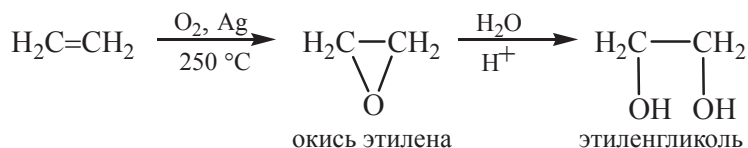
Как и следовало ожидать исходя из структуры гликолей, в которых имеется более одного центра для образования водородной связи, для них характерны высокие температуры кипения (даже для простейшего члена ряда, этиленгликоля, т. кип. $197^\circ C$) (табл. 36). Низшие гликоли смешиваются с водой, и даже содержащие семь атомов углерода гликоли обнаруживают заметную растворимость в воде.

Физические свойства полиоксиспиртов и родственных соединений

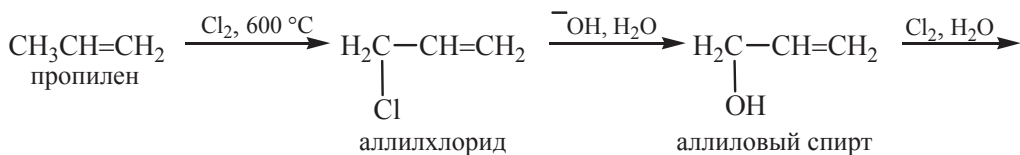
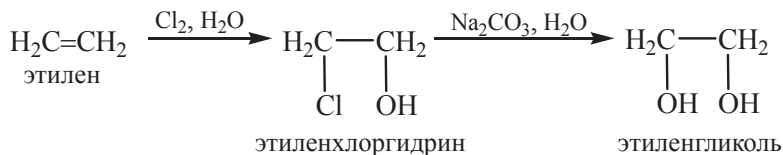
Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С/ мм рт.ст.	Растворимость, г/100 г Н ₂ О
Этиленгликоль	НОСН ₂ СН ₂ ОН	–16	197	∞
Пропиленгликоль	СН ₃ СН(ОН)СН ₂ ОН	–	187	∞
Пропандиол-1,3	НОСН ₂ СН ₂ СН ₂ ОН	–	215	∞
Бутандиол-1,2	СН ₃ СН ₂ СН(ОН)СН ₂ ОН	–	192	Слабо растворим
Мезо-бутандиол-2,3	СН ₃ СН(ОН)СН(ОН)СН ₃	34	183	∞
Бутандиол-1,4	НОСН ₂ СН ₂ СН ₂ СН ₂ ОН	16	230	∞
Пинакон	(СН ₃) ₂ С(ОН)С(СН ₃) ₂ ОН	45	174	Слабо растворим в холодной воде
Глицерин	НОСН ₂ СН(ОН)СН ₂ ОН	18	290	∞
Пентаэритрит	С(СН ₂ ОН) ₄	260	–	6
Мезо-гидробензоин	С ₆ Н ₅ СН(ОН)СН(ОН)С ₆ Н ₅	137	–	0,3
Цис-циклопентандиол-1,2	–	30	118/22	–
Транс-циклопентандиол-1,2	–	55	136/22	–
Цис-циклогександиол-1,2	–	98	–	–
Транс-циклогександиол-1,2	–	104	–	–

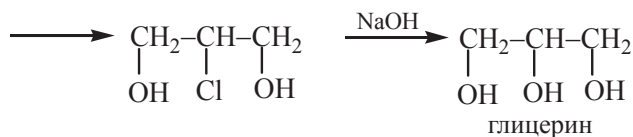
Методы синтеза гликолей

1. Гидроксилирование алкенов:

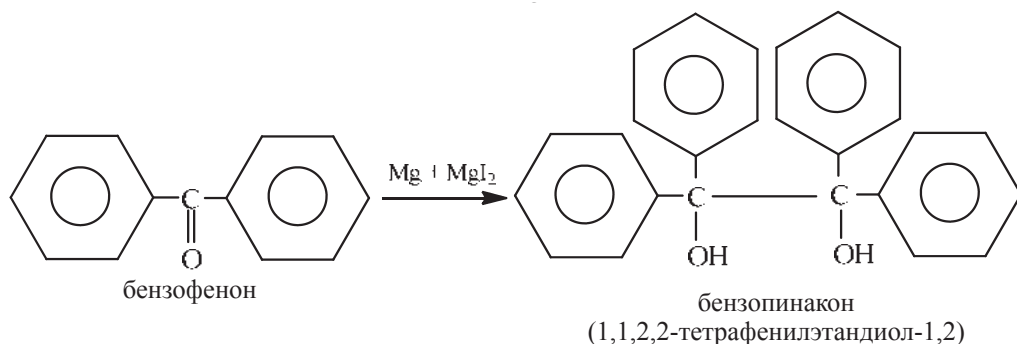
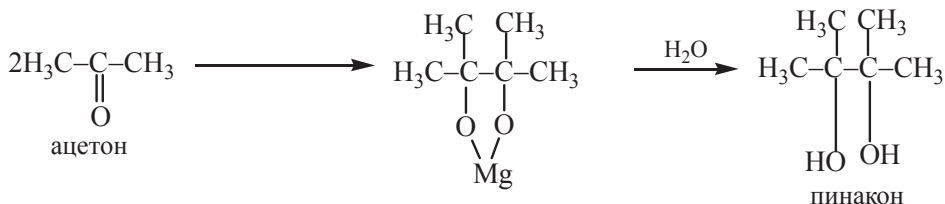


2. Гидролиз галогенопроизводных:

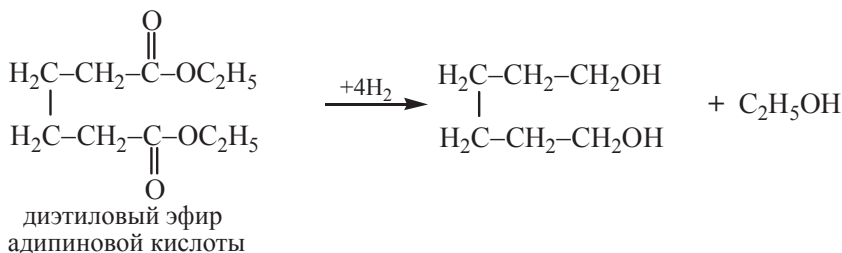




3. Бимолекулярное восстановление карбонильных соединений:



4. Полиметиленгликоли общей формулы $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$ можно получать каталитическим восстановлением эфиров дикарбоновых кислот. Например, диэтиловый эфир адипиновой кислоты при восстановлении переходит в 1,6-гександиол:



Химические свойства

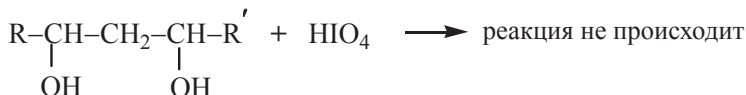
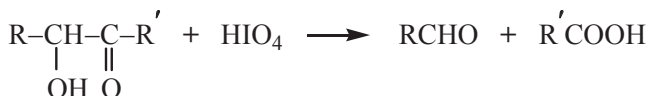
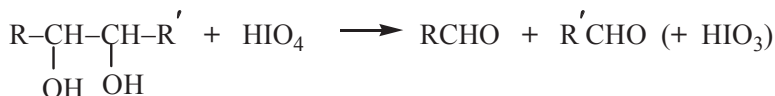
Химические свойства гликолей

Гликоли – это спирты, а потому большая часть химических свойств гликолей является химическими свойствами спиртов, которые уже были обсуждены. Кроме того, гликоли вступают в некоторые реакции, которые характерны лишь

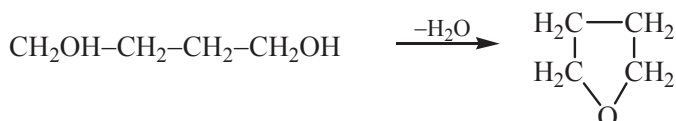
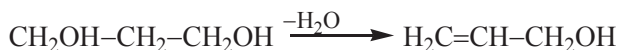
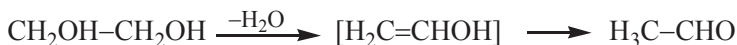
для соединений, содержащих две или большее число OH-групп. Эти реакции мы и рассмотрим: а) особый вид реакции окисления – *окисление йодной кислотой* и б) особый род реакции дегидратации – *пинаколиновую перегруппировку*.

Окисление гликолей йодной кислотой

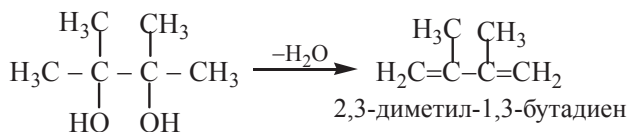
При обработке соединений, содержащих две или большее число групп OH, находящихся у соседних атомов углерода, с помощью йодной кислоты протекает окисление с расщеплением углерод-углеродной связи, например:



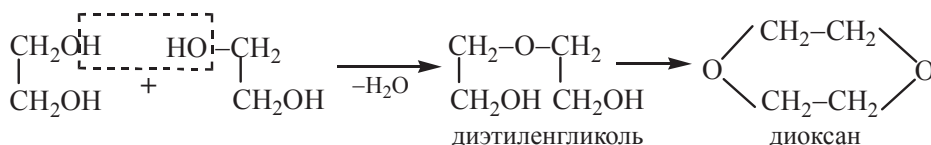
Отщепление воды от гликолей может иметь внутримолекулярный и межмолекулярный характер. Направление отщепления воды зависит от условий реакции. Примеры внутримолекулярного выделения воды (для α-, β- и γ-гликолей):



При дегидратации пинаконов в присутствии оксида алюминия образуются преимущественно непредельные алкадиеновые углеводороды, например:

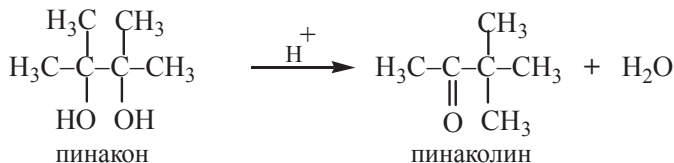


Межмолекулярное выделение воды приводит к образованию оксиэфиров (спиртоэфиров) или циклических простых эфиров:

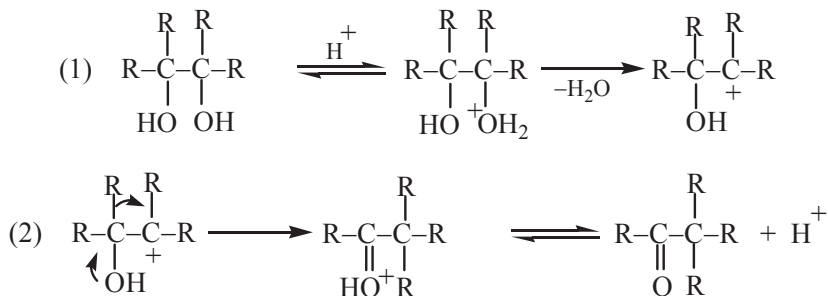


Пинаколиновая перегруппировка

При действии минеральных кислот 2,3-диметилбутандиол-2,3 (часто называемый пинаконом) превращается в метил-*трет*-бутилкетон (часто называемый пинаколином):

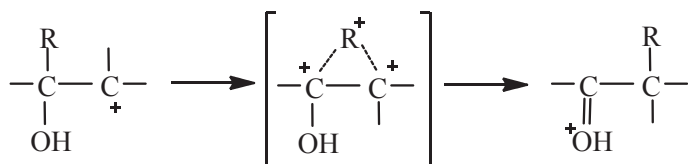


Гликоль подвергается дегидратации, и происходит перегруппировка углеродного скелета. Другие гликоли подвергаются аналогичным превращениям; эта реакция известна под названием *пинаколиновой перегруппировки*. Предполагается, что эта перегруппировка включает две важные стадии: 1) отщепление воды от протонированного гликоля с образованием карбониевого иона и 2) перегруппировку карбониевого иона с 1,2-сдвигом с образованием протонированного кетона. Вполне возможно, что, по крайней мере, в некоторых случаях обе стадии протекают одновременно так, что удаление молекулы воды облегчает подход мигрирующей группы:

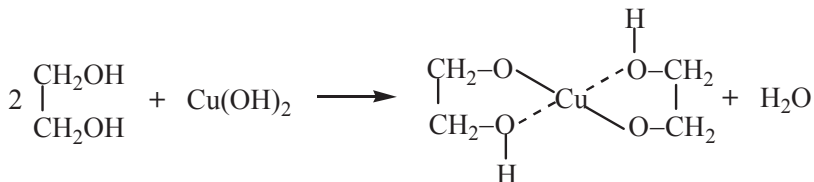


Обе стадии этой реакции нам уже знакомы: образование карбониевого иона из спирта под действием кислоты с последующим 1,2-сдвигом к электронодефицитному атому.

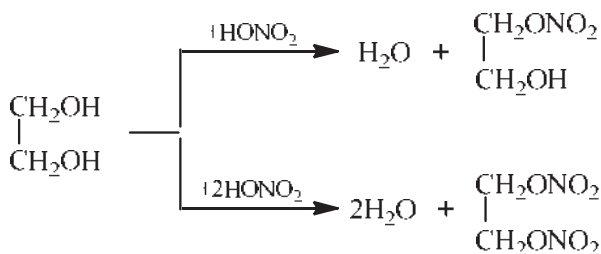
Как и в большинстве 1,2-сдвигов к электронодефицитным атомам углерода, мигрирующая группа ни в какой момент не бывает совершенно «свободной»; она до тех пор не отрывается от покидаемого ею атома углерода, пока не образует связи с электронодефицитным центром:



Со щелочными металлами гликоли образуют полный и неполный гликоляты: $\text{CH}_2\text{ONa}-\text{CH}_2\text{ONa}$, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{ONa}$. Гликоляты образуются не только со щелочными металлами, но и с оксидами других металлов, например с гидроксидом меди. При действии щелочи на сульфат меди (II) образуется голубой осадок гидроксида меди (II). Этот осадок не растворяется в спирте, но на холоде очень легко растворяется в гликоле вследствие образования комплексного гликолята меди:



С минеральными и органическими кислотами получаются полные и неполные эфиры. Например, в приведенной реакции образуются неполный и полный эфиры этиленгликоля и азотной кислоты – нитраты:



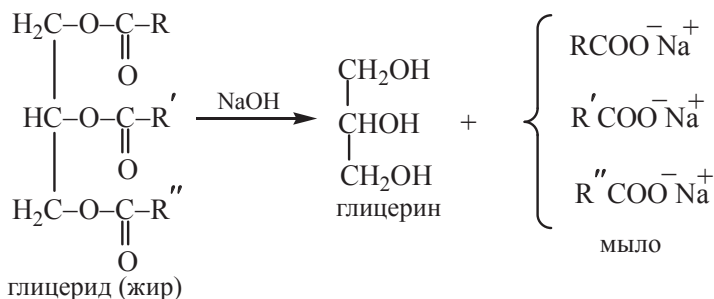
Соответственно можно получить полные и неполные простые эфиры, например диэтиловый эфир этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$.

2.1.4. Трехатомные спирты

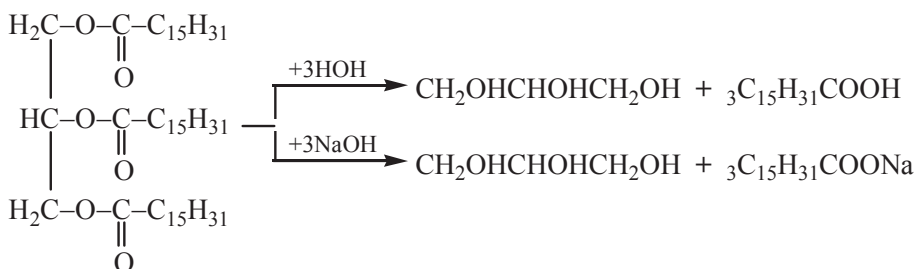
Глицерин. Способы получения

Гидролиз жиров. Омыление

Приготовление мыла – один из самых древних химических синтезов. Конечно, этот процесс гораздо «моложе», чем процесс получения этилового спирта: очевидно, стремление к чистоте появилось у человека намного позже желания отравления алкоголем. Когда германские племена во времена Цезаря варили козье сало с поташом, вымытым из пепла костров, они проводили ту же самую реакцию, которая осуществляется сейчас в больших масштабах современными мыловарами, а именно *гидролиз глицеридов*. В результате гидролиза образуются соли карбоновых кислот и глицерин:

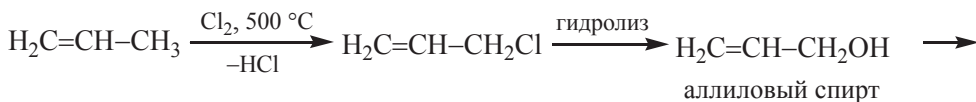


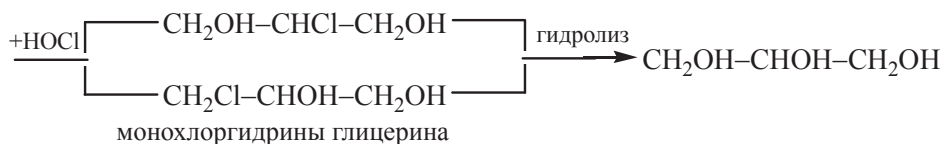
Гидролиз жиров на примере трипальмитата глицерина:



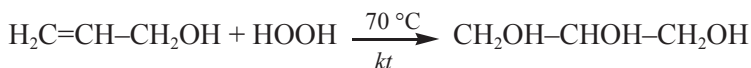
При щелочном гидролизе получают натриевые соли высших жирных кислот (в данном случае пальмитиновой кислоты) – мыла; поэтому этот процесс и вообще гидролиз сложных эфиров при действии щелочей называется омылением.

Синтез глицерина из пропилена осуществляется по схеме:



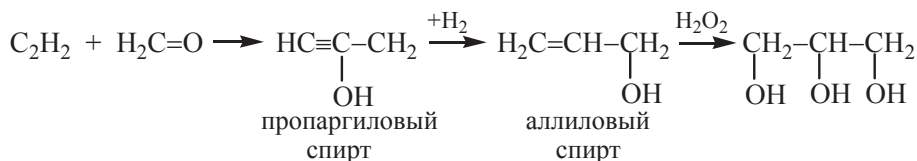


По другому методу аллиловый спирт обрабатывают пероксидом водорода:



Пероксид водорода присоединяется сравнительно легко в присутствии катализаторов, например вольфрамовой кислоты.

Для синтеза глицерина используют также конденсацию ацетилен с формальдегидом в пропаргиловый спирт; последний гидрированием над палладием переводят в аллиловый спирт, который одним из описанных методов превращают в глицерин:



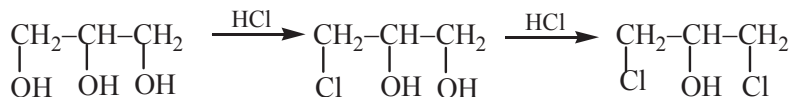
Физические и химические свойства

Глицерин – нейтральная, вязкая, бесцветная жидкость, сладкая на вкус. Трудно кристаллизуется. Температура плавления 17°C , плотность 1,26. Очень гигроскопичен (смешивается с водой в любых соотношениях). При атмосферном давлении кипит при 290°C с частичным разложением, поэтому для его очистки перегонку производят под вакуумом.

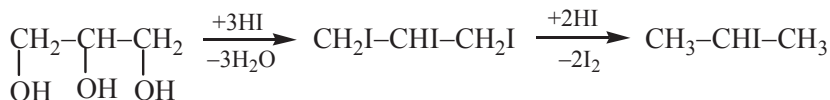
Химические свойства глицерина обусловлены в первую очередь присутствием трех гидроксильных групп:

1. Водородные атомы гидроксильных групп в глицерине замещаются на металл при действии не только щелочных металлов, но и гидроксидов железа, меди, кальция и др. Полученные при этом соединения называются глицератами. Глицераты тяжелых металлов имеют комплексный характер, подобно гликоляту меди.

2. При взаимодействии с галогеноводородами (HCl и HBr) получают моно- и дихлор- или бромгидрины глицерина, например:



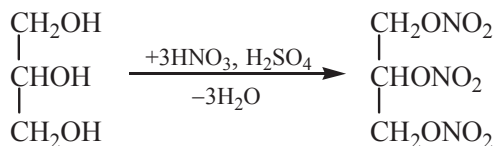
В реакции с йодистым водородом могут быть замещены все гидроксильные группы глицерина, но образующийся при этом трийодпропан восстанавливается йодистым водородом в йодистый изопропил:



3. При действии галогенидов фосфора замещаются галогеном все три гидроксильные группы:

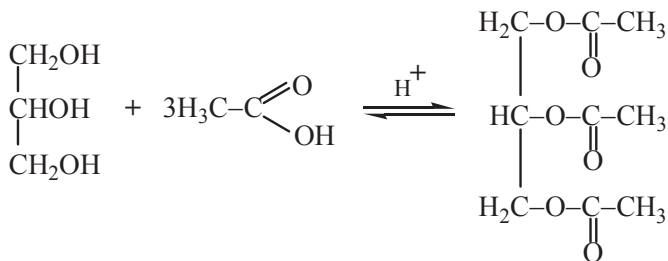


При взаимодействии глицерина с неорганическими и органическими кислотами получаются полные и неполные сложные эфиры. Приводим реакцию образования полного эфира азотной кислоты:



Полный азотнокислый эфир глицерина – глицеринтринитрат – нитроглицерин (обычное, но химически неправильное название) – взрывчатое вещество, применяемое для изготовления динамита.

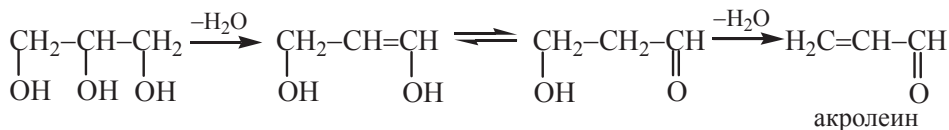
Аналогично получается и полный уксуснокислый эфир глицерина:



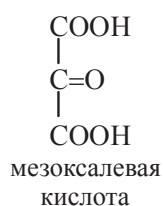
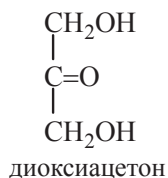
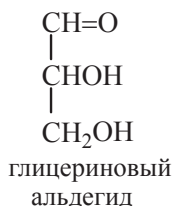
Примеры неполных эфиров: моно- и диацетат глицерина $\text{CH}_2(\text{OSOCCH}_3)\text{CHONCH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_2(\text{OSOCCH}_3)\text{CHONCH}_2\text{OSOCCH}_3$.

Особенно большое практическое значение имеют полиэфиры глицерина и ароматической двухосновной кислоты (фталевой кислоты). Эти полиэфиры – глицеринофталевые смолы, которые называют также глифталями, – широко применяются для изготовления лаков.

4. При дегидратации глицерина нагреванием с гидросульфатом калия и с некоторыми другими водоотнимающими веществами образуется простейший непредельный альдегид *акролеин* с острым неприятным запахом и раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, носа и дыхательных путей:



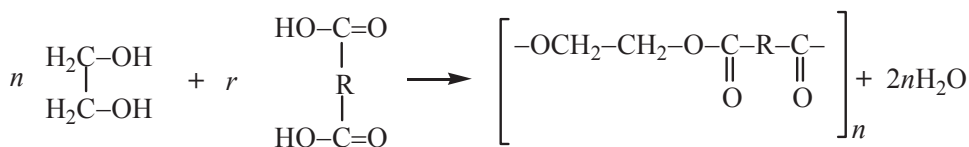
Глицерин подвергается окислению, как и все первичные и вторичные спирты. Состав продуктов окисления зависит от природы окислителя. Начальными продуктами окисления являются *глицериновый альдегид* и *диоксиацетон*, конечным продуктом (без разрыва углеродной цепи) – *мезоксалева кислота* $\text{HO}-\text{CO}-\text{COOH}$:



Применение многоатомных спиртов

Этиленгликоль – вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус, т. кип. 198 °С. Сильно понижает температуру замерзания воды. Так, например, 60%-ный водный раствор гликоля замерзает при –49 °С. Его с успехом применяют для приготовления антифриза. Этиленгликоль весьма гигроскопичен, поэтому его применяют при изготовлении печатных красок (текстильных, типографических и штемпельных) и т. д. Азотнокислый эфир этиленгликоля – динитроэтиленгликоль – сильное взрывчатое вещество, заменяющее нитроглицерин.

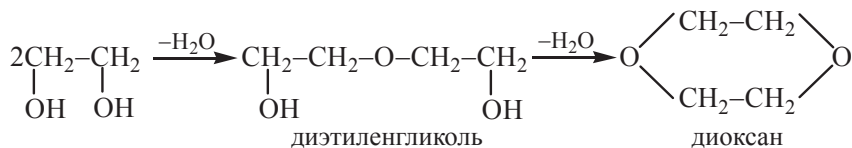
С двухосновными кислотами этиленгликоль вступает в реакцию поликонденсации, образуя высокомолекулярные полиэфиры:



Полиэфиры этиленгликоля широко применяются в различных отраслях промышленности: как пленкообразующие вещества для лаков и красок, в произ-

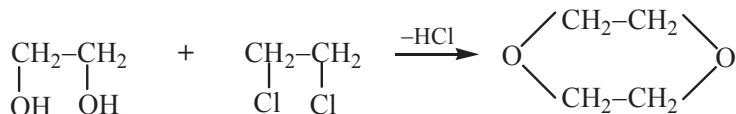
водстве пластмасс и особенно синтетических волокон (например, лавсана). Этиленгликоль используется также в производстве полиуретановых смол, применяемых для изготовления клеев, лаков, синтетического каучука.

При межмолекулярной дегидратации этиленгликоля в зависимости от условий могут быть получены диэтиленгликоль или диоксан:



Диэтиленгликоль – жидкость с температурой кипения 245 °С. Применяется как растворитель и для заполнения тормозных гидравлических приспособлений; в текстильной промышленности его используют при отделке и крашении тканей, а также как пластификатор.

Диоксан – жидкость, кипящая при 101 °С, растворимая в воде в любых соотношениях. Образует азеотропную смесь с водой. Обычно его получают взаимодействием гликоля с дихлорэтаном:



Применяется в качестве растворителя для эфиров целлюлозы, масел, жиров. Может служить полупродуктом в некоторых синтезах. Диоксан ядовит. При хранении образует взрывоопасные пероксиды.

В больших количествах глицерин потребляется в химической, пищевой (для изготовления кондитерских изделий, ликеров и др.), текстильной и полиграфической промышленности (добавляется в печатную краску для предохранения от высыхания), а также в других отраслях производства. Его применяют при изготовлении пластических масс и лаков (глифталевые смолы), взрывчатых веществ и порохов, косметических и лекарственных препаратов, а также в качестве антифриза.

2.1.5. Простые эфиры

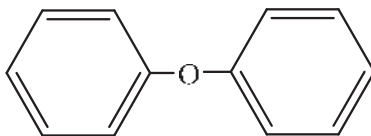
Строение и номенклатура

Простыми эфирами называются соединения общей формулы $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ или $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$.

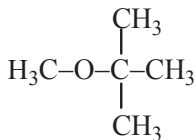
Названия простых эфиров строятся из названий двух групп, связанных с кислородом, и слова «эфир»:



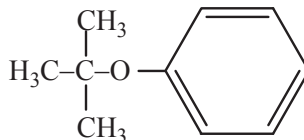
диэтиловый эфир
(этиловый эфир)



дифениловый эфир
(фениловый эфир)

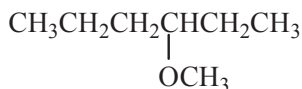


метил-*трет*-бутиловый эфир



изопропилфениловый эфир

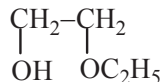
Если одна из групп не имеет простого названия, то соединение называют алкоксипроизводным:



3-метоксигексан

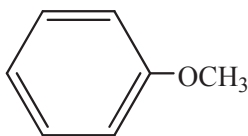


n-этоксibenзойная кислота



3-этоксизтанол

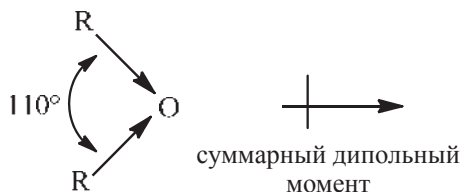
Простейший алкиларилловый эфир называется *анизолом*:



Если две группы одинаковы, то эфир будет *симметричным* (например, *диэтиловый*, *дифениловый эфиры*); если группы различны, то эфир *несимметричен* (например, *метил-трет-бутиловый эфир*, *анизол*).

Физические свойства

Угол между связями C–O–C не равен 180° (3,141 рад), и, следовательно, дипольные моменты двух C–O связей не компенсируют друг друга; вследствие этого простые эфиры имеют небольшой суммарный дипольный момент (например, 1,18 D для диэтилового эфира):



Как видно, значение угла $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в эфирах мало отличается от тетраэдрического и соответствует sp^3 -гибридизации атома кислорода.

По сравнению со спиртами простые эфиры обладают более высокой основностью и легче ионизируются.

Наличие небольшого дипольного момента существенно не влияет на температуры кипения простых эфиров, которые близки к температурам кипения алканов с таким же молекулярным весом и значительно ниже температур кипения изомерных спиртов. Например,

Название и формула	Т. кип., °C	ММ
<i>n</i> -гептан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	98	100
метил- <i>n</i> -пентильовый эфир $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	100	102
<i>n</i> -гексиловый спирт $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{OH}$	154	102

Молекулы спирта ассоциированы за счет образования водородных связей, которых нет в простых эфирах, поскольку в них водород связан только с углеродом.

Физические свойства этих соединений приведены в табл. 37.

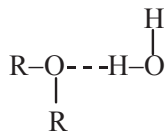
Таблица 37

Физические свойства простых эфиров

Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Диметильовый эфир	-140	-24	Анизол	-37	154
Диэтиловый эфир	-116	34,6	Фенетол (этилфениловый эфир)	-33	172
Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир	-122	91	Дифениловый эфир	27	259
Диизопропиловый эфир	-60	69	1,4-Диоксан	11	101
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	-95	142	Тетрагидрофуран	-108	66

С другой стороны, растворимость простых эфиров и спиртов в воде примерно одинакова; например, и диэтиловый эфир, и *n*-бутиловый спирт растворяются в воде в количестве примерно 8 г на 100 г воды. Растворимость низших спиртов в воде объясняют образованием водородных связей между молекулами

воды и молекулами спирта; растворимость простых эфиров в воде можно объяснить аналогично:



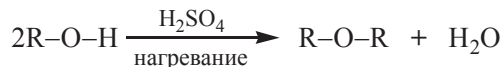
Способы получения эфиров

1. Дегидратация спиртов

Некоторые симметричные простые эфиры с небольшими алкильными группами, используемые в качестве растворителей, получают в промышленном масштабе.

Наиболее важным из них является диэтиловый эфир, применяемый как средство для наркоза, в качестве растворителя для экстракции и получения реактивов Гриньяра, а также диизопропиловый и ди-*n*-бутиловый эфиры.

Эти эфиры получают взаимодействием соответствующих спиртов с серной кислотой. Поскольку молекула воды отщепляется от двух молекул спирта, то реакцию можно рассматривать как реакцию *дегидратации*:



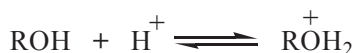
Образование эфиров, а не алкенов при дегидратации достигается выбором соответствующих условий реакции.

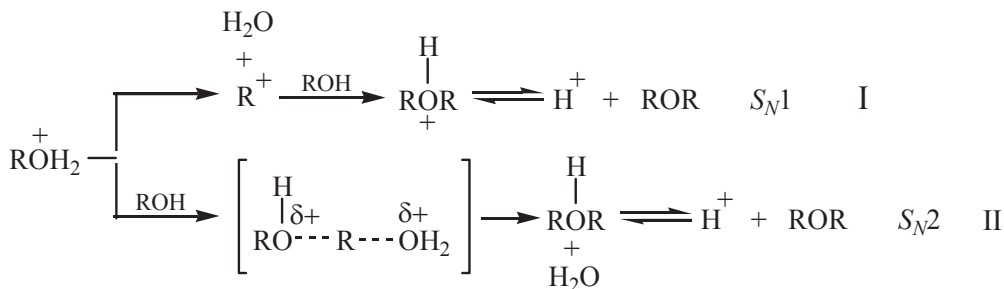
Например, этилен получают нагреванием этилового спирта с концентрированной серной кислотой при 180 °С; диэтиловый эфир образуется при нагревании смеси этилового спирта и концентрированной серной кислоты при 140 °С, причем все время добавляют спирт, чтобы он был в избытке.

Образование простого эфира при дегидратации служит примером реакции нуклеофильного замещения, в которой протонированный спирт выступает в качестве субстрата, а вторая молекула спирта – в роли нуклеофила.

Реакция может протекать по механизму S_N1 или S_N2 в зависимости от того, потеряет ли протонированный спирт молекулу воды раньше или одновременно с атакой второй молекулы спирта.

Вторичные и третичные спирты, вероятно, реагируют по S_N1 -механизму:



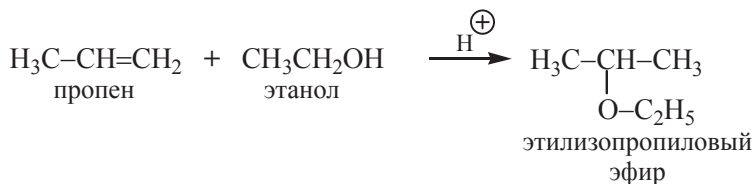


I – третичные и вторичные спирты; II – первичные спирты

Однако из *n*-бутилового спирта получается ди-*n*-бутиловый эфир, т. е. реакция протекает без перегруппировки и, следовательно, преимущественно без образования промежуточных карбониевых ионов; очевидно, первичные спирты, для которых вероятность образования карбониевых ионов наименьшая, а склонность к атаке с тыла наибольшая, реагируют по S_N2 -механизму.

2. Получение из алкенов

Действием спиртов на алкены в присутствии кислотных катализаторов в промышленности успешно получают несимметричные простые эфиры:

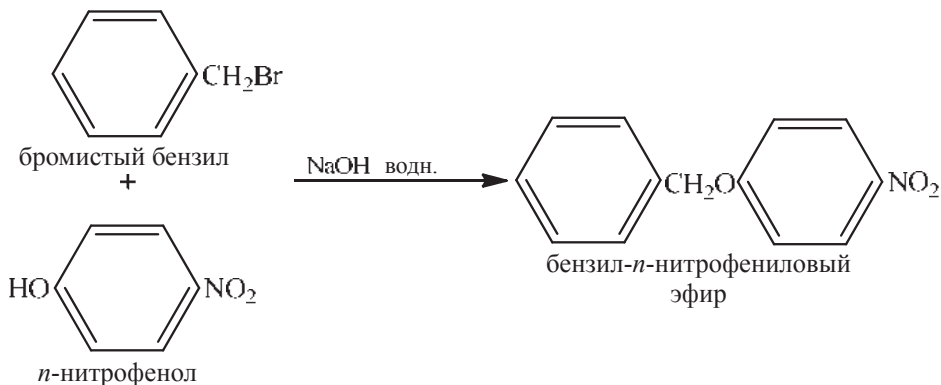
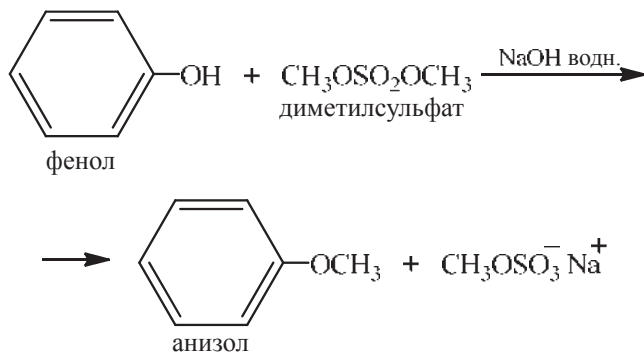
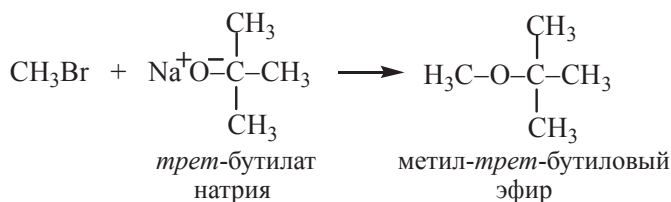


3. Синтез Вильямсона

В лаборатории синтез Вильямсона и в настоящее время является наиболее важным из-за его многосторонности: его можно использовать для синтеза как несимметричных, так и симметричных эфиров, а также алкилариловых и диалкиловых эфиров. В синтезе Вильямсона алкилгалогенид (или замещенный алкилгалогенид) реагирует с алколятом или фенолятом натрия:

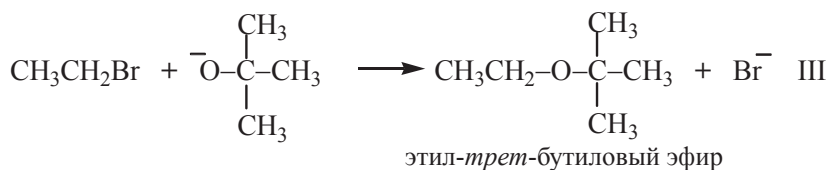


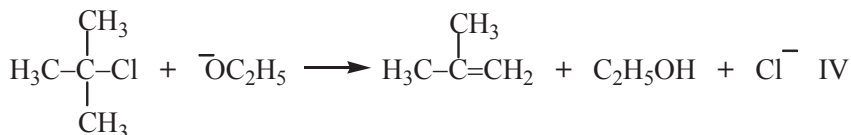
Для получения метилариловых эфиров часто используют диметилсульфат $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ вместо более дорогих метилгалогенидов:



Синтез Вильямсона представляет собой нуклеофильное замещение иона галогена алкоголят- или фенолят-ионом; он аналогичен синтезу спиртов из алкилгалогенидов при действии водного раствора щелочи.

При планировании синтеза по Вильямсону следует помнить, что тенденция алкилгалогенидов вступать в реакцию дегидрогалогенирования уменьшается в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный:





III – замещение; IV – элиминирование

Химические свойства

Простые эфиры отличаются разной реакционной способностью, что позволяет широко применять их в качестве растворителей для различных химических процессов.

Они устойчивы к действию сильных оснований, восстановителей, окислителей и разбавленных кислот.

Несмотря на химическую инертность, простые эфиры характеризуются, по крайней мере, двумя реакционными центрами:

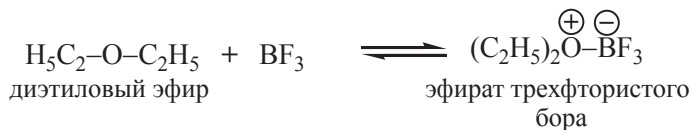
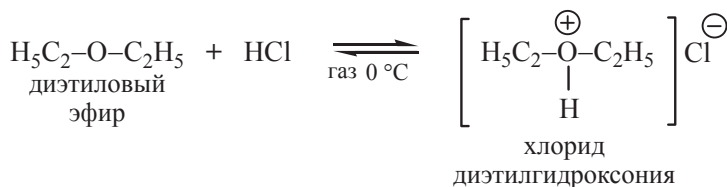
1) НЭП атома кислорода, которые определяют основность и нуклеофильность эфира;

2) полярными связями $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, разрыв одной из которых приводит к расщеплению простого эфира с образованием соответствующих продуктов.

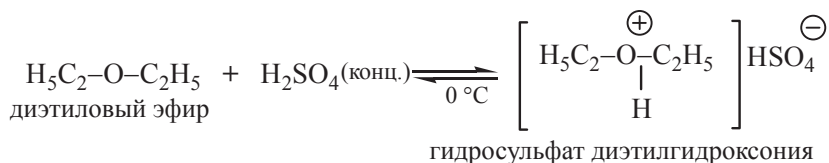
1. Основность

Простые эфиры являются довольно слабыми основаниями и плохими нуклеофилами. Например, сила сопряженной кислоты диэтилового эфира оценивается величиной $pK_{a(\text{BH}^+)}$, равной 3,6.

Тем не менее с сильными кислотами Бренстеда и Льюиса в безводной среде простые эфиры реагируют как основания с образованием солей диалкилгидроксония или донорно-акцепторных комплексов:

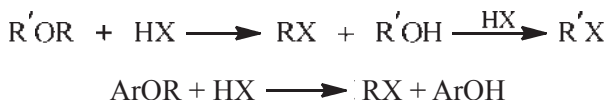


Способность простых эфиров растворяться в концентрированной H_2SO_4 при 0°C применяется для их отделения от алканов и галогеналканов:



2. Расщепление кислотами

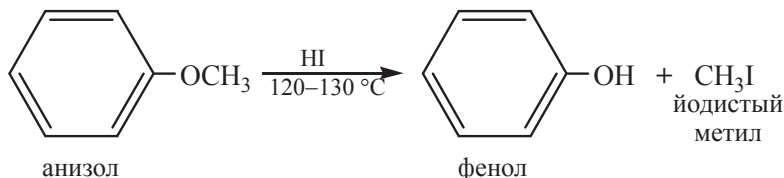
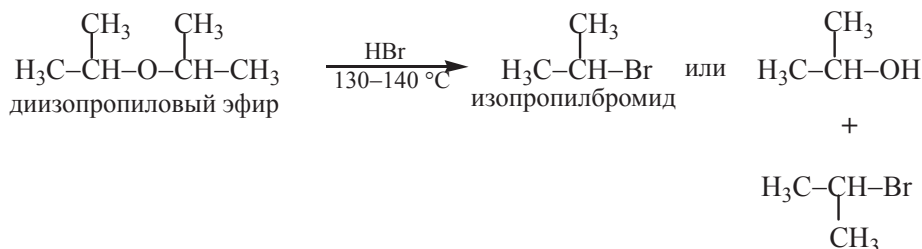
Если говорить о разрыве самой эфирной связи, то эфиры подвергаются только одной реакции – расщеплению кислотами:



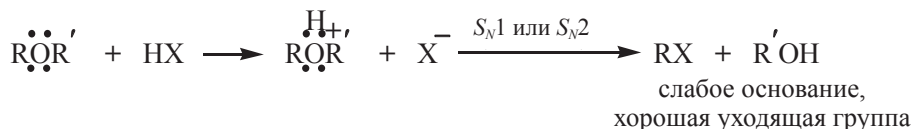
Реакционная способность HX: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.

Разрыв связи происходит только в довольно жестких условиях: при нагревании с концентрированными кислотами (обычно HI или HBr).

Из алкиловых эфиров образуются алкилгалогенид и спирт; спирт может реагировать дальше с образованием второго моля алкилгалогенида. Вследствие низкой реакционной способности связи «кислород – ароматическое кольцо» алкиларилловые эфиры подвергаются расщеплению по связи «кислород – алкил», в результате которого образуются фенол и алкилгалогенид, например:

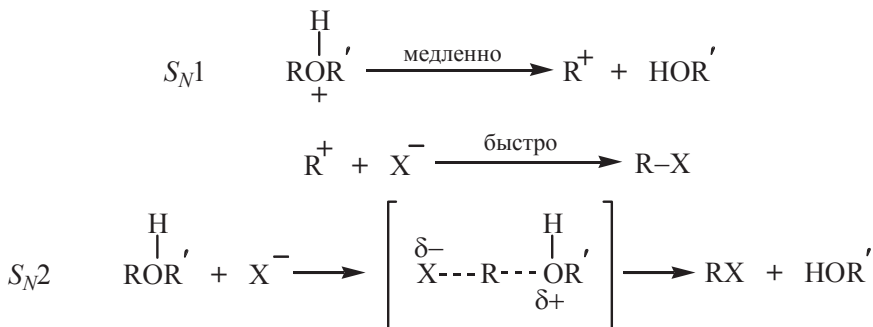


Расщепление заключается в нуклеофильной атаке ионом галогена протонированного эфира с замещением молекулы слабоосновного спирта:



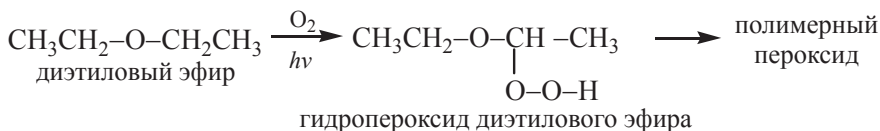
Реакция протонированного эфира с ионом галогена, так же как и соответствующая реакция протонированного спирта, может протекать как по S_N1 -, так и по S_N2 -механизму (в зависимости от условий и строения эфира).

Как и следовало ожидать, первичная алкильная группа имеет тенденцию к S_N2 -замещению, в то время как третичная – к S_N1 -замещению:



Окисление кислородом воздуха. Пероксиды

На свету простые эфиры медленно окисляются кислородом воздуха с образованием гидропероксидов, которые со временем превращаются в полимерные пероксиды (*автоокисление*):



Гидропероксиды и пероксиды неустойчивы, легко взрываются. Тестом на наличие пероксидов является обработка пробы эфира водным раствором KI. Появление характерного коричневого окрашивания (а в присутствии крахмала окраска имеет интенсивно синий цвет) указывает на присутствие пероксидов. Поэтому перед применением эфиров в реакциях, в том числе в качестве растворителей, их очищают от указанных примесей. В случае умеренного содержания пероксидов в эфире его энергично встряхивают с алюмогидридом лития или с водным раствором сульфата железа (II). При этом пероксиды разрушаются, а эфир становится пригодным для перегонки.

Отдельные представители. Применение

Из простых эфиров наибольшего внимания заслуживает этиловый, часто называемый просто эфиром. Он получается дегидратацией этилового спирта:



Этиловый эфир – бесцветная прозрачная жидкость с приятным запахом, т. кип. 35,6 °С, плотность 0,7135.

Он малорастворим в воде: в 100 частях воды при 20 °С растворяется 6,5 частей эфира; вода также частично растворяется в эфире (в 100 частях эфира около 1,25 частей воды). Эфир смешивается со спиртом в любых соотношениях, легко испаряется и воспламеняется.

При обращении с эфиром следует всегда учитывать, что, во-первых, пары его примерно в 2,5 раза тяжелее воздуха и потому не сразу с ним смешиваются, что увеличивает опасность взрыва и пожара, и, во-вторых, при хранении эфир окисляется с образованием взрывчатых перекисных соединений.

Этиловый эфир находит разностороннее применение, особенно в качестве хорошего растворителя. В медицине его употребляют для наркоза и усиления сердечной деятельности.

2.1.6. Циклические эфиры

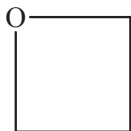
Строение и номенклатура

Методы синтеза и свойства большинства циклических эфиров такие же, как уже изученных нециклических эфиров: химия эфирной связи по существу одинакова (независимо от того, находится ли эта связь в открытой цепи или в алифатическом кольце).

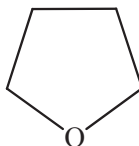
По номенклатуре ИЮПАК названия циклических эфиров образуют несколькими способами. По универсальному способу за основу названия циклического эфира принимают название соответствующего циклоалкана, добавляя к нему префикс *окса-*:



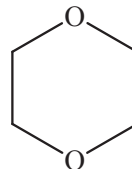
оксациклопропан



оксациклобутан



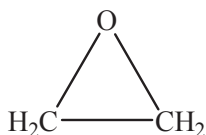
оксациклопентан



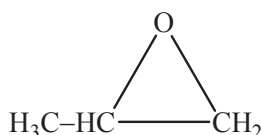
1,4-диоксациклогексан

Основу названия трехчленного циклического эфира с одним атомом кислорода в цикле составляет наименование углеводорода. Наличие кислородного мостика обозначают префиксом *эпокси-*. Название такого эфира может быть образовано и как производное *оксирана*.

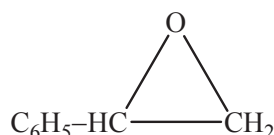
Названия по радикало-функциональной номенклатуре образуют как названия оксидов соответствующих алкенов. Их примеры даны в скобках:



оксиран
эпоксипропан
(этиленоксид)

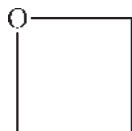


метилоксиран
эпоксипропан
(пропиленоксид)

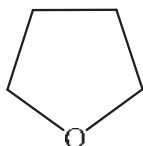


фенилоксиран
эпоксистирол
(оксид стирола)

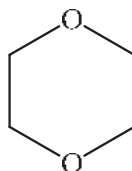
Кроме того, трехчленные циклические эфиры часто называют *эпоксидами*.
Ниже даны примеры названий циклических эфиров с большим размером цикла:



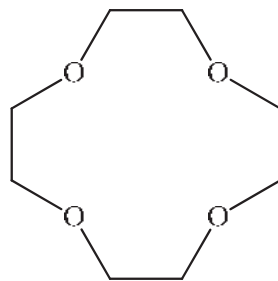
оксетан



тетрагидрофуран

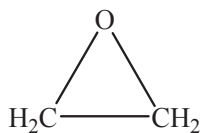


1,4-диоксан

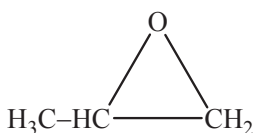


[12]-краун-4

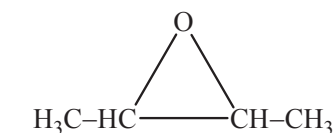
α -Окиси (оксираны):



окись этилена
эпоксипропан
оксиран

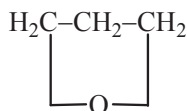


окись пропилена
1,2-эпоксипропан
метилоксиран

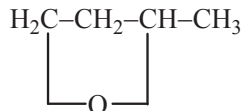


окись *симм*-диметилэтилена
2,3-эпоксипропан
2,3-диметилоксиран

β -Окиси (оксетаны):

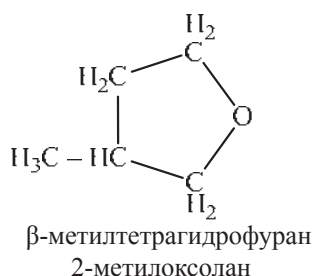
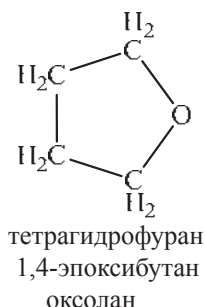


окись триметилена
1,3-эпоксипропан
оксетан



1,3-эпоксипропан
2-метилоксетан

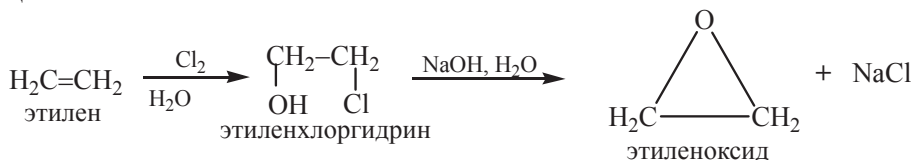
γ-Окиси (оксоланы):



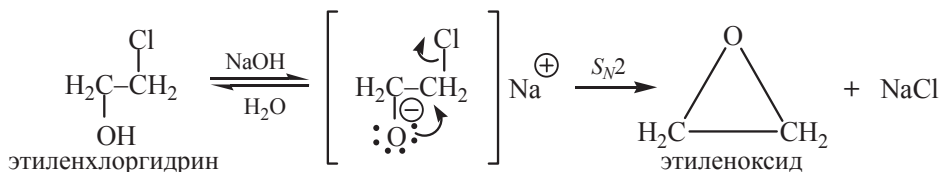
Способы получения

Циклизация β-галогенспиртов

В присутствии оснований β-галогенспирты претерпевают внутримолекулярное алкилирование. По существу, при этом протекает внутримолекулярная реакция Вильямсона:

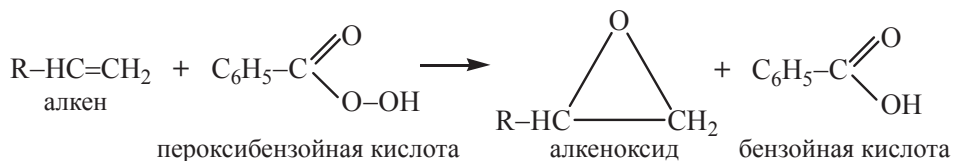


Механизм этой реакции заключается в том, что на первом этапе основание превращает галогеноспирт в алкоксид-ион, в котором отрицательно заряженный атом кислорода как нуклеофил внутримолекулярно атакует атом углерода, связанный с хлором, по типу реакции S_N2 .



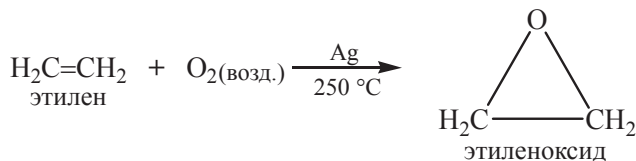
Окисление алкенов

Окисление алкенов гидропероксидами карбоновых кислот (надкислотами) известно как реакция Прилежаева (1909 г.):



Каталитическое окисление этилена кислородом воздуха

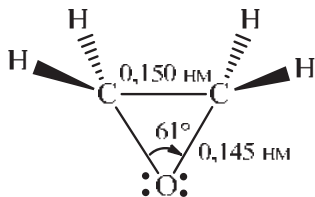
Окислением этилена кислородом воздуха в присутствии серебра в промышленности получают этиленоксид:



Другие эпоксиды этим методом не получают.

Строение этиленоксида

Эпоксидный цикл представляет собой правильный треугольник с валентными углами, равными 60° , и характеризуется значительным угловым напряжением. Величина этого напряжения оценивается энергией в 105 кДж/моль (25 ккал/моль):



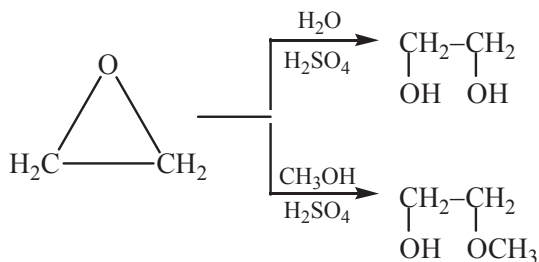
Эпоксиды являются более полярными соединениями, чем простые эфиры. Дипольный момент этиленоксида составляет значительную величину (1,88 D), что связано с полярностью связей С–О и небольшим углом С–О–С. Как и простые эфиры, эпоксиды характеризуются двумя реакционными центрами:

- 1) НЭП атома кислорода;
- 2) двумя полярными С–О-связями, разрыв одной из которых приводит к раскрытию эпоксидного цикла.

Химические свойства циклических эфиров

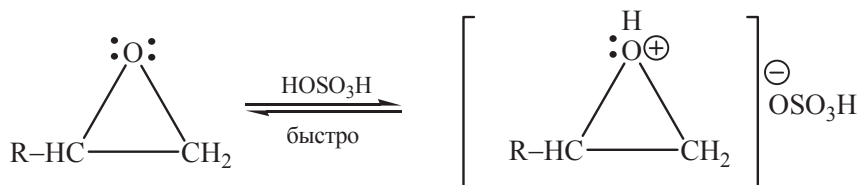
В общем, реакции эпоксидов аналогичны реакциям простых диалкиловых эфиров. Различие заключается в значительно более высокой реакционной способности эпоксидов, обусловленной напряжением трехчленного цикла.

Реакции оксиранов со слабыми нуклеофилами (водой, спиртами) легко протекают в присутствии кислотных катализаторов:

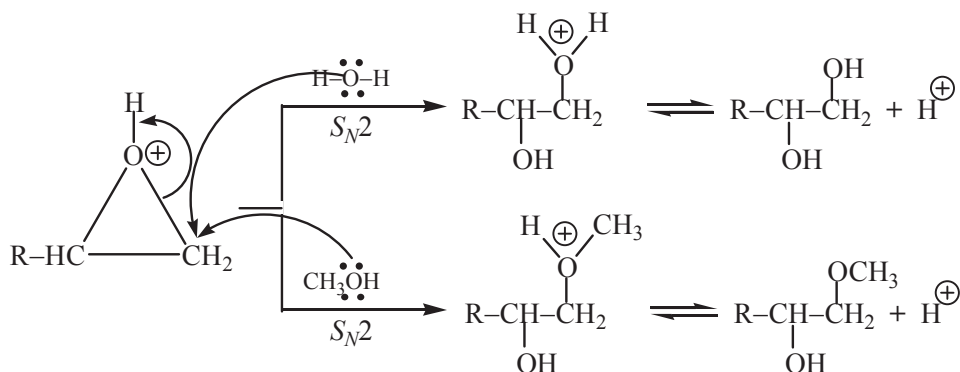


Механизм раскрытия эпексидного цикла зависит от строения оксирана. С этиленоксидом и моноалкилэтиленоксидами реакция идет по механизму S_N2 и включает следующие стадии.

Стадия 1 – протонирование оксирана:

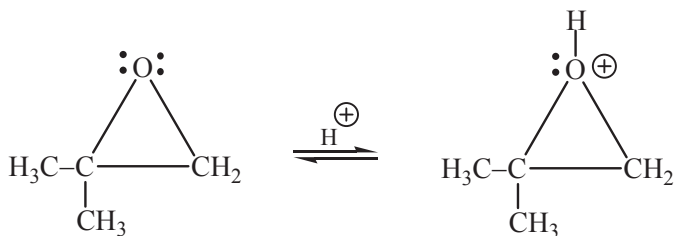


Стадия 2 – медленная нуклеофильная атака на менее замещенный атом углерода оксирана, завершающаяся быстрым депротонированием продукта:

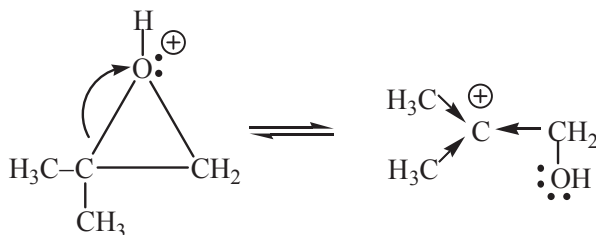


По механизму S_N1 реагируют преимущественно те эпексиды, оксониевые соли которых имеют возможность расщепляться с образованием устойчивого карбкатиона. Так раскрывается, например, цикл изобутиленоксида.

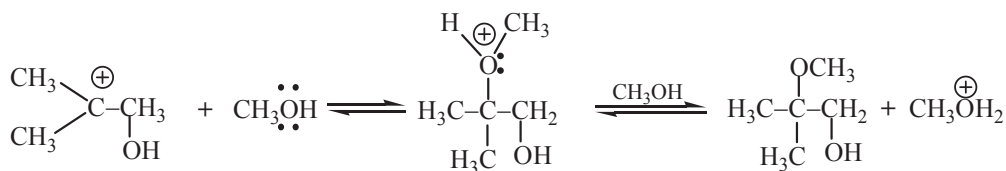
Стадия 1 – протонирование эпексида:



Стадия 2 – раскрытие эпексидного цикла с образованием устойчивого карбокатиона:

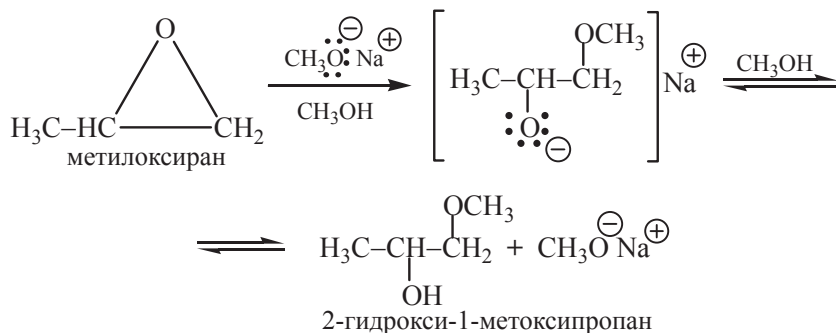


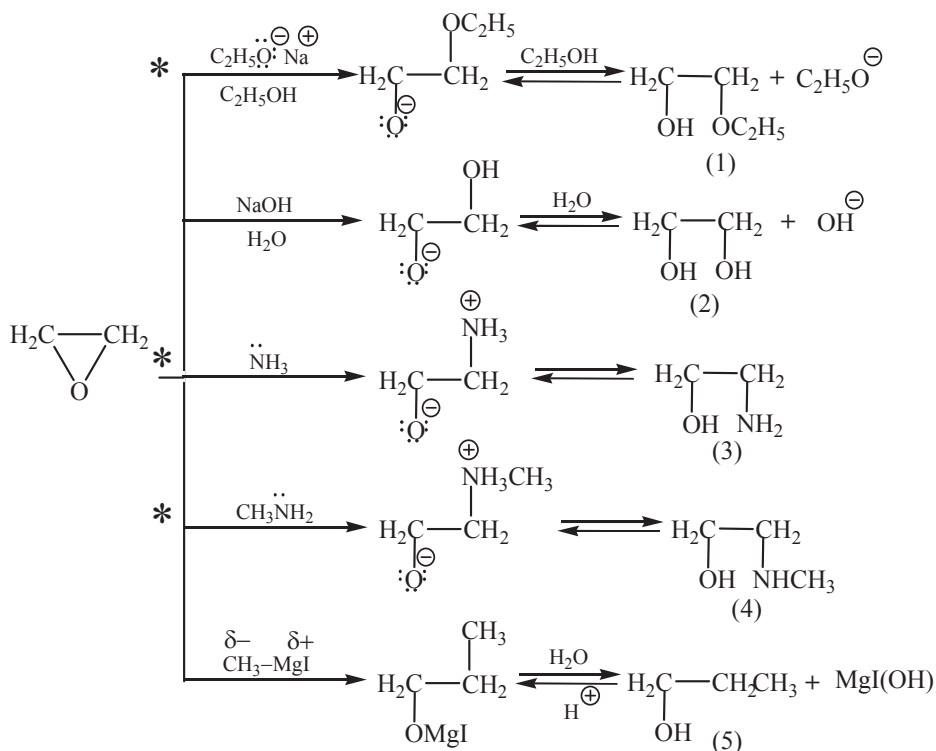
Стадия 3 – атака карбокатиона нуклеофилом и последующее депротонирование продукта:



Реакции с сильными нуклеофильными реагентами

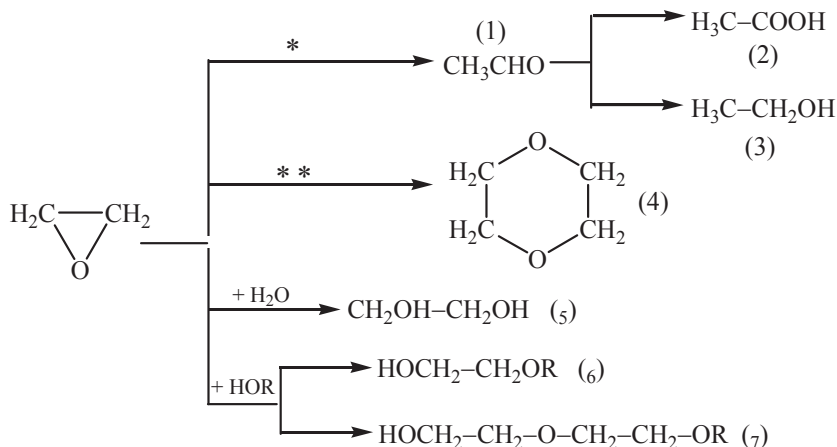
В соответствии с механизмом S_N2 в случае эпексидов сложного строения сильный нуклеофил атакует наименее алкилированный (менее экранированный) атом углерода эпексидного цикла:

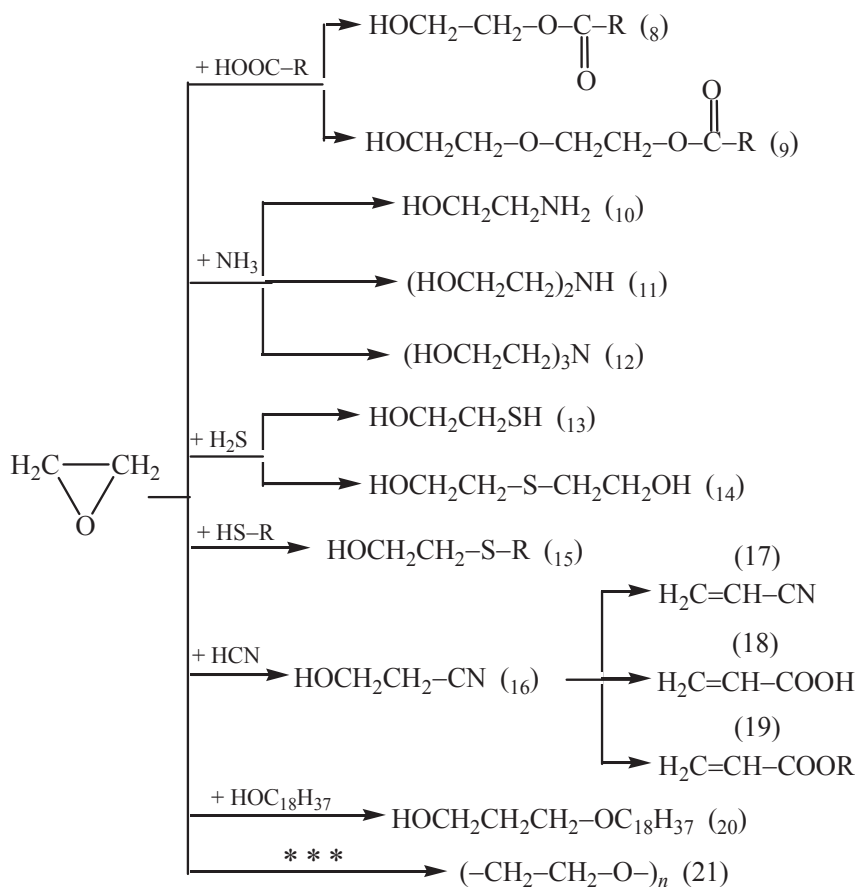




* реакция протекает медленно, (1) моноэтиловый эфир этиленгликоля, (2) этиленгликоль, (3) этаноламин, (4) N-метилэтанолламин, (5) пропанол

Некоторые примеры промышленного органического синтеза на основе окиси этилена





* – изомеризация, ** – димеризация, *** – полимеризация, (1) уксусный альдегид, (2) уксусная кислота, (3) этиловый спирт, (4) диоксан (растворитель), (5) этиленгликоль (ди- и полиэтиленгликоли), (6) моноэфиры этиленгликоля, (7) моноэфиры и ди- и полиэтиленгликоли, (8) сложные моноэфиры этиленгликоля, (9) сложные моноэфиры и ди- и полиэтиленгликоли, (10) этанол, аминоэтанол, (11) диэтаноламин, (12) триэтаноламин, (13) тиогликоль, (14) тиодигликоль, (15) β-гидрокситиоэфиры, (16) этиленциангидрин (нитрил β-гидроксипропионовой кислоты), (17) акрилонитрил, (18) акриловая кислота, (19) алкилакрилаты, (20) и др. моющие средства, (21) синтетические волокна и пластмассы

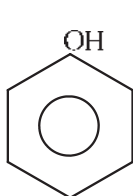
2.1.7. Фенолы

Структура и номенклатура

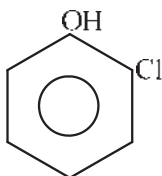
Фенолами называются соединения общей формулы ArOH , где Ar – фенил, замещенный фенил или одна из других арильных групп. *Фенолы отличаются от*

спиртов тем, что *ОН-группа в фенолах связана непосредственно с ароматическим кольцом.*

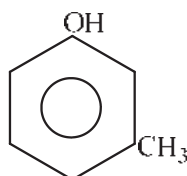
Фенолы обычно называют, как производные простейшего члена этого ряда – *фенола*. Для метилфенолов имеется специальное название – *крезолы*. Иногда фенолы называют *оксисоединениями*:



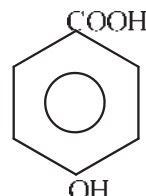
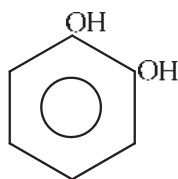
фенол



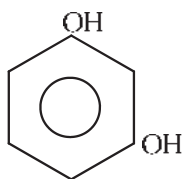
o-хлорфенол



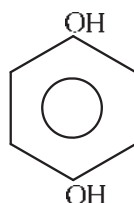
m-крезол

p-оксibenзойная
кислота

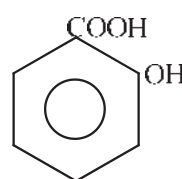
пирокатехин



резорцин



гидрохинон

салициловая
кислота

Как фенолы, так и спирты содержат *ОН-группу* и поэтому до некоторой степени похожи друг на друга.

Мы знаем, что и спирты, и фенолы можно, например, превратить в простые и сложные эфиры. Однако по большинству своих свойств и по методам получения эти два типа соединений различаются столь сильно, что вполне обоснованно подразделить их на два класса.

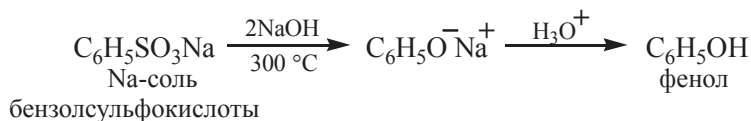
Способы получения

Реакция щелочного плавления

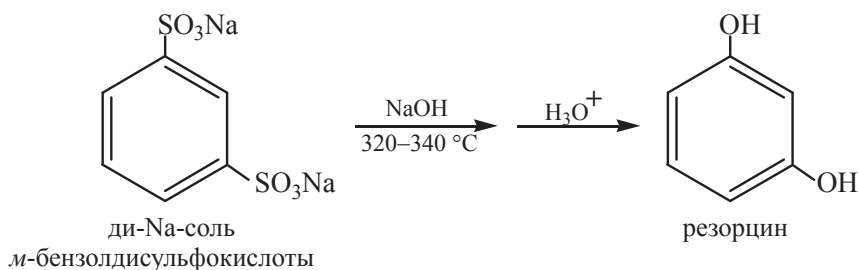
Эта реакция лежит в основе одного из наиболее старых промышленных процессов органического синтеза.

Впервые этот процесс был проведен в Германии еще в 1890 г., но и до настоящего времени применяется в промышленности.

Реакцию щелочного плавления проводят сплавлением *Na-солей* сульфокислот со щелочью:

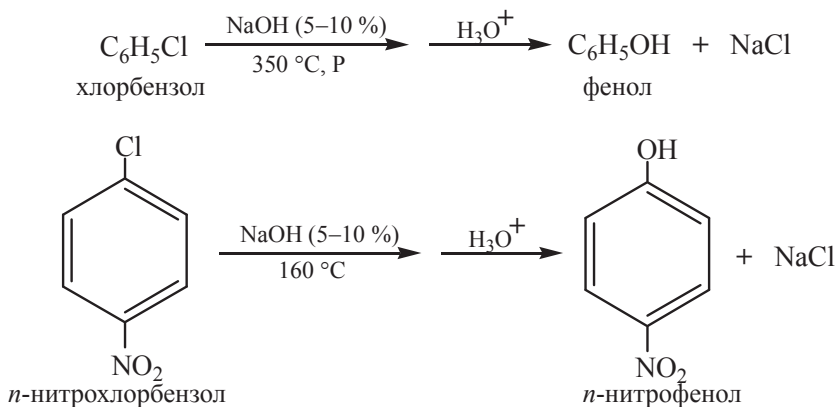


Для выделения фенола по окончании процесса щелочной сплав обрабатывают кислотой. Реакцию щелочного плавления применяют и для получения многоатомных фенолов и нафтолов:



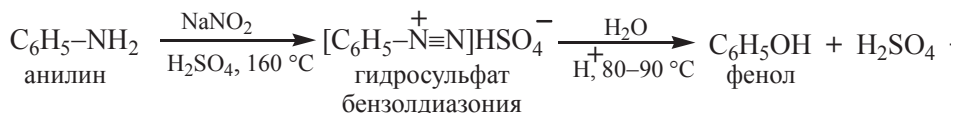
Замещение галогена в галогенаренах

В неактивированных галогенаренах галоген замещается на гидроксильную группу в жестких условиях, в активированных – при более низкой температуре. Получение фенола из хлорбензола действием разбавленного раствора щелочи в жестких условиях известно как *Дау-процесс* (1928 г.):



Превращение солей диазония

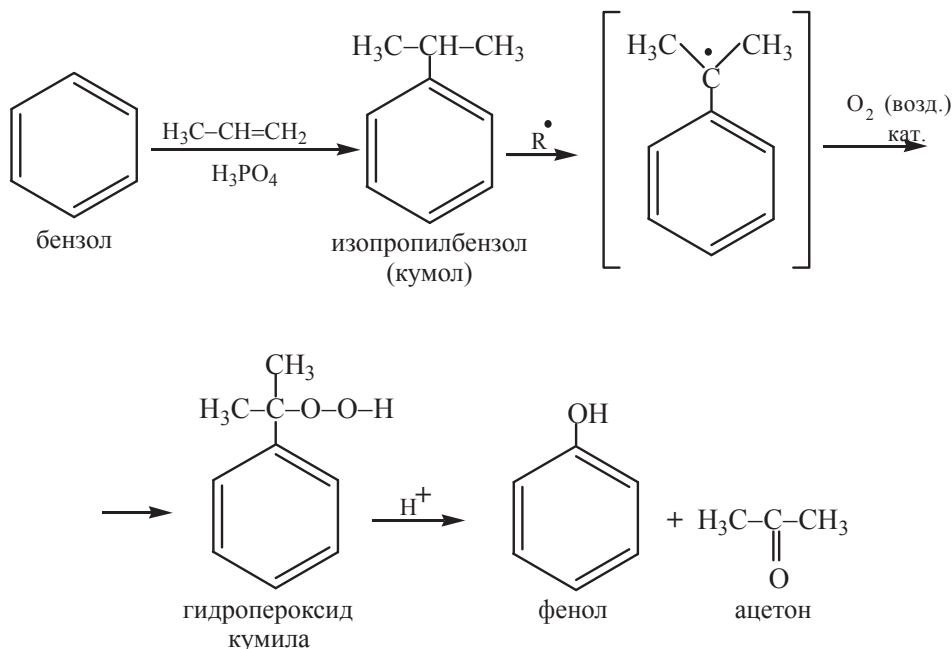
Нагревание соли арендиазония в разбавленной серной кислоте ведет к ее гидролизу и замене диазогруппы на гидроксигруппу:



Реакция является удобной для получения гидроксиаренов в лабораторных условиях.

Окисление изопропилбензола (кумольный метод)

Кумольный метод – один из основных промышленных методов производства фенола. Исходным соединением при этом методе является кумол, который получают алкилированием бензола пропиленом. Окисление кумола проводят кислородом воздуха в присутствии солей кобальта в качестве катализатора. Реакция имеет радикальный механизм. Поэтому окислению подвергается α -С-Н-связь с образованием радикала бензильного типа:



Преимущество метода определяется тем, что на всех его стадиях не образуются какие-либо побочные продукты, требующие утилизации, а потребности конечных продуктов – фенола и ацетона – составляют сотни тысяч тонн.

Физические свойства

Простейшие фенолы – высококипящие жидкости или низкоплавкие твердые соединения. Фенол заметно растворим в воде. Растворимость гомологов фенола ниже, а двух- и трехатомных фенолов – выше. Фенолы – бесцветные вещества (за исключением нитрофенолов, имеющих желтый цвет), однако обычно

окрашены за счет примесей продуктов их окисления кислородом воздуха. Физические свойства некоторых фенолов представлены в табл. 38.

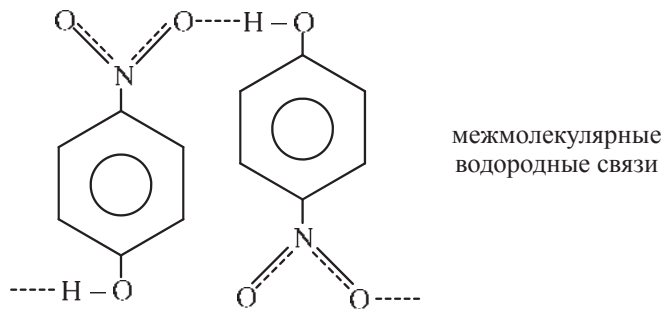
Таблица 38

Физические свойства фенолов

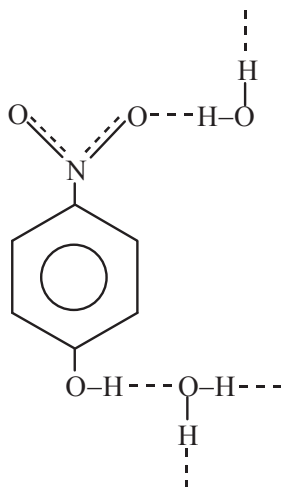
Соединение	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость в воде, г/100 мл H ₂ O
Фенол	C ₆ H ₅ OH	43	182	9,3
2-Метилфенол	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH	30	191	2,5
3-Метилфенол	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH	11	201	2,6
4-Метилфенол	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH	35,5	201	2,3
2-Хлорфенол	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ OH	8	176	2,8
3-Хлорфенол	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ OH	33	214	2,6
4-Хлорфенол	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ OH	43	220	2,7
2-Нитрофенол	<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OH	45	100	0,2
3-Нитрофенол	<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OH	96	194	1,4
4-Нитрофенол	<i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OH	114	разл.	1,7
2,4,6-Тринитрофенол	(O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂ OH	122	—	1,4

При сравнении физических свойств изомерных нитрофенолов мы видим, что *o*-нитрофенол имеет более низкие температуры кипения и плавления, а также значительно меньше растворим в H₂O, чем его изомеры. Из трех изомеров лишь *орто*-изомер легко перегоняется с паром. В чем же причина?

Рассмотрим сначала *m*- и *n*-изомеры. Они имеют высокие температуры кипения, что обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей:

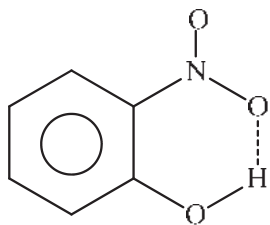


Их растворимость в воде объясняется образованием водородных связей с молекулами воды:



Легкость перегонки с паром зависит от того, насколько велика упругость пара вещества при температуре кипения воды; межмолекулярная водородная связь в *мета*- и *пара*-изомерах уменьшает упругость пара, вследствие чего эти вещества теряют способность перегоняться паром.

Как же обстоит дело с *орто*-изомером? Изучение моделей показывает, что группы NO_2 и OH расположены таким образом, что возможно образование водородной связи *внутри одной молекулы*. Подобная *внутримолекулярная водородная связь* образуется вместо межмолекулярной связи между молекулами других фенолов и молекулами воды; поэтому *о*-нитрофенол не обладает малой летучестью, характерной для ассоциированной жидкости, и заметной растворимостью, характерной для соединений, образующих водородные связи с водой:

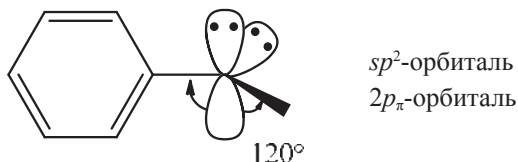


внутримолекулярная
водородная связь:
хелатообразование

Пространственное и электронное строение

Молекула фенола является плоской. Атом кислорода, который формально в феноле находится в состоянии sp^3 -гибридизации, претерпевает регибридизацию атомных орбиталей в направлении sp^2 -гибридизации. Поэтому угол $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ в фенолах равен 120° , а одна из НЭП атома кислорода ориентирована перпендикулярно плоскости бензольного цикла и поэтому способна к эффективному со-

пряжению с его π -орбиталями. Другая НЭП кислорода ориентирована в плоскости бензольного кольца и занимает, по существу, sp^2 -гибридную орбиталь:



Поскольку в молекуле фенола орбиталь одной из НЭП атома кислорода сопряжена с π -орбиталями бензольного кольца, повышенная электронная плотность наблюдается в его *орто*- и *пара*-положениях. Дипольный момент фенола составляет 1,55 D и направлен в сторону бензольного кольца.

Результаты расчетов по методу МОХ подтверждают наличие эффективно-го p_π - π -сопряжения.

ВЗМО фенола располагается выше по энергии, чем ВЗМО бензола, и имеет более высокие значения собственных коэффициентов в *орто*- и *пара*-положениях.

Эффективное сопряжение НЭП атома кислорода с π -орбиталями бензольного кольца оказывает влияние на все реакции фенолов.

Введение гидроксигруппы в углеводород значительно повышает электронодонорные свойства соединения, в том числе его способность отдавать электрон. Ниже сравниваются значения первых потенциалов ионизации бензола и фенола.

Соединение	C_6H_6 бензол	C_6H_5OH фенол
I_1 , эВ	9,24	8,70

Эти значения характеризуют простейшие одноэлектронные реакции указанных субстратов, протекающие в газовой фазе.

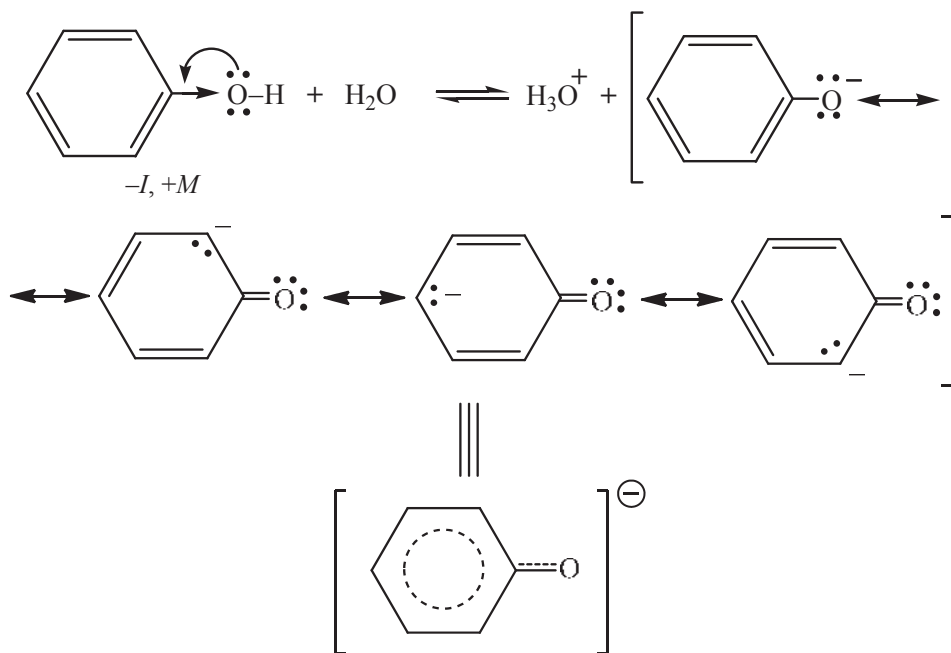
Химические свойства

Кислотность

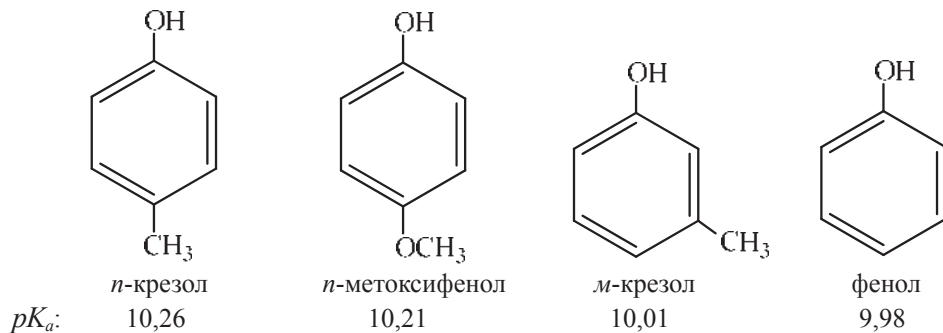
Реакции гидроксильной группы фенолов по сравнению с реакциями спиртов имеют значительные особенности. В частности, кислотность фенолов существенно выше кислотности спиртов и воды:

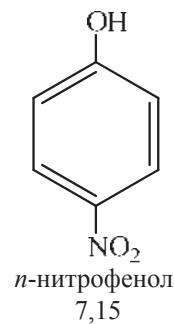
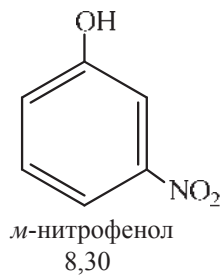
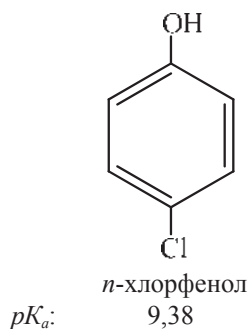
Соединение	C_2H_5OH этанол	H_2O вода	C_6H_5OH фенол	H_2CO_3 угольная кислота	CH_3COOH уксусная кислота	HCl соляная кислота
pK_a	15,9	15,70	9,98	7,0	4,76	-7,0

Большая кислотность фенолов по сравнению с кислотностью спиртов объясняется резонансной стабилизацией их сопряженных оснований – феноксид-ионов:

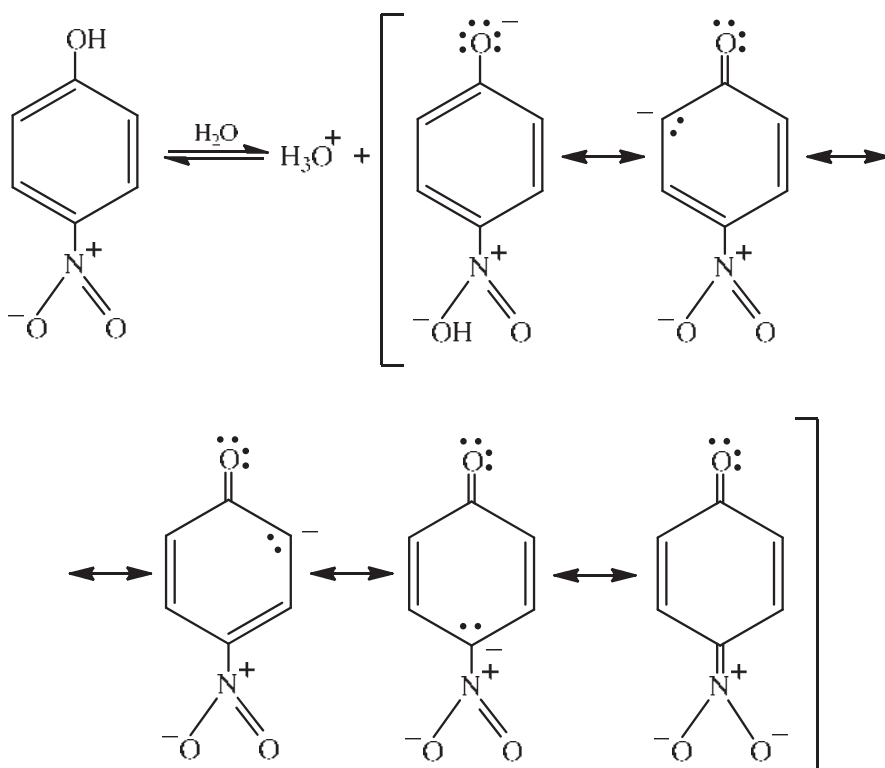


Заместители в бензольном кольце в значительной мере влияют на кислотность фенолов. Электронодонорные группы уменьшают кислотность, так как затрудняют делокализацию отрицательного заряда в феноксид-ионе и уменьшают его устойчивость. В *para*-положении электроноакцепторные группы повышают кислотность в большей степени, чем в *meta*-положении, так как способствуют делокализации отрицательного заряда в феноксид-ионе за счет *-M*-эффекта и увеличивают его устойчивость. Ниже представлены различные фенолы и значения их pK_a :





Введение нитрогруппы в *para*-положение повышает кислотность особенно сильно (почти на три порядка) вследствие эффективной резонансной стабилизации соответствующего феноксид-иона:



резонансные структуры p -нитрофеноксид-иона
(вклад пятой резонансной структуры наиболее высок)

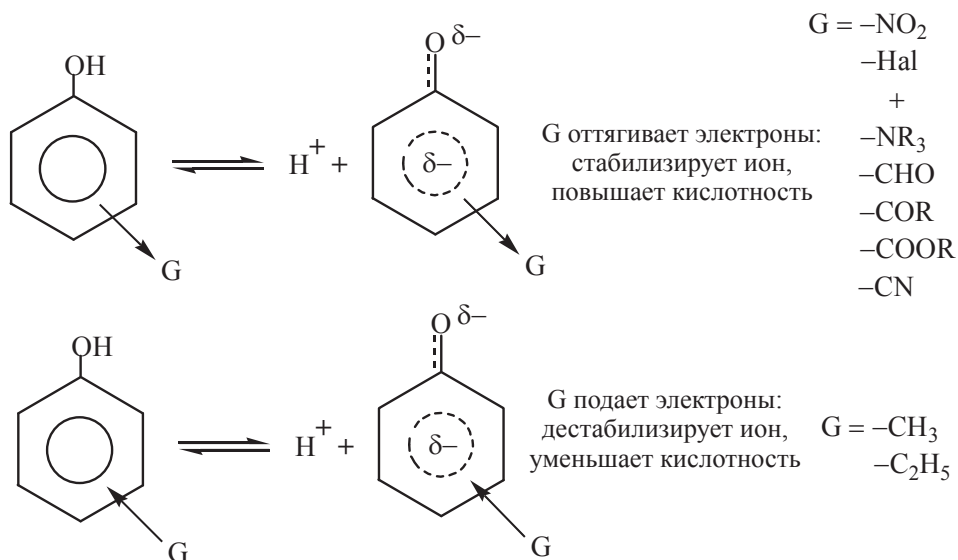
Введение двух и трех нитрогрупп в *орто*- и *пара*-положения приводит к еще большему повышению кислотности: значение pK_a 2,4-динитрофенола равно 4,03, а значение pK_a 2,4,6-тринитрофенола (пикриновая кислота) равно 0,25.

Особого внимания заслуживает ряд кислотности *n*-галогенфенолов $n\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$.

X	F	Cl	Br	I
pK_a	9,95	9,38	9,36	9,31

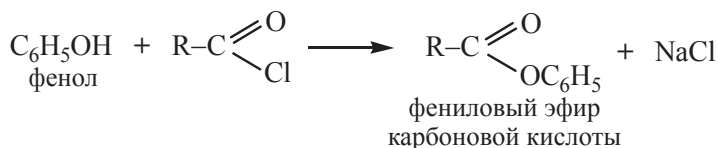
Несмотря на то, что электроотрицательность галогенов (а следовательно, и их *-I*-эффект) снижается в ряду: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, кислотность *n*-галогенфенолов уменьшается в обратном направлении таким образом, что *n*-фторфенол имеет наименьшую кислотность. Этот факт объясняется тем, что атом фтора обладает также и наиболее высоким положительным эффектом сопряжения. *+M*-Эффект *пара*-заместителя дестабилизирует сопряженное основание и тем самым снижает кислотность соответствующего фенола.

Таким образом, электроноакцепторные заместители проявляют тенденцию к рассредоточению отрицательного заряда фенолят-иона, а электронодонорные заместители – к увеличению степени заряда.

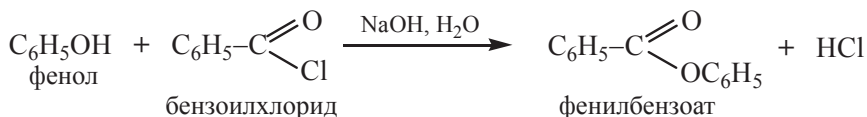


Этиловый эфир фенола – *фенетол*. Т. кип. 172 °С, т. пл. 30,7 °С. Служит исходным материалом при приготовлении многих пигментов.

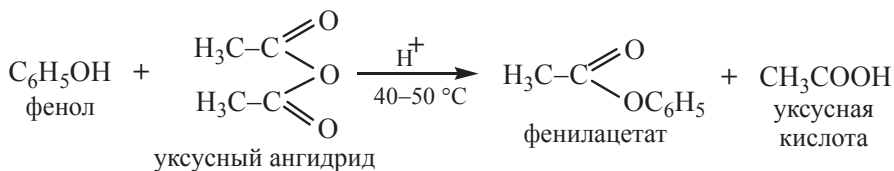
Фенолы обладают низкой нуклеофильностью и поэтому реагируют только с активными ацилирующими реагентами – хлорангидридами и ангидридами. Аليفатические хлорангидриды реагируют особенно активно:



Ароматические хлорангидриды значительно менее реакционноспособны, чем алифатические:



Сложные эфиры уксусной кислоты часто получают реакцией фенолов с уксусным ангидридом. Реакцию проводят при слабом нагревании в присутствии небольшого количества минеральной кислоты (часто H₂SO₄) в качестве катализатора; реакция протекает с количественным выходом:

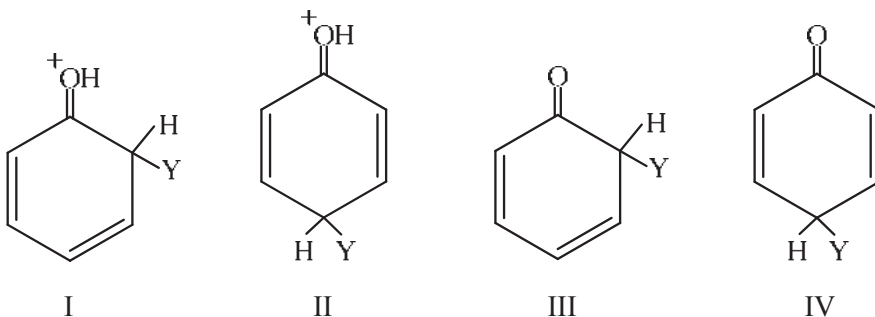


Фенолы практически не вступают в реакцию этерификации карбоновых кислот, в том числе в присутствии минеральных кислот.

Электрофильное замещение в феноксид-ионе

Как сказано выше, феноксид-ион является высокореакционноспособной частицей и реагирует даже с самыми слабыми электрофильными реагентами.

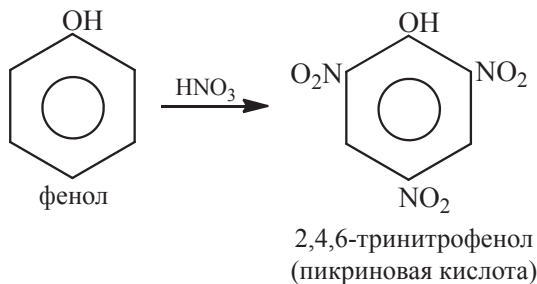
Оксигруппа фенола, подобно аминогруппе, очень сильно активирует ароматическое кольцо по отношению к реакциям электрофильного замещения, и механизм активации в обоих случаях в основном сходен. В качестве промежуточного соединения, вероятнее всего, образуются оксониевые ионы (типа I и II), в которых каждый из атомов (за исключением атомов водорода) имеет полный октет электронов; они образуются гораздо быстрее, чем карбониевый ион из бензола:



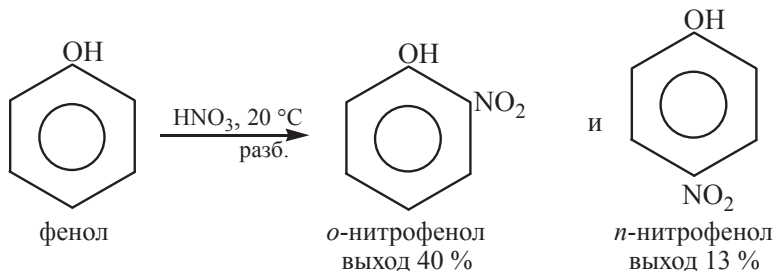
Атака по фенолят-иону дает еще более устойчивый и еще быстрее образующийся интермедиат – неопределенный кетон (типа III и IV).

Нитрование

Фенол при действии концентрированной HNO_3 превращается в 2,4,6-тринитрофенол (пикриновую кислоту). Нитрование сопровождается заметным окислением:



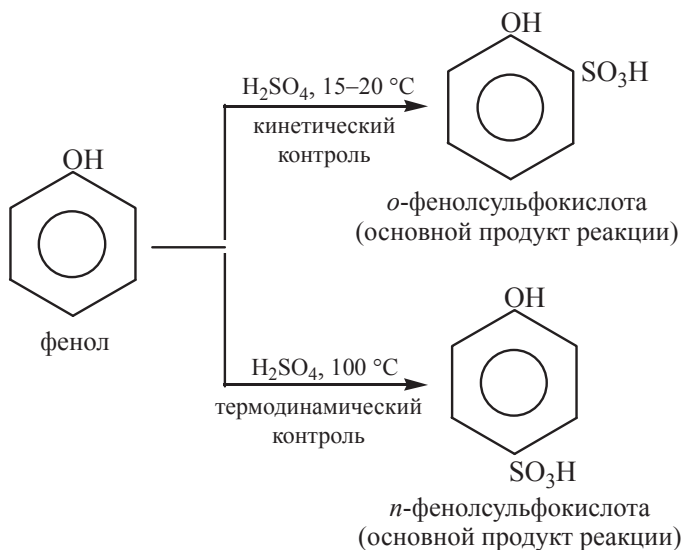
Для получения мононитрофенолов необходимо использовать разбавленную азотную кислоту и проводить реакцию при низкой температуре; но даже при этом выход продукта невелик:



Получающиеся изомеры легко разделить перегонкой с паром, поскольку, как мы уже знаем, *o*-нитрофенол более летуч, чем *p*-изомер.

Сульфирование

Сульфирование фенола осуществляется очень легко и приводит к получению главным образом *орто*- или *пара*-изомера (в зависимости от температуры):

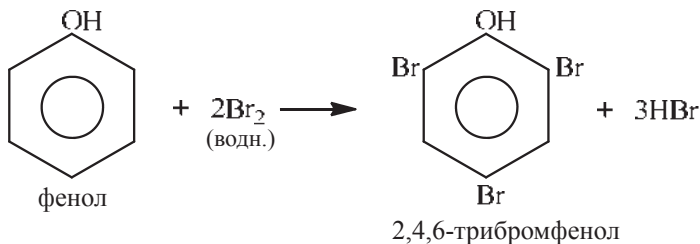


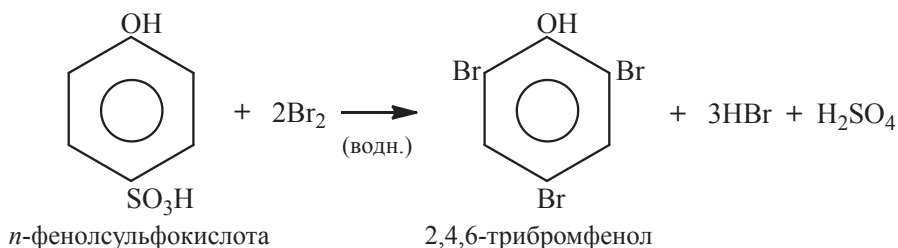
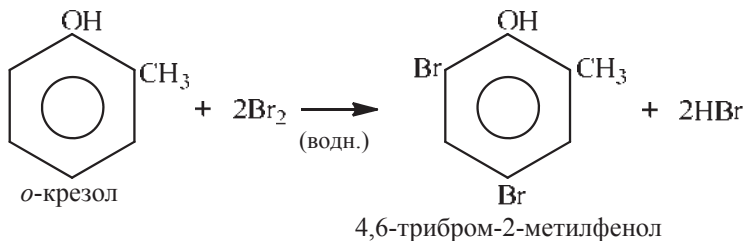
Галогенирование

Гидроксильная группа в фенолах с большим трудом замещается галогеном. При действии трихлорида фосфора получают главным образом эфиры фосфористой кислоты:

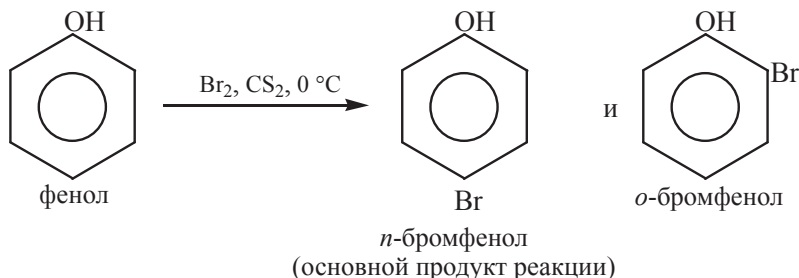


В то же время высокая реакционная способность фенолов приводит к тому, что даже при обработке их бромной водой происходит замещение всех атомов водорода в *орто*- и *пара*-положениях к OH-группе, возможно даже замещение других групп, например:





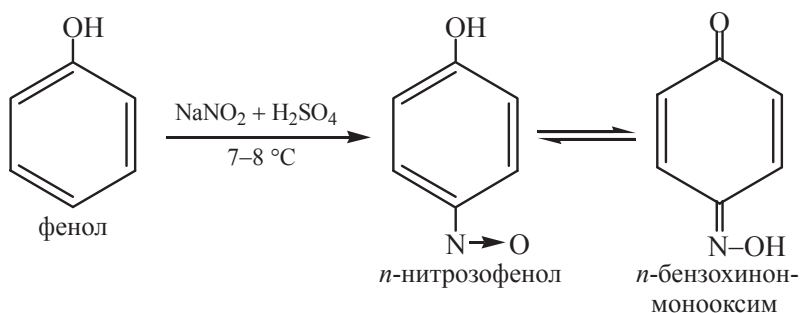
Если галогенирование проводить в растворителе низкой полярности, таком, как хлороформ, четыреххлористый углерод или сероуглерод, то реакцию можно направить в сторону моногалогенирования, например:



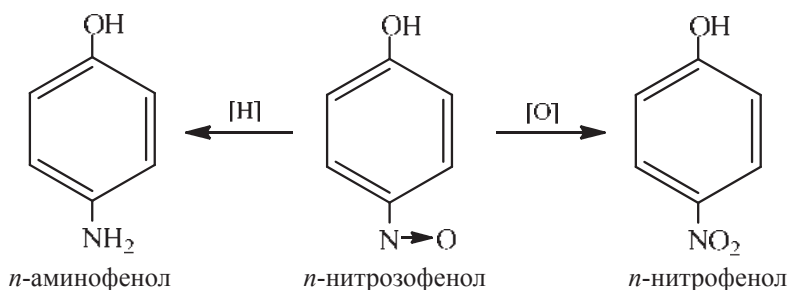
Высокополярный растворитель вода может ускорять галогенирование, либо благоприятствуя ионизации фенола, дающей очень реакционноспособный фенолят-ион, либо стабилизируя полярное переходное состояние на стадии образования промежуточного карбониевого иона.

Нитрозирование

Фенол реагирует с азотистой кислотой в присутствии H_2SO_4 с образованием *n*-нитрозофенола (*o*-изомер образуется лишь в незначительном количестве). *n*-Нитрозофенол существует в двух таутомерных формах: нитрозо- и хинонмонооксимной форме (преимущественно):



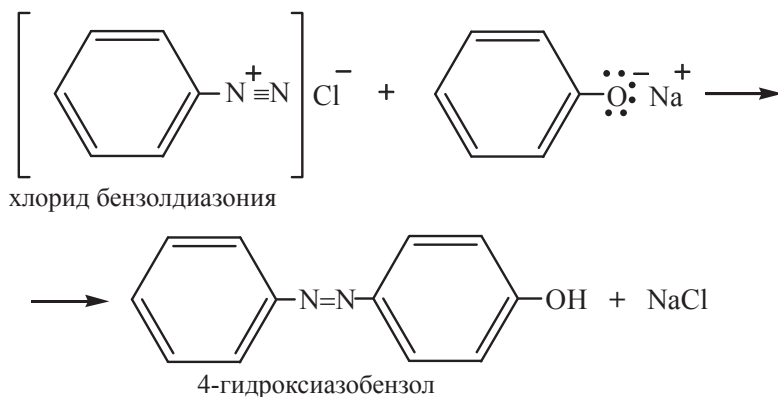
При окислении *p*-нитрозофенола образуется *p*-нитрофенол, а при восстановлении – *p*-аминофенол:



Сочетание с солями диазония. Образование азосоединений

Реакции азосочетания с феноксид-ионами также протекают по механизму электрофильного ароматического замещения и широко применяются в производстве азокрасителей.

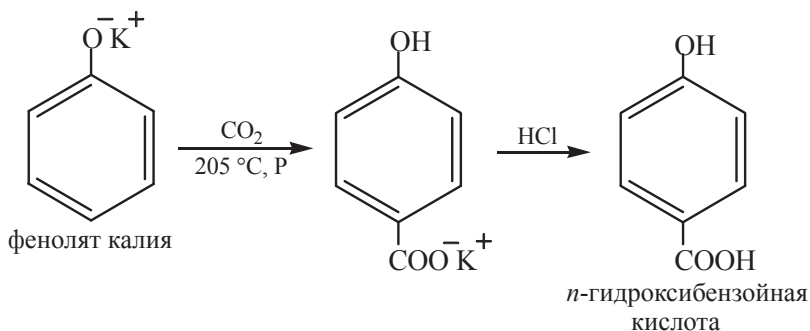
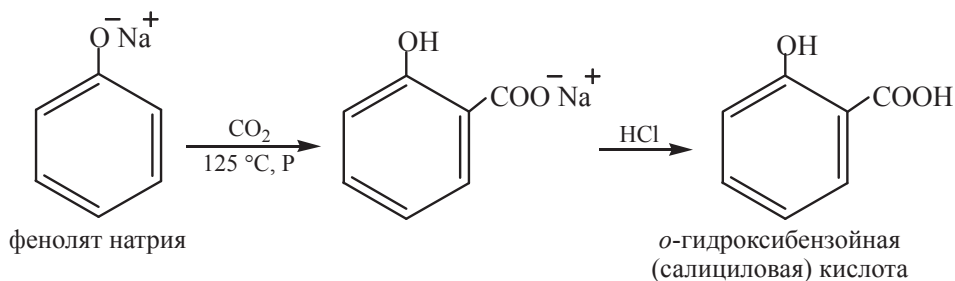
Реакция с феноксид-ионом идет преимущественно в *пара*-положении; *орто*-изомер образуется лишь в незначительном количестве:



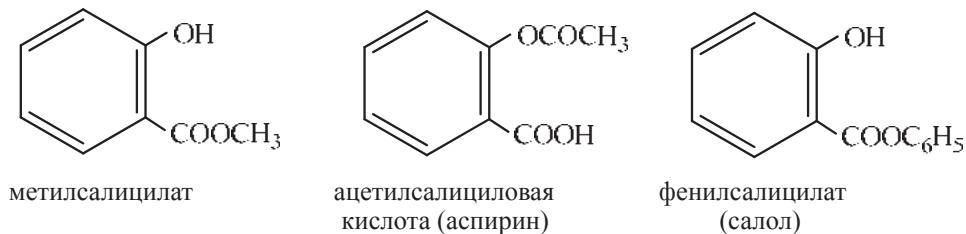
Реакция Кольбе – Шмитта. Синтез фенолкарбоновых кислот

Феноляты натрия и калия взаимодействуют с диоксидом углерода. Реакции протекают при нагревании и под давлением.

В зависимости от температуры образуются *o*- или *p*-изомеры фенолкарбоновых кислот.



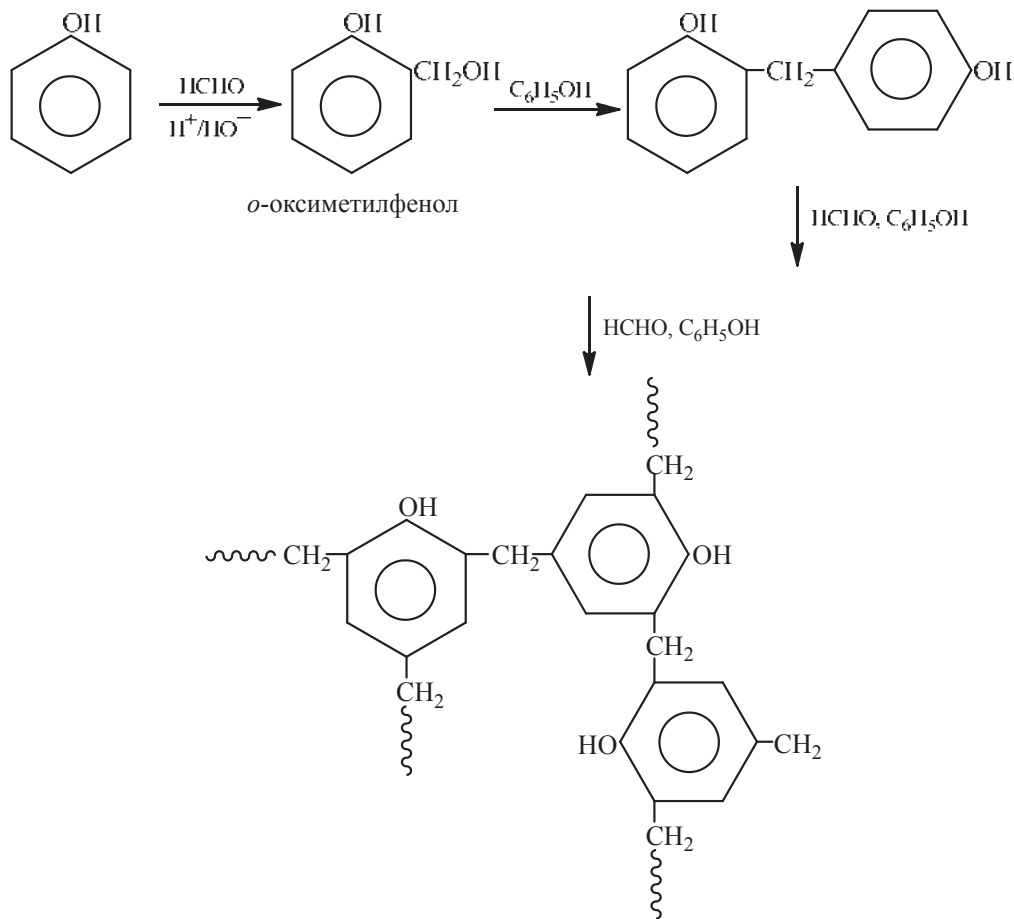
Салициловую кислоту и ряд ее производных применяют в качестве лекарственных препаратов:



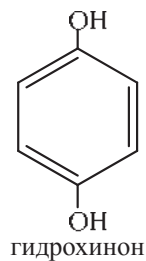
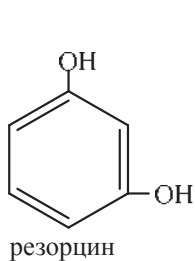
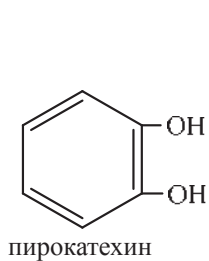
Реакция с формальдегидом. Фенолформальдегидные смолы

К числу старейших синтетических полимеров, все еще имеющих очень большое значение, относятся полимеры, образующиеся при реакции между фенолами и формальдегидом, – *фенолформальдегидные смолы* (бакелит и родственные ему полимеры). Фенол обрабатывают формальдегидом в присутствии

щелочи или кислоты – и образуется высокомолекулярное вещество, в котором большое число фенольных колец связано посредством группы $-\text{CH}_2-$:



2.1.8. Двухатомные фенолы



Способы получения

Двухатомные фенолы получают теми же общими методами, что и одноатомные, однако для каждого из них имеются ограничения, делающие невозможным образование фенола с данным расположением гидроксильных групп. Так, например, при щелочном плавлении солей *m*-бензолдисульфокислоты с хорошим выходом получается резорцин. *o*-Бензолдисульфокислота дает при этом *o*-фенолсульфокислоту и немного пирокатехина. *n*-Бензолдисульфокислота, получающаяся термическим диспропорционированием бензолсульфокислоты, при щелочном плавлении дает только *n*-фенолсульфокислоту, не образующую далее гидрохинона.

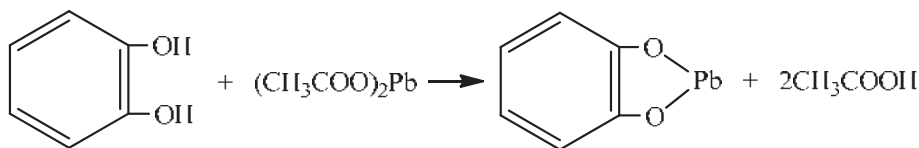
Пирокатехин и гидрохинон можно получить восстановлением соответствующих хинонов. *o*-Хинон малодоступен. Обычно получается окислением пирокатехина.

Физические и химические свойства

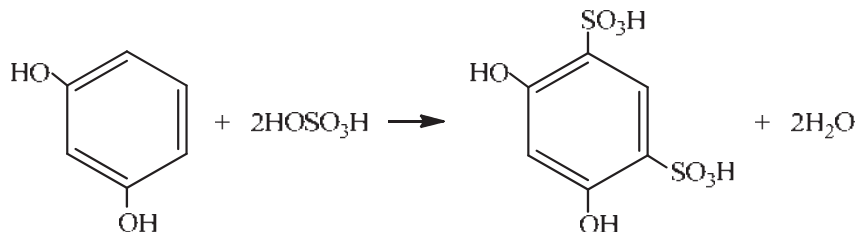
Двухатомные фенолы – кристаллические вещества, легкорастворимые в воде.

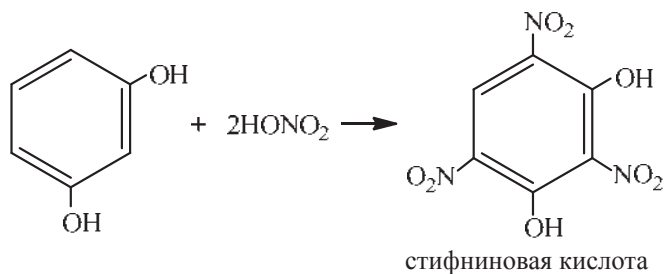
В химическом отношении для них характерно большинство реакций одноатомных фенолов. Однако в их течении имеют место и специфические черты.

1. Двухатомные фенолы обнаруживают более сильные кислотные свойства, чем фенол. Благодаря этому они способны образовывать соли не только со щелочными металлами. Для пирокатехина, например, характерно выпадение нерастворимой свинцовой соли при его прибавлении к раствору ацетата свинца:

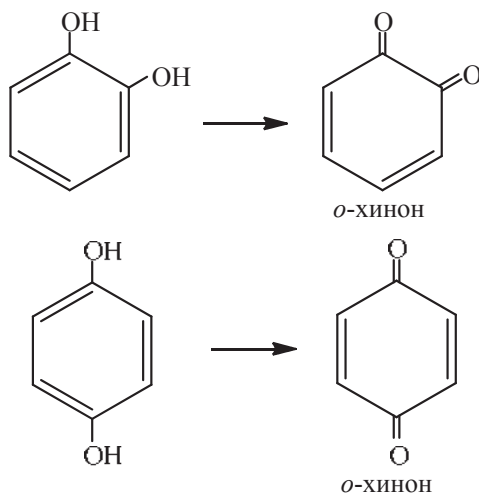


2. Реакции замещения и конденсации с участием водорода ядра идут у двухатомных фенолов еще легче, чем у фенола. Даже в мягких условиях удается получать из них ди- и тризамещенные фенолы:

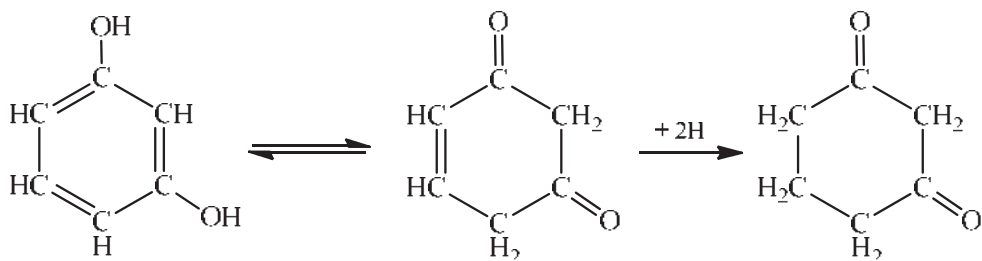




3. Двухатомные фенолы очень легко окисляются и являются сильными восстановителями. Пирокатехин и гидрохинон окисляются с образованием соответствующих хинонов:

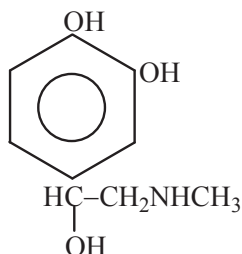


4. Ароматический характер у двухатомных фенолов, особенно у резорцина, менее выражен, чем у фенола, и потому здесь ярче проявляется способность к таутомерии. Так, резорцин способен гидрироваться водородом в момент выделения с образованием гидроароматического соединения дигидрорезорцина:



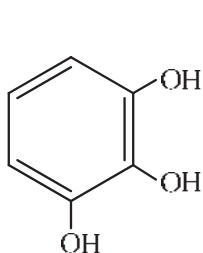
Область применения: как исходные вещества для получения проявителей в фотографии, ряд лекарственных препаратов и др.

В частности, адреналин:

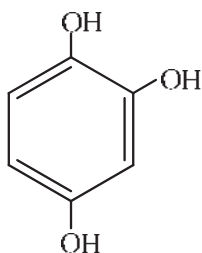


2.1.9. Трехатомные фенолы

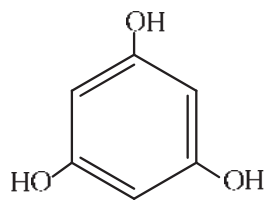
Существует три изомерных трехатомных фенола: пирогаллол, оксигидрохинон и флороглюцин:



пирогаллол

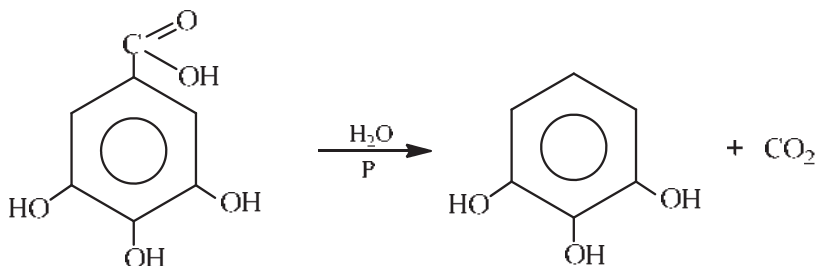


оксигидрохинон

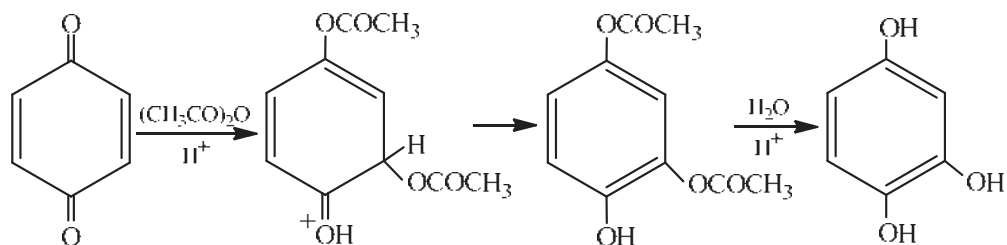


флороглюцин

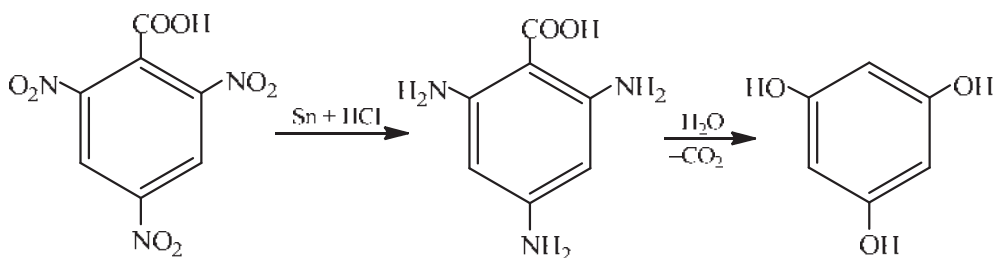
Все три изомера могут быть получены общими методами. *Пирогаллол* обычно получают из галловой кислоты, которая достаточно распространена в природе, нагреванием с водой в автоклавах:



Оксигидрохинон получают из хинона по такой схеме:



Флороглюцин можно получить гидролизом 1,3,5-триаминобензола в присутствии соляной кислоты. В промышленности его получают по такой схеме:



Все трехатомные фенолы – кристаллические вещества, легкорастворимые в воде.

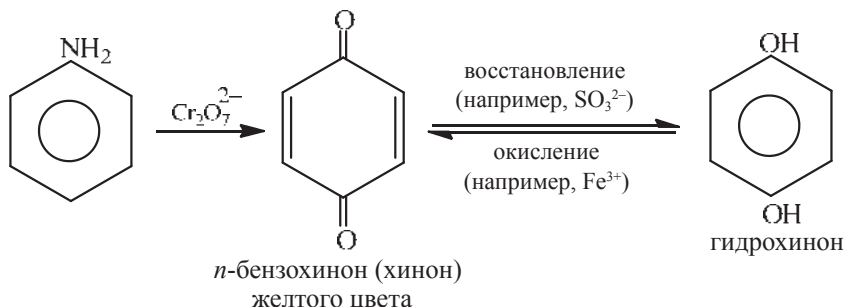
Производные пирогаллола широко распространены в растительном мире. Пирогаллол применяется в качестве очень сильного восстановителя, например в фотографии, а также при определении содержания кислорода в газах. Кроме того, используется в медицине и в приготовлении красителей.

Флороглюцин весьма распространен в природе в виде сложных производных. Применяется в качестве реактива для открытия пентоз, фурфурола, лигнина. Из всех рассмотренных фенолов он наиболее склонен к таутомерии (возможно, что, как и в случае двухатомных фенолов, это двойственная реакционноспособность). Например, с гидроксиламином он дает триоксим:



2.2. Хиноны

o- и *n*-Непредельные кетоны довольно специфической структуры носят название хинонов; это циклические дикетоны, при восстановлении которых образуются гидрохиноны – фенолы, содержащие две OH-группы, например:

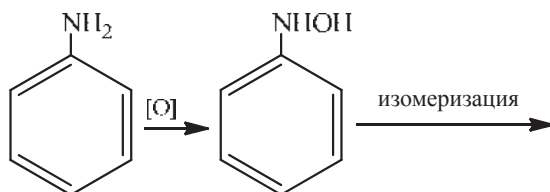


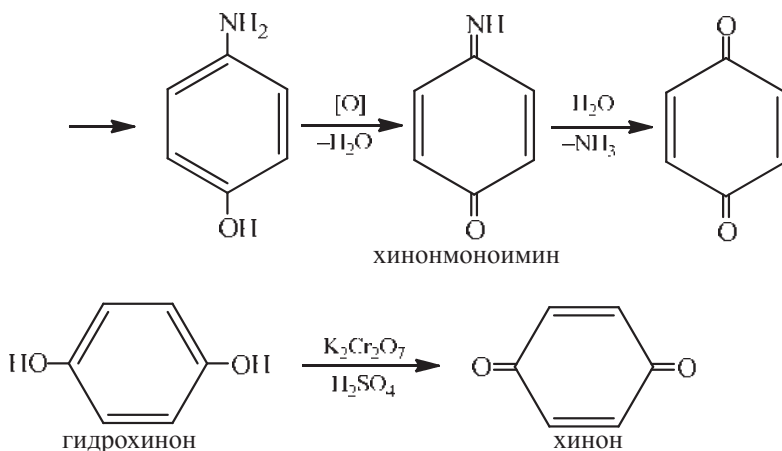
Наличие сильного сопряжения в хинонах обуславливает их окраску; так, *n*-бензохинон окрашен в желтый цвет.

По той же причине хиноны энергетически довольно близки соответствующим гидрохинонам. Система «хинон – гидрохинон» вследствие легко протекающего взаимопревращения представляет собой удобную окислительно-восстановительную систему; изучению ее свойств посвящены многочисленные исследования. Многие свойства хинонов обусловлены их тенденцией образовывать ароматическую систему гидрохинона. Хиноны (некоторые хиноны, родственные более сложным ароматическим системам) были выделены из природных источников (плесени, грибов, высших растений). Во многих случаях они, по-видимому, принимают участие в окислительно-восстановительных циклах, очень важных для живых организмов.

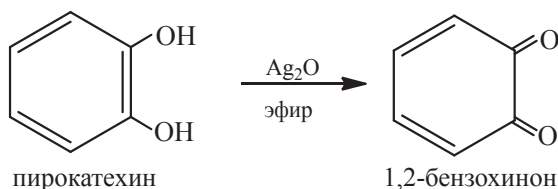
Способы получения

Хиноны получают окислением *o*- и *n*-дизамещенных бензола, причем в качестве заместителей могут фигурировать гидрокси- или аминогруппы. Наиболее легко образуются *n*-хиноны, так как они более устойчивы. В случае окисления аминов в качестве промежуточных продуктов образуются хинонимины. Особенно легко получается *n*-хинон при окислении гидрохинона:





В промышленности *n*-бензохинон получают окислением анилина хромовой кислотой. 1,2-Бензохинон получают окислением пирокатехина оксидом серебра:

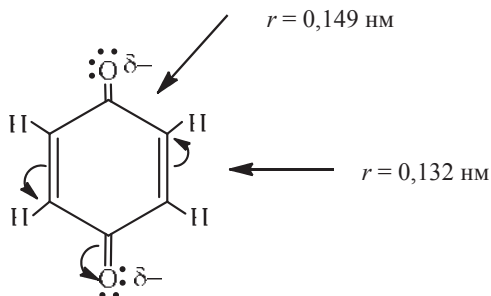


1,2-Бензохинон образует красные кристаллы, при хранении весьма неустойчив, на воздухе быстро окисляется и полимеризуется.

Физические свойства и строение 1,4-бензохинона

1,4-Бензохинон представляет собой желтые кристаллы, т. пл. $115,7^\circ\text{C}$. Труднорастворим в воде, но растворяется в органических растворителях (этанол, диэтиловый эфир, горячий лигроин), а также в щелочах.

Молекула 1,4-бензохинона имеет плоское строение. Все атомы углерода и кислорода в ней находятся в sp^2 -гибридном состоянии:



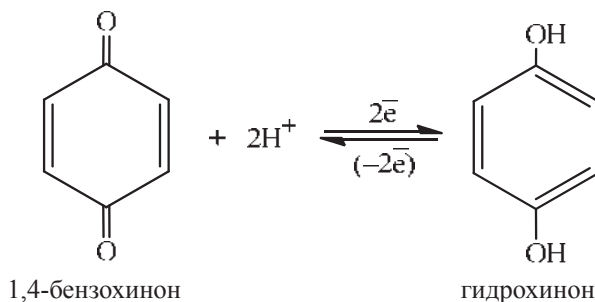
Формально бензохинон может быть отнесен к классу ароматических соединений: шесть π -электронов в его плоском моноцикле распределены в сопряженной системе, включающей шесть атомов углерода. Однако величины длины связей C_1-C_2 и C_2-C_3 различаются столь значительно, что правильнее рассматривать бензохинон как циклический α,β -ненасыщенный дикетон.

Наличие двух поляризованных карбонильных групп, сопряженных с $C=C$ -связями, приводит к понижению электронной плотности на углеродных атомах.

Химические свойства

Восстановление хинонов

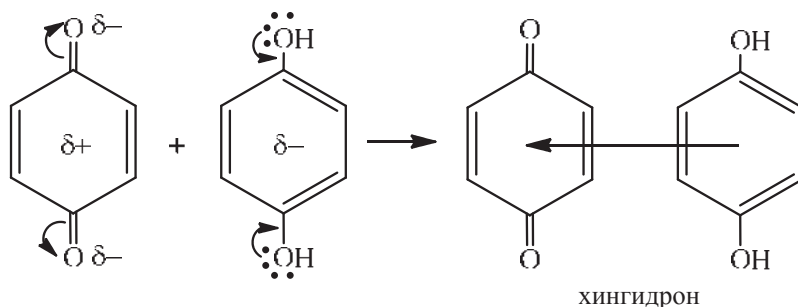
Хиноны – сильные окислители, поэтому легко восстанавливаются до ди-гидроксibenзолов:



Эквимольная смесь 1,4-бензохинона и гидрохинона представляет собой кристаллический продукт темно-зеленого цвета, который называют *хингидроном*; продукт имеет т. пл. 171 °С.

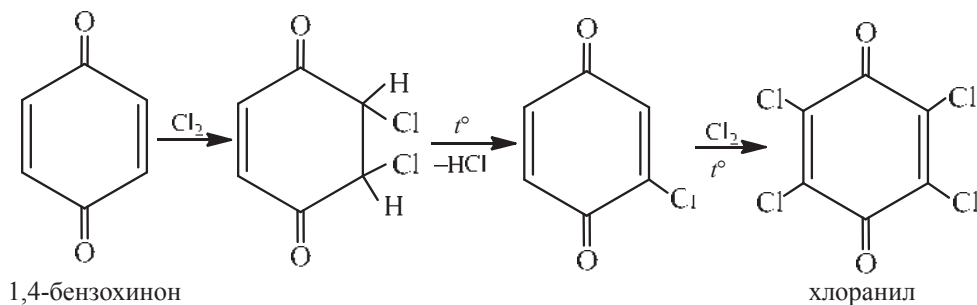
Хингидрон – π -комплекс, в котором гидрохинон является π -донором (или π -основанием), а 1,4-бензохинон – π -акцептором электронов (или π -кислотой).

Такие же комплексы 1,4-бензохинон образует с фенолом, анилином и ароматическими углеводородами:



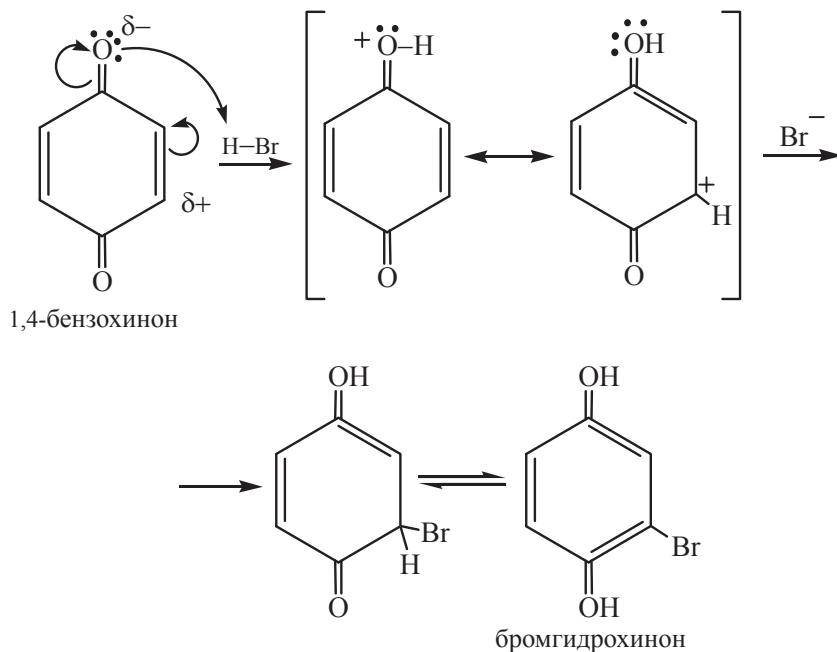
1,2- и 1,4-Присоединение

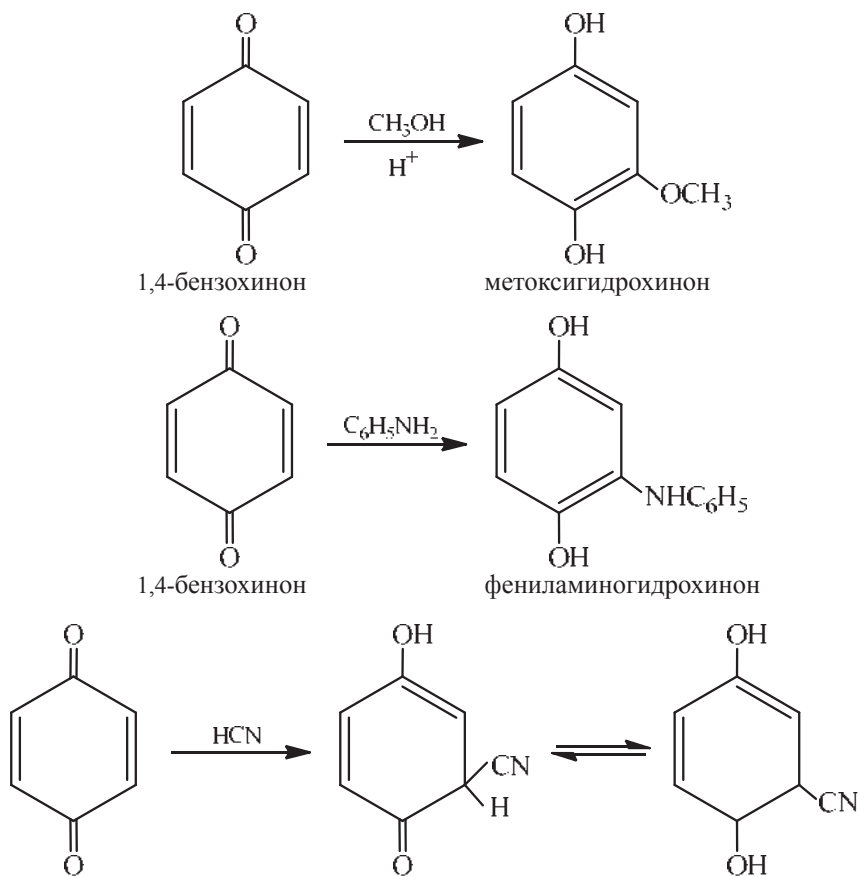
Хиноны, как и другие α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, участвуют в реакциях 1,2- и 1,4-присоединения. Присоединение 1 моля галогена протекает как 1,2-присоединение:



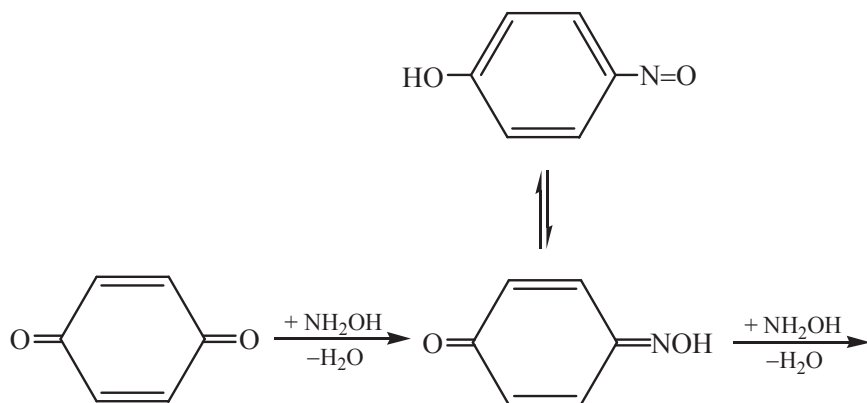
При проведении реакции с избытком хлора образуется тетрахлорбензохинон, который называют хлоранилом. Последний является сильным окислителем и применяется как дегидрирующий реагент.

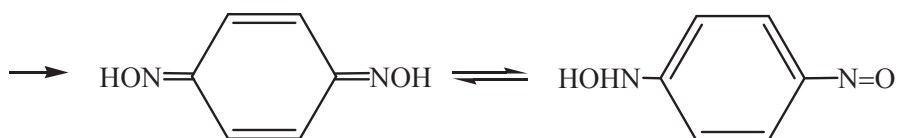
Присоединение галогеноводородных кислот (HCl , HBr), спиртов (в присутствии кислот), аминов протекает по типу 1,4-присоединения с последующей ароматизацией продукта присоединения:





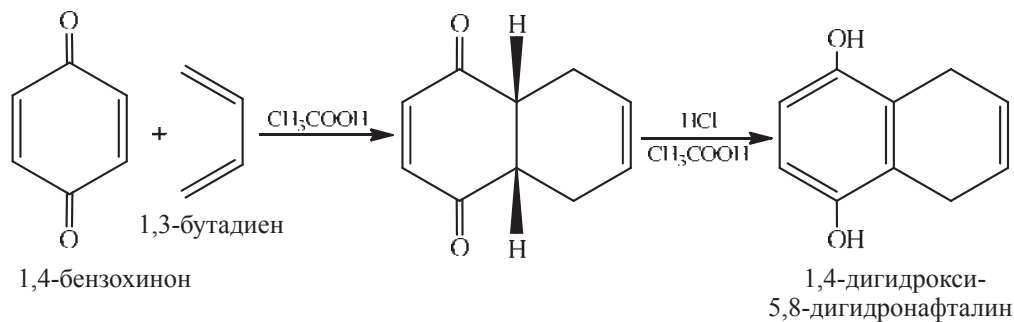
С солянокислым гидроксиламином *п*-бензохинон образует моно- и диоксимы, способные к таутомерии:





Диеновый синтез

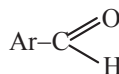
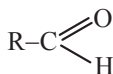
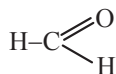
1,4-Бензохинон – активный диенофил. Он реагирует с 1,3-бутадиеном в растворе уксусной кислоты. Образующийся аддукт под действием HCl ароматизируется до производного гидрохинона:



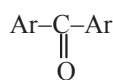
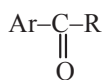
2.3. Альдегиды и кетоны

2.3.1. Алифатические альдегиды и кетоны

Соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя атомами водорода или одним атомом водорода и одним углеводородным заместителем, называют *альдегидами*:



Соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными заместителями, одинаковыми или различными, называют *кетонами*:

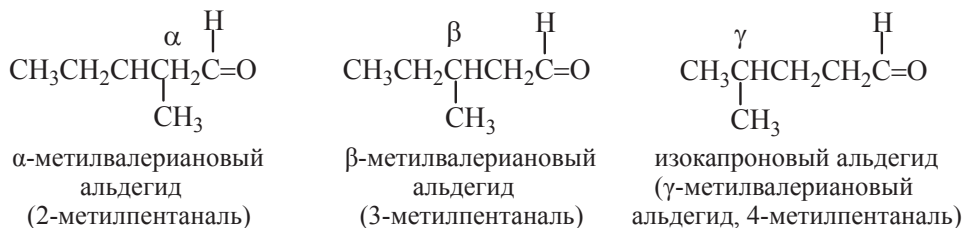
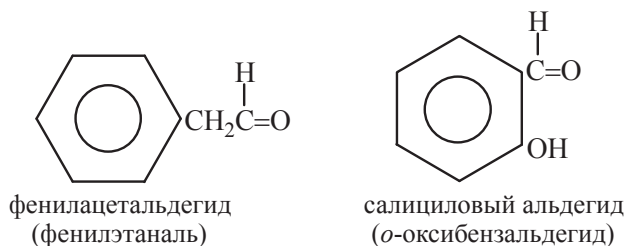
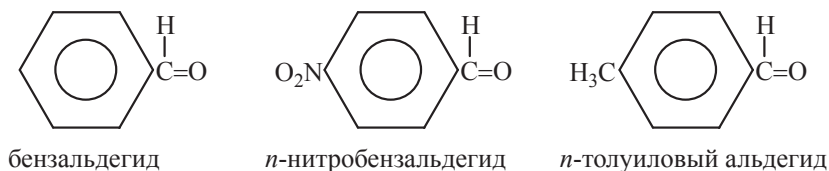
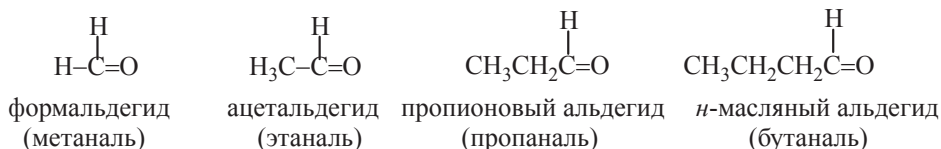


Углеводородные заместители могут быть алифатическими, алициклическими (насыщенными или ненасыщенными) или ароматическими.

Номенклатура

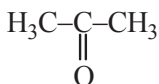
Тривиальные названия альдегидов образуются из названия соответствующих карбоновых кислот путем замены слова *кислота* словом *альдегид*.

Названия альдегидов по номенклатуре IUPAC образуются обычным путем. За основу берется наиболее длинная цепь, несущая СНО-группу, которую называют, прибавляя окончание *-аль* к названию соответствующего алкана. Положение заместителя обозначается цифрами, причем карбонильный углерод считается С-1. Отметим, что, как и в случае карбоновых кислот, атом С-2 по номенклатуре IUPAC соответствует α -углеродному атому в обычных названиях:

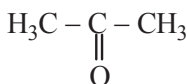


Простейший алифатический кетон имеет тривиальное название *ацетон*. Для большинства других алифатических кетонов название обычно составляется из названий двух групп, связанных с углеродом карбонильной группы, к которым прибавляют окончание *кетон*. Названия кетонов, в которых карбонильная группа связана с бензольным кольцом, имеют окончание *фенон*.

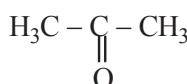
В соответствии с системой номенклатуры IUPAC за основу берется самая длинная цепь, несущая карбонильную группу, и к названию соответствующего алкана прибавляют окончание -ОН. Положение различных групп обозначают цифрами таким образом, чтобы карбонильная группа получила низший номер:



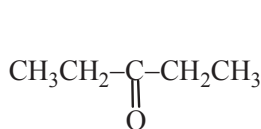
ацетон
(пропанон)



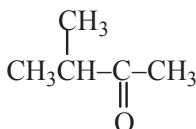
метилэтилкетон
(бутанон)



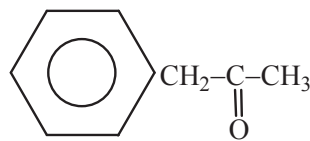
метил-*n*-пропилкетон
(пентанон-2)



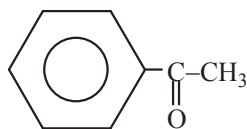
дилэтилкетон
(пропанон-3)



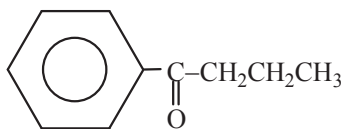
метилизопропилкетон
(3-метилбутанон-2)



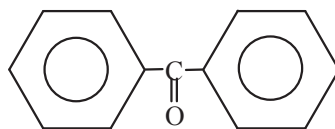
метилбензилкетон
(1-фенилпропанон-2)



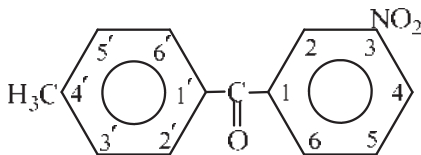
ацетофенон



n-бутирофенон



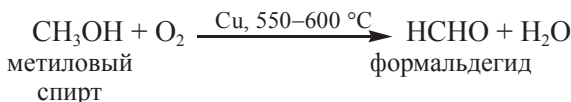
бензофенон



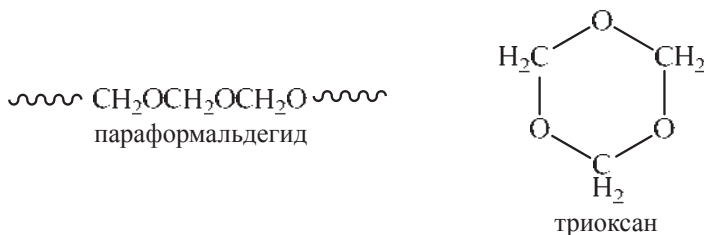
3-нитро-4'-метилбензофенон

Промышленные источники получения

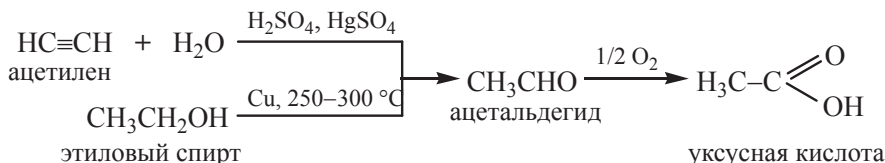
Формальдегид получают окислением метилового спирта воздухом в присутствии катализатора:



Формальдегид представляет собой газ (т. кип. $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$), и его используют либо в виде водного раствора (*формалин*), либо в виде твердого полимера – *параформальдегида* $(\text{CH}_2\text{O})_n$ или *триоксана* $(\text{CH}_2\text{O})_3$. Если требуется сухой формальдегид, например в реакции Гриньяра, то его получают нагреванием параформальдегида или триоксана:

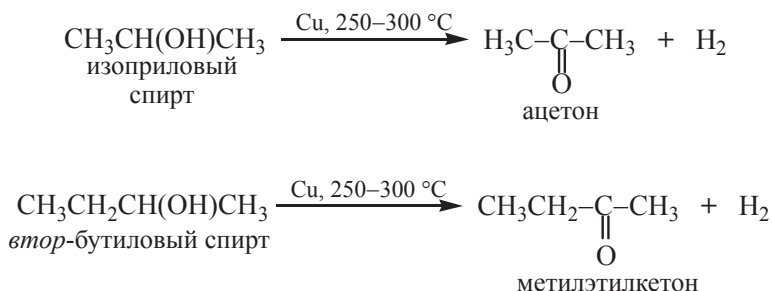


Ацетальдегид получают гидратацией ацетилена или дегидрированием этилового спирта:



Основное количество синтезируемого ацетальдегида используется для получения уксусной кислоты.

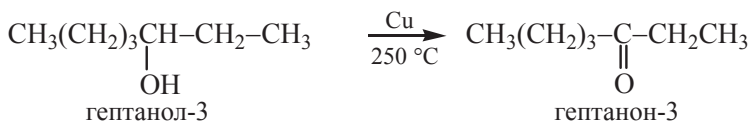
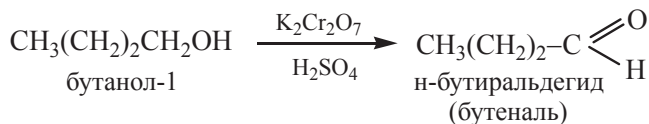
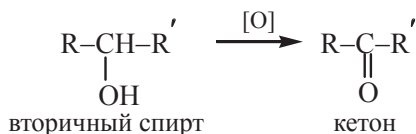
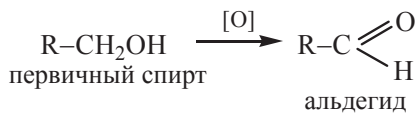
Важные растворители – *ацетон* и *метилэтилкетон* – получают дегидрированием соответствующих спиртов:



Способы получения

Окисление спиртов

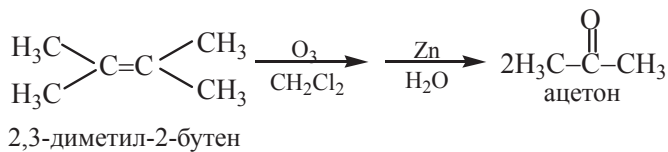
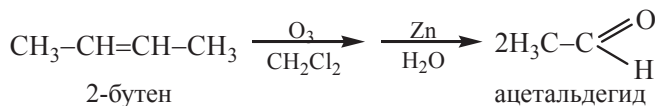
Окислением первичных спиртов получают альдегиды, а окислением вторичных спиртов – кетоны:



В качестве окислителей чаще всего применяют соединения хрома: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_3\text{O}^+$; $\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+$.

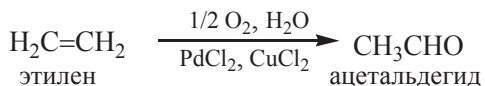
Озонолиз алкенов

Этот способ распространен в лабораторной практике. Он дает особенно хорошие результаты при применении к симметричным алкенам:



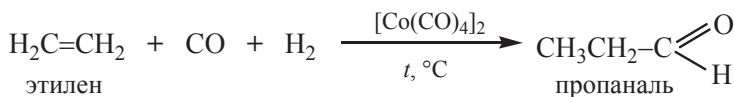
Окисление алкенов в присутствии солей палладия

Способ имеет промышленное применение и по экономическим причинам является более предпочтительным, чем гидратация ацетилена:



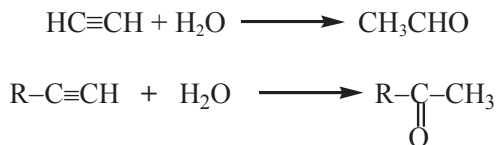
Гидроформилирование алкенов (оксосинтез)

Этот способ относится к группе процессов оксосинтеза, основу которых составляют каталитические превращения смеси оксида углерода и водорода.



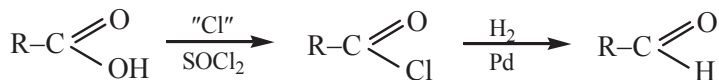
Гидратация ацетилена

Гидратация ацетилена и его гомологов в условиях реакции Кучерова приводит соответственно к уксусному альдегиду или кетонам:



Декарбоксилирование кислот

В зависимости от состава исходных веществ алифатические альдегиды можно синтезировать также из соответствующих карбоновых кислот или их производных:



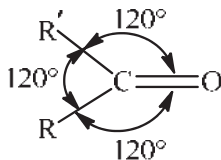
Строение карбонильной группы

Как альдегиды, так и кетоны содержат карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$, и их часто рассматривают вместе как *карбонильные соединения*. Наличие карбонильной группы определяет в основном химические свойства альдегидов и кетонов.

Вполне естественно, что большинство свойств альдегидов и кетонов сходны. Однако по соседству с карбонильной группой в альдегидах находится атом водорода, а рядом с карбонильной группой кетонов – два органических радикала. Это различие в структуре обуславливает различие в свойствах: а) альдегиды довольно легко окисляются, в то время как кетоны окисляются лишь с трудом; б) альдегиды обычно более активны, чем кетоны, в реакции нуклеофильного присоединения – характерной реакции карбонильных соединений.

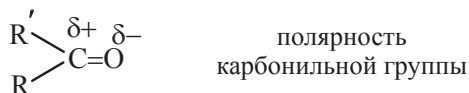
Рассмотрим структуру карбонильной группы. Атом углерода карбонильной группы связан с тремя другими атомами σ -связями; поскольку эти связи используют sp^2 -орбитали, они расположены в одной плоскости под углом 120° (2,094 рад) друг к другу. Остающаяся p -орбиталь атома углерода перекрывает-

ся с *p*-орбиталью кислорода, образуя π -связь; таким образом, углерод и кислород соединены двойной связью. Часть молекулы, непосредственно окружающая углерод карбонильной группы, плоская; кислород, углерод карбонильной группы и два атома, непосредственно связанные с углеродом карбонильной группы, лежат в одной плоскости:



Электроны двойной связи $C=O$ связывают атомы сильно различающейся электроотрицательности, и поэтому они распределены неравномерно, в частности подвижное π -облако сильно сдвинуто в сторону более электроотрицательного атома кислорода.

Большие дипольные моменты (2,3–2,8 Д) альдегидов и кетонов указывают на то, что электроны карбонильной группы распределены очень неравномерно. Ниже будет показано, каким образом физические и химические свойства альдегидов и кетонов связаны со структурой карбонильной группы:



Физические свойства

Температуры кипения и плавления некоторых альдегидов и кетонов приведены в табл. 39 и 40.

Таблица 39

Физические свойства альдегидов

Альдегид	Формула	Мол. масса	Т. кип., °С	Т. пл., °С
Формальдегид	$HCNO$	30	–21	–92
Ацетальдегид	CH_3CHO	44	21	–123,5
Пропаналь	CH_3CH_2CHO	58	49	–81
Бутаналь	$CH_3(CH_2)_2CHO$	72	76	–99
Пентаналь	$CH_3(CH_2)_3CHO$	86	103	–92
Гексаналь	$CH_3(CH_2)_4CHO$	100	128	–56
Гептаналь	$CH_3(CH_2)_5CHO$	114	153	–43
Октаналь	$CH_3(CH_2)_6CHO$	128	171	–
Нонаналь	$CH_3(CH_2)_7CHO$	142	192	–
Деканаль	$CH_3(CH_2)_8CHO$	156	209	–5

Таблица 40

Физические свойства кетонов

Кетон	Формула	Мол. масса	Т. кип., °C	Т. пл., °C
Ацетон	CH_3COCH_3	58	56	-95
2-Бутанон	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	72	80	-86
2-Пентанон	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	86	102	-78
3-Пентанон	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	86	102	-40
2-Гексанон	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$	100	128	-57
2-Гептанон	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$	114	151	-36
2-Октанон	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COCH}_3$	128	173	-16
2-Нонанон	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COCH}_3$	142	195	-7
2-Деканон	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COCH}_3$	156	210	14

Молекулы альдегидов и кетонов полярны. Поэтому они имеют более высокие температуры кипения, чем неполярные соединения близкой молекулярной массы, однако более низкие, чем соответствующие спирты.

Температуры кипения некоторых соединений, имеющих близкую молекулярную массу, представлены в табл. 41.

Таблица 41

Температуры кипения некоторых соединений

Соединение	Молекулярная масса	Т. кип., °C
Бутаналь $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	72	76
2-Бутанон $\text{CH}_3\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	80
Пентан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	72	36
Диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	74	35
1-Бутанол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74	117

Указанные закономерности изменения температур кипения объясняются тем, что в альдегидах и кетонах отсутствуют межмолекулярные водородные связи. Вместе с тем и альдегиды, и кетоны склонны к межмолекулярной ассоциации за счет диполь-дипольных взаимодействий.

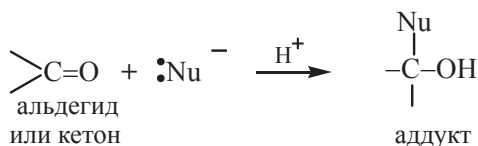
Формальдегид – газ с острым запахом, растворим в воде. Его используют в виде водного раствора, который называют формалином. Низшие альдегиды имеют резкий неприятный запах. Высшие гомологи имеют запах цветов и фрук-

тов. Низшие альдегиды и кетоны заметно растворимы в воде. Растворимость резко уменьшается, когда число атомов углерода в молекуле превышает число пять.

Химические свойства

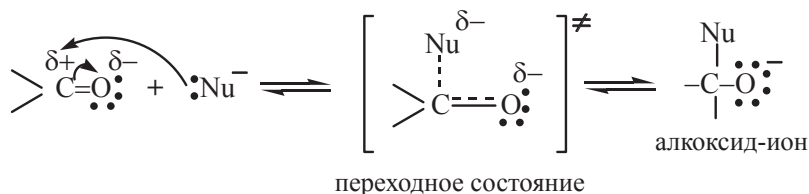
Нуклеофильное присоединение

Наиболее типичными реакциями альдегидов и кетонов являются реакции нуклеофильного присоединения – реакции Ad_N -типа:

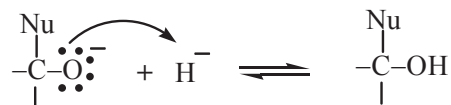


Эти реакции протекают в две стадии.

Стадия 1 – медленное присоединение нуклеофильного реагента к атому углерода карбонильной группы (скоростylimитирующая стадия):



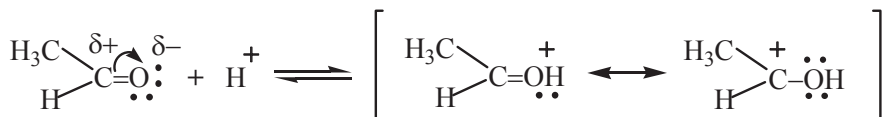
Стадия 2 – быстрое присоединение электрофила (протона или катиона) к алкоксид-иону:



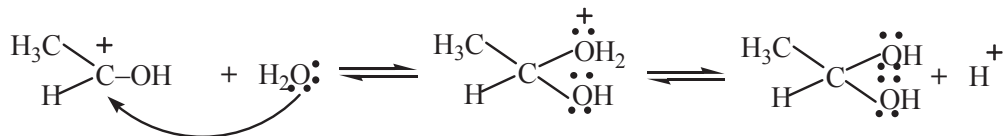
Реакции карбонильных соединений с сильными нуклеофилами протекают самопроизвольно, часто при комнатной температуре. Реакции со слабыми нуклеофилами требуют применения катализаторов – кислот или оснований.

Кислотно-катализируемая

Стадия 1 – карбонильная группа подвергается быстрому протонированию:

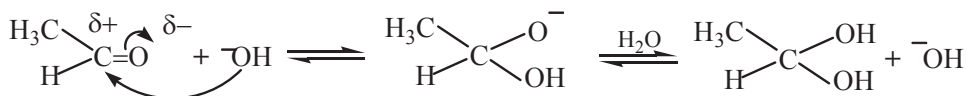


Стадия 2 – образовавшийся катион быстро реагирует с водой с образованием гидрата альдегида:



Кислотно-катализируемая гидратация ацетальдегида

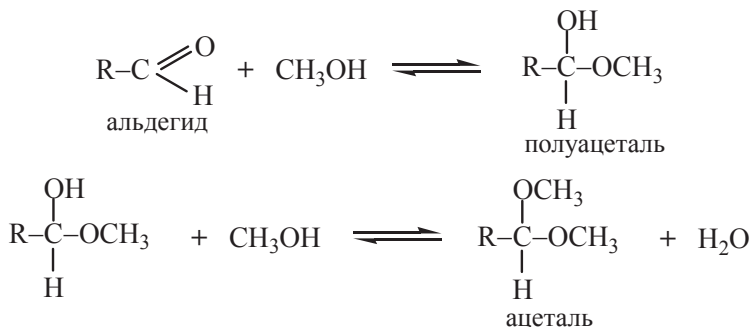
Гидроксид-ион значительно более нуклеофилен, чем молекула воды. Поэтому на первой стадии он быстро присоединяется к атому углерода карбонильной группы:



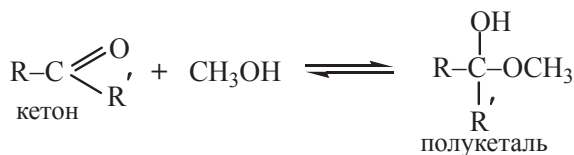
Следует иметь в виду, что ни кислота, ни основание, катализирующие гидратацию альдегида или кетона, не изменяют положение равновесия этой реакции. Они в равной мере ускоряют как прямую реакцию гидратации, так и обратную реакцию дегидратации.

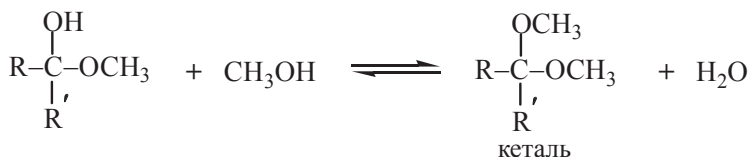
Присоединение спиртов. Полуацетали и полукетали

Низшие первичные спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) реагируют с альдегидами и кетонами в две стадии: образование *полуацетали* – продукта присоединения 1 моля спирта, образование *ацетали* – продукта алкилирования полуацетальной гидроксигруппы:



В реакции с кетонами образуются соответственно *полукеталь* и *кеталь*:

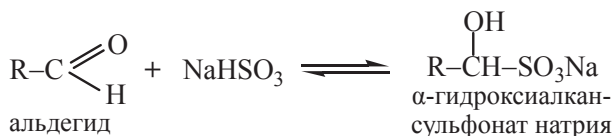




Образование полуацеталей и полукеталей катализируется как кислотами, так и основаниями. По механизму эти реакции аналогичны реакциям гидратации.

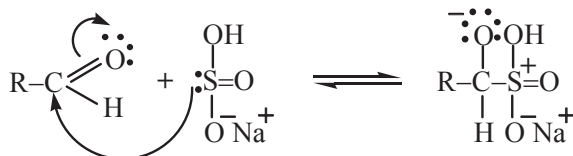
S-Нуклеофилы

Наиболее известная реакция этого типа – присоединение гидросульфита натрия. Реакция приводит к образованию гидросульфитных производных – α -гидроксиалкансульфонатов:

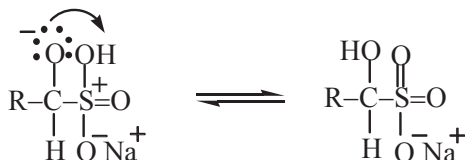


Механизм реакции включает две стадии.

Стадия 1 – медленное присоединение S-нуклеофила к карбонильной группе:



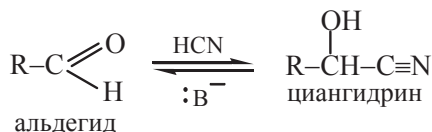
Стадия 2 – быстрая перегруппировка аддукта, сопровождаемая внутримолекулярным переносом протона:



C-Нуклеофилы

Присоединение циановодорода

Циановодород присоединяется к альдегидам и кетонам в присутствии оснований как катализаторов с образованием циангидринов (α -гидроксинитрилов):



Механизм реакции включает следующие стадии.

Стадия 1 – основание, применяемое в каталитических количествах, превращает циановодород в цианид-ион, который и является нуклеофильным реагентом:

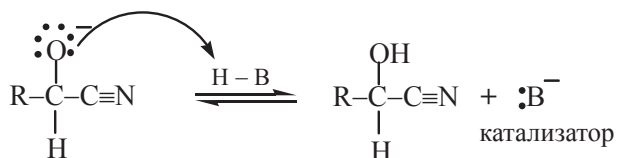


В качестве основания применяют NaOH, H₂O, K₂CO₃, KCN, третичные амины.

Стадия 2 – медленное присоединение цианид-иона к карбонильной группе с образованием алкоксид-иона:

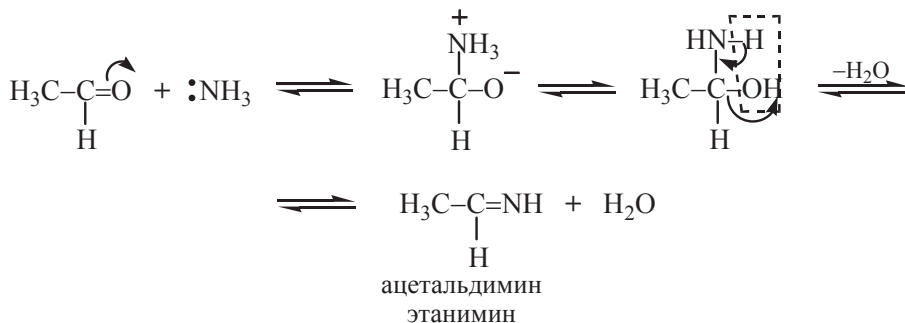


Стадия 3 – быстрое протонирование алкоксид-иона:

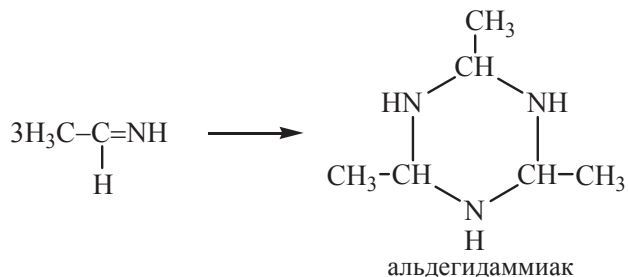


N-Нуклеофилы

Взаимодействие с аммиаком позволяет различать альдегиды и кетоны. Альдегиды выделяют воду, образуя *альдимины*

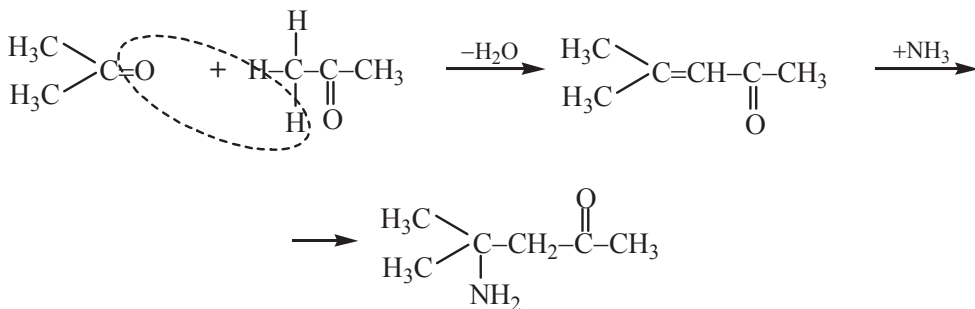


которые легко полимеризуются (циклизуются в кристаллические тримеры – альдегидаммиаки):

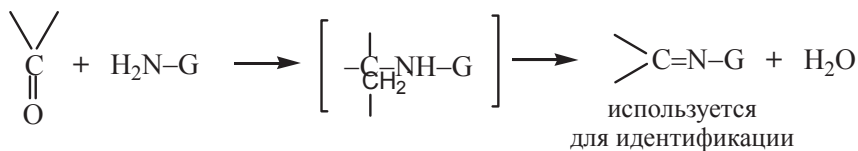


При циклизации разрывается двойная связь $\text{C}=\text{N}$ – и три молекулы имина соединяются в шестичленный цикл с чередующимися атомами углерода и азота.

Кетоны с аммиаком подобных соединений не образуют. Они реагируют очень медленно и сложнее, например:



Присоединение производных аммиака



$\text{H}_2\text{N}-\text{G}$		Продукт	
$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	гидроксиламин	$>\text{C}=\text{NOH}$	оксим
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	гидразин	$>\text{C}=\text{NNH}_2$	гидразон
$\text{H}_2\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	фенилгидразин	$>\text{C}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$	фенилгидразон
$\text{H}_2\text{N}-\text{NHCONH}_2$	семикарбазид	$>\text{C}=\text{NNHCNH}_2$	семикарбазон

Механизм реакции

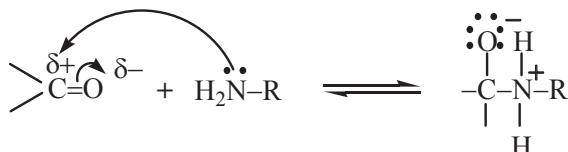
Реакции с N-нуклеофилами протекают в несколько стадий, среди которых следует выделить две:

нуклеофильное присоединение (Ad_N);

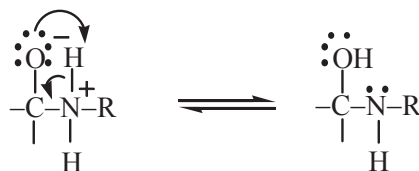
отщепление (E).

В соответствии с этим механизм взаимодействия альдегидов и кетонов с N-нуклеофилами можно классифицировать как механизм $Ad_N - E$.

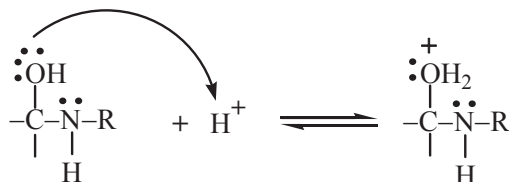
Стадия 1 – медленное присоединение нуклеофила к атому углерода карбонильной группы (стадия Ad_N):



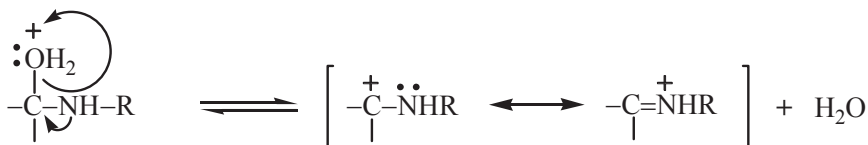
Стадия 2 – перенос протона с атома азота на атом кислорода:



Стадия 3 – протонирование аддукта по гидроксильной группе:



Стадия 4 – отщепление молекулы воды (стадия E):



Стадия 5 – депротонирование аддукта с образованием продукта реакции:

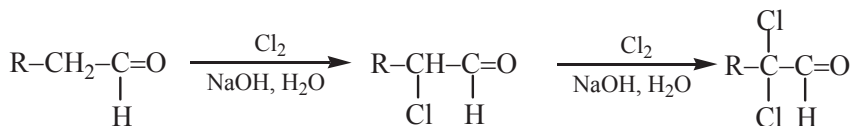


Реакции с сильными N-нуклеофилами протекают без катализаторов. Слабые N-нуклеофилы требуют применения в качестве катализаторов кислот средней силы.

Галогенирование кетонов

Следствием СН-кислотности альдегидов и кетонов является их способность реагировать с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2) с замещением атомов водорода при α -углеродном атоме.

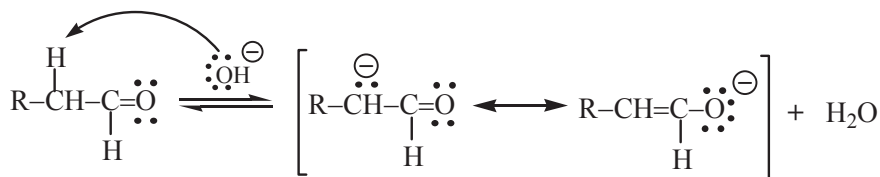
Реакции ускоряются в присутствии как кислот, так и оснований:



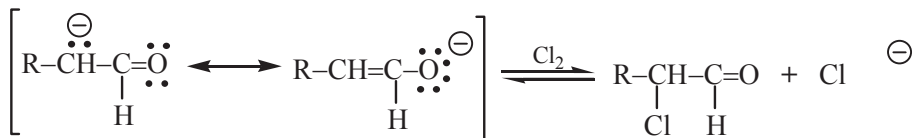
Скорости реакций галогенирования в присутствии катализатора (основания или кислоты) не зависят от природы и концентрации галогена, но связаны с концентрацией катализатора. Его роль заключается в ускорении процесса енолизации карбонильного соединения.

Механизм основно-катализируемой реакции приведен ниже.

Стадия 1 – медленное образование енолят-иона:



Стадия 2 – быстрое взаимодействие галогена с енолят-ионом:



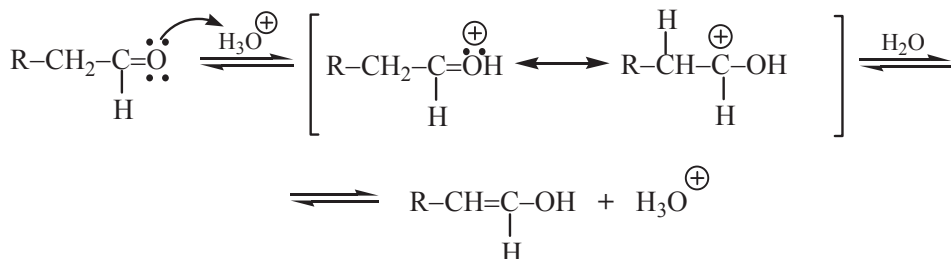
В щелочной среде реакцию трудно остановить на стадии моногалогенирования, поскольку в этих условиях моногалогенпроизводное быстрее подвергается енолизации (а следовательно, и последующему галогенированию), чем исходный альдегид или кетон. Поэтому в указанных условиях легко образуются продукты *исчерпывающего галогенирования*.

Моногалогенкарбонильные соединения получают обычно в присутствии кислот. В этих условиях образующийся моногалогенкетон медленнее подвергается

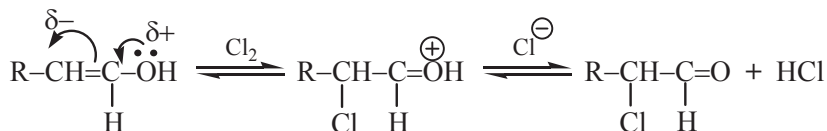
ется енолизации (а соответственно и последующему галогенированию), чем исходный кетон.

Механизм кислотнo-катализируемой реакции включает две стадии.

Стадия 1 – медленное образование енола:



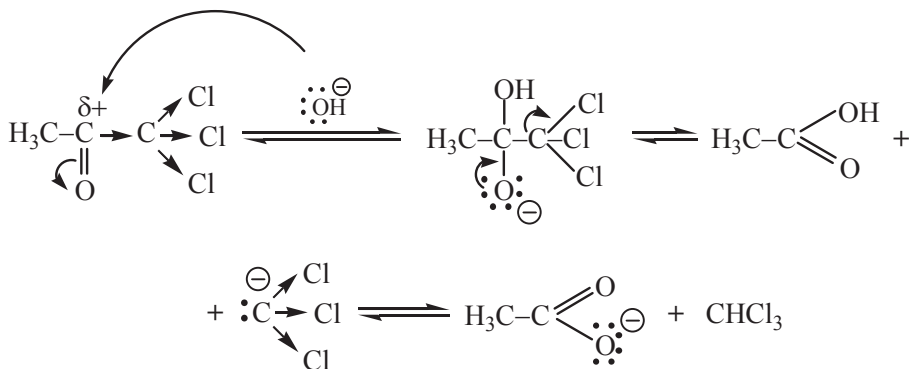
Стадия 2 – быстрое электрофильное присоединение галогена по C=C-связи енола:



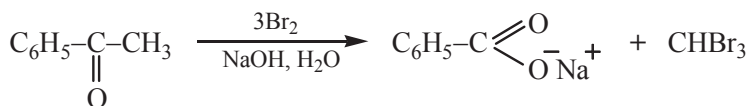
Галоформная реакция

Реакция метилкетона с галогеном (Cl_2 , Br_2 , I_2) в концентрированном растворе щелочи приводит к получению тригалогенметилкетона, который легко расщепляется щелочью.

Реакция расщепления протекает по механизму нуклеофильного присоединения по карбонильной группе:



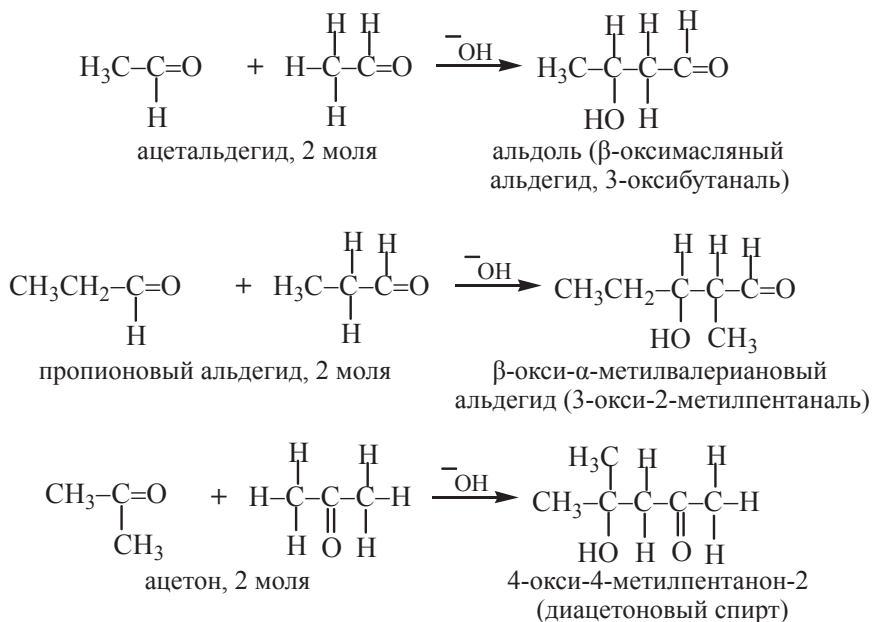
Реакцию



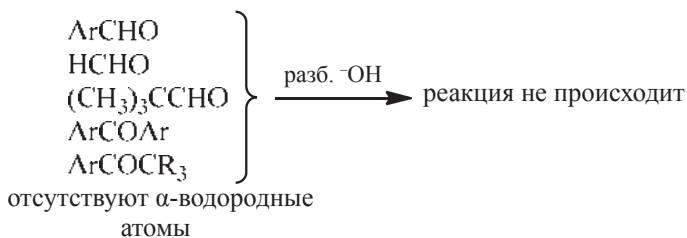
применяют для получения карбоновых кислот и галоформов (CHBr_3 , CHI_3), а также для идентификации метилкетонов по образованию желтого осадка CHI_3 (йодоформная реакция).

Альдольная и кротоновая конденсация

Под влиянием разбавленного основания или разбавленной кислоты две молекулы альдегида или кетона могут соединиться с образованием β -оксиальдегида (или α -окискетона). Эта реакция называется *альдольной конденсацией*. В каждом случае продукт образуется в результате присоединения одной молекулы альдегида (или кетона) ко второй молекуле таким образом, что α -углеродный атом одной из них связывается с атомом углерода карбонильной группы второй молекулы альдегида, например:



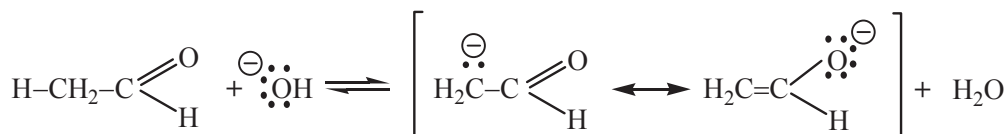
Если альдегид или кетон не содержит α -водородного атома, то простой альдольной конденсации не происходит, например:



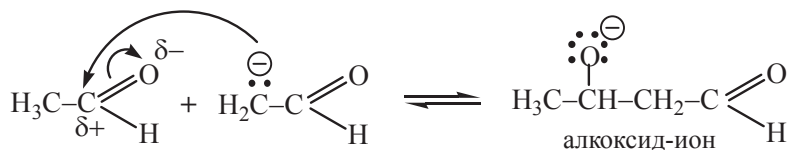
Механизм альдольной конденсации

Схема альдольной конденсации рассмотрена ниже на примере реакции, катализируемой основанием.

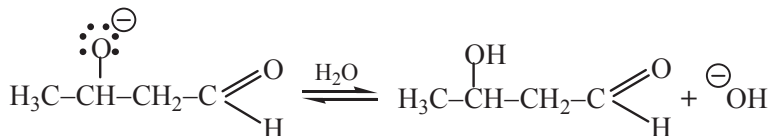
Стадия 1 – образование енолят-иона – сильного нуклеофила:



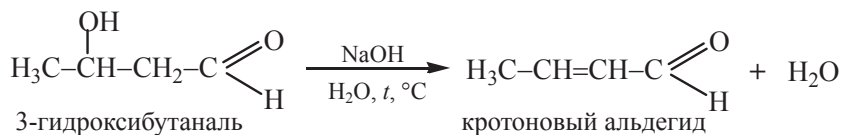
Стадия 2 – нуклеофильное присоединение енолят-иона к карбонильной группе неионизированной молекулы альдегида:



Стадия 3 – протонирование алкоксид-иона с регенерацией катализатора – гидроксид-иона:



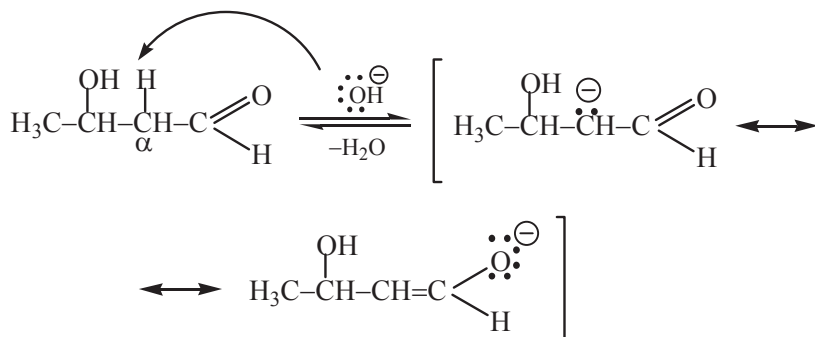
Продукты альдольной конденсации – β -гидроксиальдегиды и β -гидрокси-кетоны – в присутствии оснований при слабом нагревании легко отщепляют воду. При этом образуются α,β -ненасыщенные альдегиды и кетоны – продукты *котоновой конденсации*:



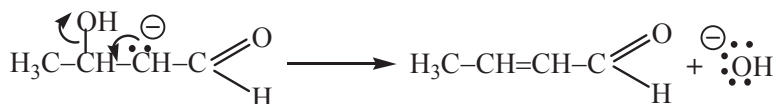
Механизм кротоновой конденсации

Кротоновая конденсация начинается с образования альдоля. Последующая дегидратация β-гидроксикарбонильного соединения, катализируемая основанием, протекает через сопряженное основание – енолят-ион. Схема кротоновой конденсации приведена ниже.

Стадия 1 – медленное образование енолят-иона:

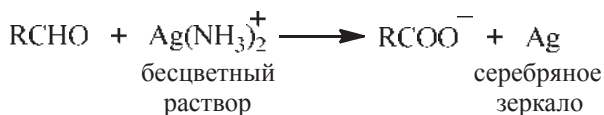


Стадия 2 – быстрое отщепление гидроксид-иона от енолят-иона:

**Окисление**

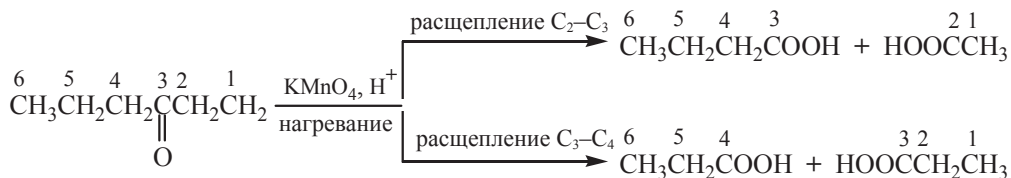
Из всех органических соединений, которые до сих пор были изучены, альдегиды окисляются наиболее легко. Они превращаются в карбоновые кислоты не только при действии таких реагентов, как перманганат или бихромат, но даже при действии таких слабых окислителей, как ион серебра. Окисление ионом серебра требует щелочной среды, для предотвращения осаждения нерастворимой окиси серебра добавляют комплексообразующий реагент – аммиак.

Реактив Толленса содержит комплексно связанный ион серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. При окислении альдегида ион серебра восстанавливается до свободного серебра (при подходящих условиях выделяется в виде зеркала):



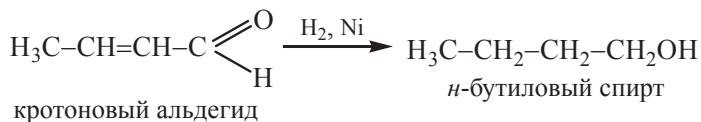
Окисление кетонов требует разрыва углерод-углеродной связи и поэтому происходит лишь в довольно жестких условиях. (Исключение составляет гало-

формная реакция, рассмотренная выше.) Реакция редко представляет интерес для синтеза; многие кетоны могут расщепляться с любой стороны карбонильной группы, что приводит к образованию смеси кислот, например:



Восстановление

Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, а кетоны – во вторичные либо в результате каталитического гидрирования, либо путем использования такого восстанавливающего агента, как алюмогидрид лития LiAlH_4 . Эти реакции используют для синтеза ряда спиртов, которые менее доступны, чем соответствующие карбонильные соединения:



Отдельные представители

Муравьиный альдегид (формальдегид) – бесцветный газ с резким, специфическим запахом, т. кип. -21°C . Он ядовит, действует раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Хорошо растворим в воде, 40%-ный водный раствор формальдегида называется формалином.

В промышленности формальдегид получают двумя методами – неполным окислением метана и его некоторых гомологов и каталитическим окислением (или дегидрированием) метанола (при $650\text{--}700^\circ\text{C}$ над серебряным катализатором):

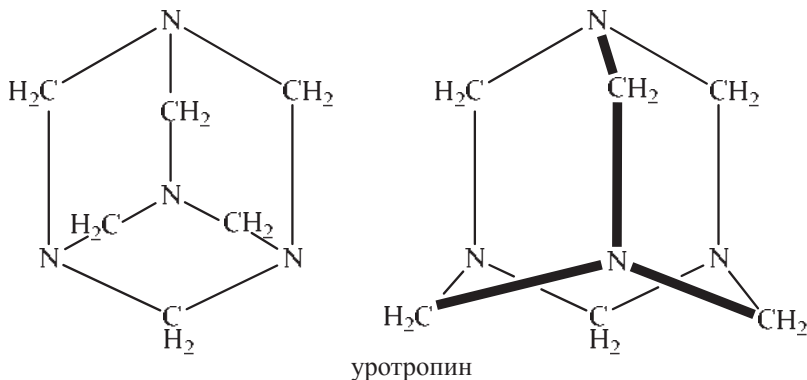


Благодаря отсутствию алкильного радикала формальдегиду присущи некоторые особые свойства.

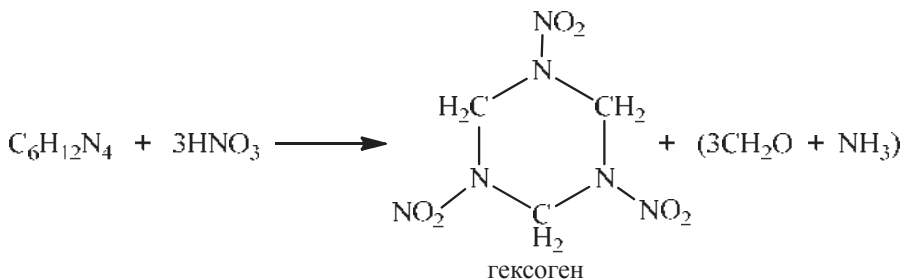
1. В щелочной среде он претерпевает реакцию окисления-восстановления (реакция Канниццаро):



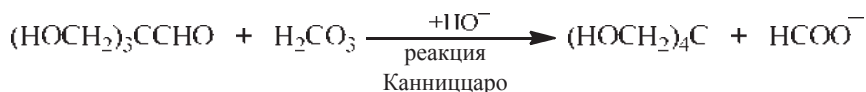
2. При легком нагревании формальдегида (формалина) с аммиаком получается гексаметиленetetрамин (уротропин), синтезированный впервые А. М. Бутлеровым:



Уротропин в больших количествах применяют в производстве фенолформальдегидных смол, взрывчатых веществ (гексогена, получаемого нитрованием уротропина), в медицине (в качестве мочегонного средства, как составную часть антигриппозного препарата кальцекса, при лечении почечных заболеваний и др.)

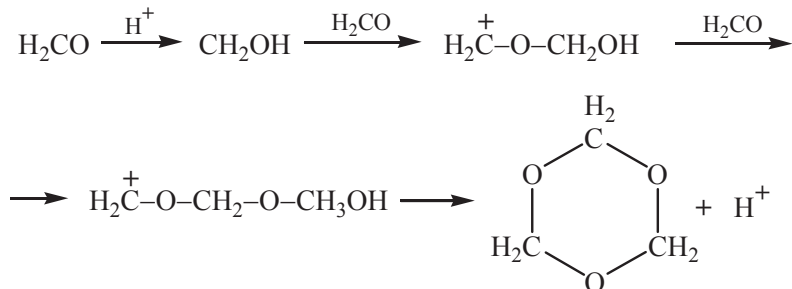


3. В присутствии щелочей формальдегид может конденсироваться с другими альдегидами, образуя многоатомные спирты. Так, конденсацией формальдегида с уксусным альдегидом получают четырехатомный спирт – пентаэритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$:



Пентаэритрит используется для получения смол и весьма сильного взрывчатого вещества – тетранитропентаэритрита (ТЭН), или $C(CH_2ONO_2)_4$.

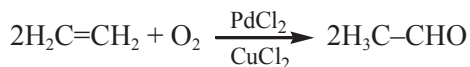
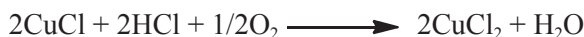
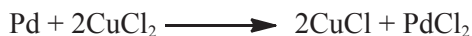
4. Формальдегид способен к полимеризации с образованием циклических и линейных полимеров. Под влиянием разбавленных кислот он образует циклический кристаллический (т. пл. $63^\circ C$) тример, называемый *триоксиметиленом*:



Уксусный альдегид, ацетальдегид CH_3CHO – жидкость с резким, неприятным запахом. Т. кип. $21^\circ C$. Пары ацетальдегида вызывают раздражение слизистых оболочек, удушье, головную боль. Ацетальдегид хорошо растворим в воде и во многих органических растворителях.

Промышленные методы получения ацетальдегида уже были рассмотрены: гидратация ацетилена, дегидрирование этилового спирта, изомеризация окиси этилена, каталитическое окисление воздухом предельных углеводородов.

В последнее время ацетальдегид получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии катализатора по схеме:



2.3.2. Ненасыщенные альдегиды и кетоны

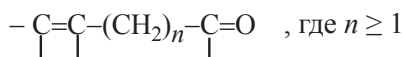
Классификация. Номенклатура

Ненасыщенные альдегиды и кетоны составляют группу ненасыщенных карбонильных соединений, которые представляют собой соединения, содержа-

щие двойные или тройные углерод-углеродные связи и карбонильную группу. К ним относят ненасыщенные альдегиды, кетоны, а также карбоновые кислоты и их функциональные производные.

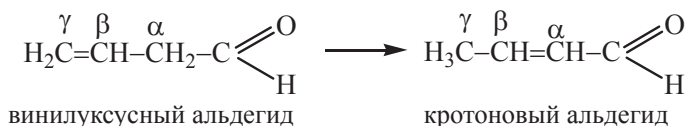
В зависимости от взаимного расположения групп C=C и C=O различают ненасыщенные карбонильные соединения двух типов: с несопряженными и сопряженными двойными связями.

***Ненасыщенные карбонильные соединения
с несопряженными двойными связями***

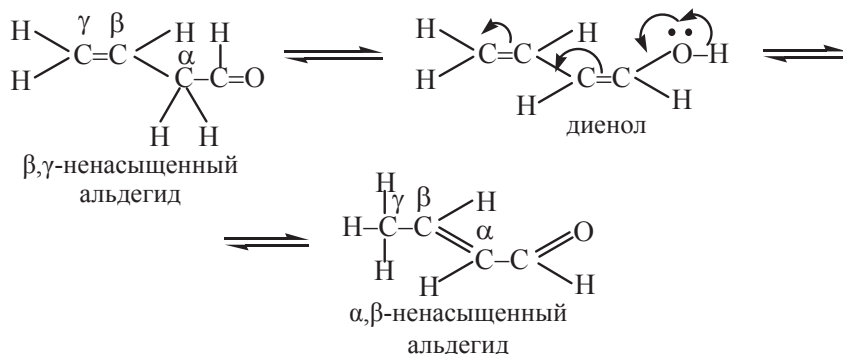


Двойные связи C=C и C=O в таких соединениях не сопряжены. Эти соединения вступают как в реакции, характерные для алкенов, так и в реакции, характерные для соответствующих карбонильных соединений.

Соединения с несопряженными связями термодинамически менее стабильны, чем α,β -ненасыщенные (т. е. сопряженные) карбонильные соединения. Вследствие этого β,γ -ненасыщенные альдегиды, например, имеют тенденцию превращаться в более стабильные α,β -ненасыщенные альдегиды:

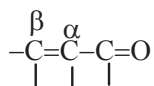


Миграция двойной связи, вероятно, происходит в результате енолизации исходного альдегида, обладающего значительной СН-кислотностью. Образующийся диенол имеет сопряженную систему связей и может присоединять протон как к α -, так и к γ -углеродному атому:



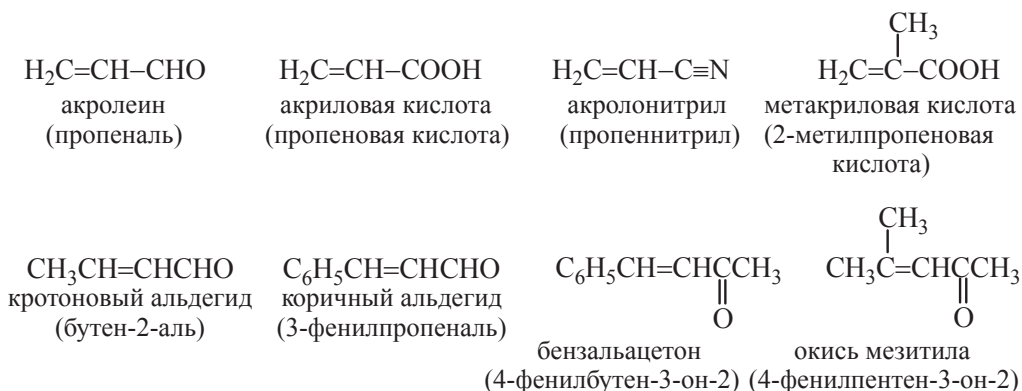
Такая перегруппировка особенно быстро проходит в присутствии основания или кислоты, которые ускоряют образование енолят-иона и диенола соответственно.

***Ненасыщенные карбонильные соединения
с сопряженными двойными связями***



α,β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны проявляют не только свойства отдельных функциональных групп $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, но и особые свойства, обусловленные их сопряжением.

Многие из важнейших непредельных карбонильных соединений имеют тривиальные названия, с которыми студенту необходимо познакомиться, например:



**Физические свойства α,β -непредельных
карбонильных соединений**

Таблица 42

Физические свойства α,β -непредельных карбонильных соединений

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.
Акролеин	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	-88	55
Котоновый альдегид	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	-69	104
Коричный альдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$	-7	254
Окись мезитила	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	42	131
Бензальацетон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	42	261
Метилакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	—	80

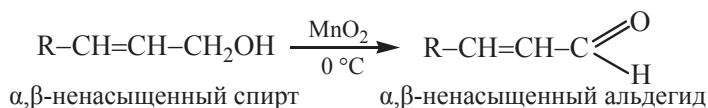
Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.
Метилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	–	101
Этилциннамат	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	12	271
Акрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	–82	79

Способы получения

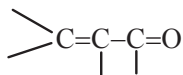
Дегидратация альдолей (кетоновая конденсация):



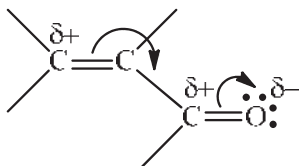
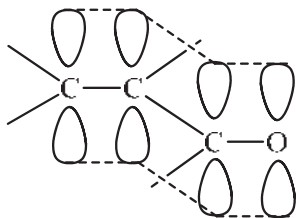
Окисление ненасыщенных спиртов:

**Электронное строение**

Электронное строение фрагмента:

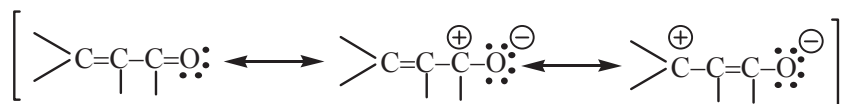


Подобно строению соседних C=C-связей в сопряженных алкадиенах, три атома углерода и один атом кислорода имеют sp^2 -гибридизацию и находятся в одной плоскости. В этой же плоскости локализованы электроны простых σ -связей. Негибридизованные $2p_z$ -орбитали, локализованные на каждом атоме углерода и кислорода, перпендикулярны плоскости молекулы и образуют систему сопряженных π -связей:



Энергия сопряжения C=C и C=O-связей сопоставима с энергией сопряжения связей C=C в алкадиенах. Однако (в отличие от сопряженных алкадиенов) π -электронное облако α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов поляризовано, что вызвано наличием в молекуле атома кислорода – атома, более электроотрицательного, чем углерод.

Делокализацию электронов в α,β -ненасыщенных альдегидах и кетонах иллюстрируют следующие резонансные структуры:

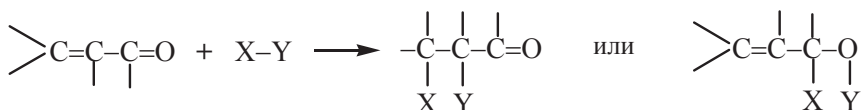


Следствием эффективного сопряжения C=O- и C=C-связей является пониженная реакционная способность α,β -ненасыщенных карбонильных соединений: в реакциях с электрофильными агентами (бром, пероксикарбоновые кислоты) эти соединения реагируют значительно менее активно, чем простые алкены.

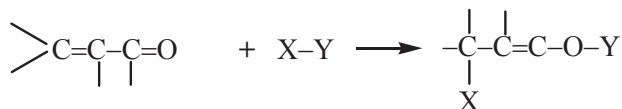
Другим важным следствием сопряжения кратных связей в α,β -ненасыщенных соединениях является их способность реагировать не только отдельно по C=C- или C=O-связи (реакции 1,2-типа), но и по концам сопряженной системы (реакции 1,4-типа).

Химические свойства

Реакции присоединения α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов могут протекать по типу *1,2-присоединения*, т. е. только по связям C=C или C=O (*прямое присоединение*)

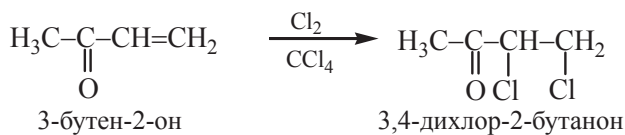
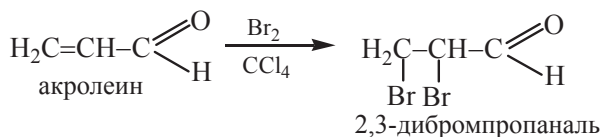


или по типу *1,4-присоединения*, т. е. по концам сопряженной системы (*сопряженное присоединение*):

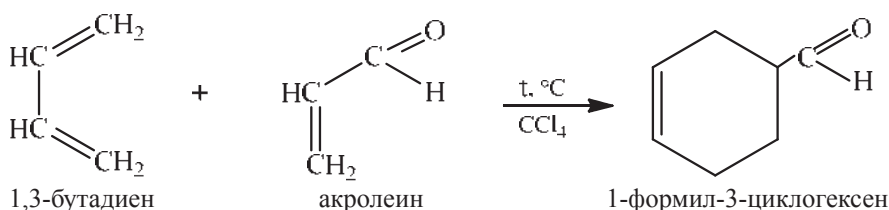


Присоединение

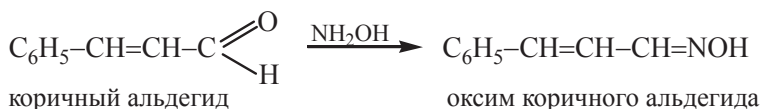
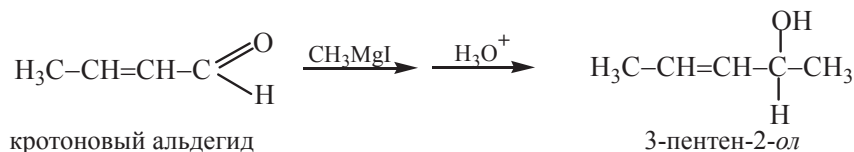
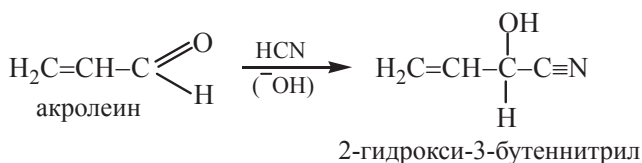
Присоединение галогенов (Cl_2 и Br_2) протекает по C=C-связи:



Диеновый синтез – еще один пример реакции 1,2-присоединения акролеина:

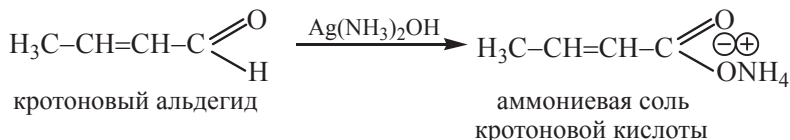


Взаимодействие ряда нуклеофильных реагентов с α,β -ненасыщенными альдегидами протекает как 1,2-присоединение по C=O-группе:

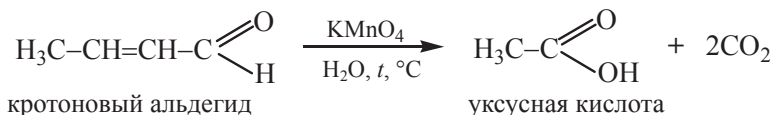


Окисление

Окисление α,β -ненасыщенных альдегидов до соответствующих кислот и их производных может быть проведено только мягкими окислителями, например комплексным ионом – аммиакатом серебра:



Сильные окислители окисляют также и двойную связь C=C, что приводит к разрушению молекулы:

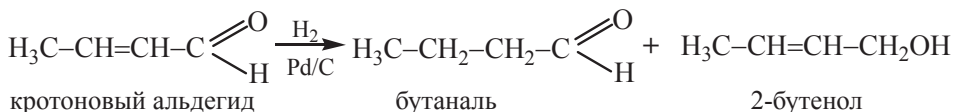


Восстановление

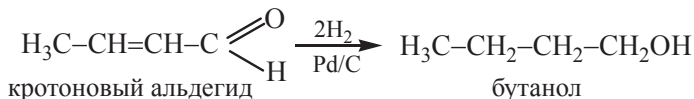
Реакции восстановления могут затрагивать либо углерод-углеродную двойную связь, либо углерод-кислородную двойную связь (в зависимости от природы восстанавливающего агента).

При гидрировании водородом в присутствии палладия на угле или CaCO_3 связи C=C и C=O гидрируются независимо друг от друга, причем связь C=C гидрируется легче, чем C=O.

При частичном гидрировании α,β -ненасыщенных альдегидов образуется смесь продуктов гидрирования:



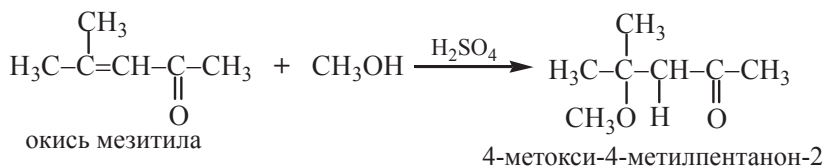
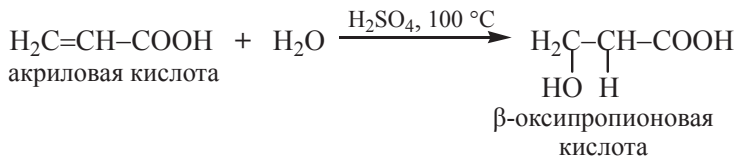
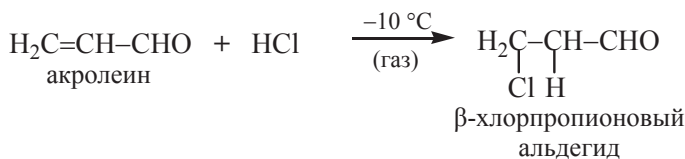
При гидрировании 2 молей водорода образуется насыщенный спирт:



Электрофильное присоединение

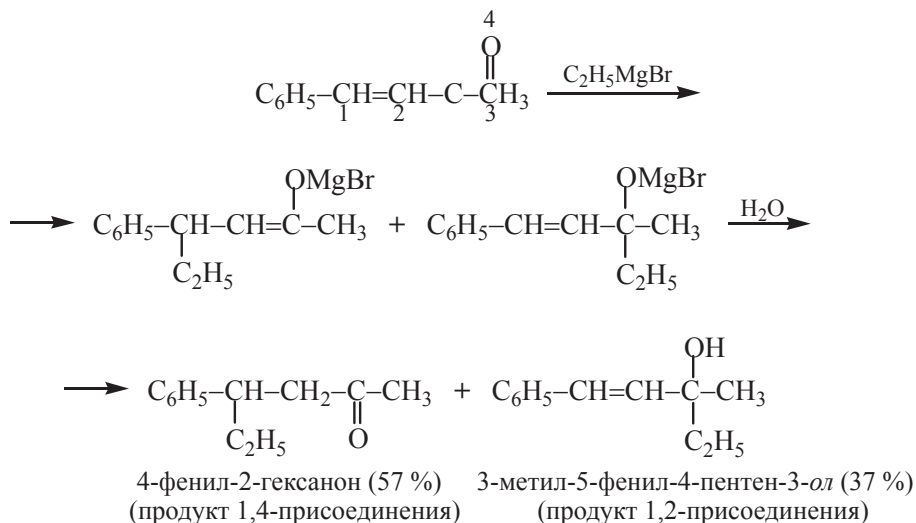
Присутствие в молекуле карбонильной группы не только снижает реакционную способность двойной углерод-углеродной связи по отношению к электрофильному присоединению, но также контролирует направление присоединения.

В общем случае присоединение несимметричного реагента к α,β -непредельному карбонильному соединению происходит таким образом, что водород присоединяется к α -углеродному атому, а отрицательно заряженная группа – к β -углеродному атому, например:

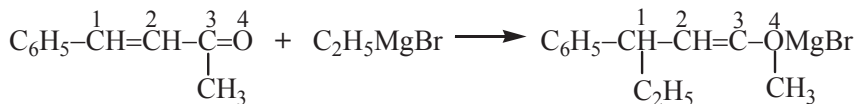


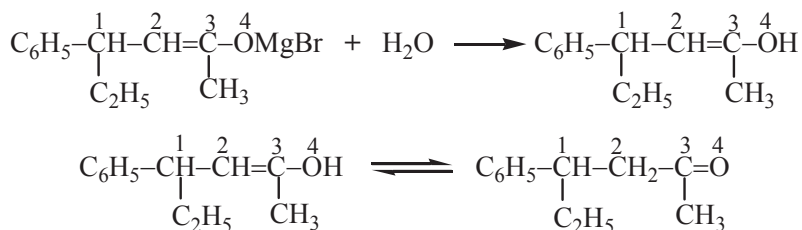
Присоединение реагентов Гриньяра

Реагенты Гриньяра образуют с α , β -ненасыщенными кетонами смесь продуктов 1,4- и 1,2-присоединения:

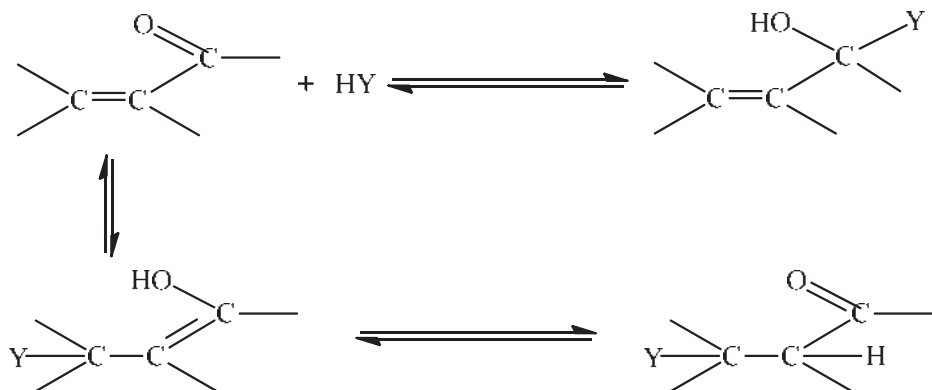


Ниже показана последовательность стадий реакции 1,4-присоединения:





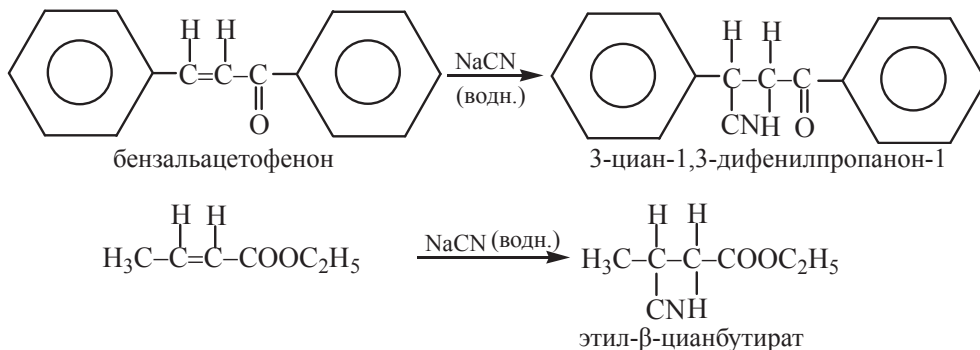
Соотношение между 1,2- и 1,4-типами присоединения к α,β -ненасыщенным альдегидам и кетонам иллюстрируется следующей схемой:



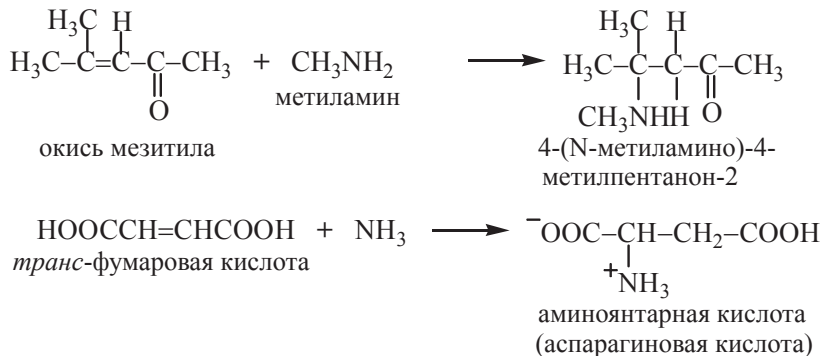
То есть протекание реакции контролируется как кинетически, так и термодинамически.

Нуклеофильное присоединение

α,β -Непредельное карбонильное соединение действием водного раствора цианистого натрия превращается в β -цианкарбонильное соединение. Эта реакция эквивалентна присоединению элементов HCN к двойной углерод-углеродной связи, например:

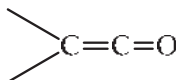


Аммиак и некоторые его производные присоединяются к α,β -непредельным карбонильным соединениям с образованием β -аминокарбонильных соединений, например:

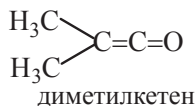
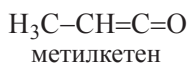
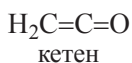


2.3.3. Кетены

Соединения, содержащие кумулированные (т. е. расположенные рядом) $\text{C}=\text{C}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -связи, называют *кетенами*:



Ниже показаны простейшие кетены:

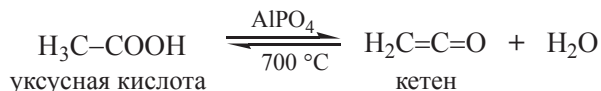


Как видно, кетен представляет собой карбонильный аналог аллена.

Способы получения

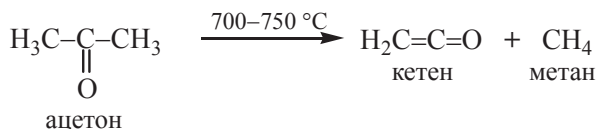
Пиролиз уксусной кислоты

Пиролиз уксусной кислоты проводят в присутствии катализатора:



Пиролиз ацетона

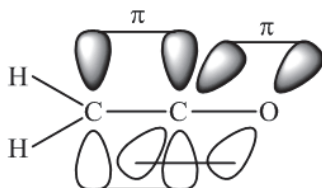
Пиролиз ацетона до кетена не требует катализатора и протекает, как полагают, по цепному радикальному механизму:



Физические свойства и строение

Кетен представляет собой бесцветный газ, т. кип. -41°C . Легко полимеризуется с образованием дикетена (бесцветная жидкость, т. кип. $127,4^\circ\text{C}$).

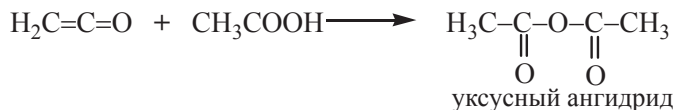
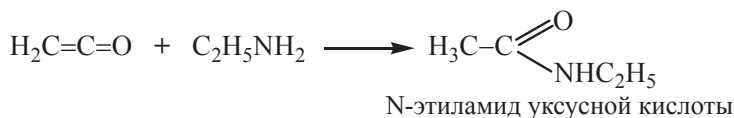
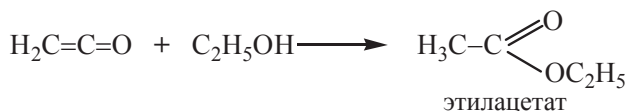
Строение кетена подобно строению аллена. Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp -гибридизации. Второй атом углерода и атом кислорода находятся в sp^2 -гибридном состоянии:



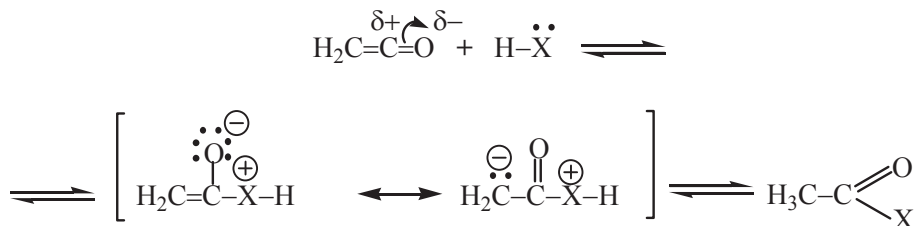
Две π -связи $-\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ – находятся, таким образом, во взаимно перпендикулярных плоскостях, что исключает их перекрывание, а следовательно, и сопряжение.

Химические свойства

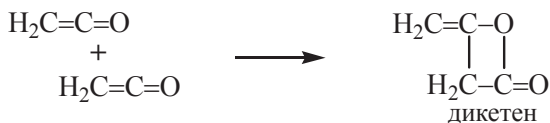
Кетен энергично реагирует с водой и другими веществами, содержащими активный водород (спиртами, первичными и вторичными аминами, кислотами и т. д.) уже при комнатной температуре. При этом образуются функциональные производные уксусной кислоты:



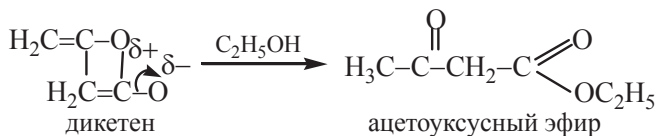
Как видно, кетен является исключительно эффективным и удобным ацилирующим агентом. Реакции ацилирования с его участием не сопровождаются образованием каких-либо побочных продуктов и идут с количественным выходом по следующей общей схеме:



При хранении кетена в течение нескольких часов при низкой температуре образуется дикетен:

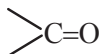


Если кетен представляет собой газ (т. кип. -41°C), то дикетен является жидкостью с т. кип. 127°C . Дикетен не смешивается с водой, обладает слезоточивым действием и удушающим запахом. Дикетен – это β -лактон енольной формы ацетоуксусной кислоты. Он легко вступает в реакции присоединения с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, и с количественным выходом образует соответствующие функциональные производные ацетоуксусной кислоты:



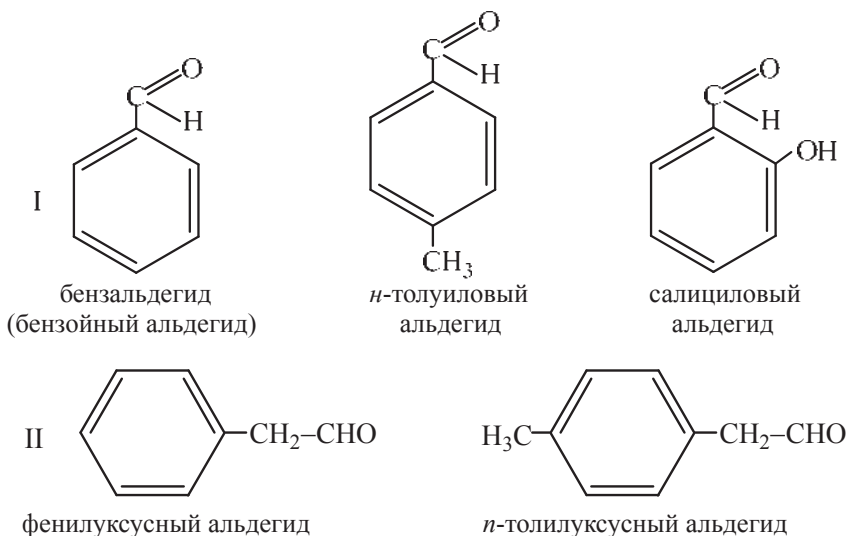
2.3.4. Ароматические альдегиды

Для ароматических альдегидов и кетонов, подобно аналогичным соединениям жирного ряда, характерно наличие карбонильной группы

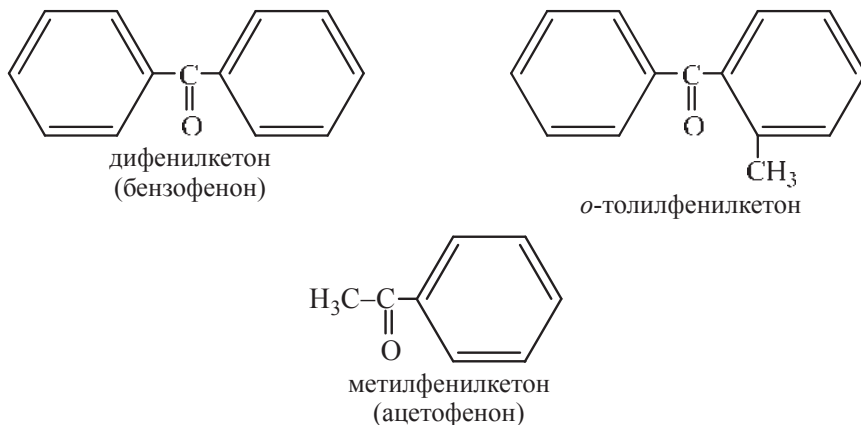


связанной с атомом углерода бензольного ядра или боковой цепи.

Альдегиды с карбонильной группой первого типа обычно называют по соответствующим им ароматическим кислотам (I), а с карбонильной группой в боковой цепи – как арилзамещенные альдегиды жирного ряда (II):



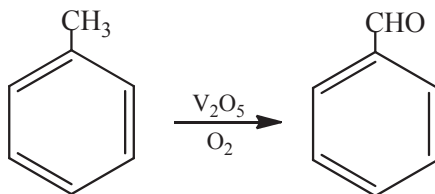
Кетоны бывают чисто ароматическими и жирноароматическими. Называют их по радикалам, например:



Способы получения

По способам получения и химическим свойствам ароматические альдегиды напоминают соответствующие соединения жирного ряда. Однако имеются и некоторые существенные особенности.

Окисление углеводов. Получение ароматических альдегидов, особенно бензальдегида, окислением углеводов давно уже перестало быть только лабораторным методом. Наиболее перспективно окисление кислородом воздуха на катализаторе (например, на V_2O_5) и на оксидах урана и молибдена или в присутствии нитратов аммония-церия:



Гидролиз геминальных дигалогенопроизводных:



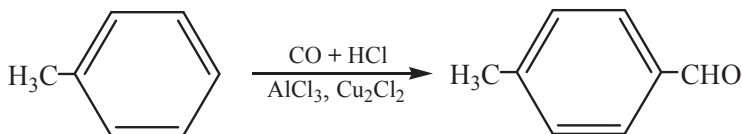
Хлорирование ведут при облучении. Полученный продукт фракционируют. Отвечающую хлористому бензилидену фракцию гидролизуют водой при 95–100 °С в присутствии железного катализатора.

Гидролиз и окисление моногалогенопроизводных. Из галогенопроизводных типа хлористого бензила можно получать альдегиды, действуя на них, например, водными растворами нитрата свинца или меди:



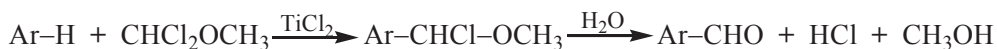
Прямое введение альдегидной группы в ядро. Для ароматического ряда известны реакции прямого введения альдегидной группы, не имеющей аналогий в жирном ряду.

• При действии на ароматические углеводороды смеси оксида углерода с HCl в присутствии катализатора получаются ароматические альдегиды. Бензол в эту реакцию вступает очень плохо. Его гомологи дают альдегиды с выходом 50–60 % (реакция Гаттермана – Коха):



Предполагается, что в качестве промежуточного продукта здесь образуется неустойчивый хлористый формил.

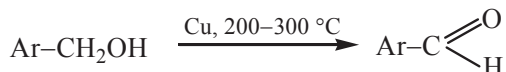
• Ароматические альдегиды получают также действием на углеводороды дихлорметилового эфира в присутствии катализаторов реакции Фриделя – Крафтса:



Получение ароматических альдегидов из производных кислот. Этот способ находит большое применение. Так, например, на палладиевых и никелевых катализаторах удается восстанавливать хлорангидриды кислот до альдегидов. Катализатор обычно несколько отравляют серой, чтобы предупредить дальнейшее восстановление альдегида в спирт (*реакция Розенмунда*):



Получение ароматических альдегидов из спиртов. Двойная углерод-кислородная связь образуется в результате элиминирования двух атомов водорода (H_2). Реакцию проводят, пропуская пары спирта через нагретую до 200–300 °C трубку с медными стружками:



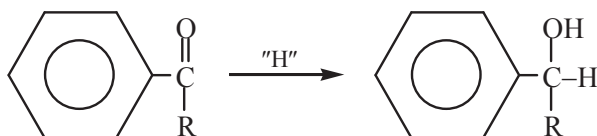
Физические и химические свойства

Ароматические альдегиды – большей частью нерастворимые в воде жидкости с запахом горького миндаля. Альдегиды с удаленной от ядра карбонильной группой имеют более резкий запах.

Ароматические альдегиды при хранении с доступом воздуха за короткое время самопроизвольно окисляются до кислот. Окисление ускоряется светом и катализаторами – солями металлов, например железа. Реакция имеет цепной радикальный характер, причем в качестве промежуточных продуктов получают гидропероксиды. Пероксиды легко обнаруживаются в окисленном бензальдегиде:

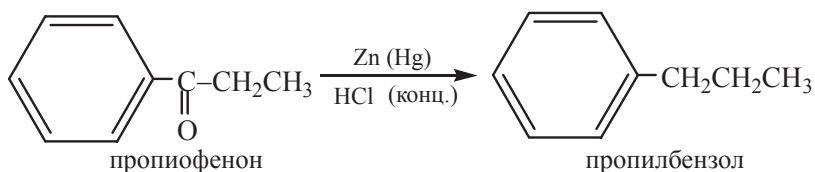


Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, кетоны – во вторичные. В качестве восстановителей чаще всего применяют водород на гетерогенных катализаторах (Ni, Pd, Pt) или гидриды металлов (например, LiAlH_4 и NaBH_4):

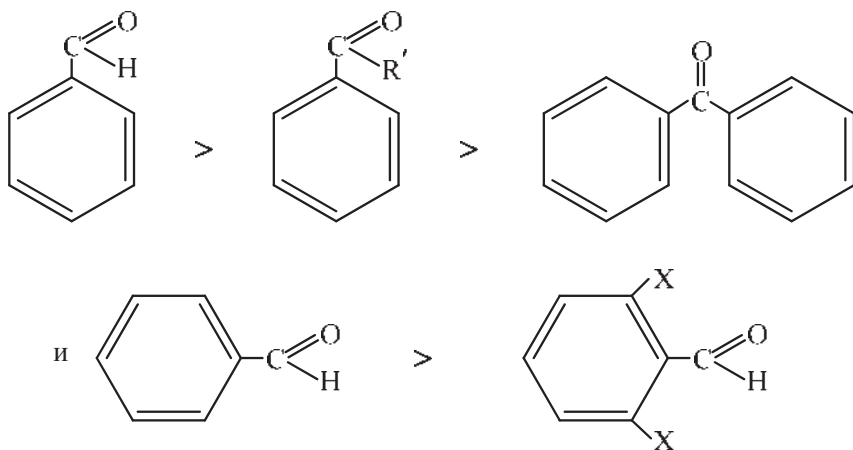


где R – Alk; ph.

Восстановление по Клемменсену проводят действием амальгамированного цинка и соляной кислоты. Этот метод применяется для соединений, устойчивых к действию кислот:

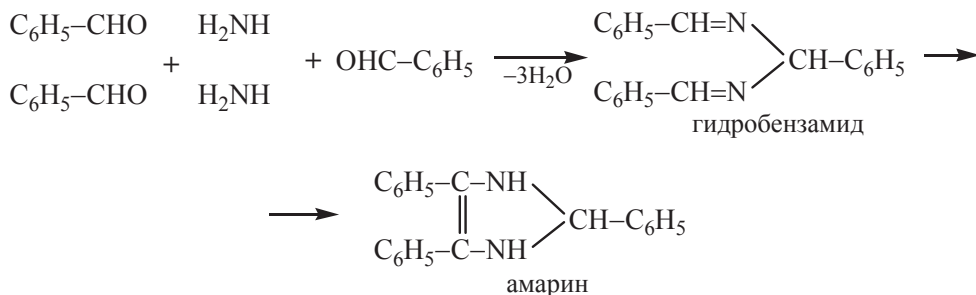


Реакционная способность альдегидов и кетонов в реакциях нуклеофильного присоединения снижается в рядах:

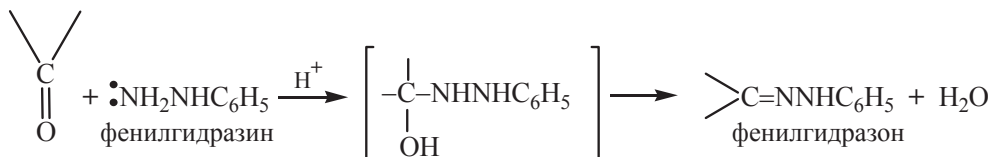
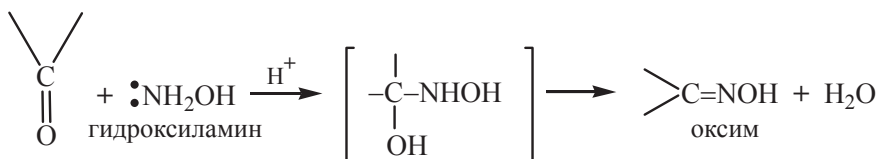


Взаимодействие с аммиаком и его производными

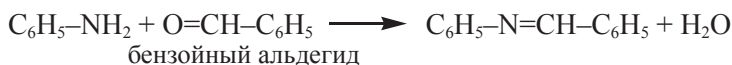
В отличие от альдегидов жирного ряда ароматические альдегиды реагируют с аммиаком в молярном отношении 3:2. Из бензойного альдегида получается *гидробензамид*, превращающийся при нагревании в присутствии кислот в *амарин*:



Некоторые соединения, родственные аммиаку, присоединяются к карбонильной группе с образованием производных, которые можно использовать для характеристики и идентификации альдегидов и кетонов. Эти производные содержат двойную связь «углерод – азот», образующуюся в результате элиминирования молекулы воды из первоначального аддукта. Ниже приведены примеры некоторых из этих реакций:



При слабом нагревании ароматических первичных аминов с ароматическими альдегидами легко получаются *шиффовые основания*, или *азометины*:

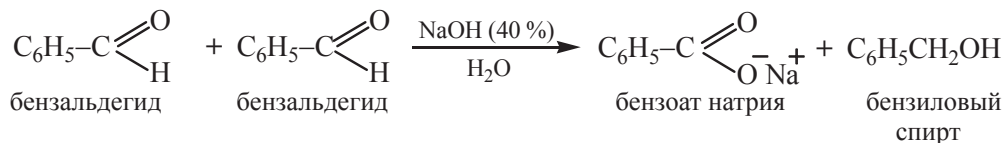


Реакция Канниццаро

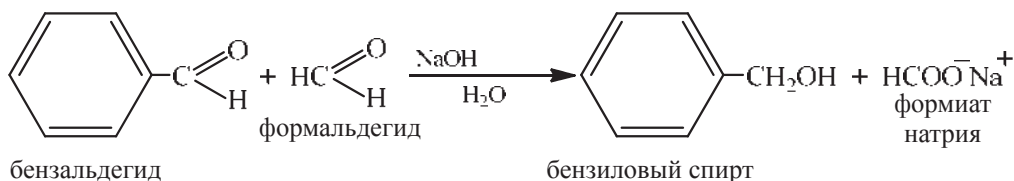
Альдегиды, которые не содержат атомы водорода у α-углеродного атома, не могут реагировать по схеме альдольной и кротоновой самоконденсации. Одна-

ко с концентрированными водными растворами щелочей они вступают в реакцию диспропорционирования, которая известна как реакция Канниццаро (1853 г.).

В реакции участвуют две молекулы альдегида: одна из них окисляется, другая – восстанавливается:



Известны и перекрестные реакции Канниццаро. Реакция между бензальдегидом и формальдегидом, например, приводит к окислению формальдегида до муравьиной кислоты (в виде формиата натрия) и восстановлению бензальдегида до бензинового спирта:

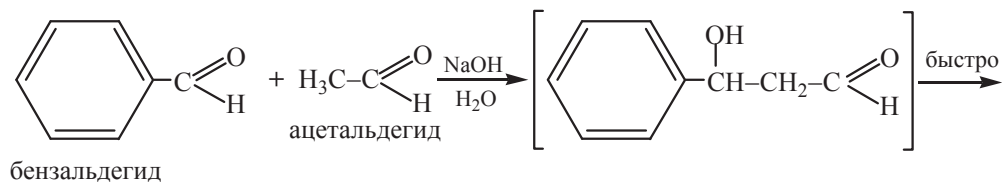


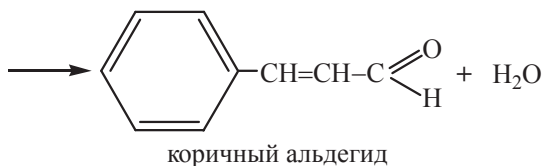
Этот результат объясняется тем, что формальдегид легче присоединяет нуклеофил (гидроксид-ион), чем ароматические альдегиды, у которых вследствие сопряжения карбонильной группы с ароматическим ядром понижена электрофильность карбонильного атома углерода.

Реакция Кляйзена – Шмидта

Перекрестная конденсация ароматических альдегидов с енолизируемыми алифатическими альдегидами и кетонами, катализируемая основаниями, приводит к гидроксикарбонильным соединениям, в которых гидроксигруппа находится рядом с ароматическим ядром. Такие гидроксикарбонильные соединения столь быстро дегидратируются при комнатной температуре, что их невозможно выделить. При этом образуются α , β -ненасыщенные альдегиды и кетоны, стабилизированные сопряжением с ароматическим ядром (реакция Кляйзена – Шмидта, 1881 г.).

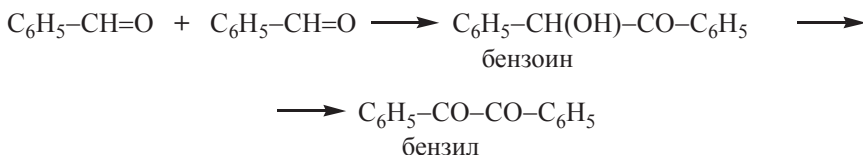
Ниже приведены примеры получения коричневого альдегида:





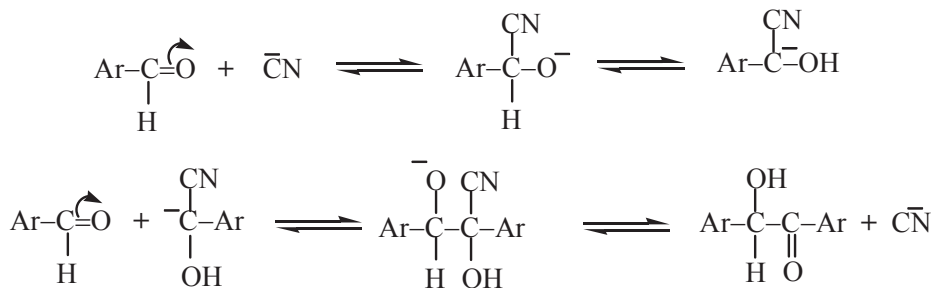
Бензоиновая конденсация

Специфичной для ароматических альдегидов является бензоиновая конденсация, идущая под влиянием солей синильной кислоты (Н. Н. Зинин). В жирном ряду такие конденсации идут только при действии энзимов*:

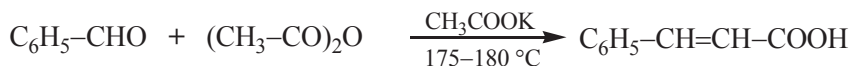


*Энзимы – это ферменты, которые являются специфическими белками и ускоряют различные реакции.

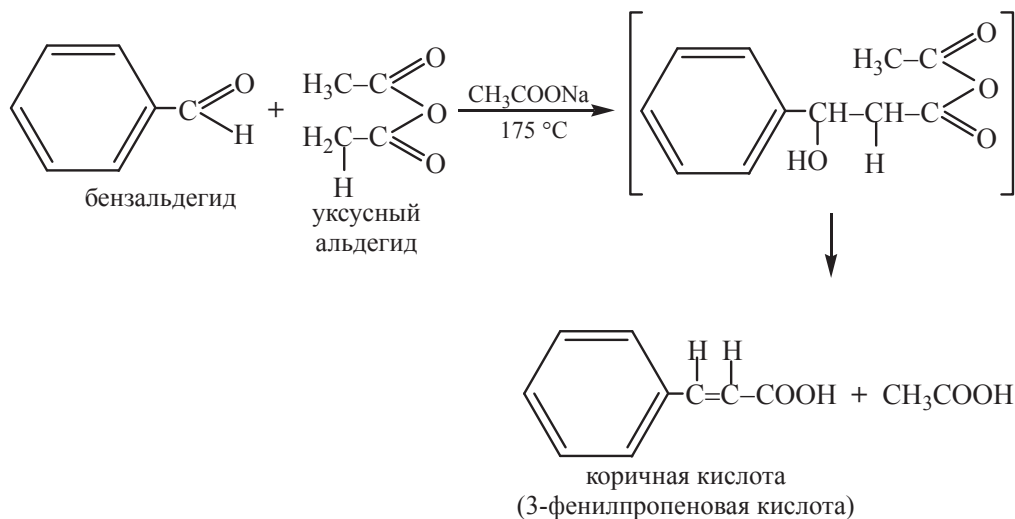
Бензоин легко окисляется в дикетон *бензил*. Механизм бензоиновой конденсации:



Реакция Перкина:



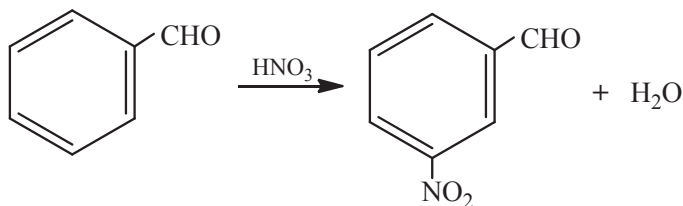
Присоединение протекает таким образом, что α-углеродный атом ангидрида образует связь с углеродом карбонильной группы ароматического альдегида. В реакционной смеси образующийся β-оксиангидрид претерпевает две реакции: отщепление воды и гидролиз ангидрида, например:



При действии хлора на бензальдегид получается хлорангидрид бензойной кислоты:

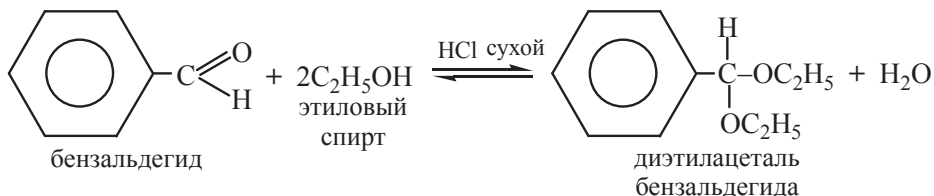


При электрофильном замещении альдегидная группа направляет заместители в *м*-положение. Так, например, при нитровании бензальдегида образуется *м*-нитробензальдегид:

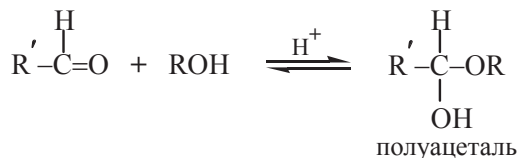


Присоединение спиртов. Образование ацеталей

Спирты присоединяются к карбонильной группе альдегидов в присутствии безводной кислоты с образованием *ацеталей*:

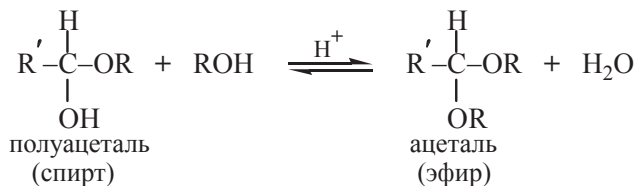


Имеются довольно четкие данные в пользу того, что в спиртовом растворе альдегид находится в равновесии с соединением, называемым *полуацеталем*:



Полуацеталь образуется в результате присоединения нуклеофильной молекулы спирта к карбонильной группе; он представляет собой одновременно простой эфир и спирт. Полуацетали, за немногими исключениями, слишком неустойчивы, чтобы их можно было выделить.

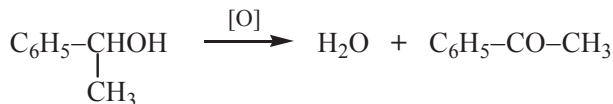
В присутствии кислот полуацетали ведут себя подобно спиртам и реагируют снова с молекулой спирта-растворителя, образуя ацеталь – простой эфир:



2.3.5. Ароматические кетоны

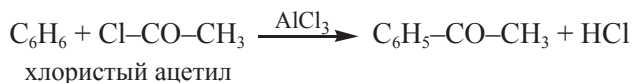
Способы получения

Для получения ароматических кетонов могут быть использованы многие методы получения кетонов жирного ряда, например окисление вторичных ароматических спиртов:

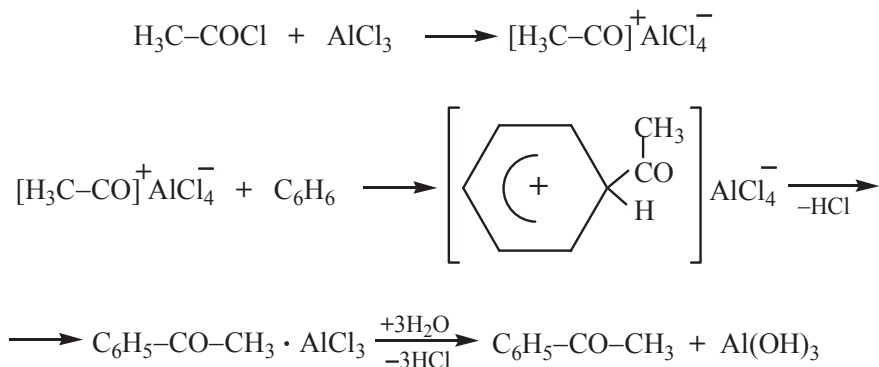


Кроме того, имеются и специфические методы получения кетонов этого ряда.

Основным методом получения ароматических кетонов служит *реакция Фриделя – Крафтса*:



Предполагается, что хлорид алюминия образует с хлорангидридом комплекс, который становится активным началом в реакции под влиянием избытка хлорида алюминия:



Физические и химические свойства

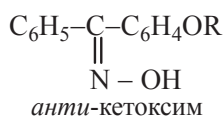
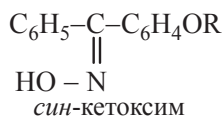
Ароматические кетоны – жидкости или твердые вещества с приятным цветочным запахом. Нерастворимы в воде.

Ароматические кетоны менее реакционноспособны, чем кетоны жирного ряда; они, например, не реагируют с гидросульфитом натрия, но реагируют с гидросиламином и производными гидразина по обычной схеме:



Из всех этих азотистых производных кетонов наибольший интерес представляют оксимы.

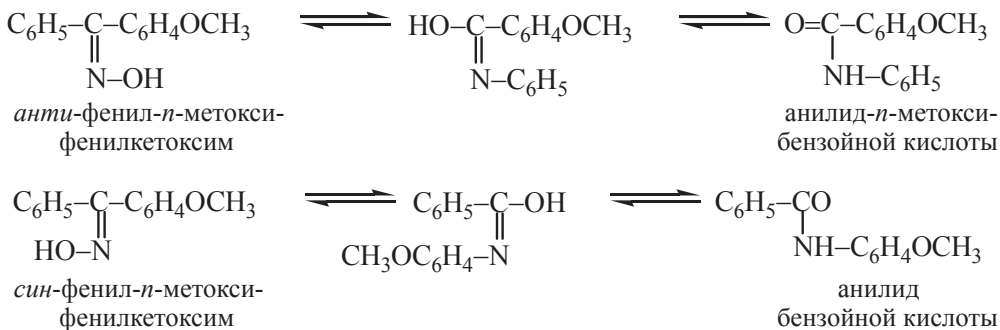
Оксимы ароматических несимметричных кетонов существуют в двух геометрически изомерных формах, *син*- и *анти*-:



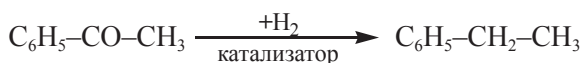
Более стойкой является *анти*-форма. Она получается из *син*-формы действием кислот.

Большое значение имеет бекмановская перегруппировка оксимов, происходящая под влиянием концентрированных минеральных кислот, хлорангидри-

дов и ангидридов кислот. Два изомерных оксида дают при этом два изомерных амида:



Присоединение водорода к ароматическим кетонам в различных условиях приводит к различным продуктам. При каталитическом восстановлении кетонов с α -положением карбонильной группы по отношению к бензольному ядру образуются углеводороды:

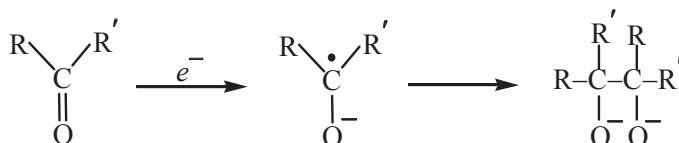


Восстановление по Клемменсену – нагреванием альдегидов или кетона с амальгамой цинка в водной HCl – также приводит к углеводородам.

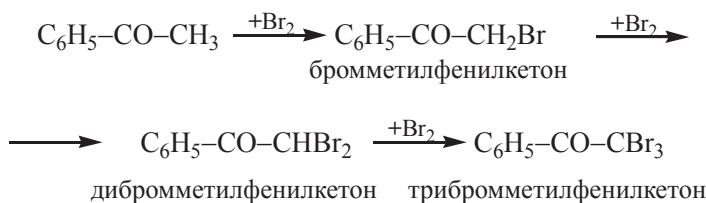
При восстановлении щелочными металлами в апротонных растворителях кетоны изучаемого ряда дают пинаконы:



Здесь имеет место перенос электрона от металла к карбонилу:

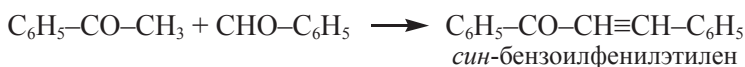


Жирноароматические кетоны (благодаря подвижности водородных атомов у α -углеродного атома) весьма склонны к реакциям замещения водородных атомов. Так, они легко галогенируются; причем даже в присутствии таких катализаторов, как железо замещение идет в боковой цепи:

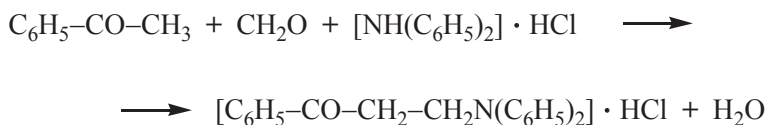


По той же причине жирноароматические кетоны способны к различным реакциям конденсации за счет α -водородных атомов по отношению к карбонильной группе:

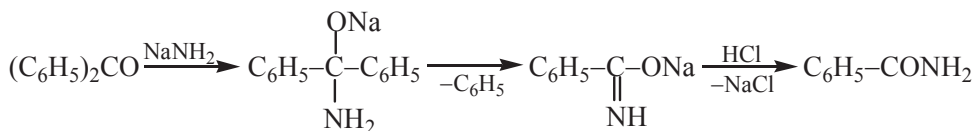
а) конденсация Кляйзена:



б) реакция Манниха:



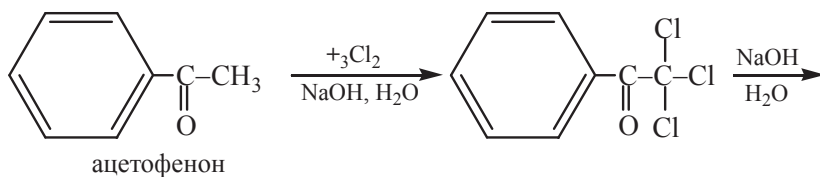
Чисто ароматические кетоны расщепляются амидом натрия по схеме

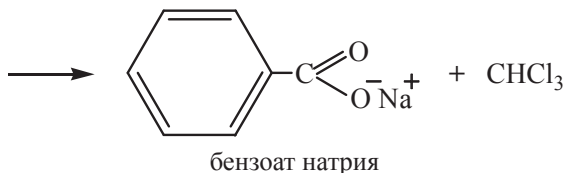


Эта реакция позволяет устанавливать строение кетонов.

Галогормная реакция

Реакция арилалкилкетона с галогеном (Cl_2 , Br_2 , I_2) в концентрированном растворе щелочи приводит к получению тригалогенметилкетона, который легко расщепляется щелочью:



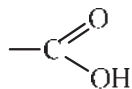


2.4. Карбоновые кислоты и их производные

2.4.1. Алифатические карбоновые кислоты

Структура. Номенклатура

Среди органических соединений, обладающих заметной кислотностью, наиболее важными являются карбоновые кислоты. Эти соединения содержат *карбоксыльную группу*



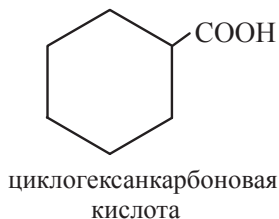
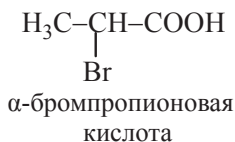
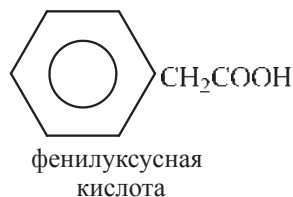
связанную с алкильной (RCOOH) или арильной (ArCOOH) группой, например:

HCOOH
муравьиная
кислота

CH_3COOH
уксусная
кислота

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
лауриновая
кислота

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
олеиновая кислота
(*цис*-октадецен-9-овая кислота)



Свойства карбоксильной группы практически не зависят от того, связана ли она с алифатической или ароматической группой, содержит ли эта группа заместители или не содержит.

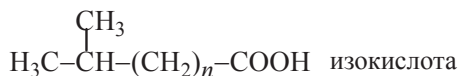
Алифатические карбоновые кислоты известны уже давно, вследствие чего их названия указывают скорее на источник их выделения, чем на их химическую структуру. В табл. 43 приведены тривиальные названия наиболее важных кислот. Например, жжение при укусе муравья вызывается наличием *муравьиной кислоты* (от лат. *formica* – муравей); *масляная кислота* сообщает прогорклому маслу его типичный запах (от лат. *butyrum* – масло); *капроновая*, *каприловая* и *каприновая* кислоты входят в состав козьего жира (от лат. *capra* – коза). Студенту следует запомнить названия, по крайней мере, первых шести кислот и также кислот C_{16} и C_{18} .

Таблица 43

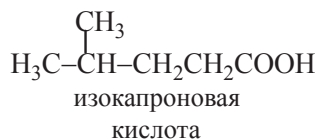
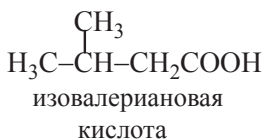
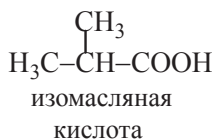
Карбоновые кислоты

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Растворимость, г/100 г H_2O
Муравьиная	$HCOOH$	8	100,5	∞
Уксусная	CH_3COOH	16,6	118	∞
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	-22	141	∞
Масляная	$CH_3(CH_2)_2COOH$	-6	164	∞
Валериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	-34	187	3,7
Капроновая	$CH_3(CH_2)_4COOH$	-3	205	1,0
Пальмитиновая	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63	269/100	–
Стеариновая	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70	287/100	–

Приставка *изо* используется для обозначения тех разветвленных кислот, которые содержат в качестве разветвления метильную группу на удаленном от карбоксильной группы конце цепи:



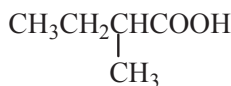
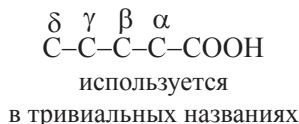
Например:



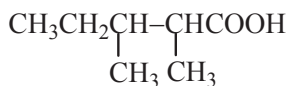
Другие разветвленные и замещенные кислоты называют, как производные кислот с прямой цепью. Для обозначения положения групп используются гре-

ческие буквы α , β , γ , δ и т. д.; буквой α обозначается атом углерода, связанный с карбоксильной группой.

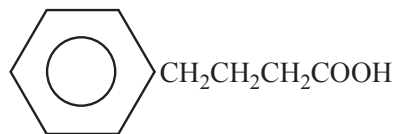
Например:



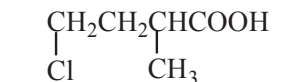
α -метилмасляная
кислота



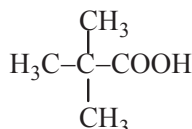
α,β -диметилвалериановая
кислота



γ -фенилмасляная
кислота



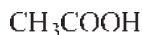
γ -хлор- α -метилмасляная
кислота



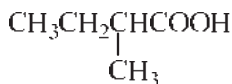
триметилуксусная
кислота

Обычно в качестве основного названия выбирается название кислот с самой длинной углеродной цепью, хотя некоторые соединения называют, как производные уксусной кислоты.

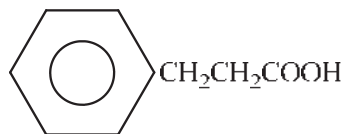
Систематические названия кислот по номенклатуре IUPAC образуются обычным образом. За основу берется самая длинная цепь, содержащая карбоксильную группу, и к названию соответствующего алкана прибавляется *-овая кислота*, например:



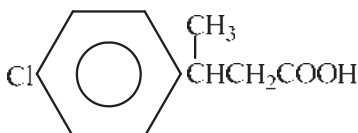
этановая
кислота



2-метилбутановая
кислота

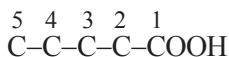


3-фенилпропановая
кислота



3-(*p*-хлорфенил) бутановая
кислота

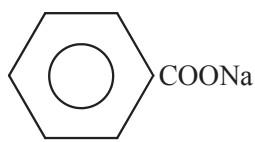
Положение заместителя обозначается, как обычно, цифрой:



используется в номенклатуре IUPAC

Карбоксильный атом углерода всегда обозначают цифрой 1; следовательно, C-2 соответствует α -углероду, C-3 – β -углероду и т. д. (Не следует использовать одновременно греческие буквы и систематические названия или арабские цифры и тривиальные названия.)

Названия солей карбоновых кислот состоят из названия кислоты, в котором *-овая* заменено на *-ат*, и названия катиона:



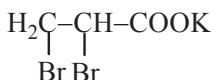
бензоат натрия



ацетат кальция



формиат аммония

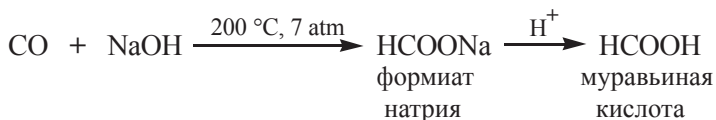


α, β -дибромпропионат калия
(2,3-дибромпропаноат калия)

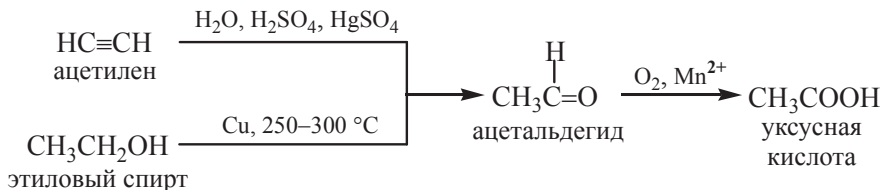
Способы получения

Промышленные источники

Низшие члены ряда, как обычно, получают особыми методами. Муравьиную кислоту синтезируют в крупных масштабах взаимодействием окиси углерода с водным раствором едкого натра при высокой температуре и давлении.

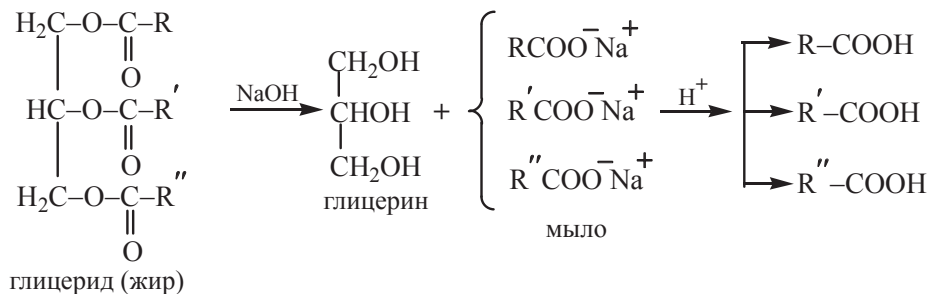


Уксусная кислота (безусловно, самая важная из всех карбоновых кислот) образуется при окислении ацетальдегида кислородом воздуха. Ацетальдегид легко получается при гидратации ацетиленов или дегидрировании этилового спирта:

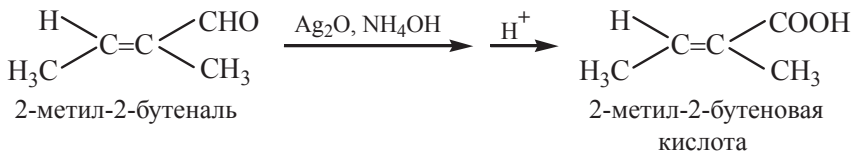
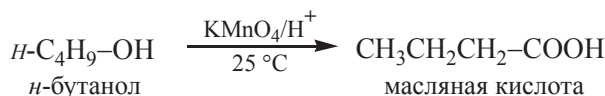
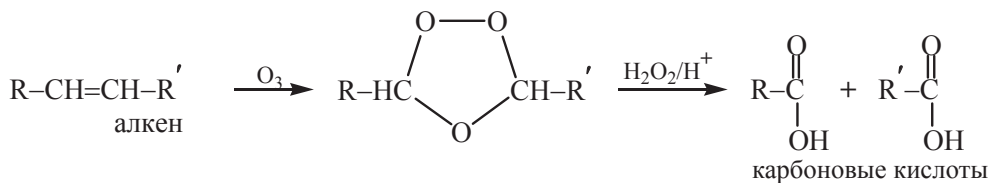
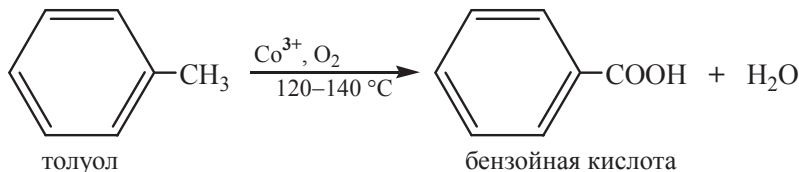


В промышленности алифатические кислоты получают путем окисления парафиновых углеводородов воздухом или техническим кислородом при высокой температуре (500 °С) для низших углеводородов (до C₈) и 150 °С для высших. Катализаторами процессов служат металлы, их соли и оксиды.

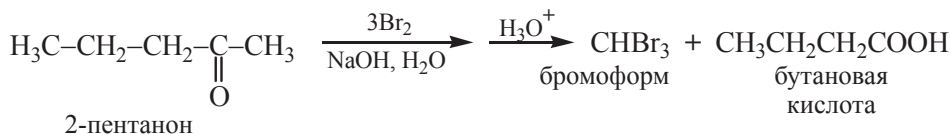
Наиболее важные источники алифатических карбоновых кислот – животные и растительные жиры. Из жиров можно получить кислоты с неразветвленной цепью, а также с четным числом атомов углерода (начиная от шести и кончая восемнадцатью атомами углерода):



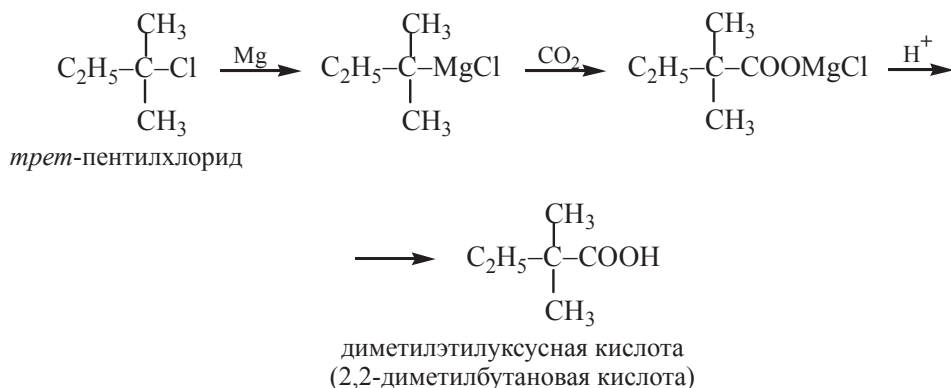
Окисление углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов



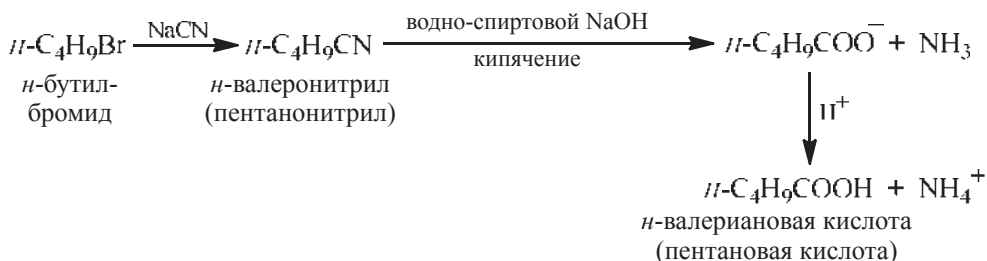
Метилкетоны окисляют гипогалогенидами; эта схема известна как галоформная реакция:



Карбоксилирование реактива Гриньяра

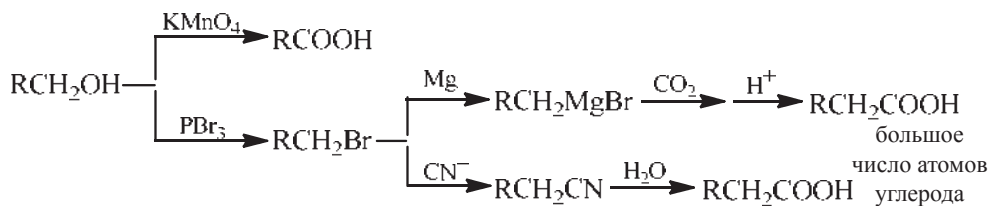


Гидролиз нитрилов



Особое преимущество синтеза Гриньяра и нитрильного синтеза состоит в возможности увеличения длины углеродной цепи.

Этим расширяется число доступных исходных веществ. В алифатическом ряду как реактив Гриньяра, так и нитрилы получают из галогенидов, которые, в свою очередь, синтезируют из спиртов. Таким образом, в конечном итоге эти виды синтеза сводятся к получению кислот из спиртов, содержащих на один атом углерода меньше:



Физические свойства

Как и следовало ожидать, молекулы карбоновых кислот полярны и, подобно молекулам спиртов, могут образовывать водородные связи друг с другом и с молекулами других типов. Поэтому алифатические кислоты по своей растворимости очень похожи на спирты: первые четыре члена ряда смешиваются с водой, кислота с пятью атомами углерода лишь отчасти растворима, а высшие кислоты практически нерастворимы. Растворимость в воде обусловлена, очевидно, образованием водородных связей между карбоновой кислотой и водой. Простейшая ароматическая кислота – бензойная – содержит слишком много атомов углерода для того, чтобы быть заметно растворимой в воде.

Карбоновые кислоты растворимы в менее полярных растворителях, таких как эфир, спирт, бензол и т. д.

Из данных табл. 44 видно, что карбоновые кислоты имеют значения температуры кипения даже более высокие, чем спирты. Так, например, температура кипения пропионовой кислоты (т. кип. 141 °С) более чем на 20 °С выше температуры кипения спирта со сравнимым молекулярным весом (*n*-бутиловый спирт, т. кип. 118 °С). Подобное повышение температуры кипения обусловлено тем, что молекулы карбоновой кислоты попарно связываются не одной, а двумя водородными связями:

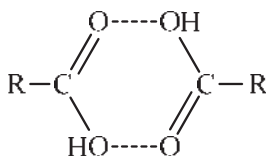


Таблица 44

Физические свойства карбоновых кислот

Кислота	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость при 20 °С, г/100 мл
НСООН метановая (муравьиная)	8,4	101	Не ограничена
СН ₃ СООН этановая (уксусная)	16,6	118	Не ограничена

Кислота	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость при 20 °С, г/100 мл
CH ₃ CH ₂ COOH пропановая (пропионовая)	-21,0	141	Не ограничена
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH бутановая (масляная)	-5,0	164	Не ограничена
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH пентановая (валериановая)	-34,0	186	4,97
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH гексановая (капроновая)	-3,0	205	0,97
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH гептановая (энантовая)	-8,0	223	0,24
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH октановая (каприловая)	17,0	239	0,07
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH нонановая (пеларгоновая)	15,0	255	0,03
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH декановая (каприновая)	32,0	270	0,02

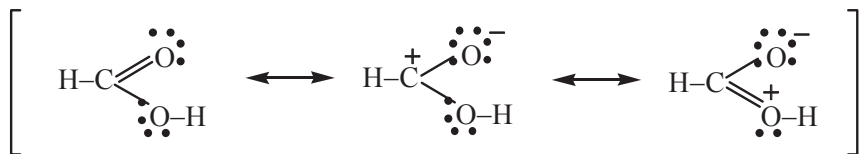
Запах низших алифатических кислот изменяется от резкого раздражающего муравьиной и уксусной кислот до очень неприятного масляной, валериановой и капроновой; высшие кислоты почти не имеют запаха, поскольку обладают малой летучестью.

Электронное строение. Химические свойства

Группы C=O и OH, образующие карбоксильную функцию, взаимно влияют друг на друга и значительно отличаются по свойствам от соответствующих групп альдегидов (кетонов) и спиртов.

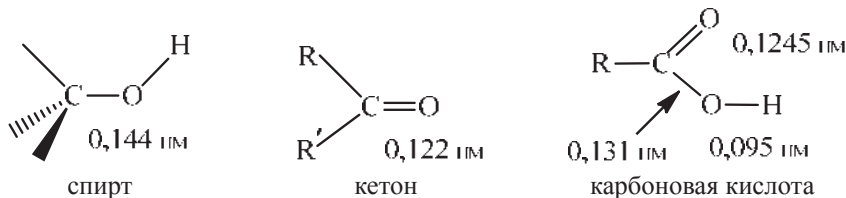
Электронное строение карбоксильной функции показано ниже на примере муравьиной кислоты.

В терминах теории резонанса карбоксильную группу представляют набором резонансных структур:



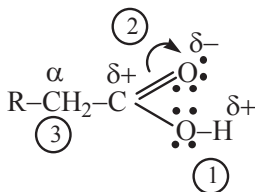
Одна из НЭП атома кислорода гидроксильной группы делокализована перекрыванием с π -орбиталью карбонильной группы. Делокализация электронной

плотности в карбоксильной группе находит экспериментальное подтверждение в значениях длин связей C—O и C=O:



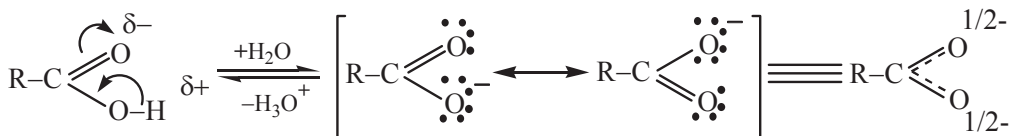
Эта делокализация делает атом углерода карбонильной группы менее электрофильным, чем атом углерода в карбонильной группе альдегидов или кетонов.

При общей оценке реакционной способности следует отметить, что карбоновая кислота имеет, по крайней мере, три реакционных центра:



- ① – связь O—H. Разрыв этой связи наблюдается при кислотной диссоциации;
- ② – карбонильная группа C=O. Эта группа способна присоединять нуклеофильные реагенты;
- ③ – C—H-связь при α -углеродном атоме. Эта связь подвержена ионизации с образованием енолятов.

При кислотной диссоциации карбоновой кислоты образуется карбоксилат-ион RCOO^- . С точки зрения электронного строения его представляют как резонансный гибрид двух энергетически эквивалентных структур:



Связи между атомами углерода и кислорода в карбоксильной группе в соответствии с обычной формулой не равноценны, тогда как в карбоксилатном ионе оба атома кислорода равноценны: три p -электрона делокализованы между тремя ядрами:

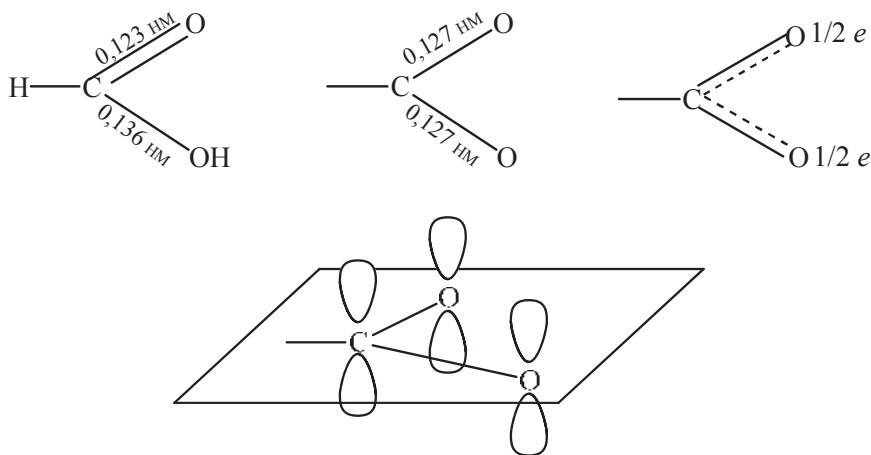
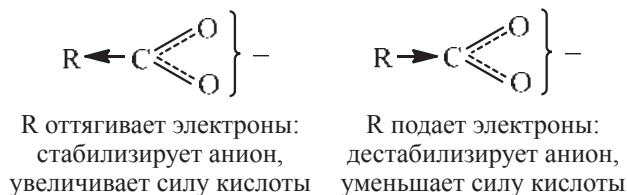


Схема строения карбоксилатного иона

Резонансная стабилизация карбоксилат-иона – это причина того, что карбоновые кислоты являются кислотами средней силы. Однако карбоновые кислоты – значительно более сильные кислоты, чем спирты.

Влияние заместителей на кислотность

Теперь рассмотрим, как влияют на кислотность изменения в структуре группы, связанной с COOH . Любой фактор, под действием которого анион стабилизируется в большей степени, чем кислота, будет увеличивать кислотность последней; любой фактор, который будет делать анион менее устойчивым, понижает кислотность. На основании того, что нам известно о карбониевых ионах, можно сделать вполне разумные предсказания. Электроноакцепторные заместители должны сосредоточивать отрицательный заряд, стабилизировать анион и тем самым увеличивать кислотность. Электронодонорные заместители должны усиливать отрицательный заряд, дестабилизировать анион и тем самым уменьшать кислотность:



Значения K_a , приведенные в табл. 45, находятся в соответствии с этим предсказанием. Если обратиться сначала к алифатическим кислотам, мы заметим, что электронодонорные алкильные группы уменьшают силу кислот; уксус-

ная кислота, содержащая CH_3 -группу, примерно в 10 раз слабее, чем муравьиная, а масляная кислота, содержащая алкильную группу большего размера, еще слабее. Электроноакцепторные атомы галогенов, напротив, увеличивают силу кислот: хлоруксусная кислота в 100 раз сильнее уксусной, дихлоруксусная – еще сильнее, а трихлоруксусная – более чем в 10 000 раз сильнее незамещенной уксусной. Другие галогены вызывают аналогичный эффект.

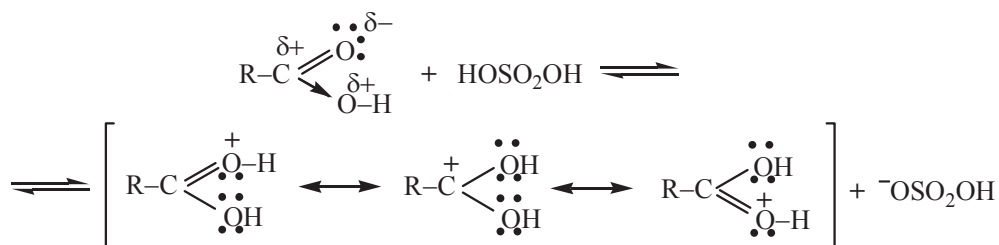
Таблица 45

Константы кислотности карбоновых кислот

Кислота	$10^5 K_a$
HCOOH	17,7
CH_3COOH	1,75
ClCH_2COOH	136
Cl_2CHCOOH	5 530
Cl_3CCOOH	23 200
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1,52
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	139

Основность карбоновых кислот

Основность карбоновой кислоты определяется ее способностью присоединять протон. Она сравнима с основностью альдегидов и кетонов и проявляется в сильнокислой среде ($\text{pH} < 3$). При протонировании протон присоединяется к карбонильному кислороду с образованием протонированной молекулы карбоновой кислоты:



В результате протонирования карбоксильной группы возрастают электрофильность атома углерода этой группы и его способность к реакциям с нуклеофильными реагентами.

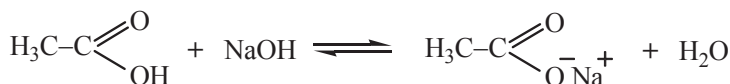
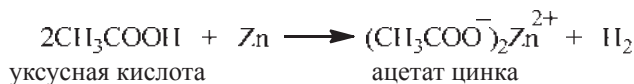
Химические свойства

Химическое поведение карбоновых кислот определяется, естественно, наличием функциональной группы – *карбоксила* COOH . Эта группа состоит из

карбонильной (C=O) и гидроксильной (OH) групп. Именно гидроксильная группа участвует почти во всех реакциях, причем она либо теряет H^+ , либо замещается на другую группу, но такое *ее поведение становится возможным вследствие наличия карбонильной группы*.

Для остальной части молекулы характерны реакции, обусловленные ее конкретной структурой, а именно тем, является ли она алифатической или ароматической, насыщенной или ненасыщенной и содержит ли она другие функциональные группы.

Кислотность. Образование солей

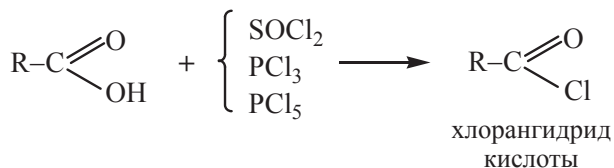


Превращение в функциональные производные карбоновых кислот

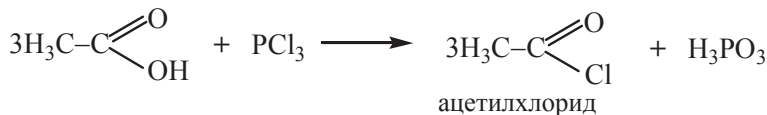


где X – Cl, OR, NH₂.

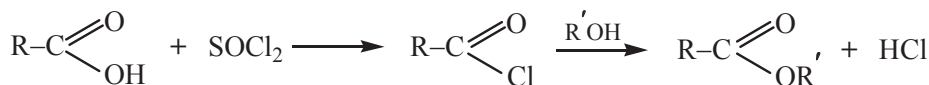
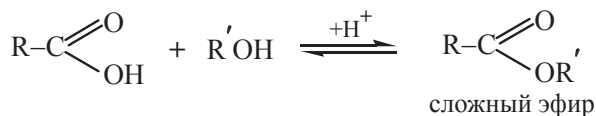
а) хлорангидриды:



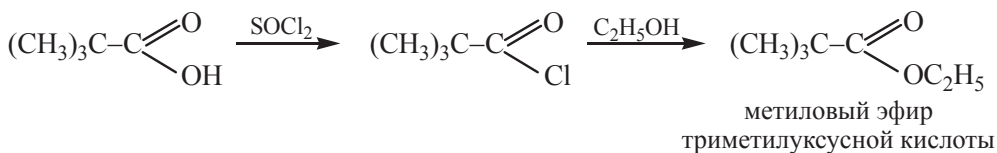
Хлорангидрид образуется путем замещения OH-группы карбоновой кислоты на хлор. Для этой цели обычно используют тионилхлорид $SOCl_2$, треххлористый фосфор PCl_3 или пятихлористый фосфор PCl_5 :



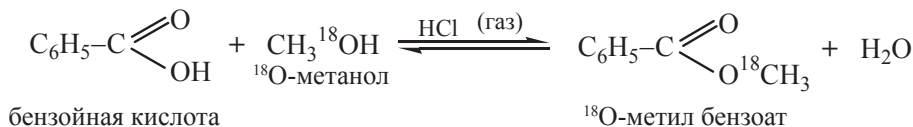
б) сложные эфиры (этерификация):



Реакционная способность R'-OH: первичный > вторичный > третичный:

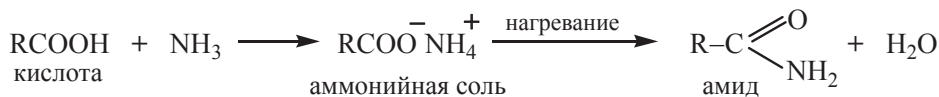


Нуклеофильное присоединение молекулы спирта к атому углерода карбонильной группы было подтверждено опытами со спиртами, содержащими изотоп ^{18}O в гидроксильной группе. Например, по данным анализа продуктов реакции бензойной кислоты с метанолом, содержащим ^{18}O , меченый кислород оказался в сложном эфире:



в) превращение в амиды:

Амидами называются соединения, в которых OH-группа карбоновой кислоты замещена на NH_2 . Их иногда получают путем нагревания аммонийных солей карбоновых кислот, причем вода удаляется отгонкой:

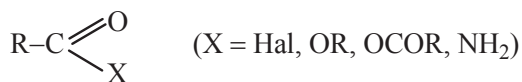


В лаборатории чаще получают амиды при реакции аммиака с хлорангидридами:



Производные карбоновых кислот

В ходе реакции карбоновых кислот с нуклеофилами, рассмотренными выше, получают соединения общей формулы



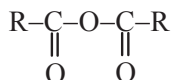
Эти соединения – *функциональные производные карбоновых кислот*.

Ацильная группа $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ является общим структурным элементом производных карбоновых кислот.

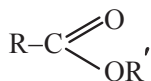
Производные карбоновых кислот, в которых гидроксигруппа у ацильного фрагмента замещена на галоген, называют *галогенангидридами карбоновых кислот (ацилгалогенидами)*:



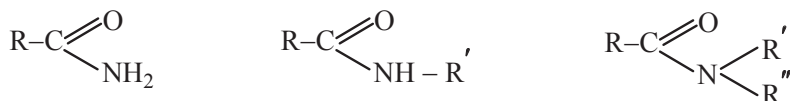
Продукты аналогичного замещения гидроксигруппы на ацилоксигруппу RCOO называют *ангидридами карбоновых кислот*:



Продукты замещения гидроксигруппы на алкоксигруппу $\text{R}'\text{O}$ называют *сложными эфирами карбоновых кислот*:

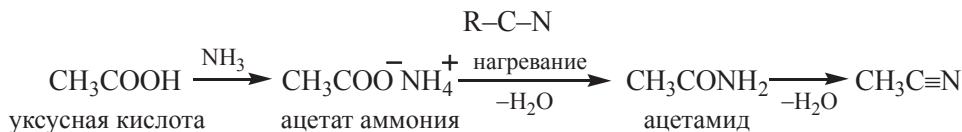


Соединения, в которых гидроксигруппа в карбоновой кислоте замещена на аминогруппу, называют *амидами карбоновых кислот*:



При этом аминогруппа в амидах может иметь одну или две алкильные группы.

Соединения, содержащие группу $-\text{C}\equiv\text{N}$ вместо $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$, также относят к производным карбоновых кислот и называют *нитрилами*:



г) восстановление кислот в спирты

Превращение спиртов в кислоты – очень важный процесс, поскольку, как правило, спирты более доступны, чем кислоты. Однако это не всегда верно: неразветвленные кислоты с длинной цепью, получаемые из жиров, более доступны, чем соответствующие спирты, и в данном случае становится важным обратный процесс – восстановление кислот в спирты.

Алюмогидрид лития LiAlH_4 – один из немногих реагентов, способных восстанавливать кислоты в спирты; первоначально образуется алкоголят, превращающийся в спирт при гидролизе:

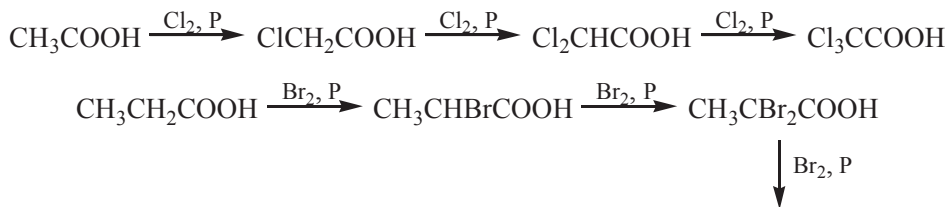


Восстановление с помощью LiAlH_4 протекает с отличными выходами, и поэтому данный реагент широко используется в лаборатории для восстановления не только кислот, но и многих других классов соединений. Поскольку LiAlH_4 довольно дорог, то в промышленности его используют только для восстановления небольших количеств ценных сырьевых продуктов, например в синтезе некоторых лекарственных препаратов и гормонов.

Альтернативной процессу прямого восстановления часто может служить процесс двухстадийного превращения кислот в спирты: этерификация и восстановление сложного эфира.

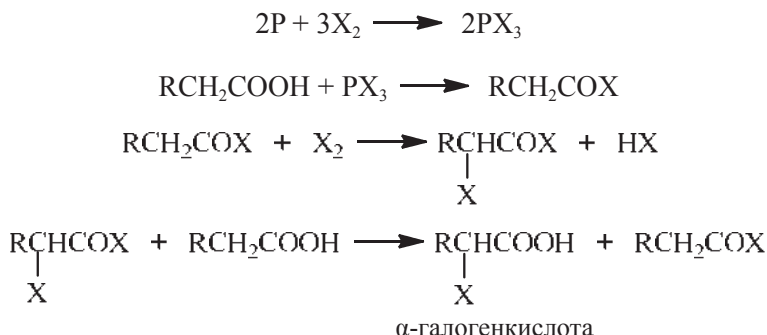
д) замещение в алкильной группе

В присутствии небольших количеств фосфора алифатические карбоновые кислоты гладко реагируют с хлором или бромом с образованием соединений, в которых α -водород замещен на галоген. Эта реакция известна под названием *реакции Геля – Фольгарда – Зелинского*. Вследствие избирательности (наблюдается только α -галогенирование) и легкости осуществления эта реакция имеет важное значение для синтеза:



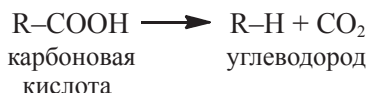
дальнейшее замещение не происходит

Роль фосфора в этой реакции состоит в превращении небольшого количества кислоты в галогенангидрид. В результате постепенно вся кислота переходит в α -галогенопроизводное (причины специфичности реакции мы здесь не можем обсуждать):

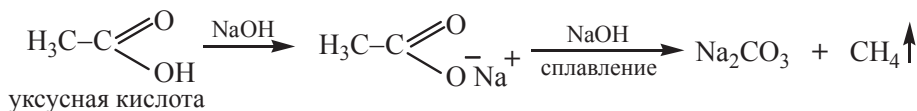


е) декарбоксилирование

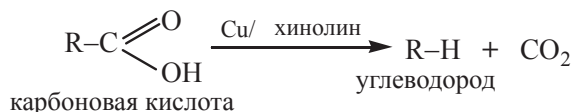
Способность к отщеплению диоксида углерода обнаруживают и карбоновые кислоты, и карбоксилат-ионы. При термическом декарбоксилировании карбоновой кислоты образуется углеводород:



Низшие алифатические кислоты, в том числе уксусная кислота, подвергаются декарбоксилированию при сплавлении с твердым гидроксидом натрия. В частности, из ацетата натрия с высоким выходом образуется метан:



Алифатические и ароматические карбоновые кислоты отщепляют диоксид углерода в присутствии различных катализаторов, содержащих медь:

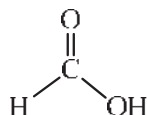


Электролиз солей карбоновых кислот также протекает с отщеплением диоксида углерода и известен как *реакция Кольбе* (1849 г.). В этой реакции наблюдается димеризация углеводородного фрагмента:



Отдельные представители

Муравьиная кислота



Физические и термодинамические свойства

При нормальных условиях муравьиная кислота представляет собой бесцветную жидкость. Растворима в ацетоне, бензоле, глицерине, толуоле. Смешивается с водой, диэтиловым эфиром, этанолом.

Состояние	жидкость
Молярная масса	46,025380 г/моль
Плотность	1,2196 г/см ³

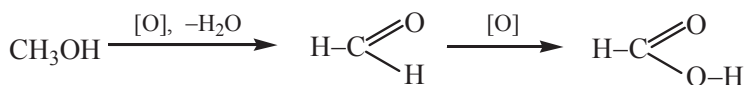
Термические свойства

Т. пл.	8,25 °C
Т. кип.	100,7 °C

Получение

1. Побочный продукт в производстве уксусной кислоты жидкофазным окислением бутана.

2. Окисление метанола:



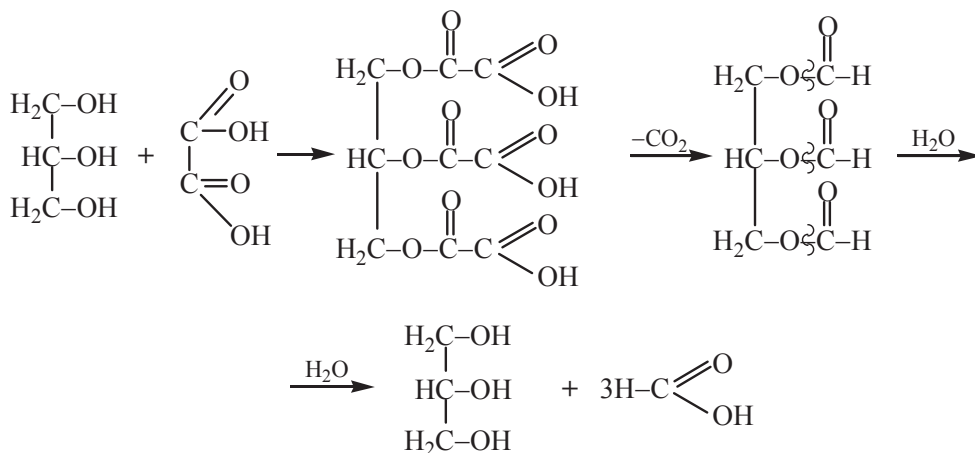
3. Реакция монооксида углерода с гидроксидом натрия:



Это основной промышленный метод, который осуществляют в две стадии: на первой стадии монооксид углерода под давлением 0,6–0,8 МПа пропускают через нагретый до 120–130 °C гидроксид натрия; на второй стадии

проводят обработку формиата натрия серной кислотой и вакуумную перегонку продукта.

4. Разложение глицериновых эфиров щавелевой кислоты. Для этого нагревают безводный глицерин со щавелевой кислотой; при этом отгоняется вода и образуются щавелевые эфиры. При дальнейшем нагревании эфиры разлагаются, выделяя углекислый газ, причем образуются муравьиные эфиры, которые после разложения водой дают муравьиную кислоту и глицерин:



Нахождение в природе

В природе муравьиная кислота обнаружена в хвое, крапиве, фруктах, едких выделениях пчёл и муравьёв. Муравьиная кислота впервые была выделена в 1671 г. английским натуралистом Джоном Рэем из рыжих лесных муравьёв.

Применение

В основном муравьиную кислоту используют как консервирующий и антибактериальный агент при заготовке корма. Муравьиная кислота замедляет процессы гниения и распада, поэтому сено и силос, обработанные ею, дольше сохраняются. Муравьиная кислота также используется в протравном крашении шерсти, для борьбы с паразитами в пчеловодстве, как растворитель в некоторых химических реакциях, как отбеливатель при дублении кожи и др.

Уксусная кислота

Уксусная кислота (этановая кислота) – органическое вещество с формулой CH_3COOH . Слабая, предельная одноосновная карбоновая кислота. Соли и сложные эфиры уксусной кислоты называются ацетатами.

Физические свойства

Состояние	бесцветная жидкость
Молярная масса	60,05 г/моль
Плотность	1,0492 г/см ³

Термические свойства

Т. пл.	16,75 °С
Т. кип.	118,1 °С

История

Уксус является продуктом брожения вина и известен человеку с давних времен. Первое упоминание о практическом применении уксусной кислоты относится к III в. до н.э. Греческий ученый Теофраст впервые описал действие уксуса на металлы, приводящее к образованию некоторых используемых в искусстве пигментов. Уксус применялся для получения «свинцовых белил», а также яри-медянки (зеленой смеси солей меди, содержащей, помимо всего, ацетат меди).

В Древнем Риме специально готовили прокисшее вино в свинцовых горшках. В результате получался очень сладкий напиток, который называли «сапа». «Сапа» содержала большое количество ацетата свинца – очень сладкого вещества, которое также называют «свинцовым сахаром», или «сахаром Сатурна». Высокая популярность «сапы» была причиной хронического отравления свинцом, распространенного среди римской аристократии.

В VIII в. арабский алхимик Джабир ибн Хайян впервые получил концентрированную уксусную кислоту путем перегонки.

Свойства уксусной кислоты меняются в зависимости от содержания в ней воды. В связи с этим в течение многих веков химики ошибочно считали, что кислота из вина и кислота из ацетатов являются двумя разными веществами. Идентичность веществ, полученных различными способами, была показана немецким алхимиком XVI в. Андреа (нем. *Andreas Libavius*) и французским химиком Пьером Августом Адэ (фр. *Pierre Auguste Adet*).

Получение

В промышленности

Ранними промышленными методами получения уксусной кислоты были окисление ацетальдегида и бутана.

Ацетальдегид окислялся в присутствии ацетата марганца (II) при повышенной температуре и давлении. Выход уксусной кислоты составлял около 95 % при температуре 50–60 °С:



Окисление *n*-бутана проводилось при температуре 150–200 °С и давлении 150 атм. Катализатором этого процесса являлся ацетат кобальта:



Оба метода базировались на окислении продуктов крекинга нефти. В результате повышения цен на нефть оба метода стали экономически невыгодными, и были вытеснены более совершенными каталитическими процессами карбонилирования метанола.

Каталитическое карбонилирование метанола

Важным способом промышленного синтеза уксусной кислоты является каталитическое карбонилирование метанола монооксидом углерода, которое происходит по формальному уравнению:



Реакция карбонилирования метанола была открыта учеными фирмы BASF в 1913 г. В 1960 г. эта компания запустила первый завод, производящий уксусную кислоту этим методом. Катализатором превращения служил йодид кобальта.

Усовершенствованная реакция синтеза уксусной кислоты карбонилированием метанола была внедрена исследователями фирмы Monsanto в 1970 г. Это гомогенный процесс, в котором используются соли родия в качестве катализаторов, а также йодид-ионы в качестве промоторов. Важной особенностью метода является большая скорость, а также высокая селективность (99 % по метанолу и 90 % по CO). Этим способом получают чуть более 50 % всей промышленной уксусной кислоты. Компания BP использует в качестве катализатора соединения иридия.

Биохимический способ производства

При биохимическом производстве уксусной кислоты используется способность некоторых микроорганизмов окислять этанол. Этот процесс называют уксуснокислым брожением. В качестве сырья используются этанолсодержащие жидкости (вино, забродившие соки) либо же просто водный раствор этилового спирта. Реакция окисления этанола до уксусной кислоты протекает при участии фермента алкогольоксидазы. Это сложный многоступенчатый процесс, который описывается формальным уравнением:

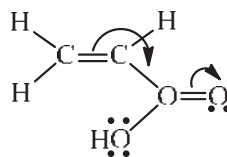
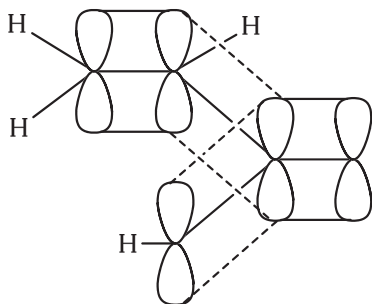


Гидратация ацетилена в присутствии ртути и двухвалентных солей ртути

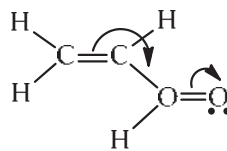
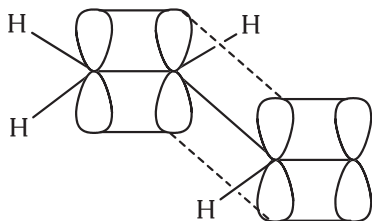


2.4.2. α,β -Ненасыщенные кислоты и их производные

Соединения, содержащие двойную C–C-связь, сопряженную с карбонильной группой C=O в кислотах или их производных, менее стабильны, чем α,β -ненасыщенные альдегиды и кетоны. Полагают, что в молекулах таких соединений имеет место «перекрестное» сопряжение C=O-группы со связью C=C и кислородом или азотом групп OH, OR или NH₂. Такое «перекрестное» сопряжение менее эффективно стабилизирует систему, чем линейное сопряжение в молекулах α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов:



акриловая кислота



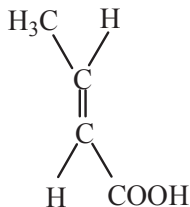
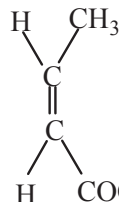
акролеин

Номенклатура. Изомерия

Ниже приведены примеры названий α,β -ненасыщенных карбоновых кислот по номенклатуре ИЮПАК (тривиальные названия даны в скобках):



пропеновая кислота (акриловая кислота)

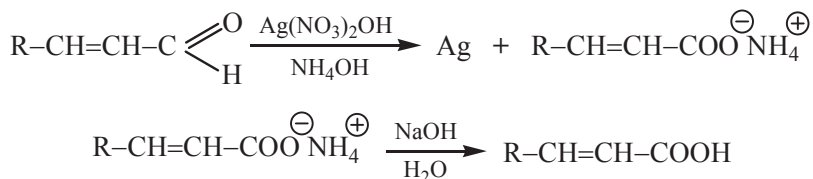
транс-2-бутеновая кислота
(кротоновая кислота)цис-2-бутеновая кислота
(изокротоновая кислота)

Транс-изомеры более устойчивы, чем *цис*-изомеры. Например, изокроотоновая кислота при нагревании до 100 °С изомеризуется в кротоновую. *Цис*-изомеры образуются из *транс*-изомеров при облучении УФ-светом.

Способы получения

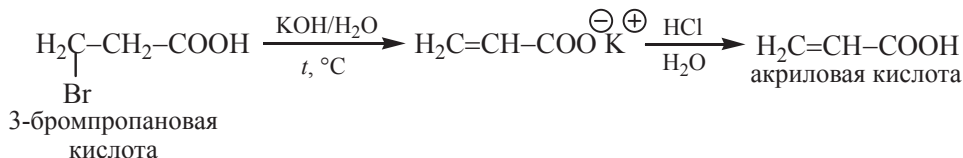
Окисление α , β -ненасыщенных альдегидов

Окисление α , β -ненасыщенных альдегидов проводят мягкими окислителями, которые не окисляют двойную C=C-связь:



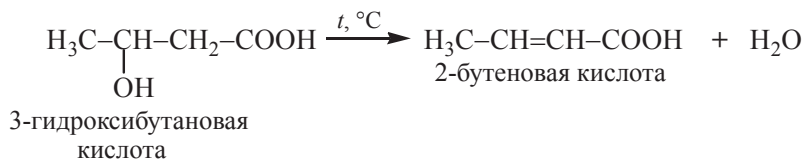
Отщепление галогеноводородов от α , β -галогенкарбоновых кислот

Особенно легко галогеноводород отщепляется от β -галогенкарбоновых кислот, иногда – при незначительном нагревании:



Дегидратация β -гидроксикарбоновых кислот

β -Гидроксикарбоновые кислоты также легко дегидратируются при нагревании:



Гидролиз нитрилов

Гидролиз нитрильной группы в соответствующих нитрилах также открывает путь к α , β -ненасыщенным карбоновым кислотам:



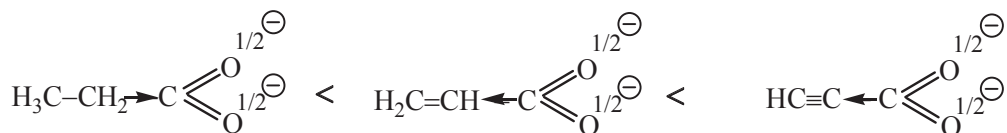
Химические свойства**Кислотность α , β -ненасыщенных кислот**

α , β -Ненасыщенные кислоты обладают большей кислотностью, чем насыщенные кислоты.

Соединение	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	$\text{HC}=\text{C}-\text{COOH}$
pK_a	4,87	4,26	1,84

Причиной их большей кислотности является увеличение электроотрицательности атомов углерода в ряду: $C_{sp^3} < C_{sp^2} < C_{sp}$.

В том же направлении увеличивается устойчивость карбоксилат-иона, образующегося при ионизации карбоновой кислоты:

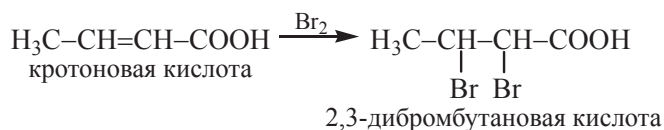
**Реакции присоединения**

α , β -Ненасыщенные кислоты образуют по карбоксильной группе функциональные производные (хлорангидриды, сложные эфиры, амиды) аналогично насыщенным карбоновым кислотам. Гидролиз этих производных приводит к соответствующим исходным кислотам.

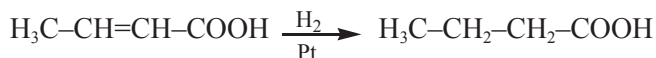
Реакции присоединения α , β -ненасыщенных кислот и их производных могут протекать по типу 1,2-присоединения (прямое присоединение) и по типу 1,4-присоединения, т. е. по концам сопряженной системы $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (сопряженное присоединение).

Реакции 1, 2-присоединения

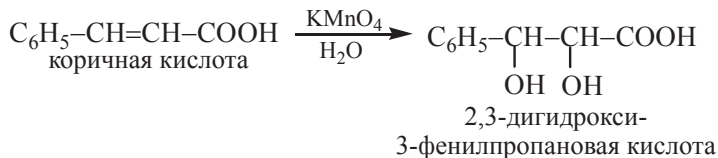
Присоединение галогенов (Br_2 и Cl_2) протекает по $\text{C}=\text{C}$ -связи:



Двойная $\text{C}=\text{C}$ -связь ненасыщенных кислот гидрируется водородом в условиях гетерогенного катализа (Ni , Pt , Pd):

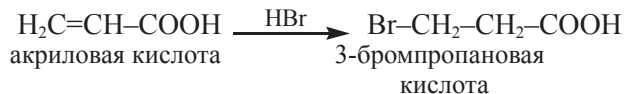


Окисление водным раствором KMnO_4 на холоду также протекает по типу 1,2-присоединения и ведет к получению α , β -дигидроксикарбоновой кислоты:

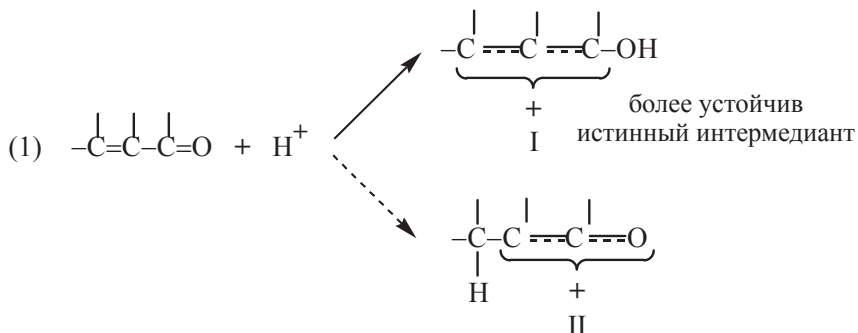


Реакции 1,4-присоединения

Реакции присоединения HCl , HBr , а также воды к α , β -ненасыщенным кислотам в присутствии сильных минеральных кислот протекают по типу сопряженного присоединения с последующим превращением енольной формы в более устойчивую *кет*-форму. При этом образуется продукт присоединения против правила Марковникова:

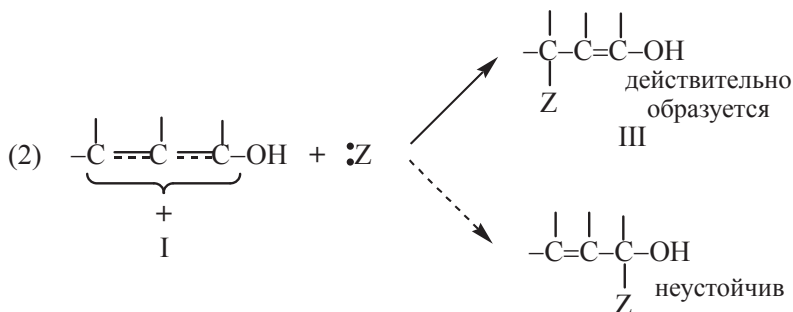


Присоединение к атому кислорода карбонильной группы даст карбониевый ион I, присоединение к β -углеродному атому приведет к карбониевому иону II:

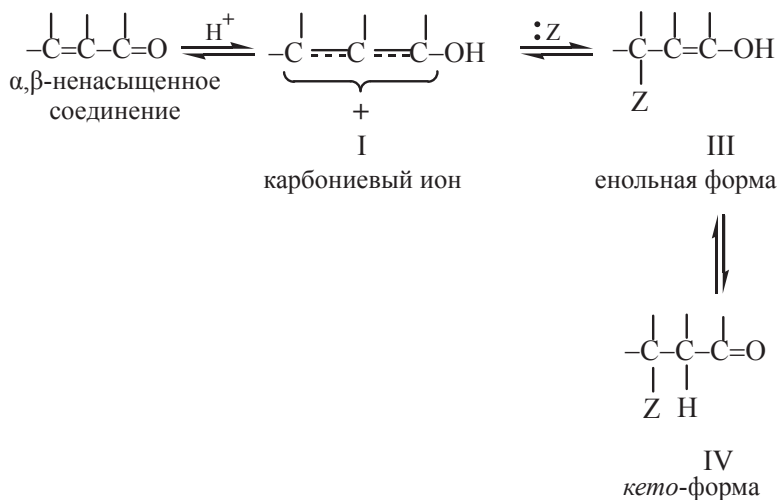


Из этих двух ионов карбониевый ион I устойчивее, поскольку в нем положительный заряд распределен только на атомах углерода, без участия сильно электроотрицательного атома кислорода.

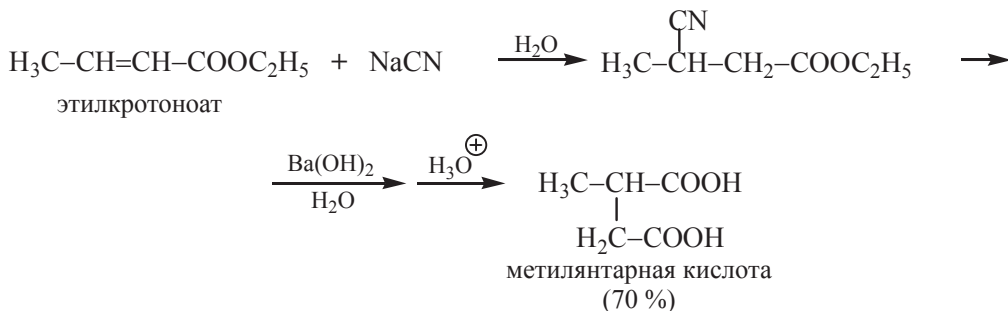
На стадии 2 отрицательный ион или основная молекула присоединяется либо к углероду карбонильной группы, либо к β -углеродному атому гибридного иона I:



Из этих двух возможностей лишь присоединение к β -углеродному атому дает стабильный продукт III, представляющий собой просто енольную форму насыщенного карбонильного соединения. Эта енольная форма далее подвергается таутомерному превращению в *кето*-форму (IV), которая и является продуктом реакции:



По типу 1,4- присоединяется к α, β -ненасыщенным эфирам и цианид-ион. Эта реакция открывает путь к замещенным янтарным кислотам:



Отдельные представители. Применение

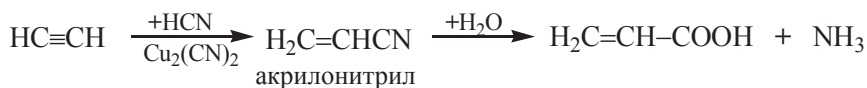
Рассмотрим наиболее важные одноосновные ненасыщенные кислоты и их эфиры.

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – жидкость с резким раздражающим кислым запахом, кипит при 140°C , плотность 1,0621. В промышленности ее получают по следующим схемам:

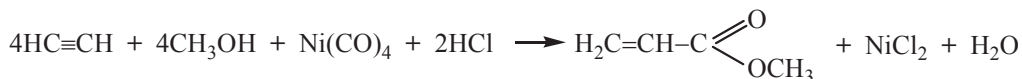
1) окислением акролеина кислородом воздуха:



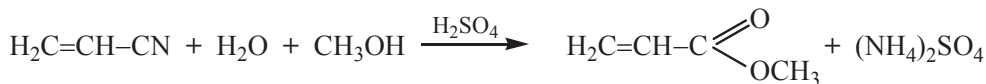
2) гидролизом из акрилонитрила:



3) из ацетилена, CO и CH_3OH в присутствии концентрированной соляной кислоты. Источником оксида углерода является тетракарбонил никеля (В. Реппе, 1944 г.):

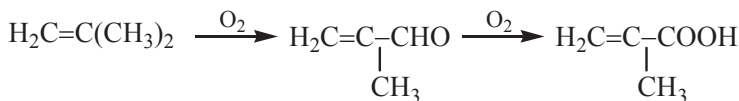


В технике используют производные акриловой кислоты – ее эфиры (особенно метиловый, называемый метилакрилатом). Его получают либо описанным выше способом, либо алкоголизом акрилонитрила:

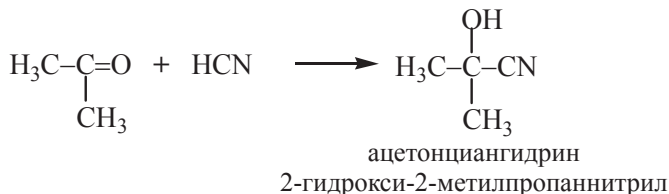


Метилакрилат легко полимеризуется с образованием прозрачных стекловидных веществ. Поэтому его применяют в производстве органического стекла и других ценных полимеров и сополимеров.

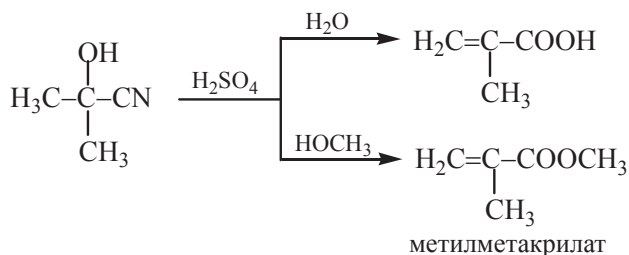
Метакриловая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ и ее эфиры получают в больших количествах методами, сходными с методами получения акриловой кислоты и ее эфиров, в частности окислением изобутилена:



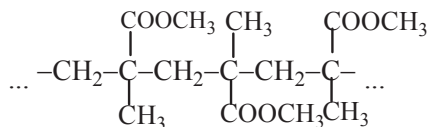
По другому способу исходным продуктом является ацетон, который с HCN дает нитрил α -гидроксиизомасляной кислоты:



Ацетонциангидрин при нагревании с серной кислотой подвергается дегидратации и омылению с образованием метакриловой кислоты. Эта реакция в присутствии одноатомного спирта, в данном случае метилового, приводит к соответствующему эфиру метакриловой кислоты, здесь – к метилметакрилату:



Метилметакрилат, как и другие акрилаты, при полимеризации или сополимеризации образует стекловидные полимеры (органические стекла) с весьма ценными техническими свойствами. Эти полимеры имеют цепную структуру:



Акрилонитрил (цианистый винил, НАК), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ – нитрил акриловой кислоты. Применяется при производстве некоторых видов синтетического каучука. Путем полимеризации акрилонитрила в полиакрилонитрил и последующего прядения получают синтетические волокна, например нитрон, или модакриловые волокна.

Основные свойства

Бесцветная жидкость с характерным запахом миндаля или вишневых косточек, растворима в воде, т. кип. 77 °С. Пары тяжелее воздуха. Относится к категории СДЯВ (сильнодействующих ядовитых веществ).

Физические свойства

Молярная масса 53,06 г/моль

Плотность 0,8064 г/см³

Термические свойства

Т. пл. -84 °С

Т. кип. 77 °С

Оптические свойства

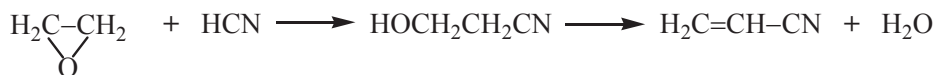
Показатель преломления 1,3914

Получение

Акрилонитрил впервые был получен в 1893 г. дегидратацией оксидом фосфора этиленциангидрином:



Первым промышленным методом его получения было взаимодействие окиси этилена с HCN:



Промышленное использование началось в 1930 г., когда был получен стойкий к химическим воздействиям каучук.

В 40-х гг. прошлого века стал применяться другой способ синтеза:

**2.4.3. Высшие жирные кислоты****Отдельные представители****Пальмитиновая кислота (гексадекановая)**

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ – наиболее распространенная в природе одноосновная жирная кислота. Входит в состав глицеридов большинства животных жиров и растительных масел:

- сливочное масло – 25 %;
- свиное масло – 30 %;

- пчелиный воск – 30 %;
- пальмовое масло – 40–50 %;
- масло черного кофе – 34,5 %;

Физические свойства

Состояние бесцветные кристаллы

Молярная масса 256,43 г/моль

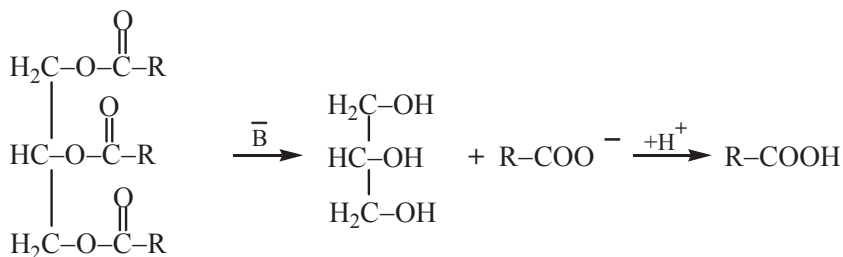
Плотность 0,8414 г/см³

Термические свойства

Т. пл. 62,9 °С

Т. кип. 351–352 °С, 105 °С (0,01 мм рт. ст.), 167 °С (1 мм рт. ст.)

Основным способом получения пальмитиновой кислоты является ректификация или дробная кристаллизация смесей жирных кислот, получаемых омылением жиров:



где R – смесь высших Alk.

Пальмитиновую кислоту используют в производстве стеарина (смесь со стеариновой кислотой), моющих и косметических средств, смазочных масел и пластификаторов.

Стеариновая кислота (октадекановая)

Одноосновная карбоновая кислота алифатического ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.

Химически чистая стеариновая кислота имеет вид бесцветных кристаллов. Нерастворима в воде, но растворима в эфире. Не имеет запаха.

Физические свойства

Молярная масса 284,48 г/моль

Плотность 0,94 г/см³

Термические свойства

Т. пл. 69,6 °С

Т. кип. 376,1 °С

Химические свойства

Растворяется в водных растворах щелочей (с образованием стеаратов):



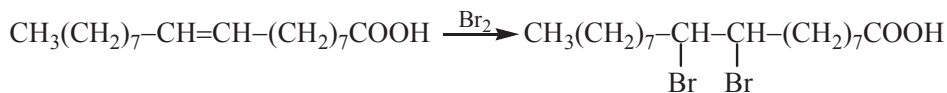
Получение

Стеариновую кислоту получают гидрированием олеиновой кислоты:

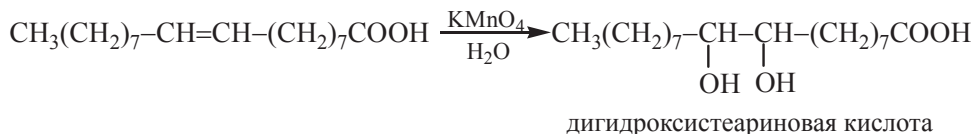
**Олеиновая кислота**

Из высших ненасыщенных кислот большое значение имеет олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, остаток которой наряду с остатками пальмитиновой и стеариновой кислот входит в состав жиров. Олеиновую кислоту получают омылением некоторых растительных масел. Это маслообразная жидкость без запаха и вкуса.

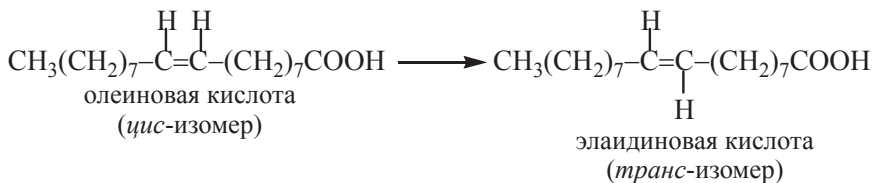
Олеиновой кислоте присущи свойства ненасыщенных кислот. Она обесцвечивает бромную воду (присоединение брома по двойной связи):



Разбавленный раствор марганцевокалиевой соли при взбалтывании с олеиновой кислотой обесцвечивается, а олеиновая кислота переходит в дигидроксистеариновую кислоту (по месту двойной связи присоединяются две гидроксигруппы):



Жидкая олеиновая кислота (*цис*-изомер) переходит в твердую элаидиновую кислоту (*транс*-изомер). Обе кислоты имеют прямую углеродную цепочку с двойной связью между девятым и десятым атомами углерода:



Гидрирование олеиновой кислоты превращает ее в стеариновую кислоту:

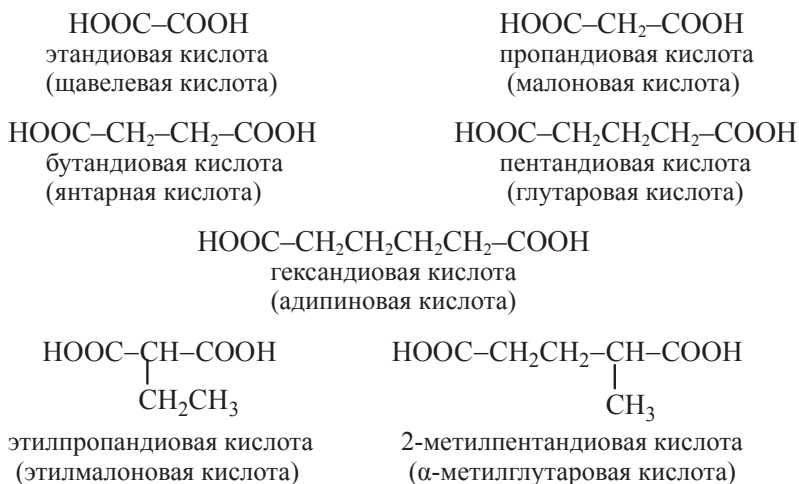


Щелочные соли олеиновой кислоты – олеиновые масла – применяются в технике для промывания шерсти и других целей.

2.4.4. Дикарбоновые кислоты

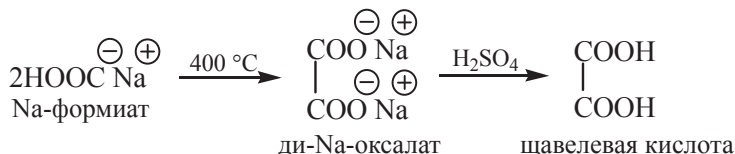
Номенклатура. Способы получения

По номенклатуре ИЮПАК названия алифатических дикарбоновых кислот образуют прибавлением *-диовая кислота* к названию соответствующего углеводорода. Для простейших кислот применяют тривиальные названия (ниже в примерах эти названия указаны в скобках):

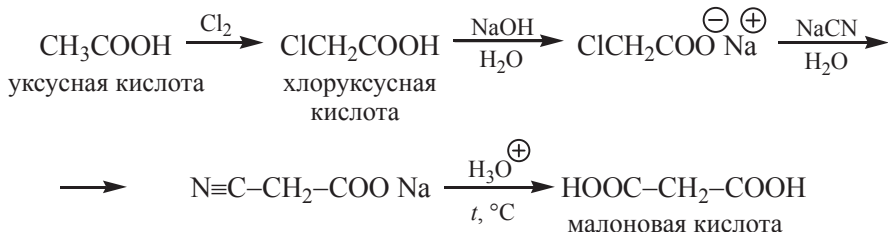


Для получения дикарбоновых кислот в ряде случаев применимы обычные способы введения карбоксильной группы. Ниже даны примеры синтеза ряда дикарбоновых кислот.

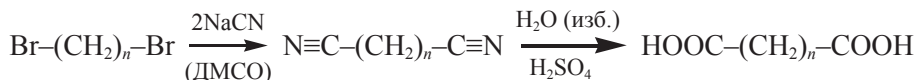
Щавелевую кислоту получают при нагревании формиата натрия:



Малоновую кислоту синтезируют из уксусной кислоты:

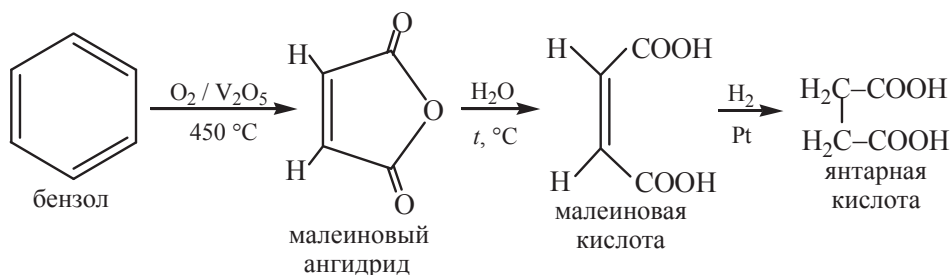


Янтарную и glutаровую кислоты можно получить через соответствующие динитрилы:

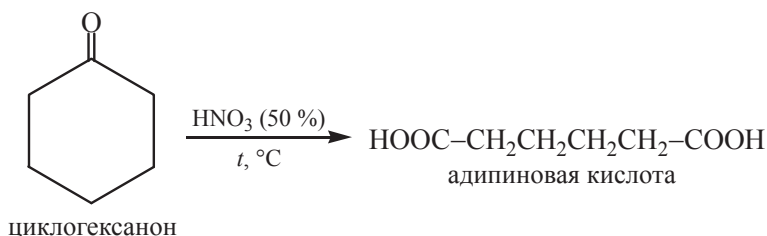
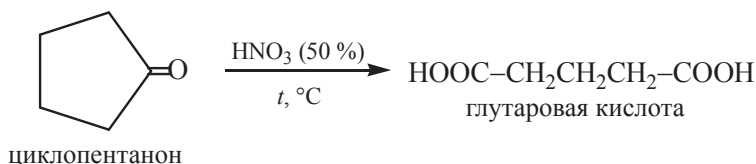


где $n = 2$ или 3 .

Янтарная кислота доступна также и по следующей схеме:



Глутаровую и адипиновую кислоты получают окислением цикlopентанона и циклогексанона соответственно. При этом в промышленности в качестве окислителя применяют разбавленную азотную кислоту:



Физические и химические свойства

Дикарбоновые кислоты – твердые вещества. Низшие кислоты хорошо растворяются в воде, но плохорастворимы в органических растворителях. Некоторые физические свойства ряда дикарбоновых кислот представлены в табл. 46.

В общем, дикарбоновые кислоты обнаруживают те же химические свойства, что и монокарбоновые кислоты. Их можно превратить в соли, хлорангидри-

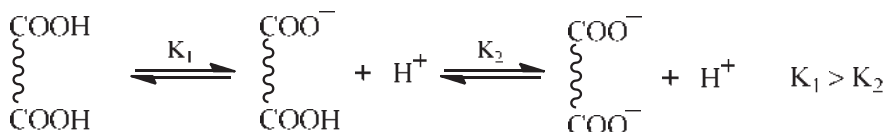
ды, сложные эфиры, амиды и ангидриды. Алифатические кислоты подвергаются α -галогенированию в присутствии фосфора, а ароматические кислоты – замещению в кольцо. Можно получать как соединения, в которых лишь одна карбоксильная группа была превращена в другие функциональные группы, так и соединения, в которых две карбоксильные группы превращены в различные производные.

Таблица 46

Физические свойства некоторых дикарбоновых кислот

Кислота	Т. пл., °С	Растворимость в H ₂ O при 20 °С, г /100 г
Щавелевая (COOH) ₂	189	9
Малоновая CH ₂ (COOH) ₂	136	74
Янтарная HOOC(CH ₂) ₂ COOH	185	6
Глутаровая HOOC(CH ₂) ₃ COOH	98	64
Адипиновая HOOC(CH ₂) ₄ COOH	152	2

Как и для других кислот, содержащих более одного ионизируемого водорода (H₂SO₄, H₂CO₃, H₃PO₄ и т. д.), ионизация второй карбоксильной группы протекает труднее, чем ионизация первой:

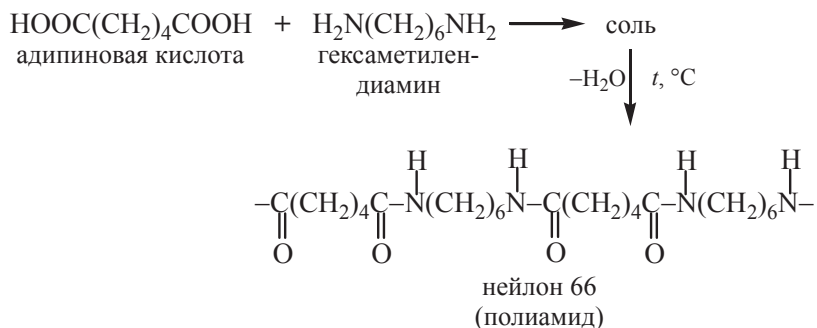


Это обусловлено тем, что для удаления протона от дважды заряженного аниона требуется больше энергии, чем от однозарядного аниона.

Кроме реакций, типичных для любой карбоновой кислоты, некоторым дикарбоновым кислотам свойственны реакции, обусловленные наличием в каждой молекуле двух карбоксильных групп, расположенных особым образом относительно друг друга. Именно эти реакции дикарбоновых кислот будут рассмотрены далее.

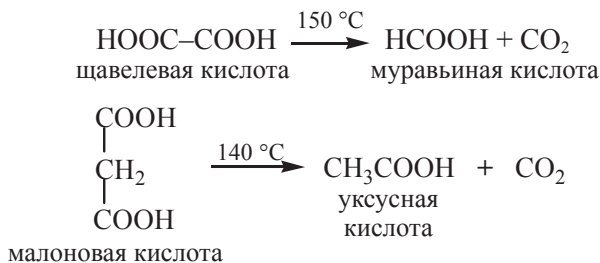
Поликонденсация

Карбоновые кислоты реагируют с аминами, давая амиды, и со спиртами, образуя сложные эфиры. Когда кислота, содержащая более одной COOH-группы, реагирует с амином, в котором имеется более одной NH₂-группы, или со спиртом, содержащим более одной OH-группы, образуются полиамиды и полиэфиры, например:

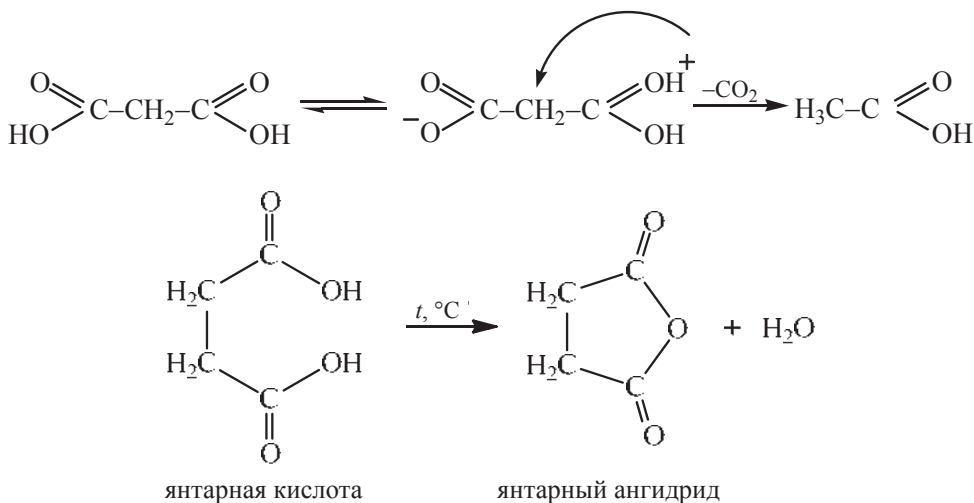


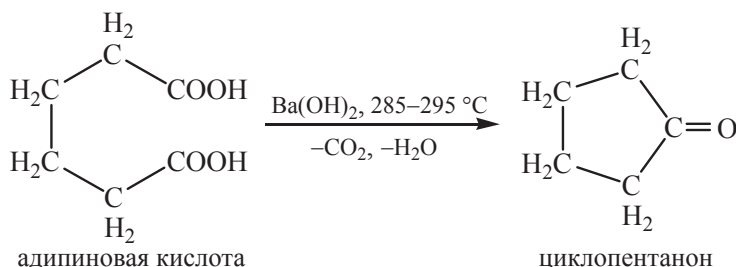
Влияние нагревания

Если нагреть дикарбоновую кислоту, то природа образующегося продукта будет зависеть от числа атомов углерода, разделяющих карбоксильные группы, например:



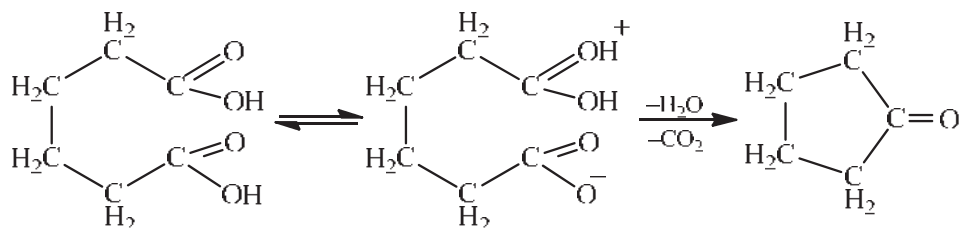
Декарбоксилирование одной из кислотных групп включает стадию переноса кислого протона на карбонильную группу либо до отщепления CO_2 , либо одновременно:





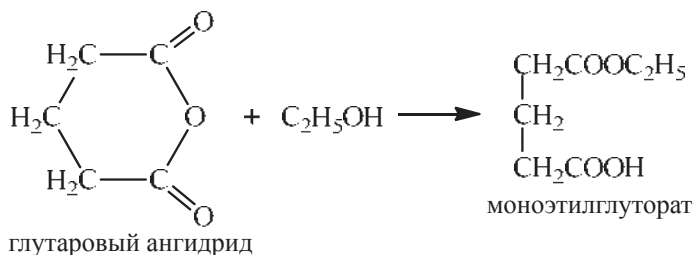
Возможность образования кольца может оказывать решающее влияние на ход этих реакций. Обычно при нагревании карбоновых кислот ангидриды не получаются; тем не менее ангидриды легко образуются, если при этом возникают пяти- или шестичленные циклы, как происходит в случае янтарной и фталевой кислот.

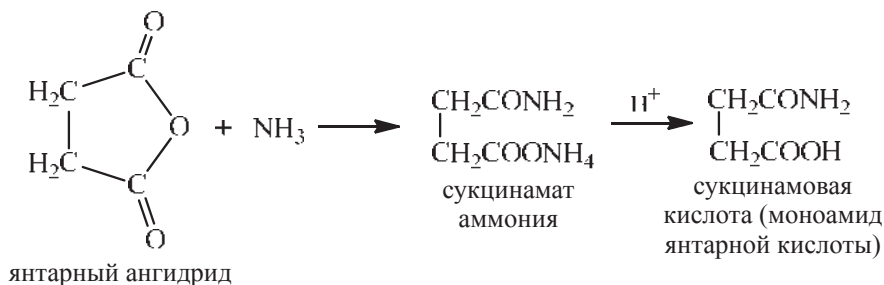
В случае адипиновой кислоты ангидрид должен был бы содержать семичленное кольцо, однако данная реакция не происходит. Вместо этого отщепляется двуокись углерода и образуется цикlopentanон – кетон, содержащий пятичленное кольцо:



Реакции циклических ангидридов

Циклические ангидриды, такие как янтарный или фталевый, подвергаются точно таким же реакциям, как и любые другие ангидриды. Однако поскольку в этих случаях обе «половинки» ангидрида входят в состав одной и той же молекулы, то и образующиеся ацильное производное и карбоновая кислота будут частью одной и той же молекулы. Таким образом, циклические ангидриды можно использовать для синтеза соединений, содержащих как ацильный остаток, так и карбоксильную группу, например:

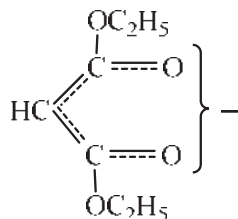
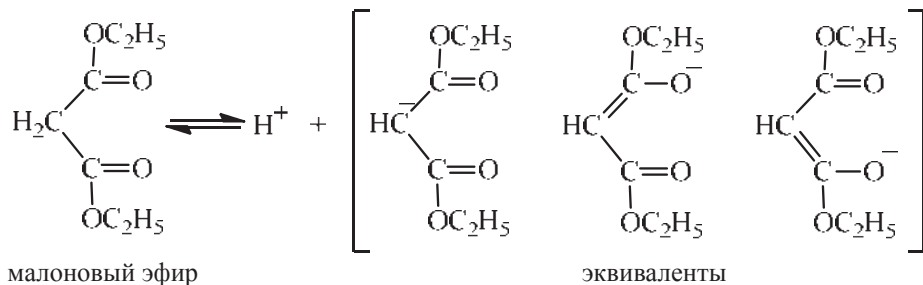




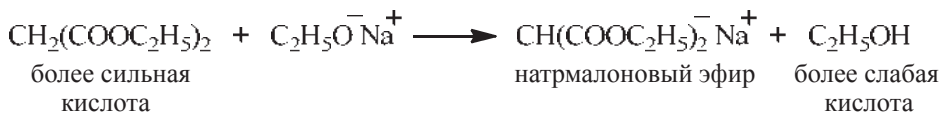
Синтез карбоновых кислот при помощи малонового эфира

Один из наиболее ценных методов получения карбоновых кислот основан на использовании этилмалоната (малонового эфира) и носит название синтеза при помощи малонового эфира. Этот синтез основан на повышенной кислотности α -водородных атомов малонового эфира и необыкновенной легкости, с которой малоновая кислота и замещенные малоновые кислоты претерпевают декарбоксилирование.

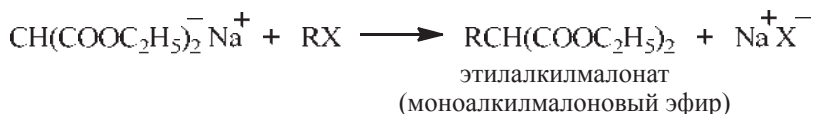
α -Водородные атомы малонового эфира расположены в α -положении к двум карбонильным группам, и поэтому ионизация дает особенно устойчивый карбанион, в котором два кислорода карбонильных групп способствуют размещению заряда. Вследствие этого малоновый эфир – гораздо более сильная кислота, чем обычные сложные эфиры или соединения, содержащие одну карбонильную группу; он – значительно более сильная кислота, чем этиловый спирт:



Малоновый эфир при обработке этилатом натрия в абсолютном спирте в значительной мере превращается в соль – натрмалоновый эфир:

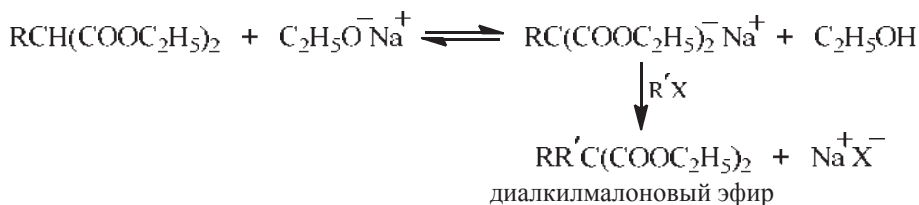


Реакция этой соли с алкилгалогенидом дает замещенный малоновый эфир, этилалкилмалонат, часто называемый алкилмалоновым эфиром:

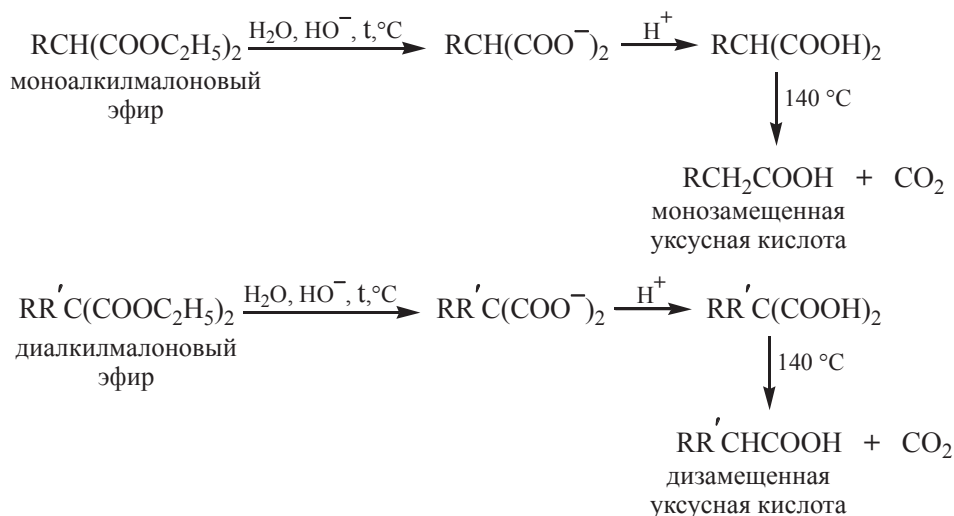


Эта реакция протекает как нуклеофильная атака карбаниона $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^-$ по алкилгалогениду, как можно было ожидать, дает наиболее высокие выходы с первичными алкилгалогенидами, более низкие – со вторичными алкилгалогенидами и не представляет практической ценности для третичных галогенидов и арилгалогенидов.

Алкилмалоновый эфир содержит один ионизирующийся водород, поэтому действием этилата натрия его можно также превратить в соль; эта соль будет реагировать с алкилгалогенидом (который может быть тем же или отличным от первоначально использованного алкилгалогенида), давая диалкилмалоновый эфир:



Таким образом, кислотность малонового эфира позволяет получать замещенные малоновые эфиры, содержащие одну или две алкильные группы. Как же можно использовать эти замещенные малоновые эфиры для получения карбоновых кислот? Ранее было показано, что при нагревании выше температуры плавления малоновая кислота легко теряет двуокись углерода, давая уксусную кислоту; аналогичным образом замещенные малоновые кислоты легко теряют двуокись углерода, и образуются замещенные уксусные кислоты. Полученные моноалкил- и диалкилмалоновые эфиры легко превращаются в монокарбоновые кислоты в результате гидролиза, подкисления и нагревания:



Синтез при помощи малонового эфира дает уксусную кислоту, в которой один или два атома водорода замещены на алкильные группы.

Отдельные представители

Щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ содержится в виде солей во многих растениях, например в щавеле и кислице. Она кристаллизуется из водных растворов в виде дигидрата $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с т. пл. $101,5^\circ\text{C}$. Кристаллизационная вода удаляется медленной сушкой при $110-120^\circ\text{C}$. Безводная кислота плавится при 189°C .

В промышленности щавелевую кислоту получают окислением древесных опилок кислородом воздуха при нагревании их с расплавленным КОН или смесью КОН+NaOH, а также при быстром нагревании до 400 °С калиевой или натриевой соли муравьиной кислоты.

Щавелевая кислота применяется при полировке металлов, в деревообрабатывающей промышленности (отбелка орехового и красного дерева), при очистке урана, в качестве катализатора в процессах дегидратации, в реакциях поликонденсации (например, при получении фенолформальдегидных смол), в красильной и кожевенной промышленности и т. п.

Малоновая кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ – кристаллическое вещество с т. пл. 130,3 °С. О синтезе с помощью ее диэтилового эфира уже было сказано.

Янтарная кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ – кристаллическое вещество с т. пл. $182,8^\circ\text{C}$. В промышленности ее получают гидрированием малеиновой кислоты и из природной смолы – янтаря – путем сухой перегонки. Янтарную кислоту можно применять в реакциях поликонденсации с гликолями; некоторые эфиры янтарной кислоты служат пластификаторами.

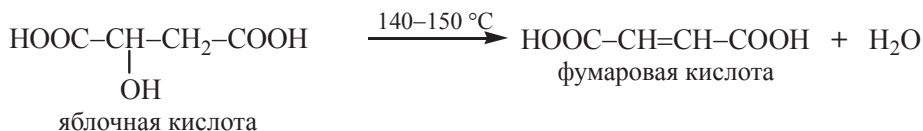
2.4.5. Двухосновные ненасыщенные кислоты

Простейшими представителями этого класса являются фумаровая и малеиновая кислоты:

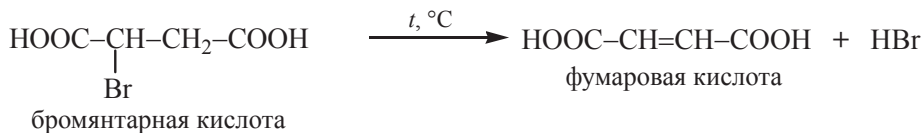


Способы получения

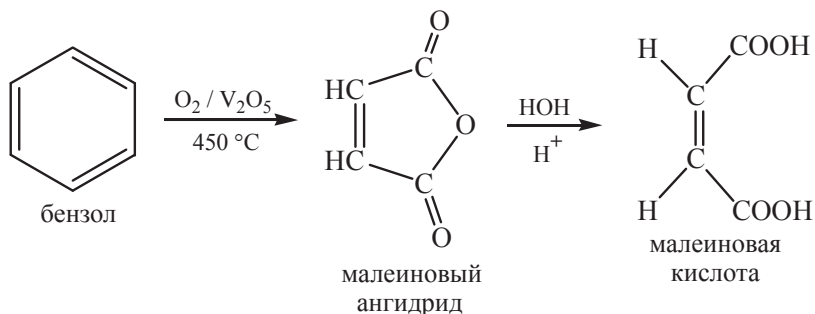
Фумаровую кислоту получают дегидратацией яблочной кислоты (гидроксидянтарной кислоты)



или дегидробромированием бромянтарной кислоты:



Малеиновую кислоту синтезируют окислением бензола по следующей схеме:



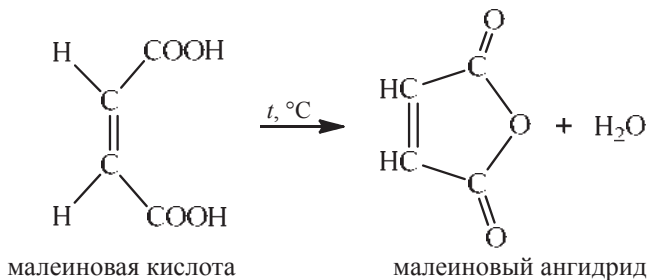
Физические и химические свойства

Будучи геометрическими изомерами, фумаровая и малеиновая кислоты заметно различаются по свойствам.

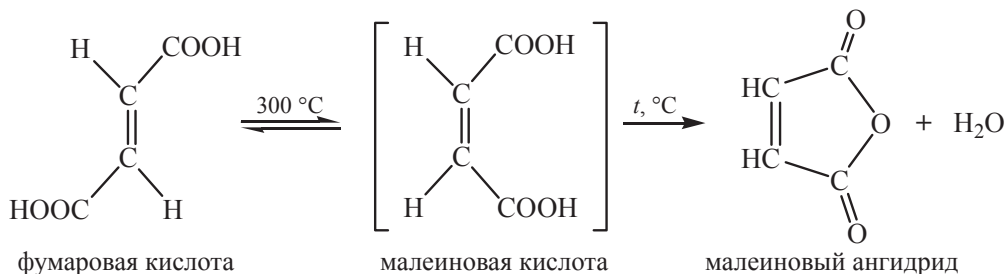
Свойство	Фумаровая кислота	Малеиновая кислота
Т. пл., °C	~300 с возгонкой	130
pK_a	3,08	1,9
Растворимость в 100 г H ₂ O, г	0,7	79

Фумаровая и малеиновая кислоты обладают всеми свойствами α, β -ненасыщенных карбоновых кислот; они образуют сложные эфиры и другие производные, присоединяют электрофильные реагенты (Br₂, Cl₂, HBr, H₂O/H⁺), вступают в реакции диенового синтеза, окисляются до винных кислот, при гидрировании превращаются в янтарную кислоту.

Малеиновая кислота при нагревании до 160 °C отщепляет воду и превращается в малеиновый ангидрид:



Фумаровая кислота не образует циклического ангидрида вследствие *транс*-ориентации карбоксильных групп. При быстром нагревании фумаровой кислоты до 300 °C она превращается в малеиновый ангидрид (со значительным разложением):



Фумаровая кислота находится во многих растениях, грибах, лишайниках и встречается в небольших количествах во всех живых клетках, где играет важ-

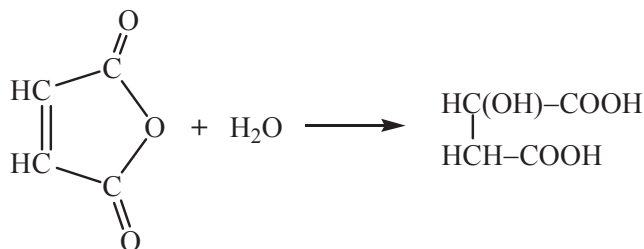
ную роль в качестве промежуточного продукта углеводного обмена. Малеиновая кислота в природе не найдена.

Малеиновый ангидрид, как уже говорилось, легко образуется при нагревании малеиновой кислоты. Поэтому при каталитическом окислении бензола и нафталина получается не сама малеиновая кислота, а ее ангидрид.

Малеиновый ангидрид – бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 52,6 °С; растворяясь в воде, он переходит в малеиновую кислоту. Малеиновый ангидрид служит характерным реактивом для обнаружения 1,2-диеновых соединений: он легко вступает в реакцию диенового синтеза и во многих случаях дает ценные продукты.

В последние годы приобрел широкое применение в производстве полиэфирных смол, а также в ходе получения сополимеров (со стиролом, акриловыми и метакриловыми эфирами).

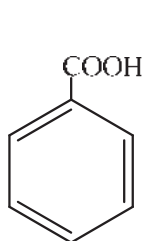
Малеиновый ангидрид гидратацией переводится в яблочную кислоту, применяемую в пищевой промышленности:



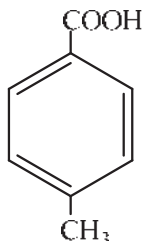
2.4.6. Ароматические карбоновые кислоты

Ароматическими карбоновыми кислотами называются производные бензола, содержащие карбоксильные группы, непосредственно связанные с углеродными атомами бензольного ядра. Кислоты, содержащие карбоксильные группы в боковой цепи, рассматриваются как жирноароматические.

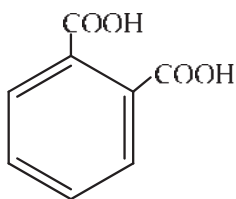
Ароматические кислоты могут быть разделены по количеству карбоксильных групп на одно-, двух- и более основные. Названия кислот, у которых карбоксильная группа непосредственно связана с ядром, производятся от ароматических углеводородов. Названия кислот с карбоксилем в боковой цепи производятся обычно от наименований соответствующих кислот жирного ряда. Наибольшее значение имеют кислоты первого типа: например, бензойная (бензолкарбоновая) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$, *n*-толуиловая (*n*-толуолкарбоновая), фталевая (1,2-бензолдикарбоновая), изофталевая (1,3-бензолдикарбоновая), терефталевая (1,4-бензолдикарбоновая):



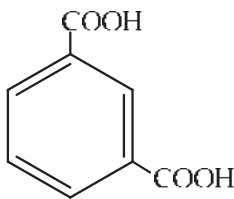
бензойная кислота



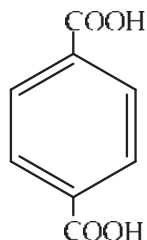
p-толуиловая кислота



фталевая кислота

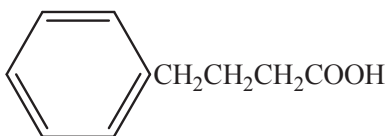
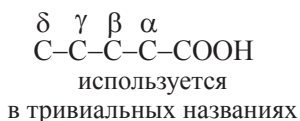


изофталевая кислота



терефталевая кислота

Другие разветвленные и замещенные кислоты называют, как производные кислот с прямой цепью. Для обозначения положения групп используются греческие буквы α , β , γ , δ и т. д.; буквой α обозначается атом углерода, связанный с карбоксильной группой:

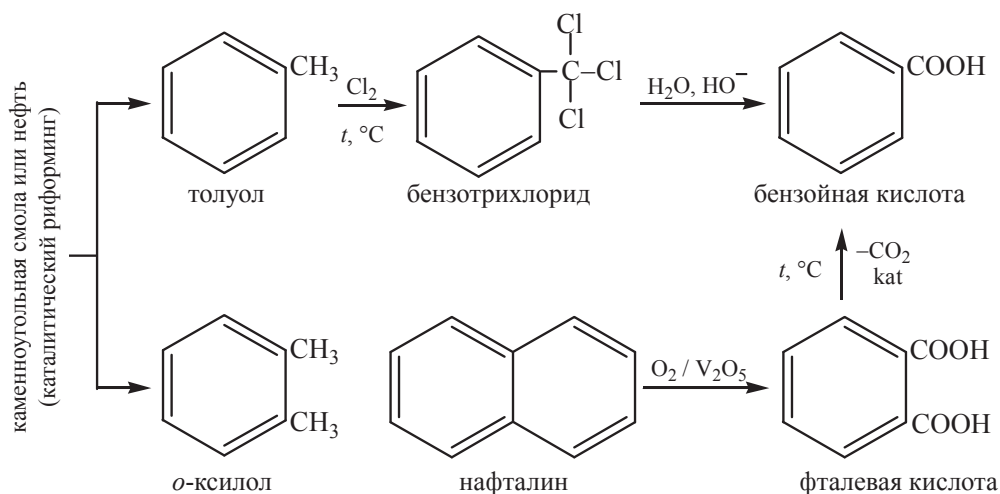


γ -фенилмасляная кислота

Способы получения

Промышленные

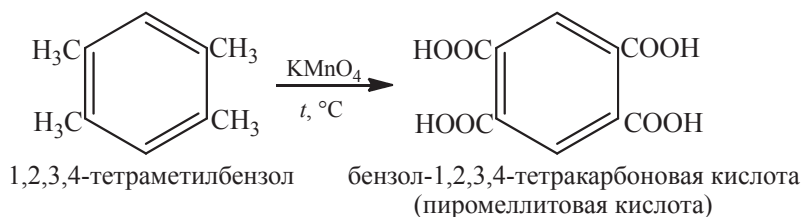
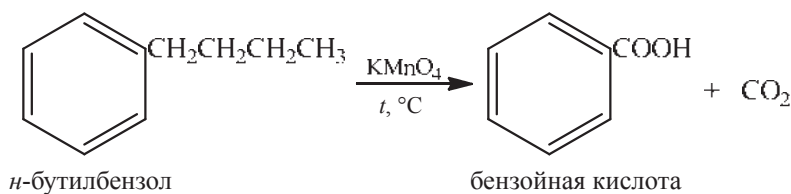
Наиболее важные ароматические карбоновые кислоты – бензойную и фталевую – синтезируют в промышленности по реакции окисления алкилбензолов. Необходимые для этого толуол и ксилолы легко получают из каменноугольной смолы и каталитическим риформингом алифатических углеводородов нефти; другим источником фталевой кислоты (*орто*-изомера) может служить ароматический углеводород *нафталин*, также содержащийся в каменноугольной смоле. При этом используют дешевые окисляющие агенты, такие как хлор или даже воздух (в присутствии катализаторов):



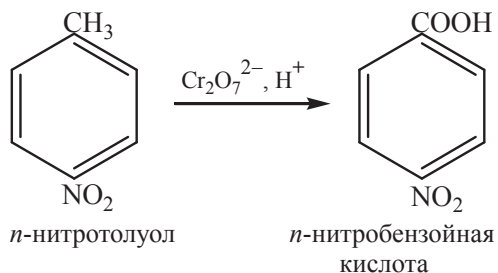
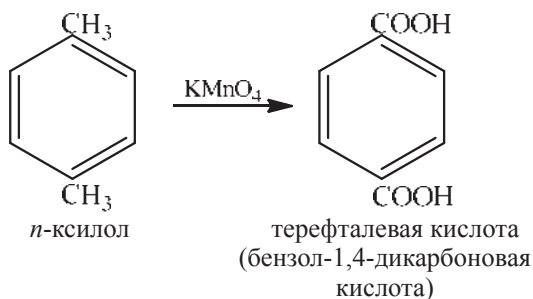
Синтетические методы синтеза

Окисление алкилбензолов

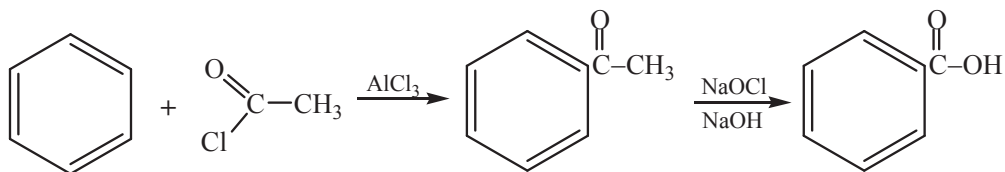
Хотя бензол и алканы совершенно нереакционноспособны по отношению к обычным окислителям (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д.), алифатическая цепь в алкилбензолах легко подвергается окислению. Боковая цепь окисляется таким образом, что у кольца остается только карбоксильная группа ($-\text{COOH}$), которая указывает на положение исходной алкильной цепи. Чаще всего для этой цели используют перманганат калия, а реже – бихромат калия или разбавленную азотную кислоту (окисление боковой цепи идет с большим трудом и требует длительной обработки горячим KMnO_4):



Эта реакция используется: а) для синтеза карбоновых кислот и б) для идентификации алкилбензолов:



Окисление ароматических кетонов

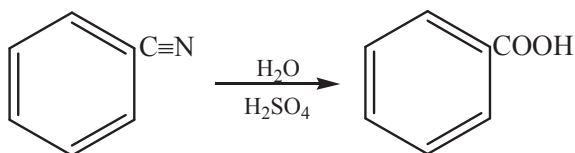


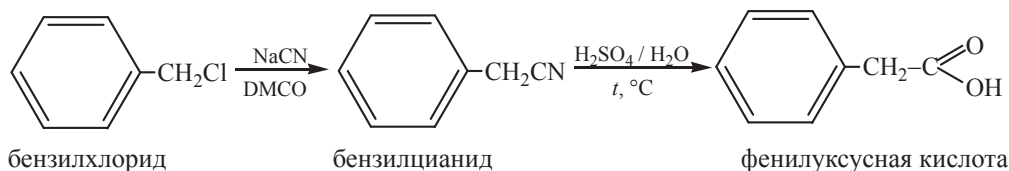
Ароматические кетоны легко получают реакцией Фриделя – Крафтса. Окисление ведут с помощью гипохлорита.

Гидролиз нитрилов

Реакции гидролиза производных карбоновых кислот часто применяют в лабораторной практике.

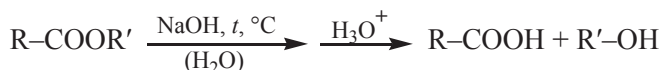
Нитрилы гидролизуют при их нагревании (как правило, при кипячении) с водными растворами минеральных кислот (реже – щелочей):





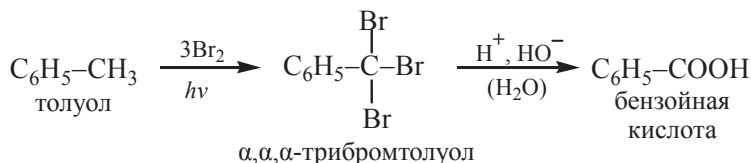
Гидролиз сложных эфиров

Эта реакция наиболее гладко протекает в разбавленных щелочах при нагревании:



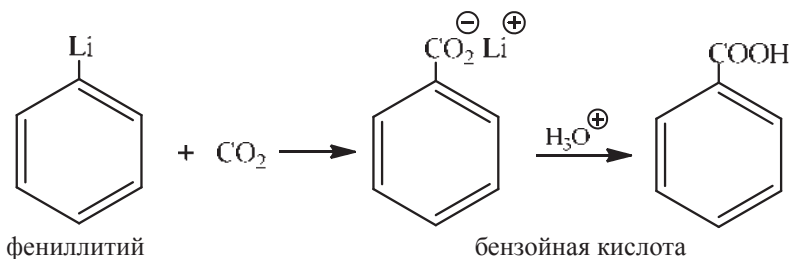
Гидролиз тригалогенметилпроизводных

Гидролиз тригалогенметилпроизводных для получения карбоновых кислот применяют реже. При этом используют те же условия, что и при гидролизе нитрилов и сложных эфиров.



Карбоксилирование металлоорганических реагентов

Карбоксилирование металлоорганических реагентов является одним из универсальных способов получения карбоновых кислот:



Этот метод имеет, однако, ограничение: алкил- и арилгалогениды, применяемые в реакциях, не должны содержать заместителей (OH, NH, SH, C=O),

которые активно реагируют с реактивами Гриньяра и литийорганическими соединениями.

Физические и химические свойства

В табл. 47 представлены физические и химические свойства некоторых ароматических карбоновых кислот.

Таблица 47

Физические и химические свойства некоторых
ароматических карбоновых кислот

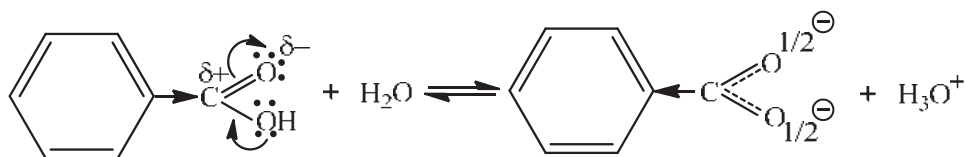
Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость в 100 г H ₂ O
Фенилуксусная	$C_6H_5CH_2COOH$	77	266	1,66
Бензойная	C_6H_5COOH	122	250	0,34
<i>о</i> -Толуиловая	<i>о</i> - $CH_3C_6H_4COOH$	106	259	0,12
<i>м</i> -Толуиловая	<i>м</i> - $CH_3C_6H_4COOH$	112	263	0,10
<i>п</i> -Толуиловая	<i>п</i> - $CH_3C_6H_4COOH$	180	275	0,03
<i>о</i> -Хлорбензойная	<i>о</i> - ClC_6H_4COOH	141	—	0,22
<i>м</i> -Хлорбензойная	<i>м</i> - ClC_6H_4COOH	154	—	0,04
<i>п</i> -Хлорбензойная	<i>п</i> - ClC_6H_4COOH	242	—	0,009

Монокарбоновые кислоты ряда бензола – бесцветные кристаллические вещества с температурой плавления выше 100 °С. Кислоты с *пара*-положением заместителей плавятся при значительно более высоких температурах, чем их изомеры. Ароматические кислоты кипят при несколько более высоких температурах и плавятся при значительно более высоких температурах, чем кислоты жирного ряда с тем же числом углеродных атомов. Монокарбоновые кислоты довольно плохо растворяются в холодной воде и значительно лучше в горячей. Низшие кислоты летучи с парами воды.

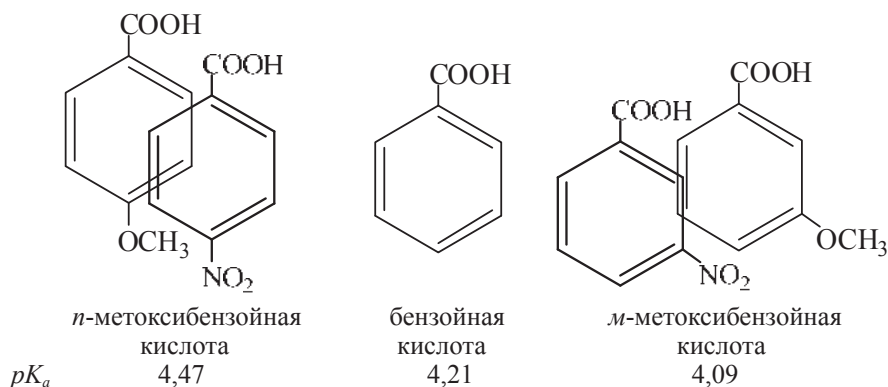
В водных растворах монокарбоновые кислоты обнаруживают большую степень диссоциации, чем кислоты жирного ряда: константа диссоциации бензойной кислоты $6,6 \cdot 10^{-5}$, уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Кислотность ароматических кислот

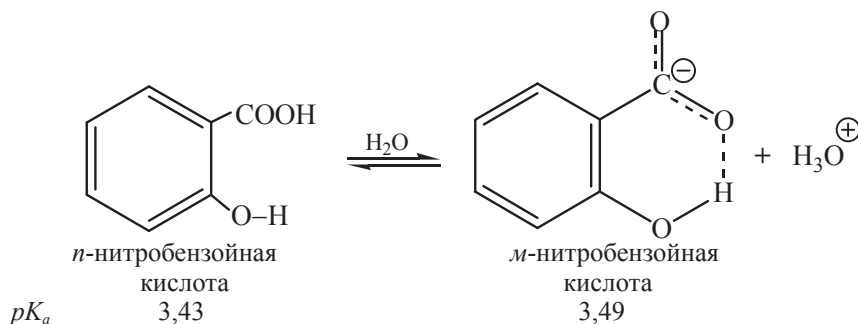
Бензойная кислота является более слабой кислотой, чем муравьиная, но более сильной, чем уксусная. Значение pK_a бензойной кислоты равно 4,21. Согласно этим данным, по сравнению с метильной группой фенильная группа является электроноакцепторной и несколько стабилизирует карбоксилат-ион:



Электроноакцепторные заместители в *м*- и *п*-положениях ароматического ядра, способствующие делокализации отрицательного заряда в анионе, повышают кислотность. Электронодонорные заместители в *п*-положении оказывают противоположное влияние:

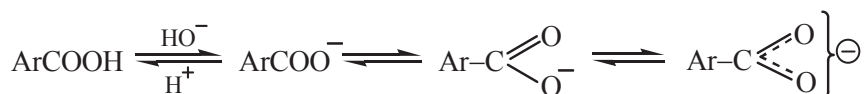


Заместители в *орто*-положении повышают силу кислоты независимо от того, являются они электронодонорными или электроноакцепторными (*орто*-эффект). В качестве примера показано влияние *орто*-гидроксигруппы на кислотность салициловой кислоты. Это влияние включает пространственный эффект заместителя, образование внутримолекулярных водородных связей и наличие диполь-дипольных взаимодействий, стабилизирующих анион:



Соли карбоновых кислот

Хотя карбоновые кислоты гораздо слабее сильных минеральных кислот (серной, соляной, азотной), они несравненно более сильные кислоты, чем те очень слабые органические кислоты, которые до сих пор рассматривались (спирты, ацетилен); они более сильные кислоты, чем вода. Поэтому водные растворы щелочей легко переводят карбоновые кислоты в соли; под действием водных минеральных кислот соли легко превращают обратно в карбоновые кислоты:



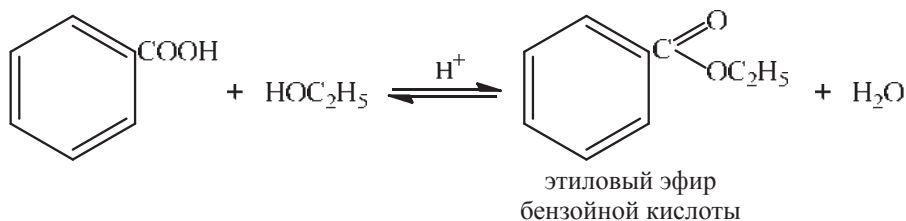
Поскольку при работе с кислотами почти всегда происходит превращение их в соли или обратный процесс, то целесообразно рассмотреть свойства этих солей.

Соли карбоновых кислот, как и все соли, представляют собой кристаллические нелетучие вещества, состоящие из положительно и отрицательно заряженных ионов, и их свойства вполне соответствуют тому, что можно было ожидать для подобной структуры. Сильные электростатические силы, удерживающие ионы в кристаллической решетке, могут быть преодолены лишь путем нагревания до высокой температуры или использования очень полярного растворителя. Температура, необходимая для плавления, оказывается столь высокой, что еще до того, как она может быть достигнута, рвутся связи «углерод – углерод» и молекула разрушается обычно при температуре 300–400 °С. Температура разложения редко может быть использована для идентификации соединения, поскольку она скорее зависит от скорости нагревания, чем от свойств соединения.

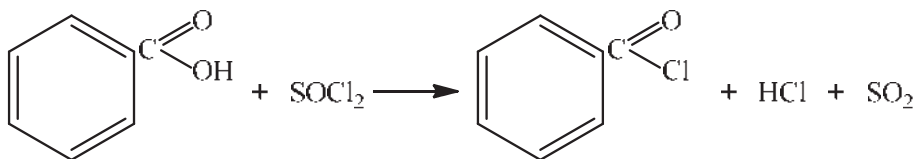
Аммонийные соли и соли щелочных металлов карбоновых кислот (калия, натрия) растворимы в воде, но нерастворимы в неполярных растворителях; большинство солей тяжелых металлов (железа, серебра, меди и т. д.) в воде нерастворимы.

Ароматические кислоты вступают во все те же реакции, которые свойственны и кислотам жирного ряда:

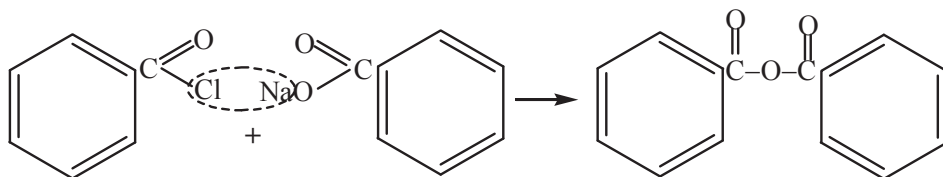
а) эфиры – нагреванием смеси кислоты и спирта в присутствии минеральной кислоты:



б) хлорангидриды:



в) ангидриды:

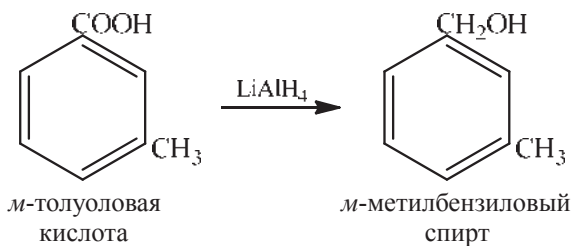


г) декарбосилирование

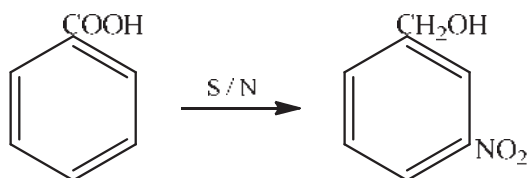
При сплавлении соли ароматической карбоновой кислоты со щелочью карбоксильная группа замещается водородом. Обычно в качестве реагента берут натронную известь:



д) восстановление:



е) замещение в ароматическом кольце:



–COOH дезактивирует *о*- и *п*-положения и ориентирует в *м*-положение в реакциях электрофильного замещения.

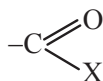
Функциональные производные ароматических кислот

Наиболее характерным свойством ароматических карбоновых кислот является *кислотность* – свойство, которому они обязаны своим названием. Их тенденция отдавать ион водорода такова, что в водном растворе существует измеримое равновесие между кислотой и ионами; таким образом, карбоновые кислоты гораздо более кислые, чем любые из представителей других классов органических соединений, которые до сих пор рассматривались:

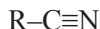


Гидроксил кислоты может быть замещен рядом других групп (Cl, OR', NH₂), что приводит к образованию соединений, известных под названием *хлорангидриды, сложные эфиры и амиды*. Эти соединения называют *функциональными производными* кислот; все они содержат *ацильную группу* $\text{Ar}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}$. Все функциональные производные можно вновь легко преобразовать в кислоту простым гидролизом, и они часто могут превращаться друг в друга.

Соединения, содержащие группу $-\text{C}\equiv\text{N}$ вместо

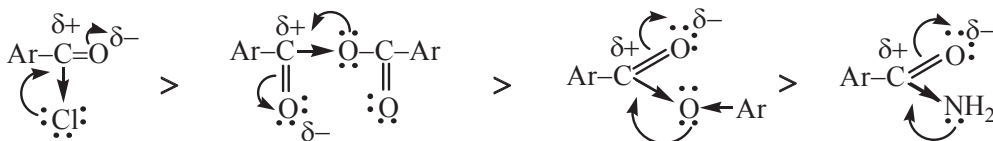


также относят к производным карбоновых кислот и называют *нитрилами*:



Электронное строение и общая характеристика реакционной способности

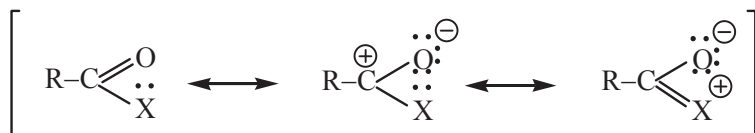
Как и все карбонильные соединения, производные ароматических карбоновых кислот отличаются электрофильностью атома углерода карбонильной группы. При этом электрофильность снижается в ряду:



В названном ряду все заместители у ацильного фрагмента $-\text{C}=\text{O}$ проявляют $-\text{I}$ - и $+\text{M}$ -эффекты. В указанном направлении $-\text{I}$ -эффект снижается, а $+\text{M}$ -эффект возрастает, что приводит к уменьшению электрофильности (δ^+) кар-

бонильного атома углерода и соответственно к снижению реакционной способности производного в реакциях нуклеофильного присоединения.

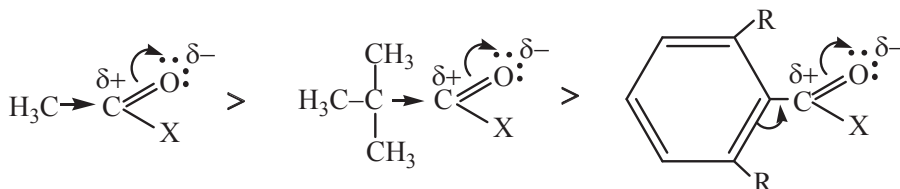
Делокализацию электронов в производных ароматических карбоновых кислот выражают следующим набором резонансных структур:



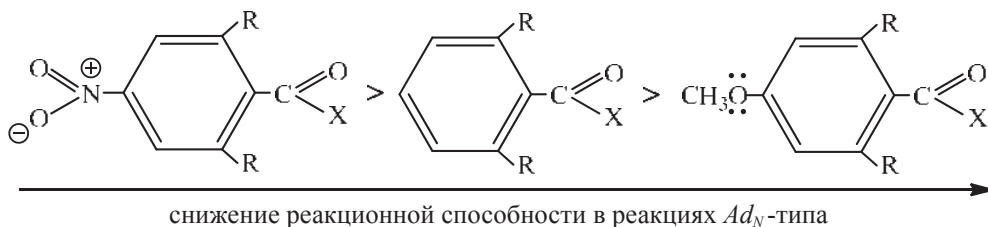
Взаимопревращения кислот и их функциональных производных протекают по общей схеме и формально могут рассматриваться как замещение у ацильного атома углерода:



Производные алифатических кислот в реакциях замещения в целом более реакционноспособны, чем производные ароматических кислот. Объемистые заместители у α -углеродного атома снижают реакционную способность производного:

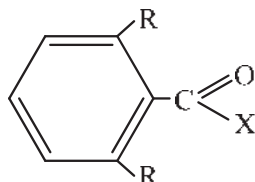


Влияние заместителей в ароматическом ядре на реакционную способность производных ароматических кислот иллюстрируется следующим рядом снижения относительной скорости:



Электронодонорные заместители в ароматическом ядре уменьшают электрофильность карбонильного углерода, что ведет к снижению реакцион-

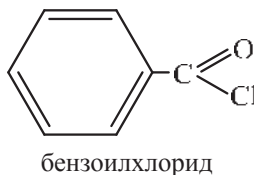
ной способности соединения. Электроноакцепторные заместители оттягивают электронную плотность от карбонильного углерода и повышают реакционную способность. Введение заместителей в *орто*-положение ароматического кольца создает пространственные затруднения



на первой стадии нуклеофильного присоединения, что также приводит к уменьшению реакционной способности производного кислоты.

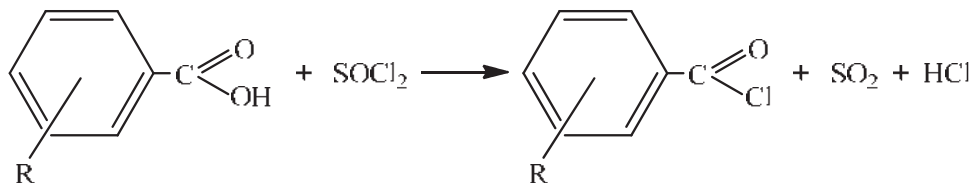
Галогенангидриды

Название галогенангидрида образуется от названия карбоновой кислоты путем замены сочетание *-овая кислота* на сочетание *-илгалогенид*:

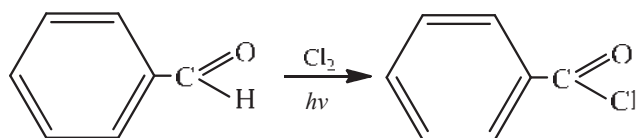


Получение:

а) из соответствующих ароматических кислот обработкой PCl_5 , PCl_3 , PBr_3 , SOCl_2 :



б) из ароматических альдегидов в присутствии хлора:



Свойства

А. Ацилирование хлорангидридами

Из хлорангидридов легко получают другие производные карбоновых кислот: ангидриды, сложные эфиры, амиды. Соответствующие реакции с карбоновыми кислотами, спиртами и аминами называют *реакциями ацилирования*.

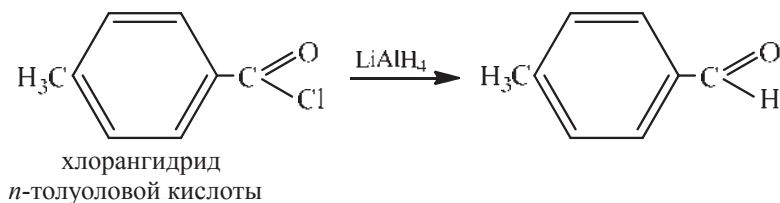
В соответствии с природой атома той или иной функциональной группы, у которого происходит замещение водорода на ацильную группу, различают следующие реакции ацилирования:

- О-ацилирование (спиртов и фенолов).
- N-ацилирование (аммиака и аминов).
- С-ацилирование (ароматических углеводородов).
- Галогенангидриды муравьиной кислоты неустойчивы и легко разлагаются на СО и НХ. Их для ацилирования не применяют.

Наиболее часто применяют хлорангидриды, реже – бром- и фторангидриды карбоновых кислот. Среди других производных карбоновых кислот хлорангидриды являются наиболее активными ацилирующими реагентами.

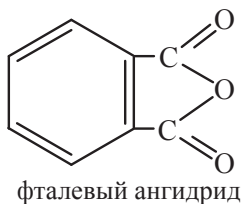
Б. Восстановление

Избирательное восстановление хлорангидридов – один из наиболее удобных методов получения альдегидов:



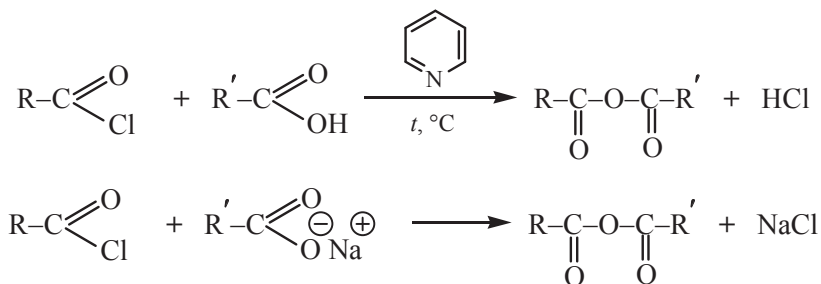
Ангидриды

Ангидриды ароматических кислот называют согласно названиям соответствующих кислот:



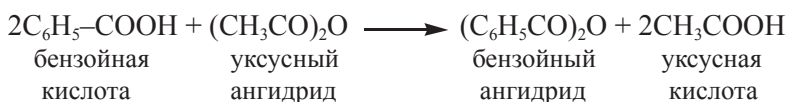
Способы получения

А. Ацилирование кислот и их солей ацилгалогенидами:

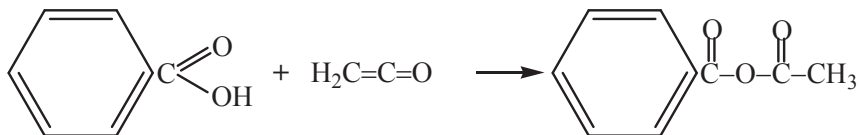


При этом заместители R и R' могут быть различными или одинаковыми.

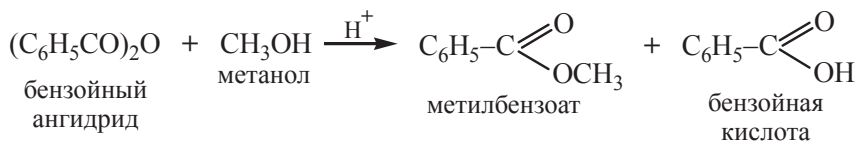
Б. Ацилирование ароматических кислот ангидридами:



В. Ацилирование соответствующей кислоты кетеном:

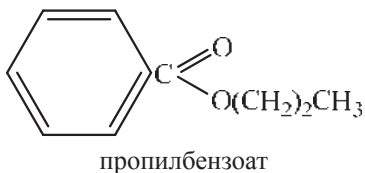


Ангидриды карбоновых кислот менее реакционноспособны, чем хлорангидриды. Их реакции со спиртами и фенолами протекают в присутствии кислотных или основных катализаторов:



Сложные эфиры

В названии сложного эфира сначала указывают алкильную группу, связанную с кислородом, затем кислоту, заменяя сочетание в названии кислоты -овая на -оат:

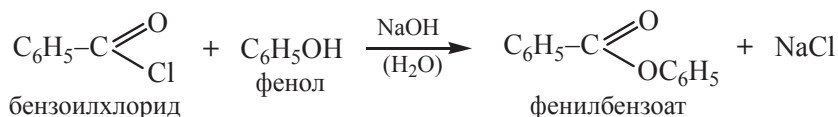


Способы получения

А. Этерификация карбоновых кислот спиртами (главным образом первичными) в присутствии кислотных катализаторов:

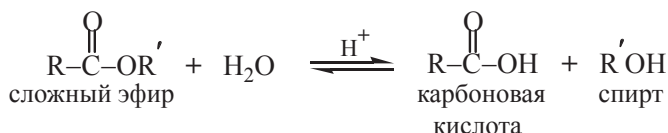


Б. Ацилирование фенолов хлорангидридами карбоновых кислот. Чаще всего эту реакцию проводят для нейтрализации выделяющейся HCl в присутствии оснований:



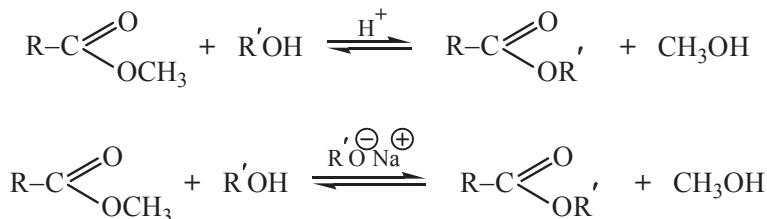
Гидролиз

Сложные эфиры весьма устойчивы в нейтральной водной среде, но легко расщепляются, будучи нагретыми с водой в присутствии сильных кислот или оснований:



Переэтерификация

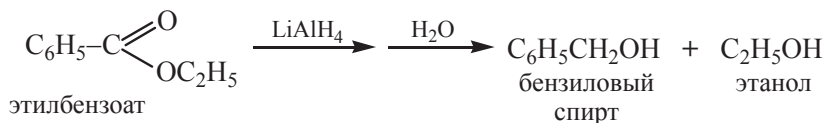
Превращение одного сложного эфира в другой под действием соответствующего спирта в присутствии катализатора (кислоты или основания) называют *переэтерификацией*:



Хотя эти реакции обратимы, равновесие можно смещать, например, отгонкой низкокипящего спирта (чаще метанола или этанола).

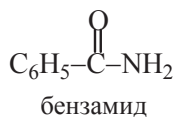
Восстановление

Сложные эфиры восстанавливаются с разрывом связи между карбонильным атомом углерода и кислородом алкоксигруппы. При этом ацильный остаток восстанавливается до первичного спирта. Литийалюминийгидрид является при этом наиболее эффективным восстановителем:



Амиды

При составлении названия амида суффикс в названии кислоты заменяют на *-амид*:



Способы получения

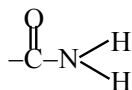
Амиды являются наименее реакционноспособными производными карбоновых кислот по отношению к нуклеофильным агентам. Поэтому для получения амида пригодна реакция любого производного карбоновой кислоты с аммиаком или соответствующим амином.

Амиды получают несколькими способами:

- 1) из ацилгалогенидов ацилированием аммиака, первичных и вторичных аминов;
- 2) из ангидридов взаимодействием с аммиаком и аминами. Этим способом обычно получают различные ацетамиды;
- 3) из сложных эфиров взаимодействием с аммиаком и аминами;
- 4) из карбоновых кислот взаимодействием с аммиаком и аминами;
- 5) гидролизом нитрилов. Реакция идет гладко в присутствии как кислот, так и оснований.

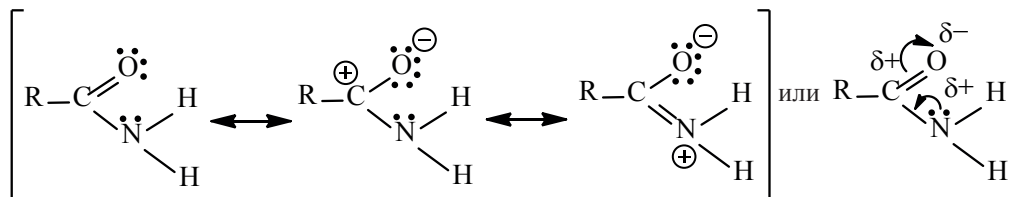
Кислотность и основность

Амидная группа

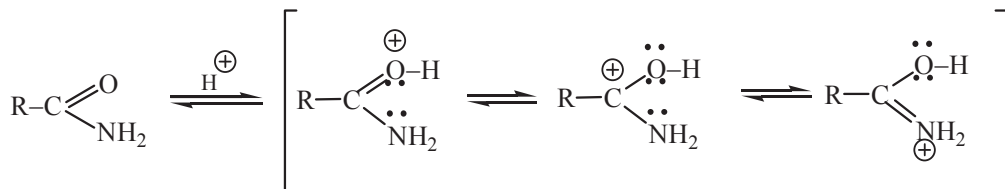


имеет плоское строение: атомы углерода, кислорода, азота, водорода и ключевой атом фрагмента R лежат в одной плоскости.

Делокализация электронов в амидной группе описывается следующими резонансными структурами:



Вследствие смещения π -электронной плотности в амидной функции к атому углерода карбонильной группы основность амидов значительно ниже, чем основность алифатических аминов (например, значение pK_a сопряженной кислоты для ацетамида $pK_{a(\text{BH}^+)} - 0,5$). Поэтому, как и другие производные карбоновых кислот, амиды протонируются по карбонильной группе:



Амиды обладают повышенной NH-кислотностью ($pK_a \approx 15$). Они являются гораздо более сильными NH-кислотами, чем аммиак ($pK_a \approx 33$). Это обусловлено резонансной стабилизацией сопряженных оснований – *амидат-ионов*, образующихся при ионизации амидов:

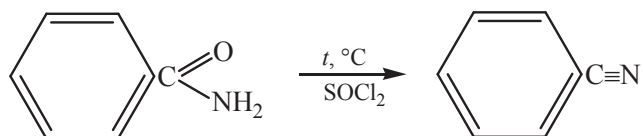


В водных растворах амиды не образуют устойчивых солей ни как основания, ни как кислоты, т. е. являются нейтральными соединениями.

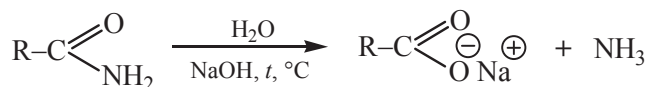
Реакции

Превращение амидов в нитрилы – еще один после NH-кислотности пример лабильности N–H-связи в амидах карбоновых кислот.

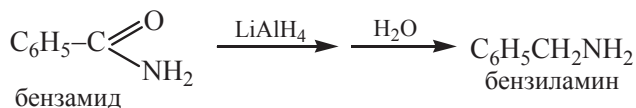
Превращение амида карбоновой кислоты в нитрил протекает как под действием высокой температуры, так и при обработке амида дегидратирующими агентами (P_2O_5 , $POCl_3$, $SOCl_2$):



Гидролиз амидов проводят при их нагревании с водой в присутствии оснований (реже – в присутствии кислот). В результате реакции образуются карбоновая кислота и аммиак (или амин):



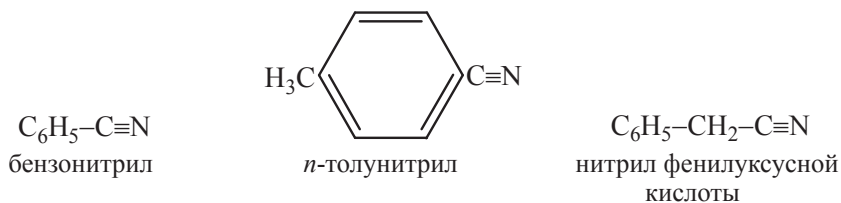
Восстановление амидов проводят действием литийалюминийгидрида (как правило, избытка) в эфире или тетрагидрофуране:



Нитрилы

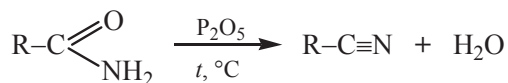
При образовании названия нитрила карбоновой кислоты по номенклатуре ИЮПАК сочетание *-нитрил* добавляют к названию углеводорода (в название углеводорода включают название атома углерода группы $\text{C}\equiv\text{N}$).

Часто нитрилы называют, как производные кислот, в которые они превращаются при гидролизе:

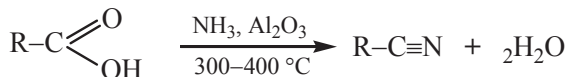


Способы получения

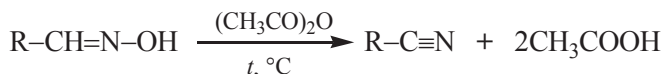
А. Дегидратация амидов позволяет получать нитрилы как алифатических, так и ароматических карбоновых кислот:



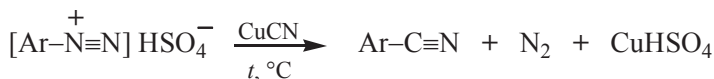
Б. Аммонолиз карбоновых кислот также является универсальным методом получения нитрилов и применяется в промышленности:



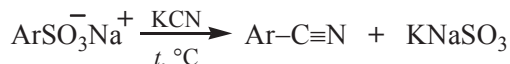
В. Дегидратация оксимов альдегидов относится к лабораторным методам получения нитрилов:



Г. Превращение арендiazониевых солей по реакции Зандмейера является надежным источником нитрилов ароматических карбоновых кислот:



Д. Сплавление арилсульфонатов с цианидом калия также ведет к образованию нитрилов ароматических карбоновых кислот:



Строение

Тройная $\text{C}\equiv\text{N}$ -связь подобна тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$: атомы углерода и азота нитрильной группы находятся в sp -гибридном состоянии.

Тройная связь $\text{C}\equiv\text{N}$ – более прочная, чем тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$. Энергия диссоциации этих связей равна 886,6 кДж/моль (212 ккал/моль) и 836,4 кДж/моль (200 ккал/моль) соответственно. Связь $\text{C}\equiv\text{N}$ является и гораздо более полярной.

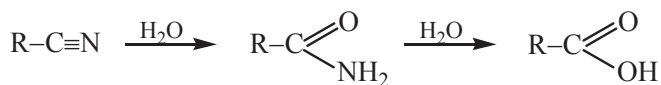
Связь $\text{C}\equiv\text{N}$ заметно короче связи $\text{C}\equiv\text{C}$: их длины равны 0,110 и 0,120 нм соответственно.

Нитрилы имеют высокие температуры кипения. Многие нитрилы хорошо растворимы в воде, так как образуют водородные связи с молекулами воды. Атом азота нитрильной группы имеет свободную пару электронов. Однако эта пара находится на sp -орбиталях, что является причиной очень низкой основности нитрилов. Значение $pK_{a(\text{BH}^+)}$ сопряженной кислоты ацетонитрила составляет 10,1. Тем не менее, азот нитрильной группы присоединяет протон в присутствии сильных

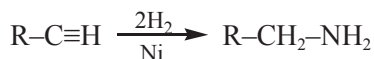
минеральных кислот. Это увеличивает электрофильность атома углерода (кислотный катализ).

Реакции

Гидролиз нитрилов протекает при нагревании с водными растворами кислот или оснований. При этом промежуточно образуются амиды карбоновых кислот:

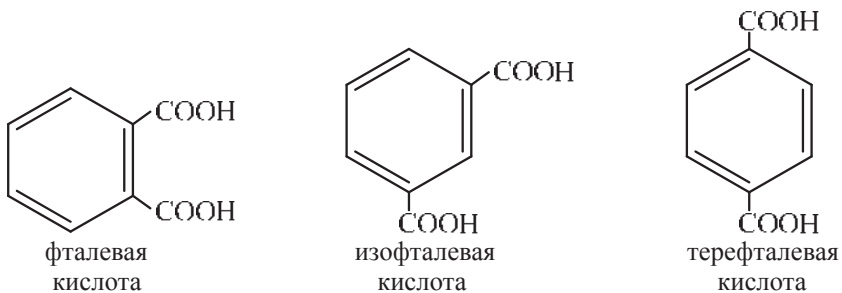


Восстановление нитрилов. Нитрилы легко восстанавливаются до первичных аминов. В качестве восстановителей применяют литийалюминийгидрид и водород над металлическим никелем:



2.4.7. Ароматические дикарбоновые кислоты

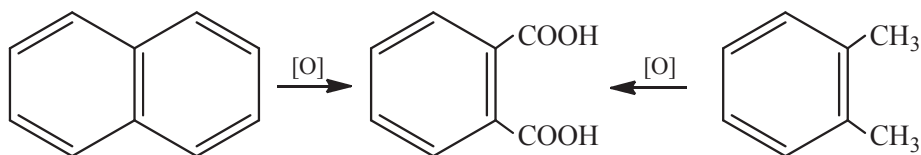
Известны три бензолдикарбоновые кислоты: *фталевая* (*о*-изомер), *изофталевая* (*м*-изомер) и *терефталевая* (*п*-изомер):



Способы получения

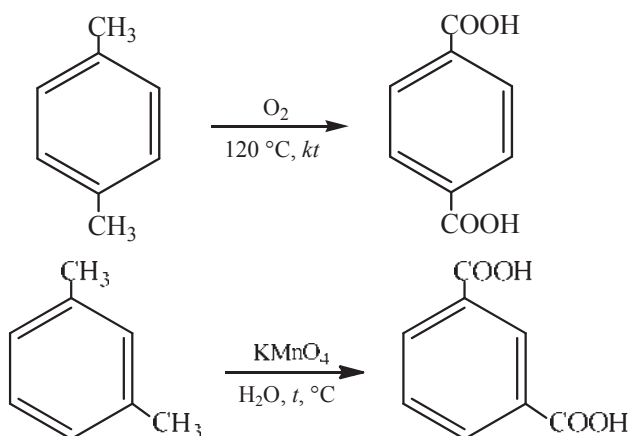
Двухосновные кислоты получают теми же методами, что и одноосновные кислоты, только в данном случае подвергаются превращению две группы или два атома. В частности, все эти кислоты получают окислением гомологов бензола с соответствующим положением и количеством заместителей.

Промышленным методом получения фталевой кислоты – одной из наиболее важных кислот ароматического ряда – является окисление нафталина и *о*-ксилола:

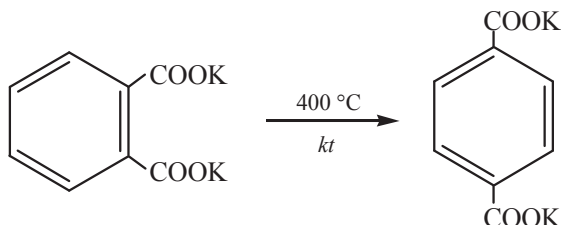


Раньше в качестве окислителя нафталина применяли олеум в присутствии солей ртути. В настоящее время окисление проводят кислородом воздуха в присутствии V_2O_5 .

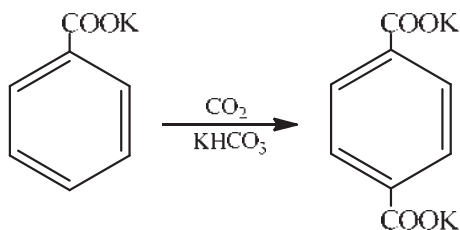
Изофталевую и терефталевую кислоты получают окислением соответствующих ксилолов кислородом воздуха в присутствии катализаторов (соли кобальта):



Важным способом получения терефталевой кислоты (выход 95 %) является также изомеризация калиевой соли фталевой кислоты при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере CO_2 в присутствии фталата цинка и кадмия:



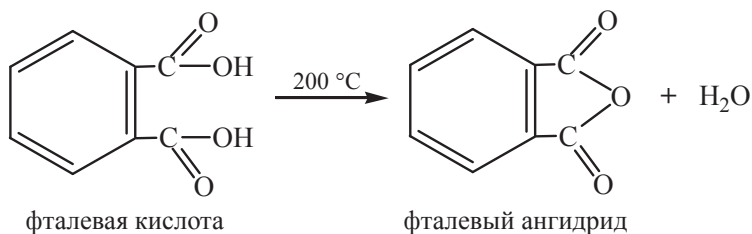
Терефталевая кислота может быть также получена карбоксилированием калиевой соли бензойной кислоты при $340\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением 30 МПа (300 атм) в присутствии гидрокарбоната калия (выход 60 %):



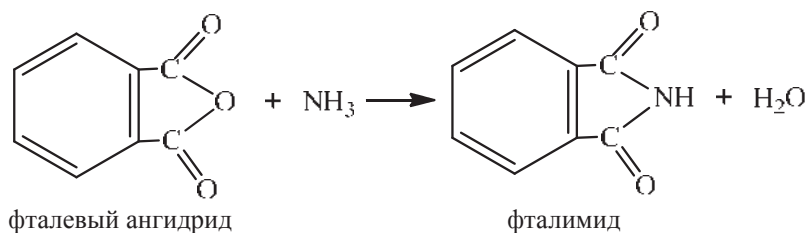
Физические и химические свойства

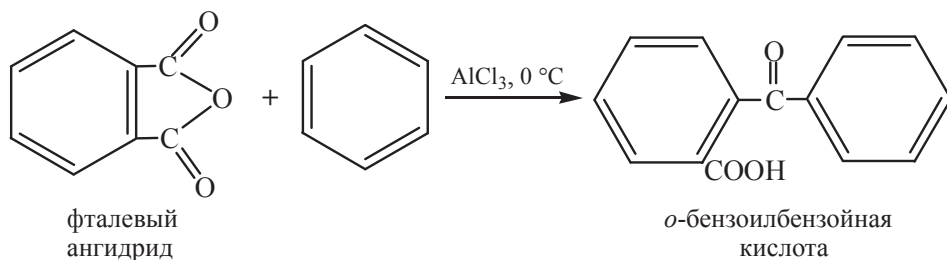
Двухосновные кислоты – кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Они плохо растворимы в воде, особенно терефталевая.

По химическим свойствам двухосновные кислоты принципиально не отличаются от одноосновных. Производные этих кислот: соли, эфиры, амиды, нитрилы – могут быть получены за счет как одной, так и двух карбоксильных групп. Галогенангидриды могут образоваться только с участием двух карбоксильных групп: моногалогенангидриды в момент образования реагируют со второй карбоксильной группой, образуя ангидриды (или полимерные соединения). Кислоты с карбоксильными группами в *орто*-положении, например *фталевая кислота*, отличаются от других изомеров способностью легко образовывать ангидриды и другие циклические производные. Так, при перегонке фталевой кислоты с уксусным ангидридом образуется кристаллический *фталевый ангидрид* с т. пл. 130 °С:

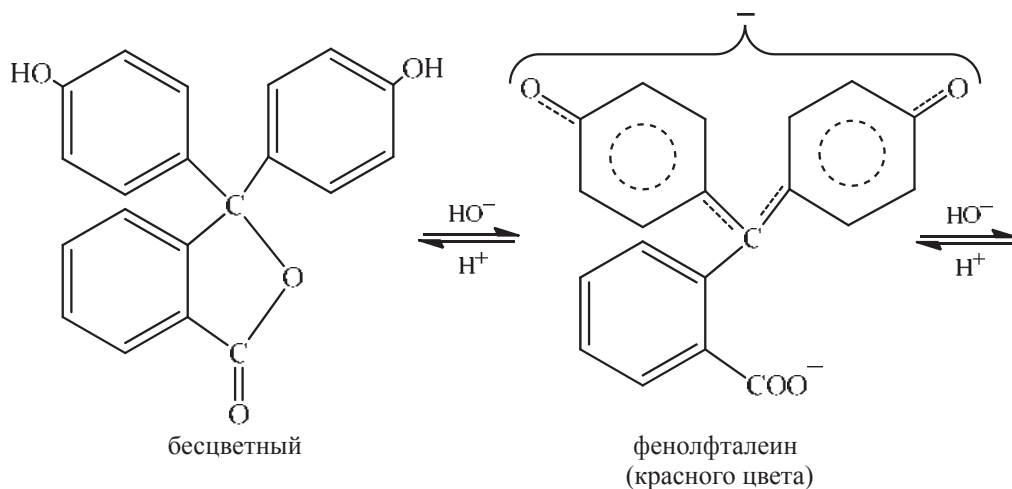
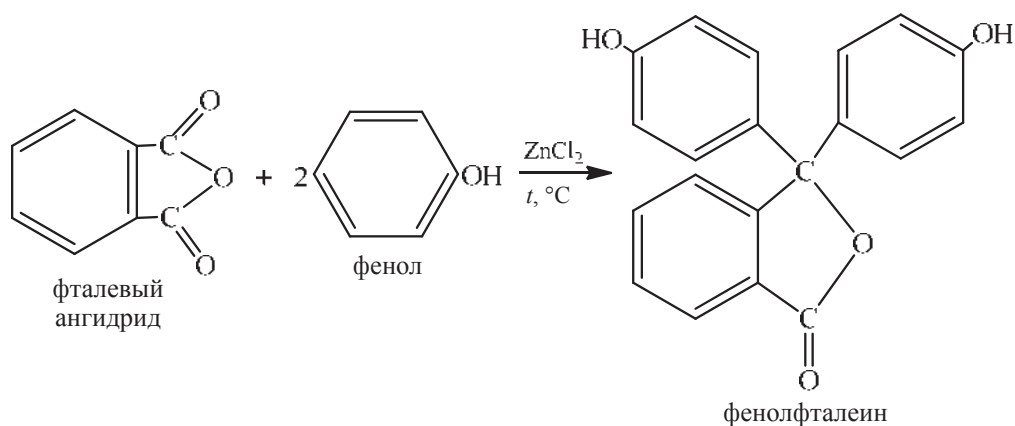


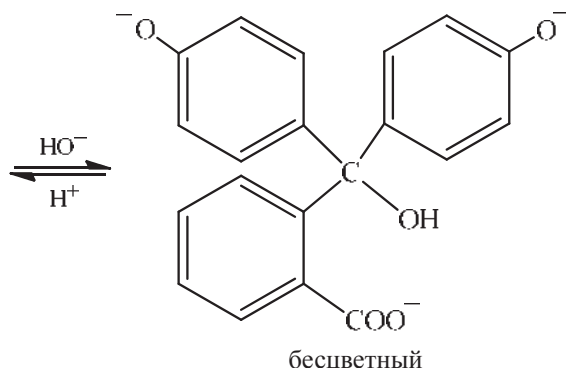
Он обладает свойствами, характерными и для других веществ этого класса. Его специфической реакцией является реакция образования *фталимида*, идущая при нагревании ангидрида с аммиаком:



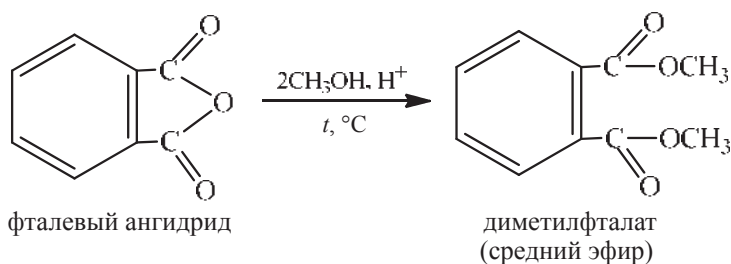


Реакция фталевого ангидрида с фенолом протекает иначе; при этом образуется *фенолфталеин*, хорошо знакомый нам индикатор, один из представителей класса соединений, называемых *фталеинами*:



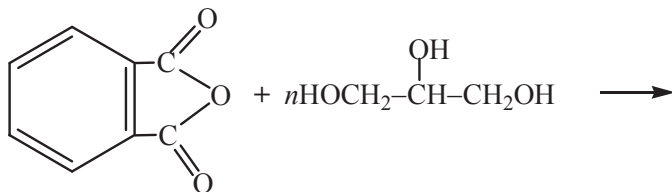


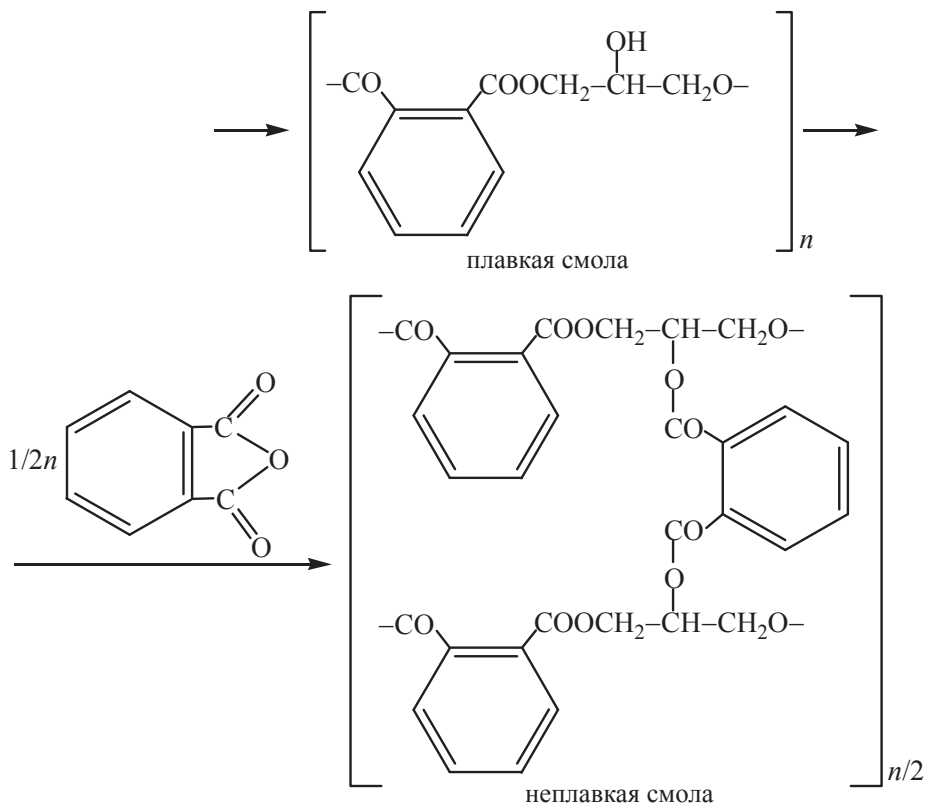
При взаимодействии со спиртами фталевый ангидрид образует соответствующие эфиры:



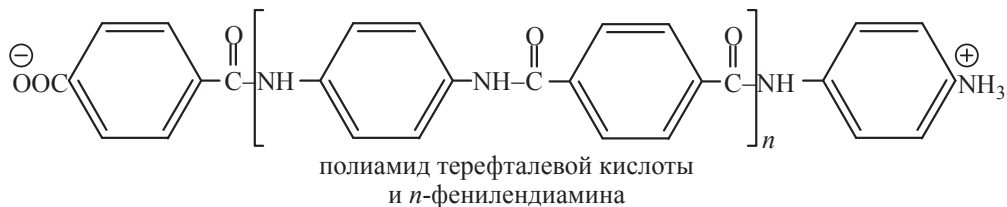
Фталевая кислота применяется в технике главным образом в виде *фталевого ангидрида*. Около половины производимого фталевого ангидрида расходуется для производства метилового, этилового, бутилового и высших алкильных эфиров фталевой кислоты, которые применяются как пластификаторы для синтетических полимеров, особенно поливинилхлорида. Диметилфталат является эффективным репеллентом.

Значительное количество фталевого ангидрида используется для производства полиэфирных смол, простейшей из которых является *глифталевая*. Ее получают конденсацией глицерина с фталевым ангидридом:



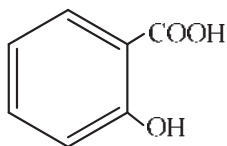


Если процессу поликонденсации подвергают смесь ароматической дикарбоновой кислоты (например, терефталевой кислоты) и ароматического диамин (например, *n*-фенилендиамина), то получают полиамидные материалы, сравнимые по прочностным характеристикам с изделиями из стали:

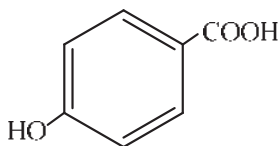


2.4.8. Оксикислоты

Наиболее распространенными представителями этих соединений являются салициловая кислота и ее *para*-изомер.

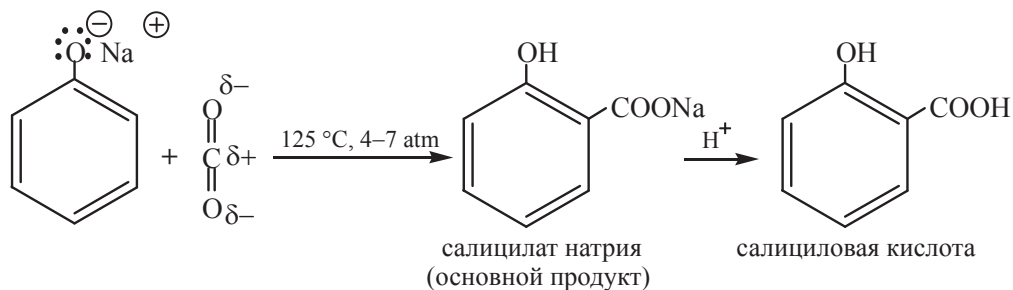


2-гидроксibenзойная кислота
(салициловая кислота)



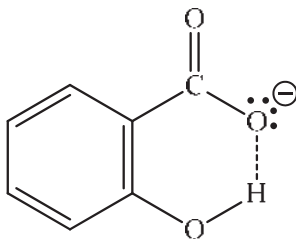
4-гидроксibenзойная кислота
(*p*-оксibenзойная кислота)

Основным способом получения салициловой кислоты является карбоксилирование феноксида натрия диоксидом углерода под давлением при 120–130 °C. Эта реакция известна под названием реакции Кольбе. Хотя при этом образуется также некоторое количество *p*-оксibenзойной кислоты, эти два изомера легко разделить перегонкой с паром, причем более летучим будет *орто*-изомер:

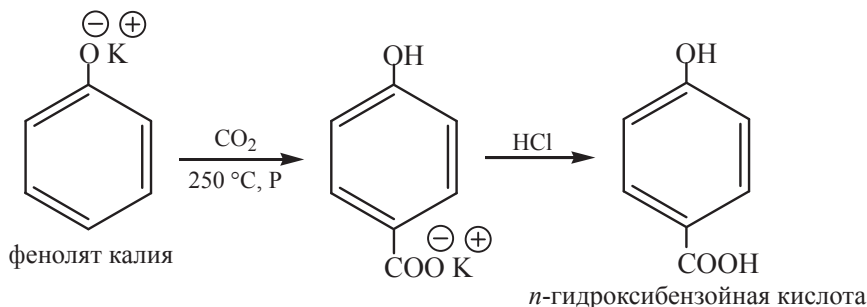


Кажется вероятным, что первоначально атака CO_2 направляется по кислороду ONa -группы фенола, а не по кольцу. В любом случае конечный продукт образуется в результате электрофильной атаки по электронодефицитному атому углерода очень реакционного кольца.

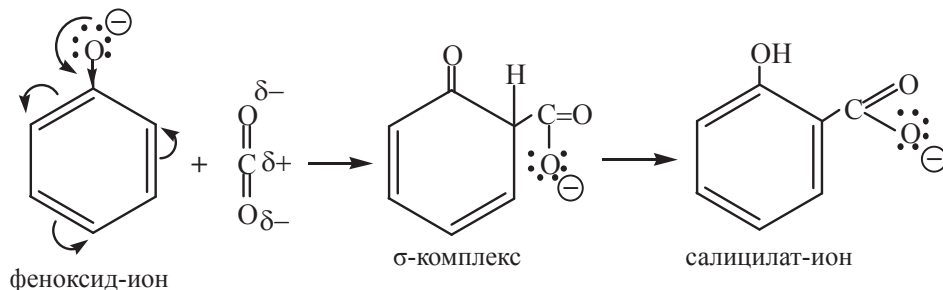
Салициловая кислота является более сильной кислотой ($pK_a = 2,98$), чем бензойная, вероятно, за счет стабилизации салицилат-иона внутримолекулярной водородной связью:



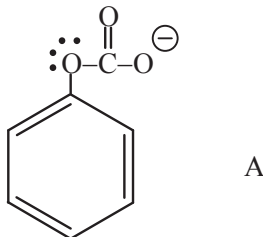
Карбоксилированием феноксида калия при более высокой температуре (200 °C) получают *p*-гидроксibenзойную кислоту:



Причины высокой региоселективности не вполне ясны. В качестве субстрата в реакции, вероятнее всего, выступает феноксид-ион, а диоксид углерода является электрофильным агентом. Реакция в таком случае должна протекать как процесс S_EAr :



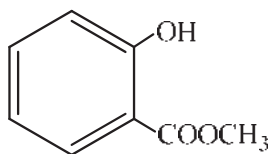
Чтобы попытаться понять влияние температуры на результаты карбонизации фенолов, следует остановиться на этой схеме более подробно. Полагают, что ряд реакций S_EAr ароматических субстратов, содержащих электронодонорные заместители (и прежде всего заместители, имеющие НЭП), может включать на одной из предкинетических стадий комплексообразование электрофильного агента по соответствующему атому заместителя, например по атому кислорода (комплекс А):



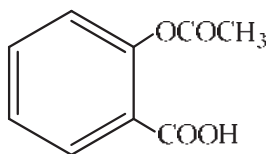
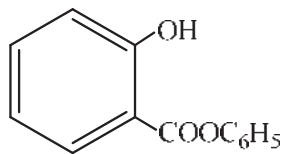
Логично предположить, что такой комплекс по пространственным причинам и при прочих равных условиях легче будет перегруппировываться в *орто*- σ -комплекс, нежели в *пара*- σ -комплекс. Возможно, что при низкой температуре

содержание комплекса А достаточно велико, чтобы объяснить предпочтительное образование *o*-гидроксibenзойной кислоты. При более высокой температуре комплекс А, вероятно, не столь прочен. Его содержание недостаточно, чтобы заметно влиять на изомерный состав продуктов карбонизации. Преобладание *n*-гидроксibenзойной кислоты в этих условиях может определяться ее большей термодинамической стабильностью.

Салициловую кислоту и ряд ее производных применяют в качестве лекарственных препаратов, красителей, душистых веществ, а также в качестве антисептика в пищевой промышленности при консервировании и как реагент в аналитической химии:



метилсалицилат

асетилсалициловая кислота
(аспирин)

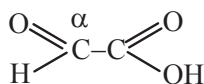
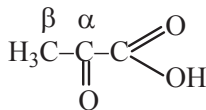
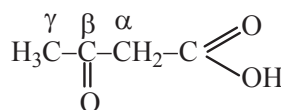
фенилсалицилат

2.4.9. Альдегидо- и оксокислоты

Карбоновые кислоты, в которых наряду с карбоксильной группой содержатся альдегидная или кето(оксо)группа, называют соответственно *альдегидо-* и *кетокислотами*. И те, и другие часто называют *оксокислотами*.

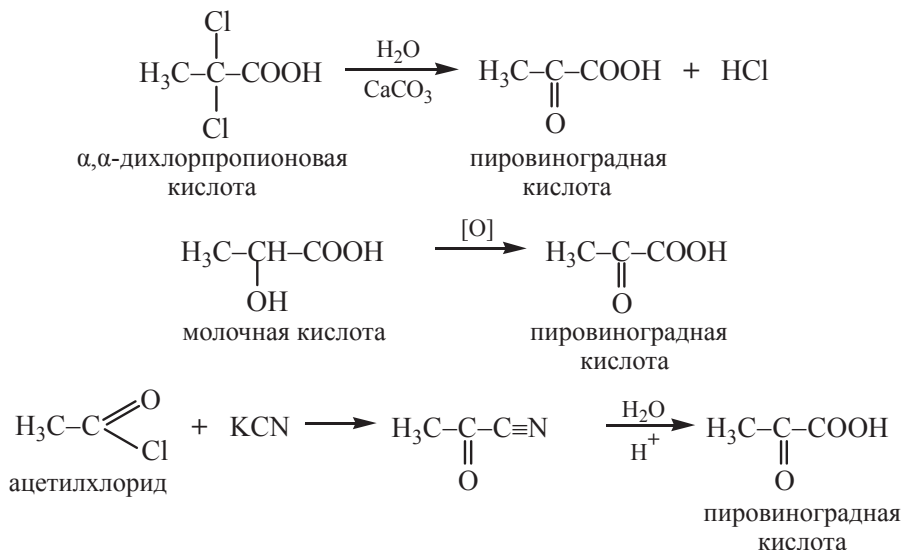
Названия кетокислот образуют по правилам номенклатуры ИЮПАК. Примеры названий даны ниже.

В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и карбонильной групп оксокислоты можно рассматривать как α -, β -, γ - (и т. д.) альдегидо- и кетокислоты:

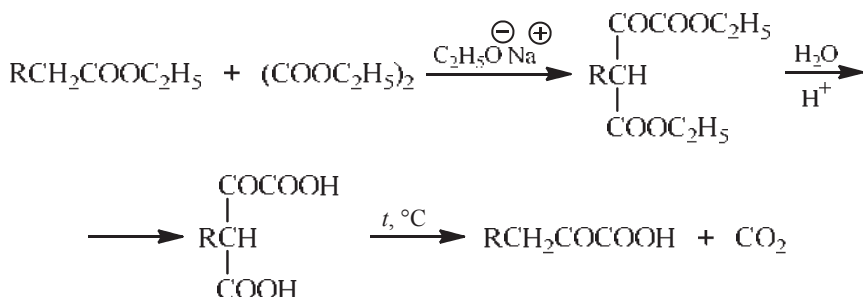
глиоксильная кислота
(α -альдегидокислота)2-оксoproпановая кислота,
пировиноградная кислота
(α -кетокислота)3-оксobутановая кислота,
ацетоуксусная кислота
(β -кетокислота)

Способы получения

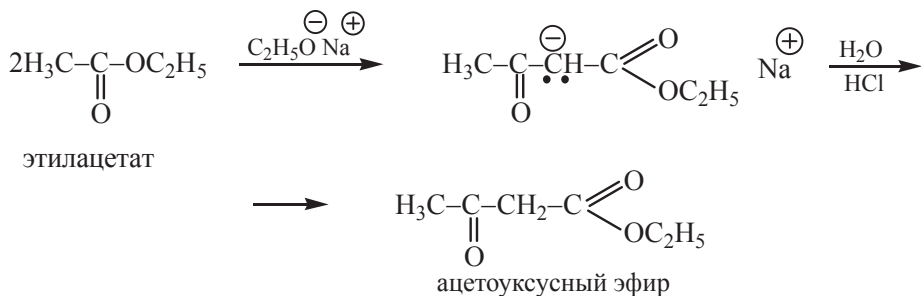
α -Кетокислоты получают гидролизом α -, α -дигалогенкарбоновых кислот, окислением α -гидроксикислот или гидролизом нитрилов α -кетокислот:



α -Кетокарбоновые кислоты получают также конденсацией эфиров щавелевой кислоты с эфирами карбоновых кислот (перекрестная конденсация Кляйзена) и последующим кислотным расщеплением продуктов конденсации:



Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (ацетоуксусный эфир) получают сложноэфирной конденсацией Кляйзена:



Структура и свойства

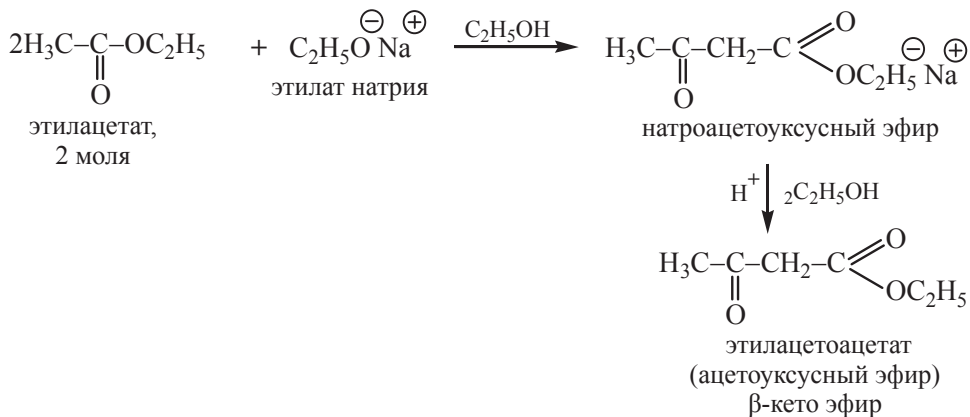
Каких свойств можно ожидать от соединений, содержащих функциональные группы более чем одного типа?

Прежде всего, они, очевидно, будут обладать свойствами, присущими соединениям, содержащим эти функциональные группы в отдельности. Кетокислота, например, является и кетоном, и кислотой и в общем ведет себя так же, как соединения обоих этих типов. По карбонильной группе она вступает в реакции, характерные для любого кетона: нуклеофильное присоединение, гидрирование, восстановительное аминирование. По карбоксильной группе она участвует в реакциях, характерных для любой кислоты: ионизация, превращение в соли, амиды и сложные эфиры.

Помимо свойств индивидуальных функциональных групп, эти соединения могут обладать также особыми свойствами, обусловленными определенным взаимным расположением этих функциональных групп.

Получение β-кетоефиров. Конденсация Клайзена

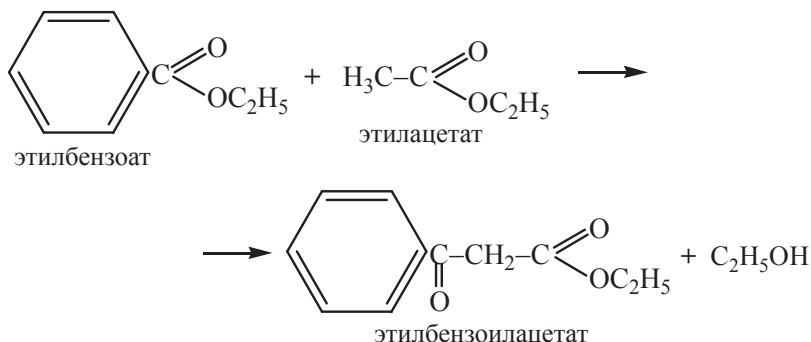
Если этилацетат обработать этилатом натрия и образующуюся смесь подкислить, то получают этил-β-кетобутират (этил-3-оксобутират), обычно известный под названием *этилацетоацетат* (или *ацетоуксусный эфир*):



Ацетоуксусный эфир – наиболее важное из производных β-кетокислот; его синтез служит примером реакции, известной под названием *конденсации Клайзена*.

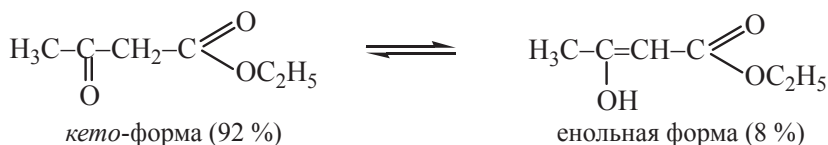
Перекрестная конденсация Клайзена

Данная реакция осуществляется только тогда, когда один из реагентов не содержит α-водородных атомов и поэтому не способен претерпевать самоконденсацию:



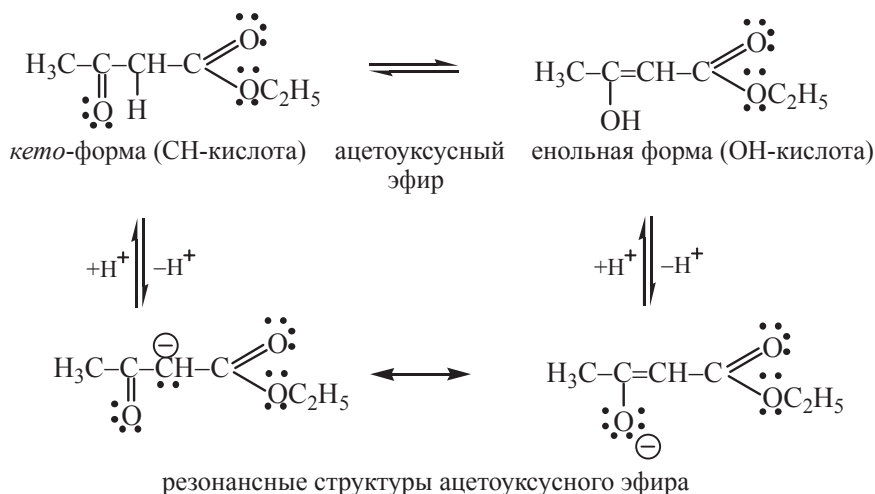
Строение и таутомерия ацетоуксусного эфира

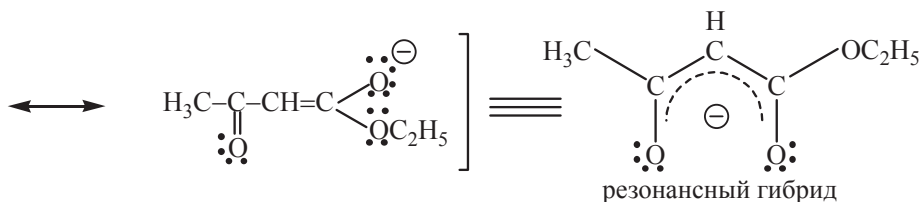
Ацетоуксусный эфир представляет собой равновесную смесь двух таутомерных форм – *кет*о-формы и енольной формы:



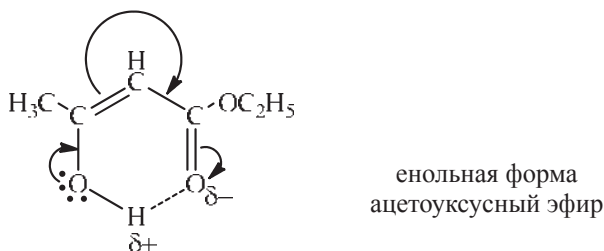
Соотношение таутомеров в значительной мере зависит от характера растворителя. При применении гексана в качестве растворителя содержание енола достигает 49 %, а в воде резко падает.

Переход из одной формы ацетоуксусного эфира в другую осуществляется путем переноса протона с промежуточным образованием резонансно-стабилизированного аниона:





Таутомерные формы ацетоуксусного эфира можно наблюдать и в индивидуальном виде. Большая устойчивость енольной формы ацетоуксусного эфира объясняется наличием в нем сопряженной системы π -связей, которая замкнута внутримолекулярной водородной связью в шестичленный псевдоароматический цикл. Вода, как растворитель, разрушает внутримолекулярные водородные связи и поэтому снижает содержание енольной формы:



Реакции

Альдегидо- и кетокислоты обладают свойствами, присущими соединениям, содержащим эти функциональные группы в отдельности. Кетокислота, например, вступает в реакции по карбонильной группе, характерные для кетонов: нуклеофильное присоединение, гидрирование и т. д. По карбоксильной группе это соединение участвует в реакциях, характерных для кислот: ионизация, образование солей, сложных эфиров амидов и др. α -Альдегидо- и α -кетокислоты являются более сильными OH-кислотами, чем уксусная и пропионовая.

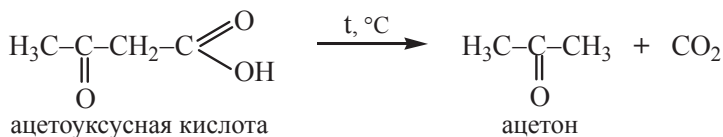
Значения pK_a альдегидо- и кетокислот приведены ниже:

пировиноградная кислота	ацетоуксусная кислота	глиоксильная кислота	пропионовая кислота
pK_a 2,51	3,58	3,33	4,86

Благодаря электроноакцепторным свойствам карбонильная группа стабилизирует образующийся анион и тем самым облегчает кислотную диссоциацию карбоксильной группы.

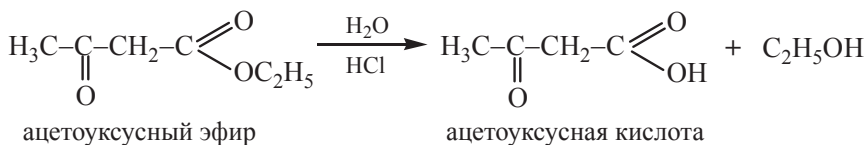
Синтез на основе ацетоуксусного эфира

Значительное применение в органическом синтезе имеют производные β -кетокислот. Простейшая β -кетокислота – ацетоуксусная кислота – неустойчива и легко декарбоксилируется при нагревании с образованием ацетона:

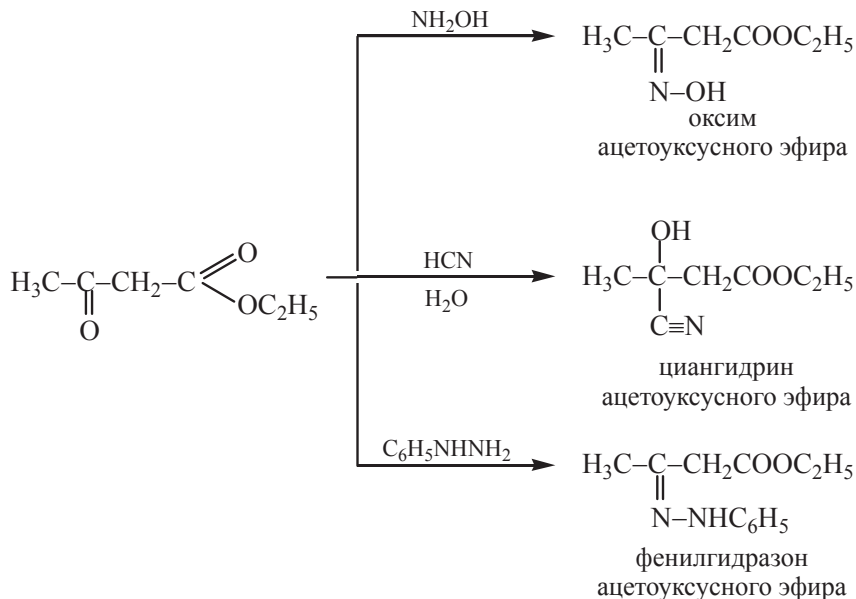


Однако эфиры ацетоуксусной кислоты представляют собой устойчивые соединения и в то же время обладают высокой реакционной способностью.

Являясь сложным эфиром, ацетоуксусный эфир подвергается гидролизу с образованием ацетоуксусной кислоты:



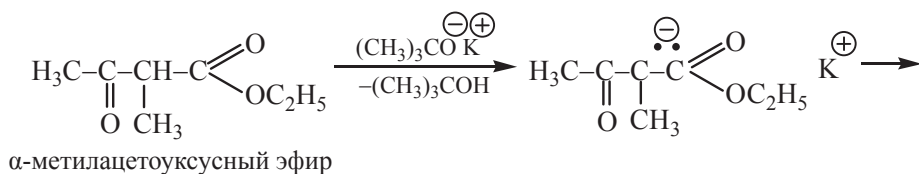
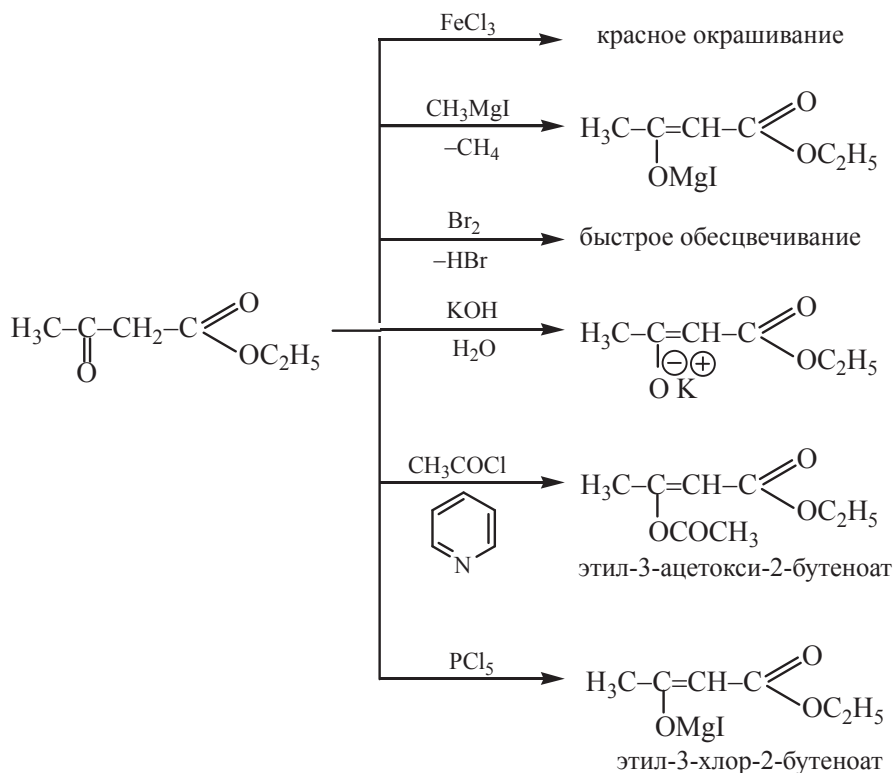
Как кетон ацетоуксусный эфир реагирует с гидроксиламином, циановодородом, фенолгидразином с образованием оксима, циангидрина и фенолгидразона соответственно:

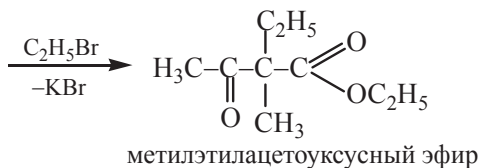


Как енол ацетоуксусный эфир проявляет ОН-кислотность и, подобно фенолу, дает красное окрашивание с хлоридом железа (III). Также как енол ацетоуксусный эфир реагирует с CH_3MgI с выделением метана, обесцвечивает раствор брома, растворяется на холоду в 2%-ном растворе KOH , взаимодействует с ацетилхлоридом и хлоридом фосфора (V).

Анион ацетоуксусного эфира является амбидентным нуклеофильным реагентом. Взаимодействие его с галогенопроизводными приводит к продуктам С-или О-замещения. Направление реакции зависит от строения галогенопроизводного и условий реакции.

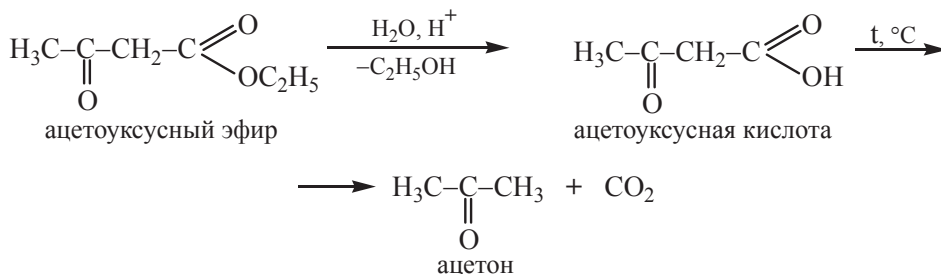
Значительное синтетическое применение имеют реакции С-алкилирования, которые протекают при взаимодействии натрацетоуксусного эфира с галогенопроизводными:





Кетонное расщепление ацетоуксусных эфиров. Синтез кетонов

В водных растворах кислот и щелочей ацетоуксусный эфир и его алкил- и диалкилпроизводные гидролизуются до соответствующих кислот, которые при нагревании декарбоксилируются с образованием кетонов:

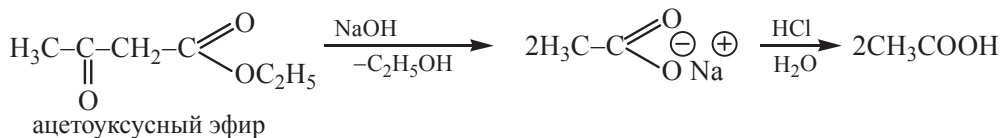


Полагают, что декарбоксилирование β -кетокислоты при нагревании первоначально ведет к образованию кетона в его енольной форме:



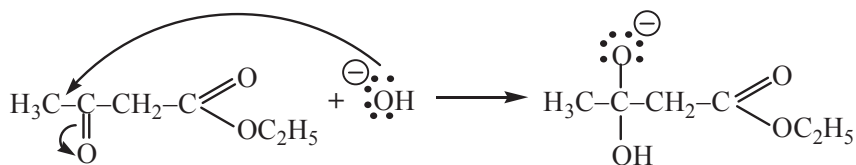
Кислотное расщепление ацетоуксусных эфиров

Кислотное расщепление представляет собой процесс, обратный сложноэфирной конденсации Кляйзена. Он осуществляется под действием концентрированных щелочей:

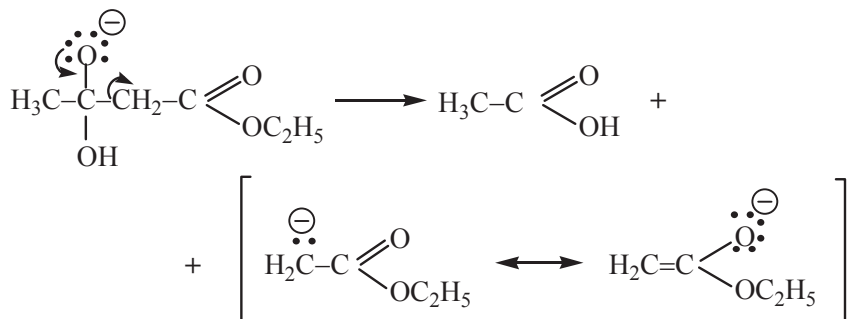


Механизм процесса состоит из следующих стадий.

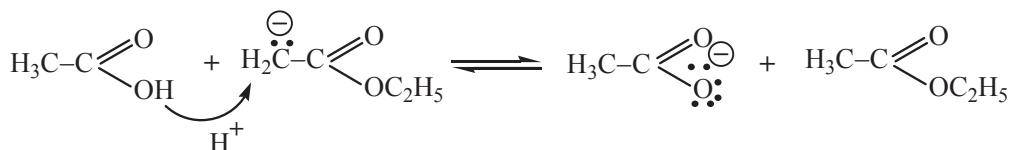
Стадия 1 – нуклеофильное присоединение гидроксид-иона:



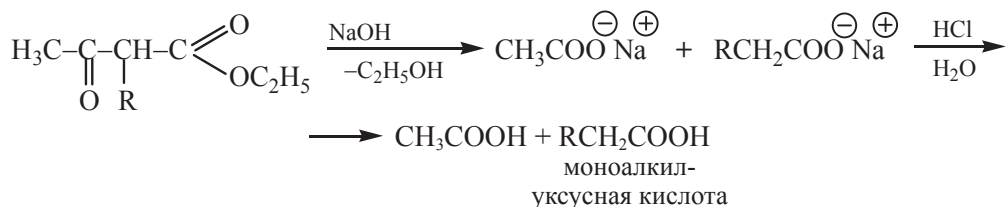
Стадия 2 – элиминирование енолят-иона из аддукта:



Стадия 3 – кислотно-основное взаимодействие:



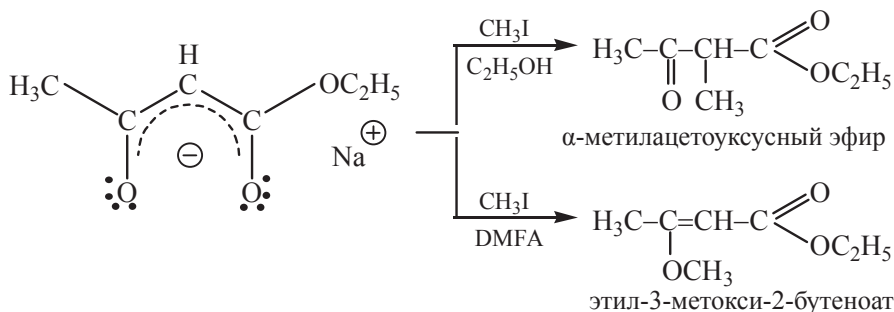
Если кислотному расщеплению подвергается алкил- или диалкилацетоуксусный эфир, то наряду с уксусной кислотой образуется моно- или диалкилукусная кислота:



Амбидентные свойства ацетоуксусного эфира

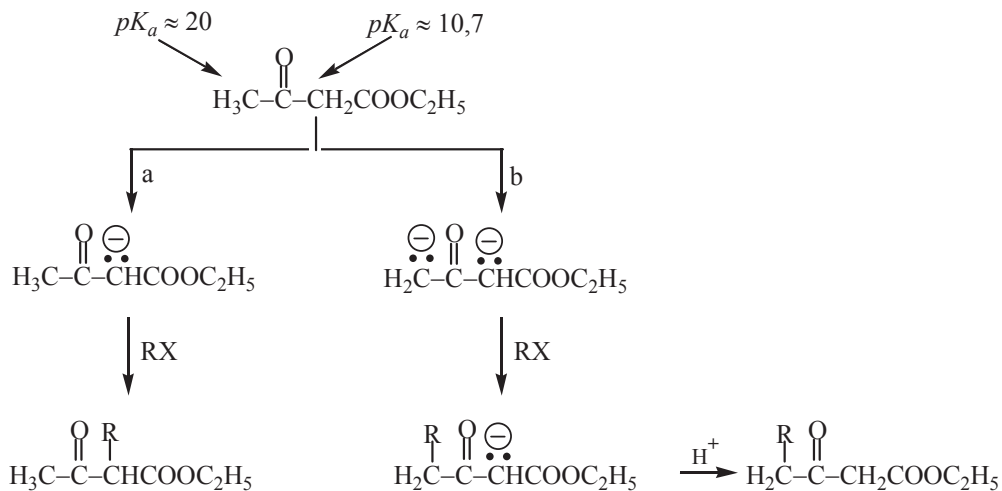
Выше мы подробно рассмотрели применение реакций енолят-иона ацетоуксусного эфира с галогеналканами для образования новых углерод-углеродных связей. Вместе с тем следует иметь в виду, что анион ацетоуксусного эфира является *амбидентным нуклеофильным реагентом*. Его взаимодействие с галогенопроизводными может приводить к продуктам и C-, и O-алкилирования. Направление реакции зависит от строения галогенопроизводного и условий реакции.

При проведении реакции в спирте более электроотрицательный атом кислорода енолят-иона сильно сольватирован, вследствие чего большую нуклеофильность проявляет атом углерода. Эти условия способствуют С-алкилированию. В диметилформамиде оба нуклеофильных центра не сольватированы, вследствие чего преимущественно наблюдается реакция О-алкилирования:



Следует также отметить, что ацетоуксусный эфир может реагировать с алкилирующими агентами не только по метиленовой, но и по метильной группе. Эти два реакционных центра ацетоуксусного эфира существенно различаются по кислотности: ионизация по метиленовой группе оценивается значением $pK_a - 10,7$, а ионизация по метильной группе – значением $pK_a - 20$.

Поэтому при применении 1 моля основания в качестве реакционного центра, конкурирующего с О-атомом в реакции с галогеналканом, выступает только карбанион, образовавшийся при ионизации метиленовой группы (направление *a* в показанной ниже схеме превращений):

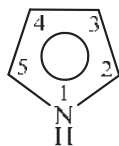


При применении 2 молей сильного основания (например, литийдиизопропиламида) оба СН-кислотных центра ацетоуксусного эфира подвергаются ионизации (направление *b*). При этом карбанион, образующийся при ионизации метильной группы, является более сильным основанием (как сопряженное основание более слабой кислоты), а следовательно, и более сильным нуклеофилом. Именно этот реакционный центр будет реагировать при прочих равных условиях с галогеналканом.

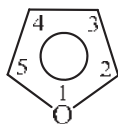
2.5. Гетероциклические соединения

Гетероциклическими соединениями называют соединения, содержащие циклы, в которых один или большее число атомов являются элементами, отличными от углерода.

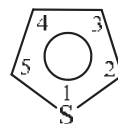
В большинстве циклических соединений, которые мы до сих пор изучали, – бензоле, нафталине, циклогексаноле, цикlopentadiене – кольца содержали лишь атомы углерода; подобные соединения называют гомоциклическими (или алициклическими). Однако существуют также циклы, содержащие, кроме атомов углерода, также и другие атомы, чаще всего азота, кислорода или серы, например:



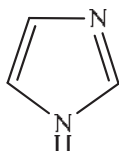
пиррол



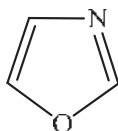
фуран



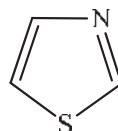
тиофен



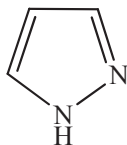
имидазол



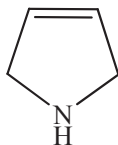
оксазол



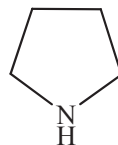
тиазол



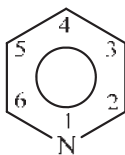
пиррол



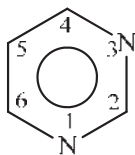
3-пирролин



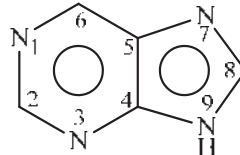
пирролидин



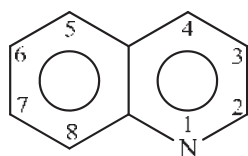
пиридин



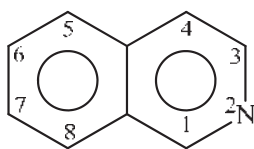
пиримидин



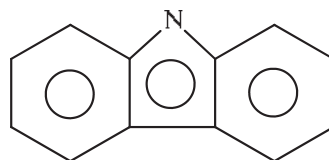
пури́н



хинолин



изохинолин



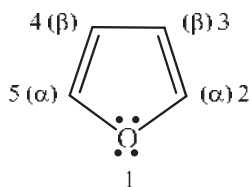
карбазол

Отметим, что при нумерации положений в кольце гетероатом обычно получает наименьший номер.

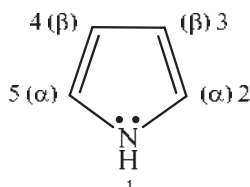
В настоящей главе мы обсудим лишь некоторые из большого числа гетероциклических систем, причем рассмотрим их очень кратко. Вероятно, наиболее важны и наиболее интересны гетероциклы, обладающие ароматическими свойствами; мы сконцентрируем свое внимание на некоторых таких системах, особенно на их ароматических свойствах.

2.5.1. Пятичленные гетероциклические соединения

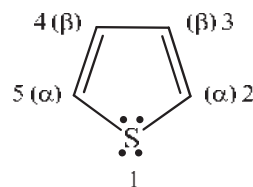
Ниже показаны структурные формулы некоторых пятичленных ароматических гетероциклических соединений и нумерация атомов в их молекулах:



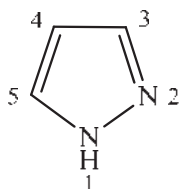
фуран



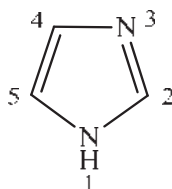
пиррол



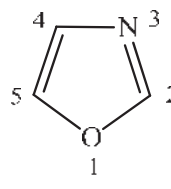
тиофен



пиразол



имидазол



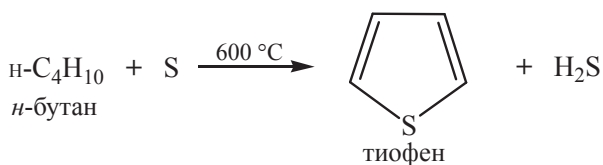
оксазол

Способы получения

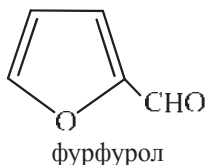
а) промышленные

Пиррол является доступным гетероароматическим соединением. Его получают, в частности, при фракционной перегонке каменноугольной смолы.

Тиофен в промышленных масштабах получают взаимодействием смеси бутана, бутенов и 1,3-бутадиена с серой при высокой температуре:



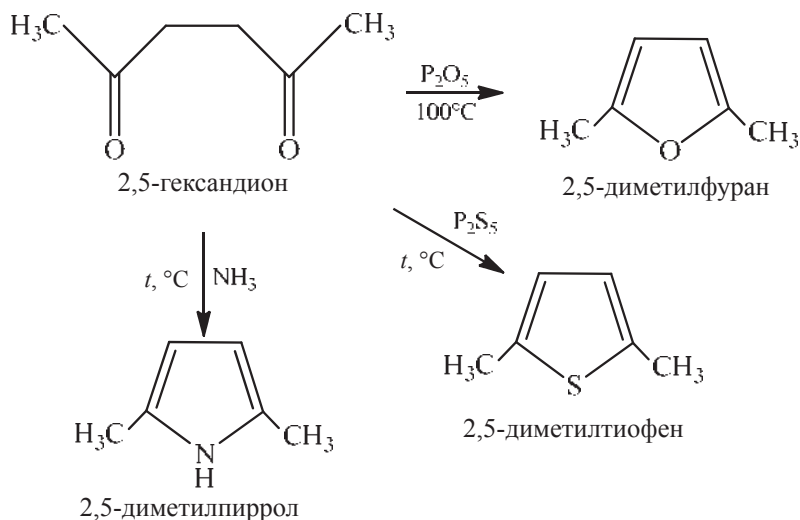
Фуран и его производные в значительных количествах доступны при переработке растительного сырья. Кислотным гидролизом стеблей кукурузы, соломы и других растительных отходов получают фурфурол:



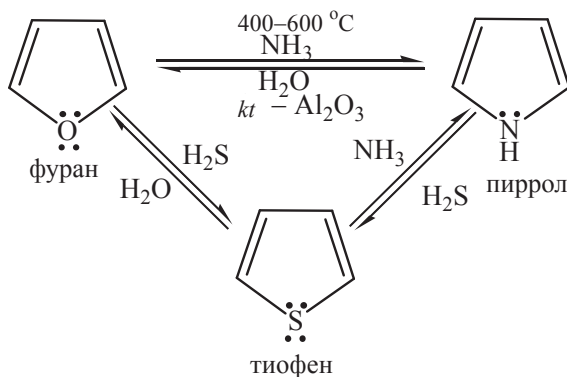
Среди способов получения пятичленных гетероароматических соединений, применяемых в лабораторной практике, можно отметить следующие.

б) лабораторные

Путем взаимодействия 1,4-дикарбонильного соединения с соответствующим реагентом.

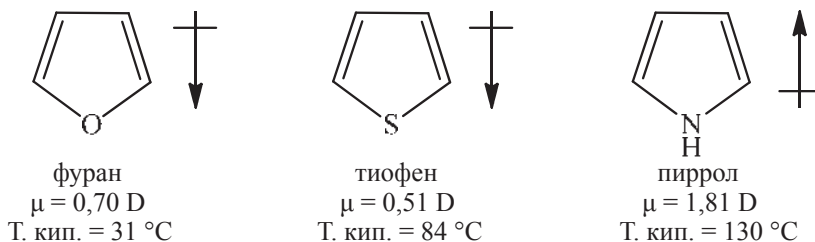


Практическое значение имеют синтезы пиррола и тиофена из более доступного фурана. Эти синтезы протекают с выходами до 40 %. Взаимные превращения других гетероаренов проходят с низкими выходами (2–3 %):



Физические и химические свойства

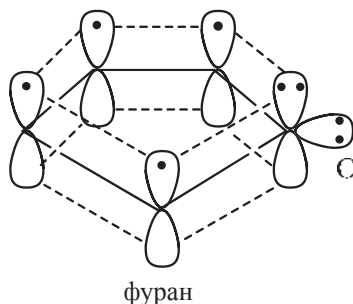
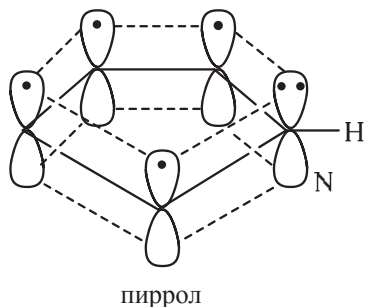
Фуран, тиофен и пиррол – бесцветные жидкости, практически нерастворимые в воде. Температура их кипения значительно выше, чем у соответствующих им по числу углеродных атомов соединений жирного ряда (имеются в виду эфиры, сульфиды и амины), а дипольные моменты ниже:



Спектральные характеристики близки к характеристикам соединений ряда бензола. Химические свойства пятичленных гетероциклов определяются присутствием двойных связей, ароматического цикла и гетероатомов. Наибольшего сходства между ними, естественно, следует ожидать в превращениях с участием двойных связей и ароматического цикла, а наименьшего – в превращениях с участием гетероатомов, так как последние сильно отличаются по своей природе.

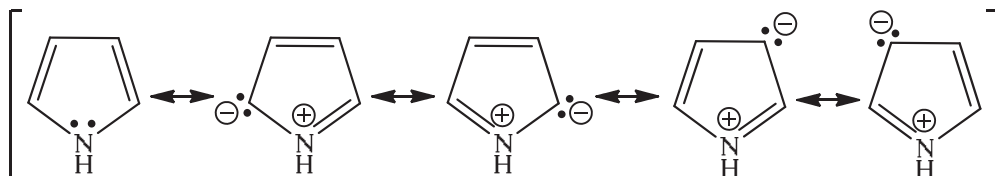
Химические превращения гетероциклов можно классифицировать следующим образом: 1) кислотно-основные превращения с участием гетероатома; 2) реакции присоединения; 3) реакции замещения; 4) реакции расширения цикла; 5) реакции замены гетероатома.

Молекулы всех пятичленных гетероароматических соединений имеют плоское строение. Ароматический секстет π -электронов в этих молекулах образуется за счет π -электронов атомов углерода и неподеленных электронов гетероатомов, находящихся на негибризованных p_z -орбиталях. Для примера ниже показаны атомно-орбитальные модели пиррола и фурана:



Каждый из атомов углерода и гетероатомов в этих соединениях находится в состоянии sp^2 -гибридизации и имеет по одной негибризованной $2p_z$ -орбитали, ориентированной перпендикулярно плоскости цикла. Эти орбитали эффективно перекрываются и формируют ароматические секстеты π -электронов в молекулах.

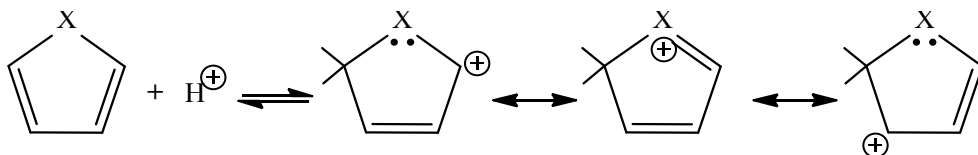
Теория резонанса подтверждает ароматический характер фурана, пиррола и тиюфена. Набор из следующих пяти резонансных структур описывает, например, делокализацию π -электронов в основном состоянии пиррола:



Кисотно-основные превращения

От кислотно-основных свойств гетероциклов зависят возможность и условия проведения всех других реакций.

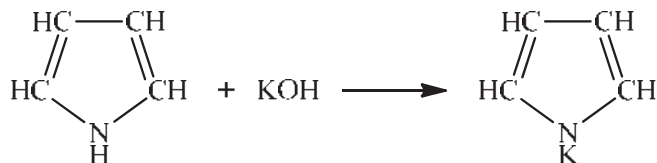
Фуран и пиррол при действии кислот легко протонируются по α -углеродному атому, утрачивая при этом ароматические свойства, поскольку в реакции солеобразования принимают участие электроны, входящие в ароматический секстет:



При этом происходит либо разрыв цикла, либо полимеризация образующегося замещенного алкадиена. Таким образом, фуран и пиррол, как и многие их производные, проявляют ацидофобные свойства. Это резко ограничивает возможность проведения различных реакций.

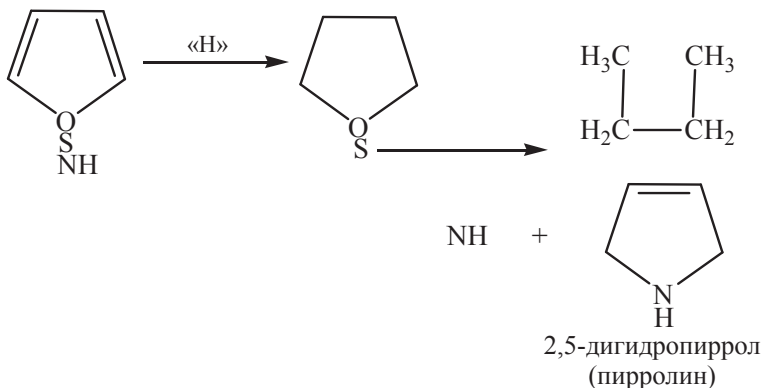
Тиофен в отличие от фурана и пиррола не дает с обычными кислотами тиониевых солей и, следовательно, в кислой среде не утрачивает ароматических свойств. Он не обладает ацидофобностью.

Фуран и тиофен устойчивы к действию щелочей и щелочных металлов. Пиррол является очень слабой кислотой ($K = 5,4 \cdot 10^{-15}$), более слабой, чем фенол ($K = 1,3 \cdot 10^{-10}$). Он реагирует с калием, освобождая водород и образуя соль пиррола. Пирролкалий может быть получен сплавлением пиррола с едким кали:



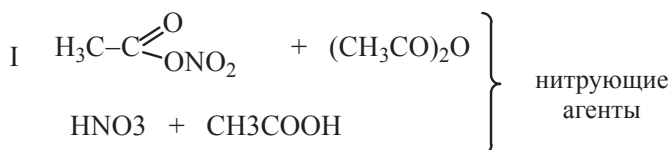
Реакции присоединения

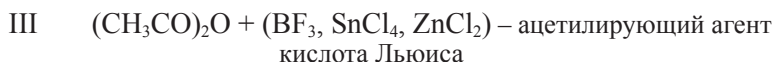
Водород присоединяется к субстратам. Продукт восстановления зависит от условий и строения:



Реакции замещения

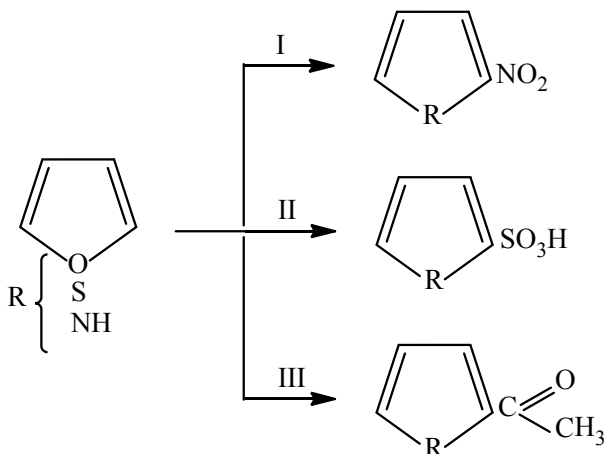
В связи с повышенной чувствительностью пятичленных гетероароматических соединений к сильным кислотам в ряде их реакций электрофильного замещения применяют модифицированные электрофильные реагенты. При использовании этих реагентов исключается сильноокислая среда. Ниже даны примеры таких реагентов:





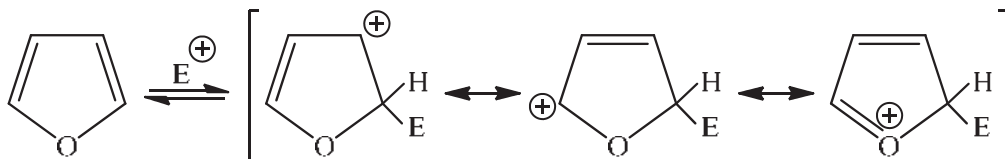
С использованием этих реагентов реакции с пятичленными гетероароматическими соединениями идут в мягких условиях и с хорошим выходом.

Обращает на себя внимание высокая региоселективность реакций электрофильного замещения пятичленных гетероароматических соединений. Все реакции идут преимущественно в положении 2 (5) цикла:

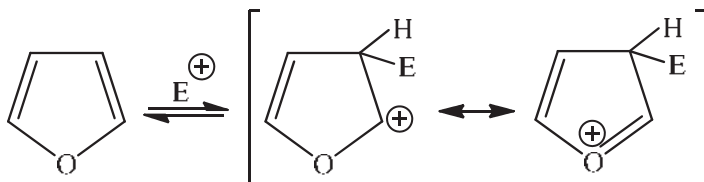


В терминах теории резонанса атака электрофила в положение 2 объясняется большей стабильностью образующегося σ -комплекса. Для этого комплекса возможны три резонансные структуры. При атаке в положение 3 для σ -комплекса можно написать лишь две резонансные структуры:

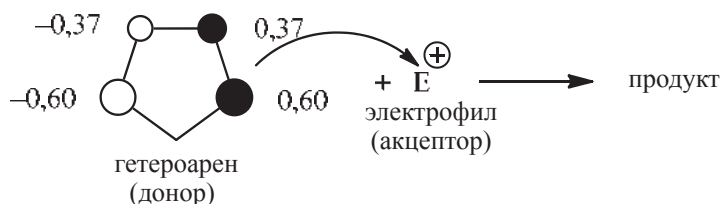
Атака в положение 2:



Атака в положение 3:

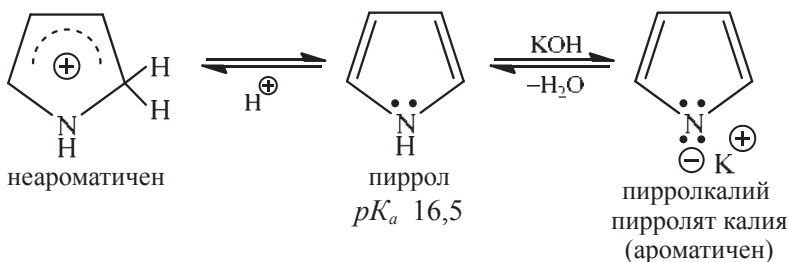


Согласно концепции граничных орбиталей, предпочтительность электрофильной атаки положений 2 и 5 пятичленного гетероарена определяется большими значениями собственных коэффициентов ВЗМО именно в этих положениях:



Следует отметить особые свойства пиррола в ряду пятичленных гетероаренов. Пиррол является амфотерным соединением. Он проявляет не только основные (хотя и очень слабые!), но и кислотные свойства. При действии сильных оснований пиррол образует пирролят-ион.

Пирролят-ион сохраняет ароматический характер пиррола. Его химические свойства подобны свойствам феноксид-иона. Пирролят-ион вступает в реакции электрофильного замещения даже со слабыми электрофильными реагентами:



2.5.2. Шестичленные циклы

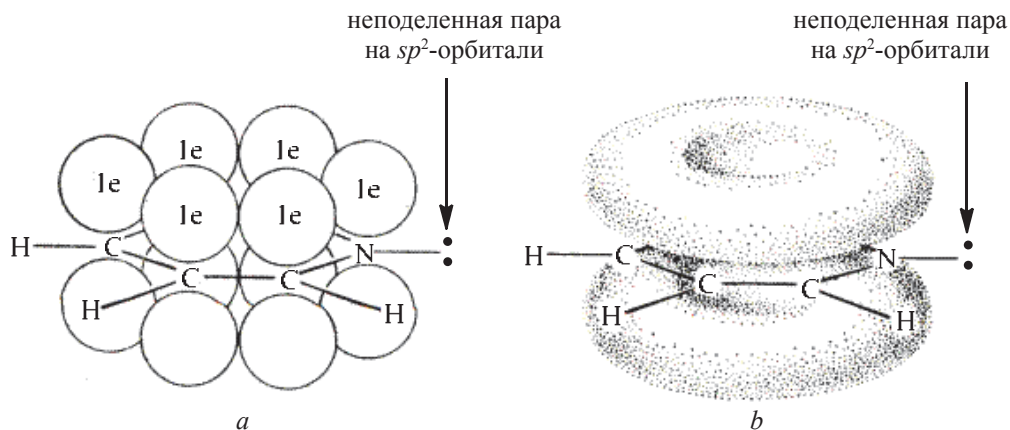
Пиридин. Структура. Получение

Из шестичленных ароматических гетероциклов мы рассмотрим лишь одно соединение – пиридин.

Пиридин по своим свойствам также относится к числу ароматических соединений: он не подвергается реакциям присоединения и вступает в реакции электрофильного замещения. Его теплота сгорания указывает на существенную энергию резонанса: 23 ккал/моль ($96,30 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$).

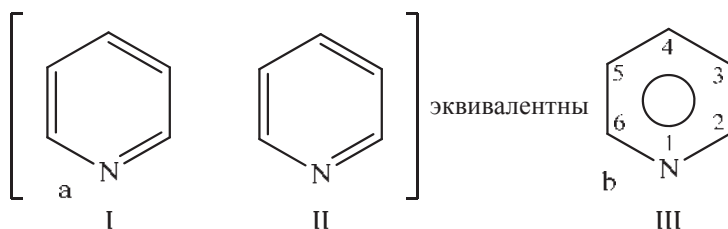
Молекула пиридина

Пиридин можно рассматривать как гибрид структур Кекуле I и II. Мы будем изображать его в виде структуры III, в которой кружок обозначает ароматический секстет.



Молекула пиридина:

a – по одному электрону на каждой p -орбитали и два электрона на sp^2 -орбитали азота;
b – p -орбитали перекрываются с образованием π -облаков, расположенных выше и ниже плоскости кольца: два свободных электрона находятся на sp^2 -орбитали атома азота:



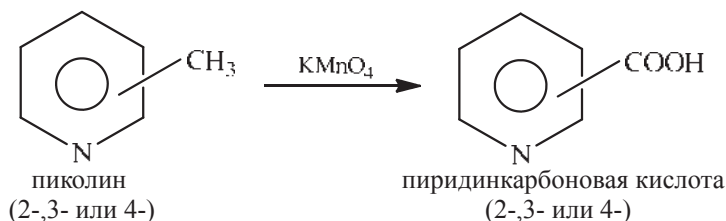
По своей электронной конфигурации атом азота в пиридине существенно отличается от атома азота в пирроле. В пиридине атом азота, подобно любому из атомов углерода в цикле, связан с другими атомами кольца при помощи sp^2 -орбиталей и предоставляет один электрон для образования π -облака. Третья sp^2 -орбиталь каждого атома углерода используется для образования связи с водородом, а на sp^2 -орбитали атома азота имеется пара электронов, которая обуслов-

ливают основность пиридина. Подобная электронная конфигурация атома азота делает пиридин гораздо более сильным основанием, чем пиррол, и влияет на его реакционную способность иначе, чем на реакционную способность пиррола.

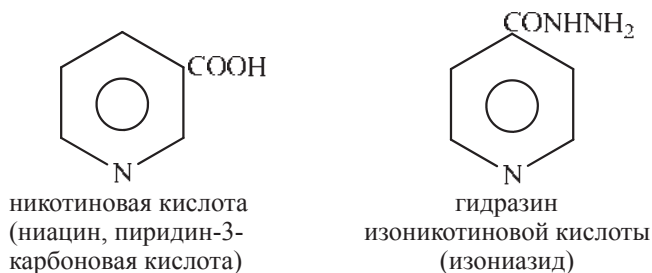
Источники получения пиридиновых соединений

Пиридин содержится в каменноугольной смоле. Кроме пиридина, в смоле также встречается ряд метилпиридинов, наиболее важными из которых являются монометилпиридины, известные под названием пиколинов.

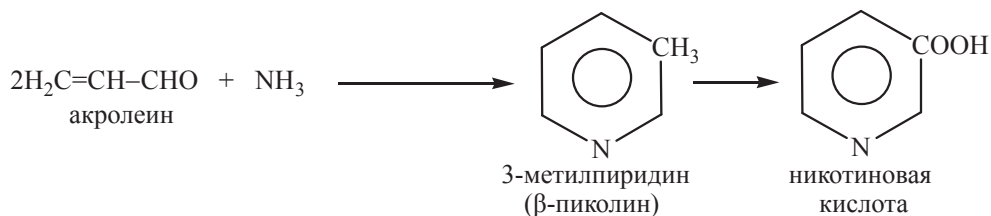
Окисление пиколинов приводит к образованию пиридинкарбоновых кислот:



3-Изомер этой кислоты (никотиновая кислота) является витамином. Гидразид 4-изомера (изоникотиновая кислота) используется для лечения туберкулеза:



Всевозрастающая потребность в некоторых производных пиридина привела к разработке синтезов, включающих реакции циклизации, например:



Химические свойства

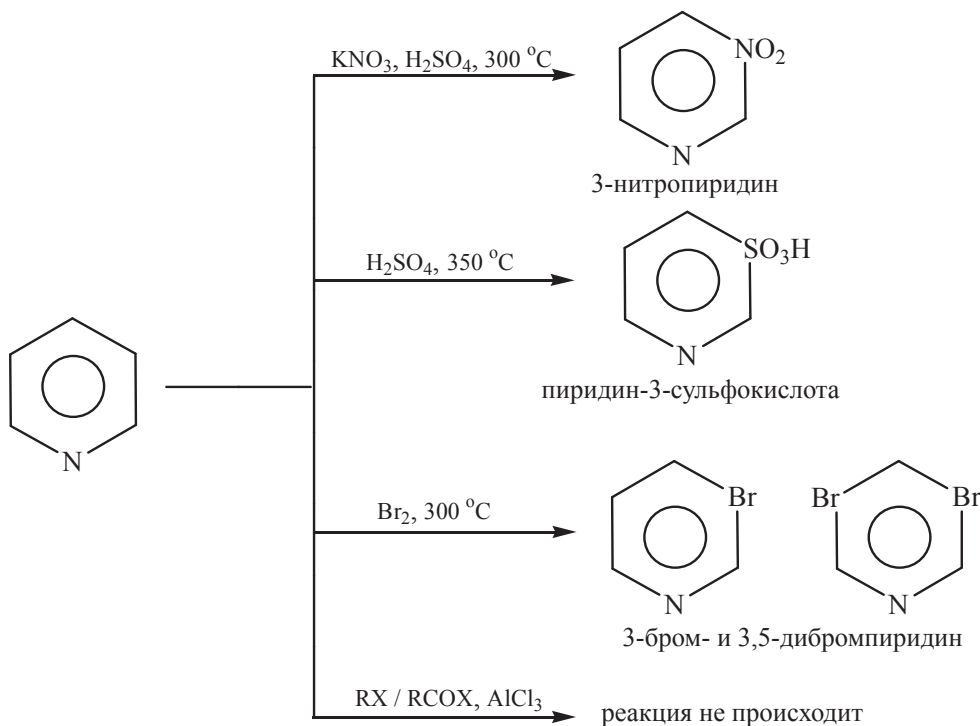
Химические свойства пиридина отвечают свойствам, которых следовало ожидать на основании его структуры. Кольцо пиридина вступает в реакции как

электрофильного, так и нуклеофильного замещения; нас будет интересовать главным образом вопрос, каким образом атом азота влияет на эти реакции.

Имеется также ряд реакций, в которых пиридин играет роль основания (или нуклеофила); эти реакции протекают непосредственно по азоту и связаны с наличием неподеленной пары электронов.

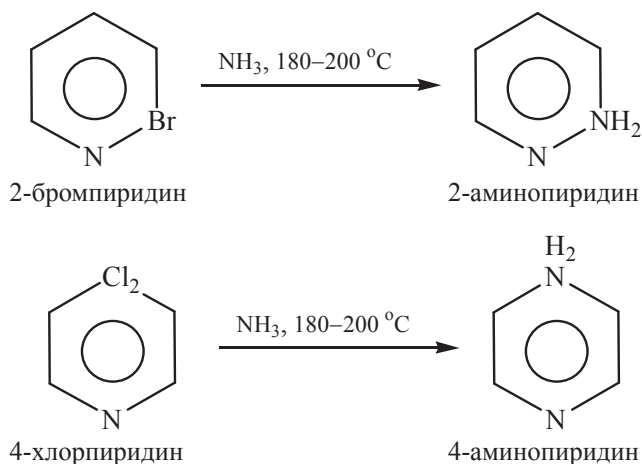
Электрофильное замещение в пиридине

В реакциях электрофильного замещения пиридин ведет себя подобно сильно дезактивированному производному бензола. Он нитруется, сульфируется и галогенируется только в очень жестких условиях, а в реакцию Фриделя – Крафтса совсем не вступает. Замещение происходит главным образом в положении 3 (или β).

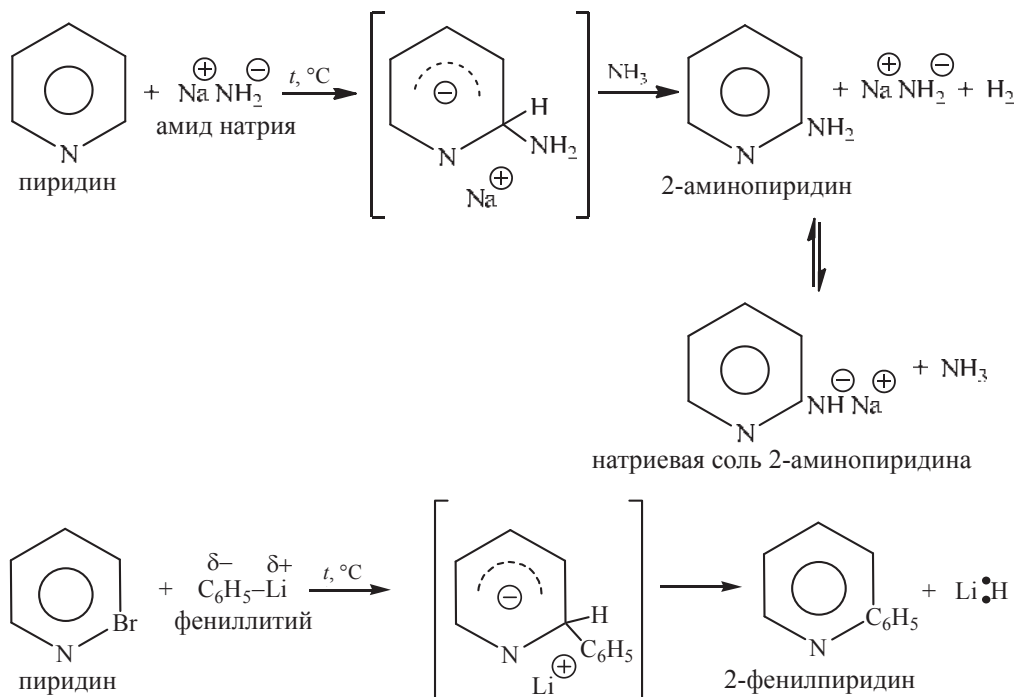


Нуклеофильное замещение в пиридине

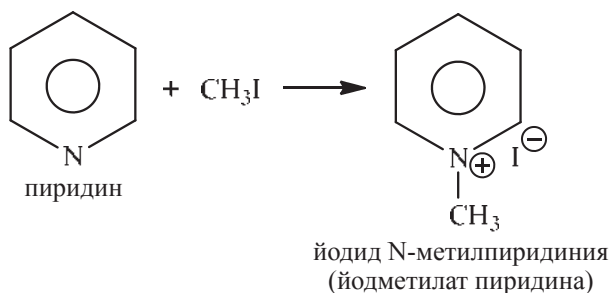
В реакциях нуклеофильного замещения, как и в реакциях электрофильного присоединения, кольцо пиридина ведет себя аналогично бензольному кольцу, содержащему сильную электроноакцепторную группу. Нуклеофильное замещение протекает легко, особенно в положение 2 и 4, например:



Реакционная способность пиридина в реакциях нуклеофильного замещения настолько велика, что замещению может подвергаться даже сильноосновный гидрид-ион H^- . Два важных примера подобной реакции – аминирование амидом натрия (реакция Чичибабина) и алкилирование (или арилирование) при помощи литийорганических соединений:



Пиридин, аналогично другим аминам, обладает нуклеофильными свойствами и реагирует с алкилгалогенидами с образованием четвертичных солей аммония:



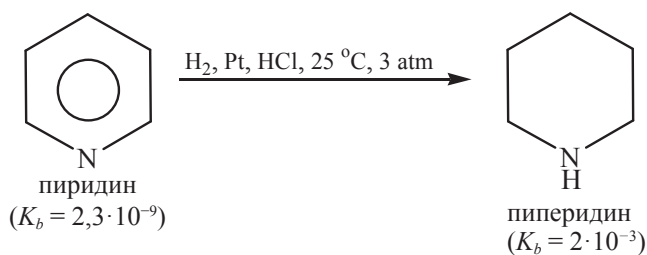
Основность пиридина

Пиридин представляет собой основание и имеет $K_b = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Таким образом, он – гораздо более сильное основание, чем пиррол ($K_b \sim 2,5 \cdot 10^{-14}$), но гораздо слабее, чем алифатические амины ($K_b \sim 10^{-4}$).

В пиридине имеется пара электронов (на sp^2 -орбиталях), которая может обобществляться с протоном кислоты; в пирроле нет такой пары, поэтому, принимая протон кислоты, пиррол одновременно утрачивает ароматичность кольца.

Восстановление пиридина

Каталитическое гидрирование пиридина приводит к насыщенному гетероциклическому соединению – пиперидину $C_5H_{11}N$:



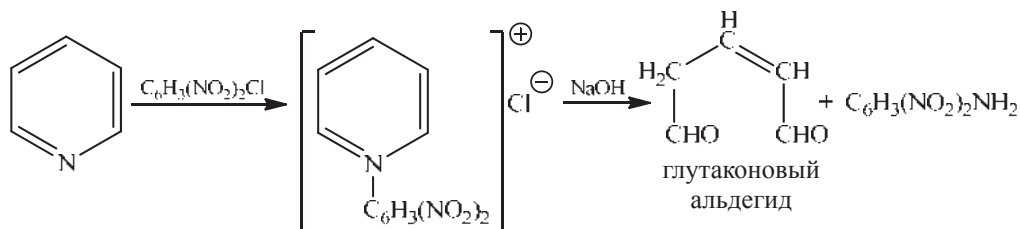
Пиперидин ($K_b = 2 \cdot 10^{-3}$) обладает обычной основностью вторичных аминов. Как и пиридин, его часто используют в качестве основного катализатора.

Раскрытие пиридинового кольца

Пиридин существенно отличается от бензола по легкости раскрытия кольца. Выше уже было рассмотрено раскрытие пиридинового кольца при каталити-

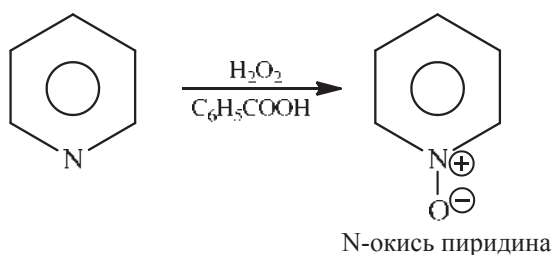
ческом гидрировании и при действии йодистого водорода. Известны и другие реакции подобного типа.

При нагревании с 2,4-динитрохлорбензолом пиридин образует хлористый 2,4-динитрофенилпиридиний, который при действии щелочи разлагается на глутановый альдегид и 2,4-динитроанилин:



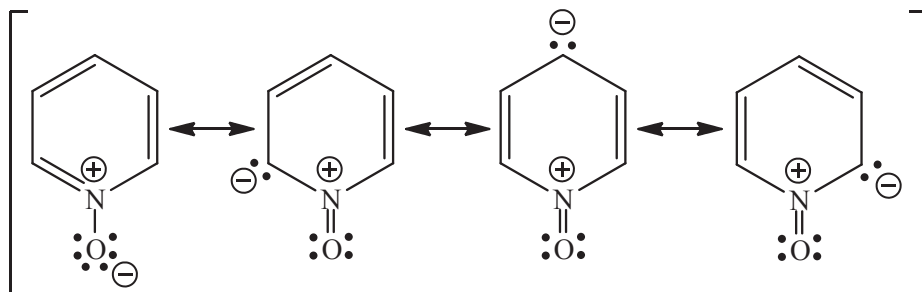
Пиридин-N-оксид

Пиридин, подобно любым другим третичным аминам, можно превратить действием надбензойной кислоты в N-окись пиридина, которая имеет следующее строение:

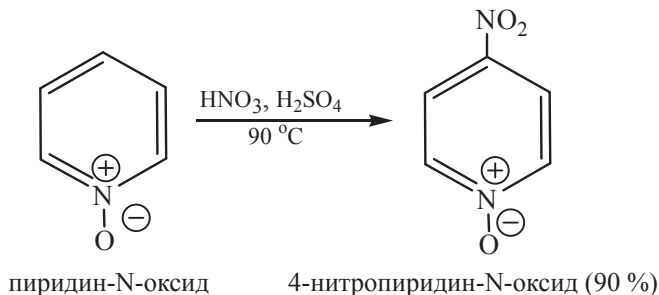


В противоположность самому пиридину N-окись пиридина легко подвергается нитрованию, главным образом в положение 4.

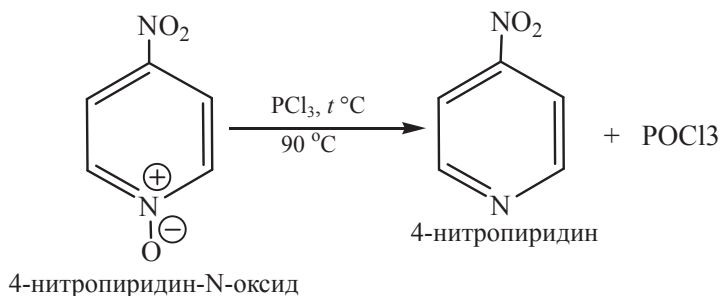
Соответственно резонансным структурам, показанным ниже, пиридин-N-оксид может рассматриваться как активированная форма пиридина:



Реакции электрофильного замещения идут с пиридин-N-оксидом легче, чем с пиридином, преимущественно в положения 2 и 4:



Обработка продукта реакции действием PCl_3 удаляет кислород, переводит пиридин-N-оксиды в соответствующие пиридины:



Вопросы к главе 2

1. Спирты. Классификация спиртов.
2. Основные химические реакции, заложенные в основу получения спиртов.
3. Физические свойства спиртов.
4. Химические свойства спиртов, обусловленные гидроксильной группой.
5. Наиболее важные представители группы спиртов. Области их применения.
6. Ненасыщенные спирты. Отдельные представители.
7. Аллильная перегруппировка.
8. Гликоли. Структура, номенклатура, изомерия.
9. Способы получения гликолей.
10. Особенности физических и химических свойств гликолей.
11. Глицерин. Источники получения глицерина.

12. Простые эфиры. Чем обусловлены особенности эфиров в физических свойств эфиров?

13. Получение простых эфиров.

14. Химические свойства простых эфиров.

15. Отдельные представители простых эфиров. Применение.

16. Циклические эфиры.

17. Особенности химического поведения циклических эфиров.

18. Промышленное применение простых эфиров.

19. Фенолы. Отличительная особенность в химическом строении.

20. Основные способы получения фенолов.

21. Уникальность кумольного метода получения фенола.

22. Свойства фенолов (физические и химические).

23. Влияние заместителей в ароматическом ядре на кислотность фенолов.

24. Фенолформальдегидные смолы.

25. Двух- и трехатомные фенолы.

26. Хиноны. Способы получения.

27. Химические свойства хинонов.

28. Алифатические альдегиды и кетоны. Номенклатура.

29. Источники получения альдегидов и кетонов.

30. Особенности строения карбонильной группы.

31. Физические и химические свойства альдегидов и кетонов.

32. Нуклеофильное присоединение по карбонильной группе.

33. Альдегидная и кротоновая конденсация.

34. Отдельные представители алифатических альдегидов и кетонов.

35. Ненасыщенные альдегиды и кетоны. Особенности строения.

36. Способы получения α -, β -непредельных карбонильных соединений.

37. Особенности строения α -, β -непредельных карбонильных соединений.

38. Химические свойства ненасыщенных карбонильных углеводов.

39. Кумулированные соединения. Получение. Особенности физических и химических свойств.

40. Ароматические альдегиды. Способы получения, физические и химические свойства.

41. Ароматические кетоны. Способы получения, физические и химические свойства.

42. Алифатические карбоновые кислоты.

43. Влияние заместителей на свойства карбоксильной группы.

44. Номенклатура и строение карбоновых кислот.

45. Способы получения карбоновых кислот.

46. Физические и химические свойства карбоновых кислот.

47. Сколько химических центров у карбоновых кислот?
48. Как изменяется кислотность карбоновых кислот в зависимости от заместителей?
49. Производные карбоновых кислот.
50. Отдельные представители карбоновых кислот, их применение.
51. α -, β -Ненасыщенные кислоты. Особенности в химическом поведении.
52. Отдельные представители ненасыщенных карбоновых кислот.
53. Высшие жирные кислоты. Получение. Отдельные представители.
54. Дикарбоновые кислоты. Номенклатура, способы получения.
55. Физические и химические свойства дикарбоновых кислот.
56. Ненасыщенные двухосновные кислоты. Способы получения. Свойства.
57. Ароматические карбоновые кислоты. Методы получения, свойства, области применения.
58. Хлорангидриды, ангидриды ароматических карбоновых кислот.
59. Производные ароматических карбоновых кислот. Амиды. Нитрилы.
60. Ароматические дикарбоновые кислоты. Способы получения, свойства.
61. Оксикислоты. Отдельные представители.
62. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира.
63. Гетероциклические соединения.
64. S-, N-, O-содержащие пятичленные гетероциклические соединения.
65. Строение и особенности химических свойств пятичленных гетероциклических соединений.
66. Шестичленные гетероциклы. Пиридин. Строение молекулы, способы получения.
67. Особенности химического поведения пиридина.

ГЛАВА 3

3.1. Некоторые аспекты технологических процессов в нефтепереработке с использованием органических реакций

В данной главе рассмотрены некоторые химические реакции, заложенные в основу современной нефтепереработки и нефтехимии, что позволит частично акцентировать внимание на следующих актуальных проблемах, характерных для мировой и особенно отечественной отрасли.

Это, во-первых, углубление переработки нефти и углеводородного сырья, т. е. возможность получения из единицы перерабатываемой продукции максимально возможных целевых соединений или продуктов с высокой добавочной стоимостью.

Во-вторых, улучшение качества получаемых продуктов в связи со все более ужесточающимися экологическими требованиями. Приведены лишь контуры принципиальных технологических схем рассматриваемых химических соединений.

И последнее – данная глава позволит частично связать чисто теоретическую органическую химию, изложенную вначале, с ее прикладными и технологическими аспектами.

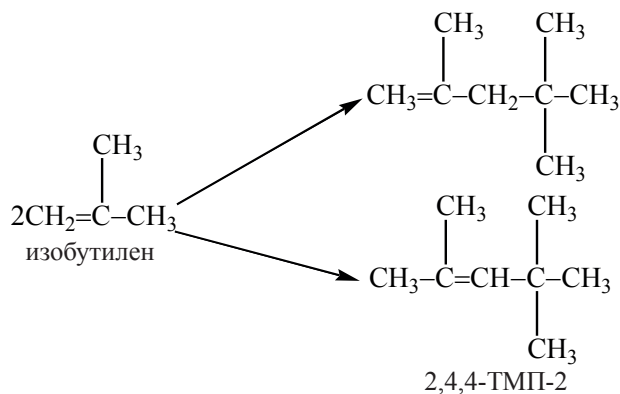
3.1.1. Алкилирование

Процесс алкилирования, промышленное применение которого началось в 1938 г., получил колоссальное развитие во время Второй мировой войны. Первоначально он был вызван огромным спросом на высокооктановое авиационное топливо, однако в середине 1950-х гг. фокус внимания нефтепереработчиков сместился на алкилаты, используемые как компоненты автомобильного топлива.

Установлено, что в качестве высокооктановой добавки экономически эффективно применение изооктана, характеризующегося высоким смесевым октановым числом. Для его производства используется изобутиленовое сырье. В этом процессе изобутилен димеризуется до изооктена, последующее гидрирование которого дает изооктан.

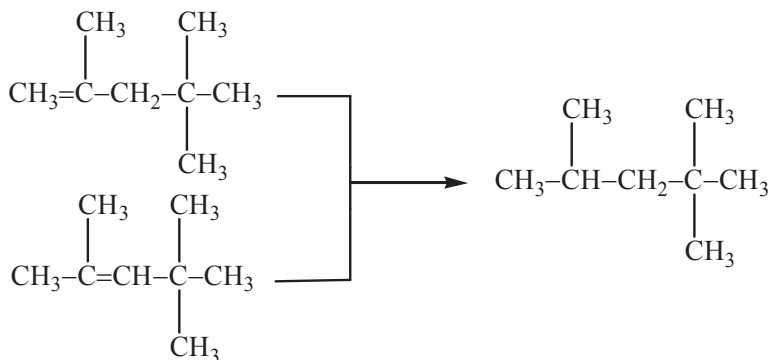
Первичная реакция процесса – димеризация изобутилена на кислом катализаторе из ионообменной смолы.

В результате последующих реакций образуется два изомера триметилпентена (ТМП)/изооктена, а именно 2,4,4-ТМП-1 и 2,4,4-ТМП-2:

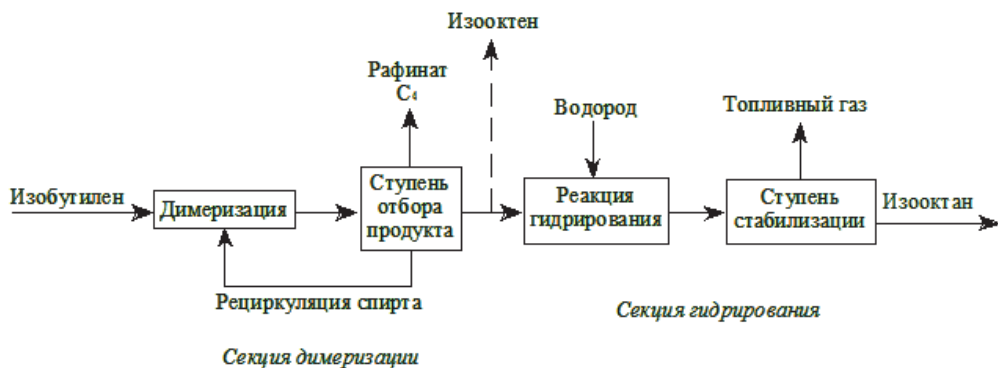


Далее изомеры ТМП реагируют с изобутиленом, образуя олигомеры: тримеры, тетрамеры и т. д. Образование олигомеров ингибируется кислородсодержащими полярными компонентами в реакционной смеси.

Согласно следующей реакции изооктены гидрируются с образованием изооктана:



Упрощенная технологическая схема процесса представлена ниже:



Димеризация изобутилена происходит в жидкой фазе над неподвижными слоями кислого ионообменного катализатора.

Соотношение между димерами и олигомерами регулируется рециркуляцией спирта.

Секция гидрирования кроме насыщения олефинов также предназначена для снижения содержания серы в продукте. «Изюминкой» данного процесса является катализатор на кислой ионообменной смоле, запатентованный фирмой NExOCTANE.

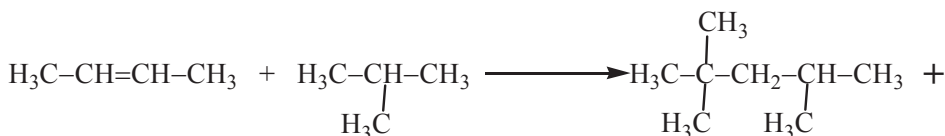
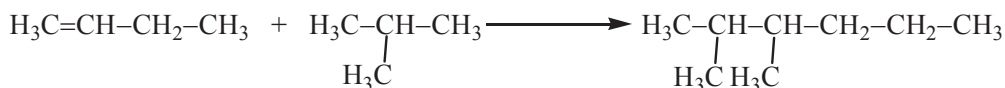
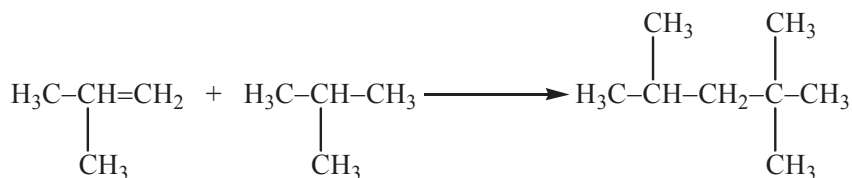
Наиболее распространенный процесс алкилирования – это взаимодействие изобутана с легкими олефинами в присутствии сильной кислоты – катализатора.

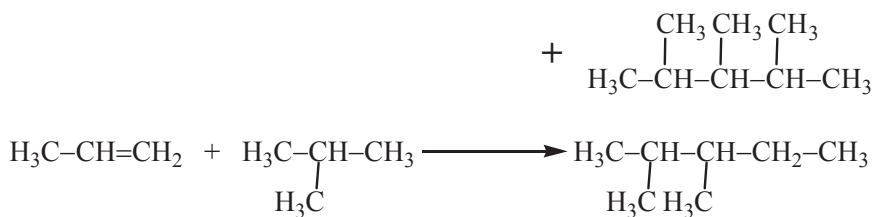
Получаемый продукт, состоящий в основном из широко разветвленных парафиновых углеводородов, представляет собой высокооктановый компонент бензина, характеризующийся низким давлением насыщенных паров. Хотя при высоких температурах реакция алкилирования может проходить и без катализатора, промышленное значение имеют только процессы, которые протекают при температурах от низких до средних в присутствии катализаторов, в качестве которых выступают серная или плавиковая (фтористоводородная) кислоты. Несколько различных компаний в настоящее время проводят исследования с целью применения на промышленной основе твердых катализаторов алкилирования.

Реакции, происходящие в процессе алкилирования, сложны, а их продуктом является алкилат с широким интервалом кипения.

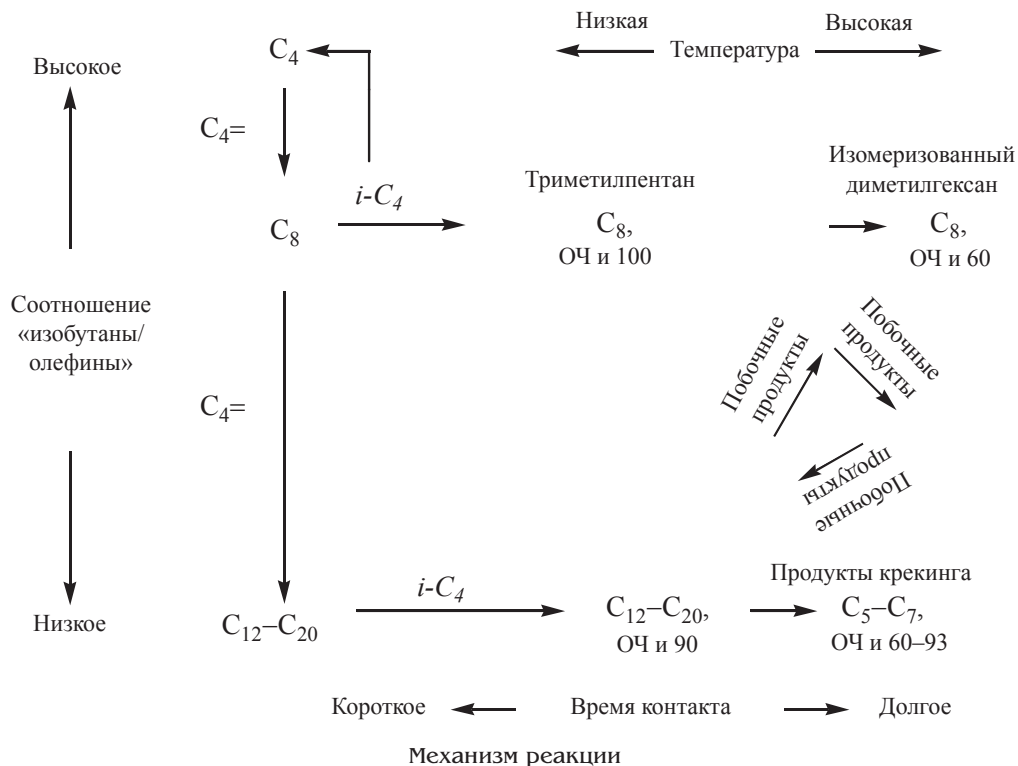
Примерные механизмы процессов:

а) жидкие катализаторы (H_2SO_4 , HF):





б) твердые катализаторы:



Подробный механизм кислотного алкилирования см.: Р. А. Мейерс «Основные процессы нефтепереработки», 2011.

3.1.2. Каталитический риформинг

Платформинг – процесс каталитического риформинга, нашедший широкое применение в современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической

отраслях промышленности. Первая установка платформинга вступила в строй в 1949 г. С тех пор процесс стал обычным элементом нефтеперерабатывающих предприятий во всем мире.

В этом процессе легкие нефтяные дистилляты (бензиновые фракции) контактируют при повышенных значениях температуры и давления водорода (от 50 до 500 фунт/дюйм², т. е. от 345 до 3450 кПа) с платиносодержащим катализатором. Процесс производит высокооктановый бензин, обогащенный ароматическими соединениями. В качестве его побочных продуктов выступают водородсодержащий, легкий углеводородный и сжиженный нефтяной газы.

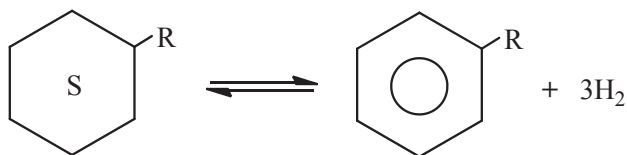
Сырье, подаваемое на установку риформинга, обычно содержит парафины C_6 – C_{11} , нафтены и ароматические углеводороды. Главная задача риформинга – получение ароматических углеводородов из парафинов и нафтенов.

Бензиновые фракции различных сортов сырой нефти сильно различаются по углеводородному составу, а значит, и по простоте (легкости) их риформинга. Легкость переработки бензиновых фракций на установке платформинга определяется соотношением количества парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов в сырье. Если ароматические углеводороды выходят с установки практически неизменными, то нафтеновые реагируют сравнительно легко и высокоизбирательно по отношению к выходу ароматических соединений. Труднее всего преобразуются парафиновые соединения, а относительная жесткость условий процесса платформинга определяется требуемой глубиной превращения парафинов. Для режима низкой жесткости условий (низкооктанового режима) нужна небольшая глубина превращения парафинов; для более жестких условий требуемая глубина превращения выше.

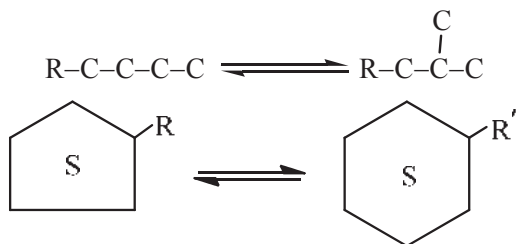
Все реакции процесса платформинга можно разбить на четыре категории: дегидрирования, изомеризации, дегидроциклизации и крекинга. Реакции прототируются на поверхности катализатора активными центрами двух типов – кислотными и металлическими. Интенсивность реакций каждого типа в данном режиме работы установки платформинга зависит от качества сырья, рабочих условий и типа катализатора.

Ниже приведены схемы отдельных реакций, протекающих на поверхности катализаторов процесса риформинга.

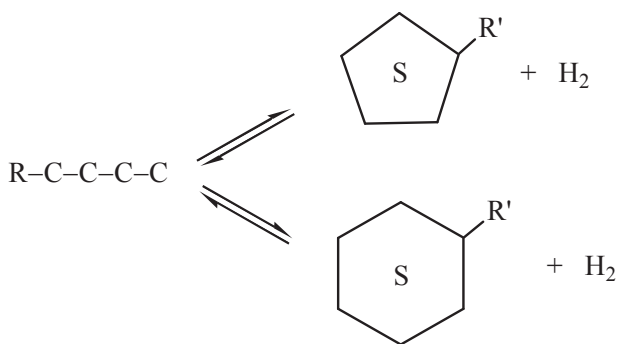
Дегидрирование нафтенов:



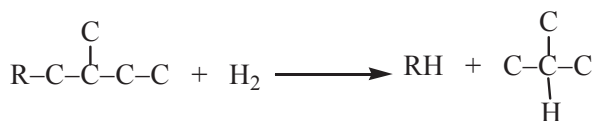
Изомеризация парафинов и нафенов:



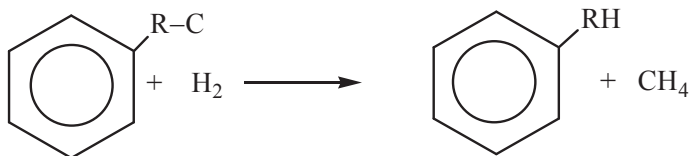
Дегидроциклизация парафинов:



Гидрокрекинг:



Деметилирование:



большей вероятностью гидрокрекинга тяжелых парафинов. Дегидроциклизации благоприятствуют низкое давление и высокая температура; она промотируется как металлическими, так и кислотными центрами катализатора.

Гидрокрекинг и деалкилирование. Кроме изомеризации нафтенов и циклизации парафинов, кислотная функция катализирует гидрокрекинг парафинов. Этой реакции благоприятствуют высокие значения температуры и давления. Когда парафин крекируется и выходит из интервала кипения бензина, концентрация оставшихся ароматических углеводородов в продукте увеличивается, что повышает октановое число продукта. Однако при этом потребляется водород и снижается выход чистого жидкого продукта, что делает эту реакцию нежелательной.

Деалкилирование ароматических углеводородов включает в себя как сокращение алкильной группы (боковой цепи ароматического кольца), так и полное ее отщепление от кольца. Примеры – преобразование этилбензола в толуол и толуола в бензол соответственно. Если боковая алкильная цепь достаточно длинна, реакция становится схожей с крекингом парафинов. Деалкилированию благоприятствуют высокие значения температуры и давления.

3.1.3. Каталитический крекинг

Каталитический крекинг – процесс, который применяется для превращения высокомолекулярных углеводородов в более легкие и ценные продукты посредством контакта с порошкообразным катализатором при подходящих условиях.

Сырьем для процесса каталитического крекинга являются: а) атмосферные газойли; б) вакуумные газойли; в) газойли коксования; г) газойли термического крекинга; д) нефть, деасфальтированная растворителями; е) экстракт с маслблока; ж) остаток установок гидрокрекинга.

К продуктам каталитического крекинга относятся: а) топливный газ (этан и более легкие углеводороды); б) сжиженный нефтяной газ (СНГ) C_3 и C_4 ; в) бензин; г) легкий газойль (ЛГ); д) нижний продукт колонны фракционирования (тяжелый газойль); е) кокс; ж) сероводород.

Хотя наиболее желательным продуктом этих установок является бензин, конструкцию и рабочие параметры можно изменить так, чтобы достичь максимального выхода других продуктов. Тримя основными вариантами работы являются режимы, направленные на 1) максимальное производство бензина, 2) максимальное производство ЛГ и 3) максимальное производство легких газообразных олефинов.

Основным агентом в этом процессе, помимо состава сырья, технологических режимов, аппаратного оформления, является используемый катализатор.

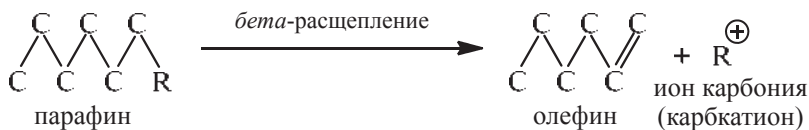
К настоящему времени большинство нефтеперерабатывающих предприятий используют цеолитные катализаторы.

Эти катализаторы, представляющие собой молекулярные сита, по активности, стабильности и избирательности по бензину намного превосходят алюмосиликатные разновидности. Большинство технологических инноваций, разработанных в последние годы, опираются на цеолитные катализаторы.

Для объяснения того, как инициируется процесс крекинга, т. е. как образуются первые ионы карбония, выдвигаются самые различные теории. Одна из них утверждает, что источником этих ионов служат олефины, которые, в свою очередь, образуются вследствие термических эффектов при первичном контакте катализатора с сырьем или же изначально присутствуют в последнем, так как при температурах, которыми сопровождается каталитический крекинг, может происходить и термический крекинг. Другое объяснение состоит в том, что ион карбония образуется при взаимодействии молекул водорода с центрами кислот Бренстеда и Льюиса на катализаторе. В общем, точный механизм этого процесса пока недостаточно изучен.

Образовавшиеся в сырье ионы карбония могут принимать участие в реакциях нескольких типов: а) расщепляться до меньших молекул; б) реагировать с другими молекулами; в) изомеризоваться в другую форму; г) реагировать с катализатором, что прерывает цепь реакций.

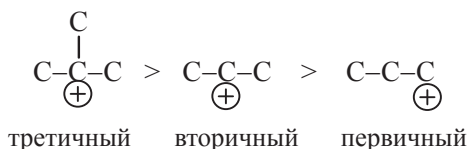
Реакция крекинга обычно отвечает правилу *бета*-расщепления. Связь C—C в *бета*-позиции относительно положительно заряженного атома углерода стремится раскрыться:



Эта реакция наиболее вероятна, так как она влечет за собой лишь перераспределение электронов. Оба образующихся фрагмента являются активными. Олефин может образовать новый ион карбония с катализатором.

Радикал R^{\bullet} , первичный карбониевый ион, может вступать в дальнейшие реакции (обычно путем перегруппировки во вторичный ион карбония и повторением *бета*-расщепления).

Стабильность карбониевых ионов убывает в следующей последовательности:



Реакции всегда происходят в направлении образования более стабильного карбониевого иона. Поэтому изомеризация вторичных карбониевых ионов до третичных – обычное явление.

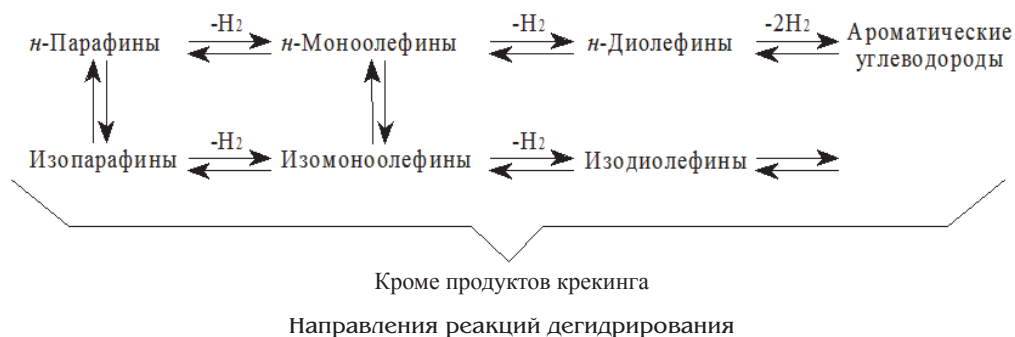
Эти реакции продолжаются серией шагов, включая миграцию гидридов или даже алкильных либо ариловых групп вдоль углеродной цепи. Их конечным результатом является выход продуктов с высоким отношением разветвленных изомеров к неразветвленным (с прямой цепью).

3.1.4. Дегидрирование

Дегидрирование – это технология каталитического отщепления водорода для получения легких олефинов из соответствующих парафинов. В качестве исходного сырья обычно используют пропан, *n*-бутан, изобутан или изопентан индивидуально или в составе смесей.

Для дегидрирования легких парафинов (например, *n*-бутана до *n*-бутена) и более глубокого дегидрирования олефинов до диолефинов (например, *n*-бутена до 1,3-бутадиена) используют катализаторы из оксида хрома на алюмооксидном носителе. Более современные процессы дегидрирования легких и тяжелых парафинов основаны на применении катализаторов из благородных металлов, так как они обладают лучшей стабильностью и избирательностью.

Ниже показаны направления каталитических реакций при дегидрировании *n*-парафинов до *n*-монопарафинов. В механизме реакций глубина превращения *n*-парафинов в моноолефины близка к равновесной; поэтому образуется небольшое, но значимое количество диолефинов и ароматических углеводородов.



3.1.5. Гидрокрекинг

При гидрокрекинге исходное сырье насыщается водородом. Требуемое количество последнего зависит от состава сырья.

Гидрокрекинг играет ведущую роль в производстве топлива с высокой полнотой сгорания, экономичного сырья для нефтехимических производств и качественных смазочных материалов. Только путем гидрокрекинга можно преобразовать компоненты тяжелого нефтяного топлива в моторное топливо и смазочные материалы, качество которых не отстает от все более ужесточающихся требований и запросов рынка. Процесс гидрокрекинга уникальным образом соединяет в себе насыщение ароматических соединений с изомеризацией парафинов, давая продукты с привлекательным сочетанием качеств. Его продуктами являются:

- а) керосины с низкой температурой кристаллизации и большой высотой некоптящего пламени;
- б) дизельное топливо с низкой температурой застывания и высоким цетановым числом;
- в) тяжелые бензиновые фракции с высоким содержанием моноциклических углеводородов;
- г) легкие бензиновые фракции с высоким содержанием изопарафинов;
- д) тяжелые обогащенные водородом продукты, применяемые в качестве сырья для установок пиролиза, депарафинизации и гидрофинишинга масел.

В ходе процесса происходит преобразование тяжелых ароматических соединений с образованием средних дистиллятов. Последние обладают отличными характеристиками горения и могут использоваться как компоненты авиационных керосинов с большой высотой некоптящего пламени, а также дизельного топлива с высоким цетановым числом.

Тяжелый продукт обогащен водородом и отлично подходит в качестве сырья для производства масел, установок крекинга на этилен (пиролиза) и установок каталитического крекинга в псевдоожиженном слое.

Катализаторы для гидрокрекинга содержат смесь гидроокислов (для крекинга) и сульфидов тяжелых металлов (для гидрирования).

Простейший способ приготовления катализаторов гидрокрекинга – пропитка тяжелыми металлами пор частиц гидроокисла, которым уже придана окончательная форма. Носитель может содержать ряд компонентов – оксиды кремния, алюминия, магния, титана и др. Эти оксиды могут существовать в формах с очень большой площадью поверхности. Соотношение между оксидами кремния и алюминия влияет на кислотность катализатора и, следовательно, на его активность при крекинге. Катализаторы с высоким содержанием оксида кремния обладают высокой кислотностью и высокой крекирующей активностью, и, наоборот, катализаторы с высоким содержанием оксида алюминия имеют низкую кислотность и низкую крекирующую активность.

Иногда для гидрокрекинга применяют цеолиты – кристаллические алюмосиликаты. Это очень активные компоненты катализаторов, значительно уси-

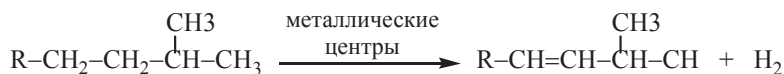
ливающие крекирующую способность бифункциональных разновидностей. Они могут дать существенный прирост производительности за счет повышения выхода более легких продуктов. Цеолиты приносят в процесс подбора катализаторов возможность выбора между структурой выхода и активностью.

Предполагаемая схема реакций гидрокрекинга парафинов начинается с дегидрирования на металлических центрах с образованием промежуточных олефинов, которые быстро присоединяют протоны на кислотных центрах с образованием карбениевых ионов. Затем быстро протекает ряд реакций изомеризации с образованием более стабильных третичных карбениевых ионов и последующим крекингом до парафинов, которые отделяются от катализатора и промежуточных карбениевых ионов. Карбениевый ион отдает протон и образует промежуточный олефиновый продукт, который гидрируется на металлических центрах или непосредственно отнимает ион водорода у компонента сырья с образованием парафина и десорбцией с поверхности катализатора.

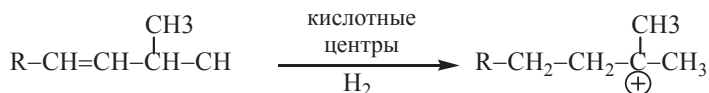
В типичной реакции гидрокрекинга циклопарафинов происходит перегруппировка метильных групп с последующим избирательным отделением их от циклопарафина без существенного воздействия на само кольцо. Основным ациклическим продуктом обычно является изобутан.

Ниже представлен предполагаемый механизм крекинга парафинов.

Образование олефинов:



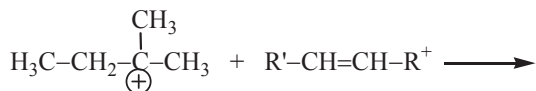
Образование третичных карбениевых ионов:

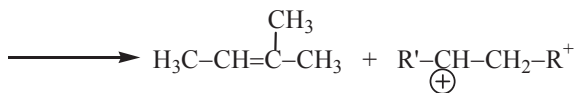


Крекинг:

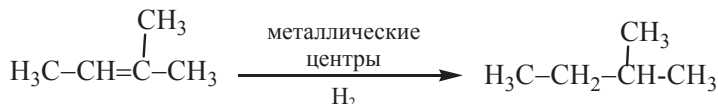


Реакция карбениевых ионов и олефинов:





Гидрирование олефинов:



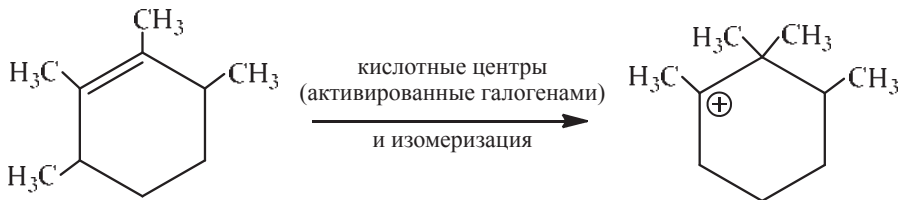
В типичной реакции гидрокрекинга циклопарафинов происходит перегруппировка метильных групп с последующим избирательным отделением их от циклопарафина и без существенного воздействия на само кольцо. Основным продуктом обычно является изобутан.

Ниже представлен предполагаемый механизм крекинга нафтенов.

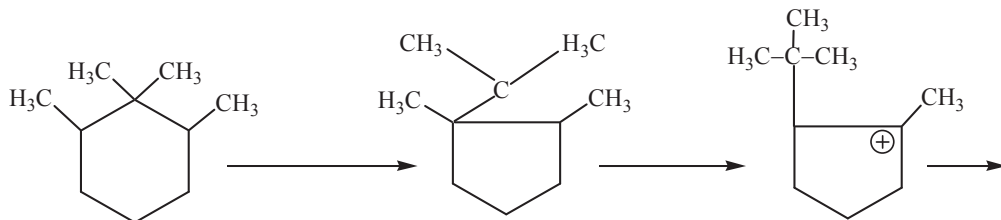
Образование олефинов:

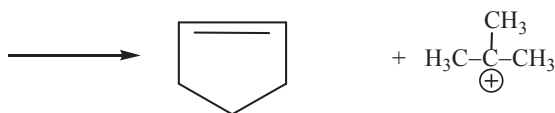


Образование карбениевых ионов:

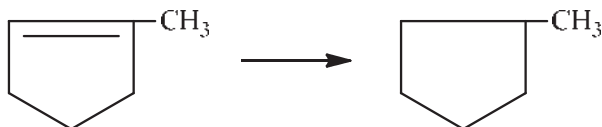


Крекинг и изомеризация:





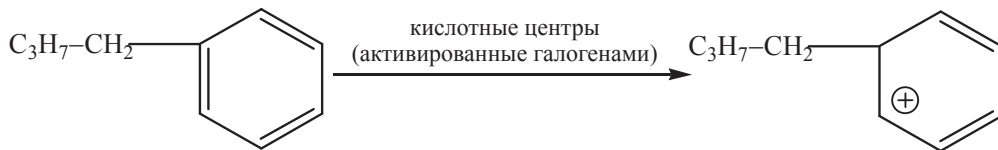
Гидрирование:



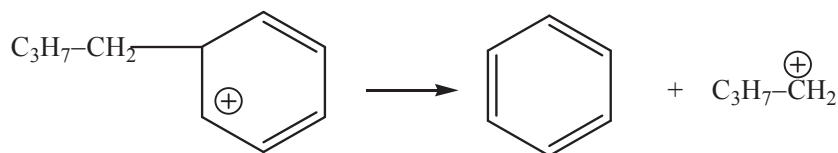
В число реакций гидрокрекинга алкилароматических углеводородов входят изомеризация, деалкилирование, гидрокрекинг циклопарафинов и циклизация. В случае алкилбензолов разрыва колец почти не происходит и образование метана минимально.

Ниже представлен предполагаемый механизм деалкилирования ароматических углеводородов. Вслед за изомеризацией бутилкарбониевого иона, образованием олефинов и гидрированием происходит образование изобутана.

Образование карбениевых ионов:



Крекинг:



3.1.6. Гидроочистка

Гидроочистка нефтяных фракций является естественным процессом улучшения качества дистиллятов и вакуумных газойлей и стандартно протекает на соответствующих катализаторах.

Катализаторы для гидроочистки обычно изготавливаются в виде пресованных таблеток из оксида алюминия. Таблетки пропитываются катализиру-

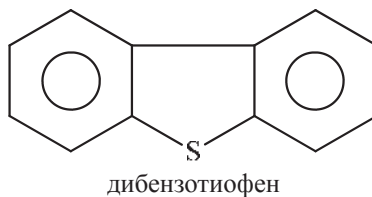
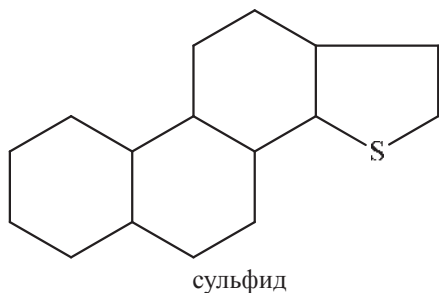
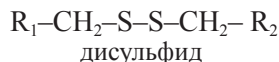
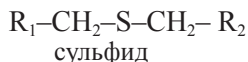
ющими металлами, часто называемыми *активными металлами*, обладающими хорошей активностью в реакциях гидрирования. В число активных металлов катализаторов входят кобальт, никель, молибден и другие материалы. Таблетки невелики и имеют диаметр от 0,8 до 1,3 мм, так как кинетика реакций ограничена условиями диффузии; мелкие таблетки с большой удельной поверхностью обеспечивают лучшую диффузию по сравнению с крупными молекулами остатков, что ведет к лучшей химической активности. Часто применяются прессованные таблетки различных форм, позволяющие при большей удельной поверхности удерживать перепад давлений в реакторе на приемлемом уровне.

Поры катализаторов гидроочистки должны быть достаточно крупными по сравнению с порами катализаторов других процессов, чтобы вмещать крупные молекулы перерабатываемых остатков. Однако такое увеличение размеров пор ведет к снижению суммарной площади их поверхности, а значит, и активности катализатора.

На поверхности катализатора происходит удаление из молекул остатков атомов серы, азота, кислорода, никеля и ванадия. Эти реакции ведут к расщеплению исходного сырья на более легкие продукты.

Механизмы удаления разных примесей принципиально различаются, это обусловлено структурой молекул остатков. Атомы серы содержатся в виде мостиков между двумя атомами углерода или в насыщенных кольцевых структурах.

Ниже представлены типичные молекулы нефти, содержащие серу. Атомы серы обычно образуют простые химические связи:

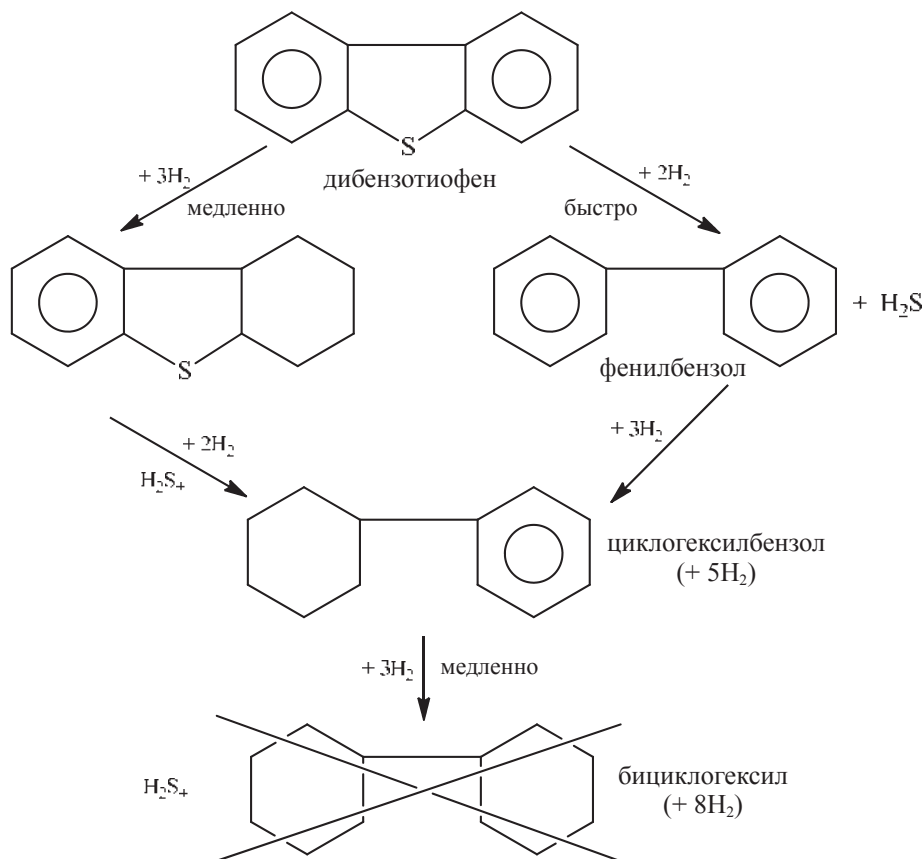


Для удаления такой серы требуется всего лишь разрыв двух связей между атомами серы и двумя атомами углерода и насыщение открытых связей четырьмя атомами водорода. Когда часть молекулы, содержащей серу, получает доступ к поверхности катализатора, удаление серы происходит легко.

Далее показаны реакции десульфуризации для дибензотиофена.

Направление реакции с образованием фенилбензола является предпочтительным, так как в этом случае не требуется насыщение ароматической кольцевой структуры.

Ниже представлена реакция десульфуризации. Сера может быть легко удалена без насыщения ароматических колец:

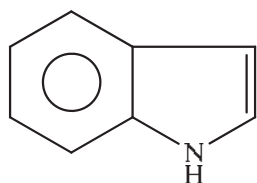


Атомы азота образуют связи в ароматических кольцах молекул остатков. Чтобы разорвать азот-углеродные связи и удалить азот, обычно необходимо насытить ароматическое кольцо. Ввиду этого удалить азот значительно сложнее, чем серу.

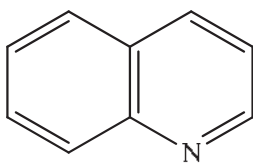
В качестве примера показаны реакции деазотирования хинолина. Первым шагом является насыщение ароматической кольцевой структуры. Вследствие различия в сложности реакций азот почти всегда удаляется в меньших количествах, чем сера.

Для глубокого удаления азота требуются высокое парциальное давление водорода и катализатор с высокой гидрирующей активностью.

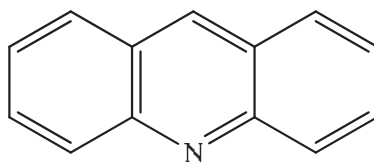
Ниже представлены типичные азотсодержащие молекулы нефти. Атомы азота обычно образуют сложные ароматические связи:



индол

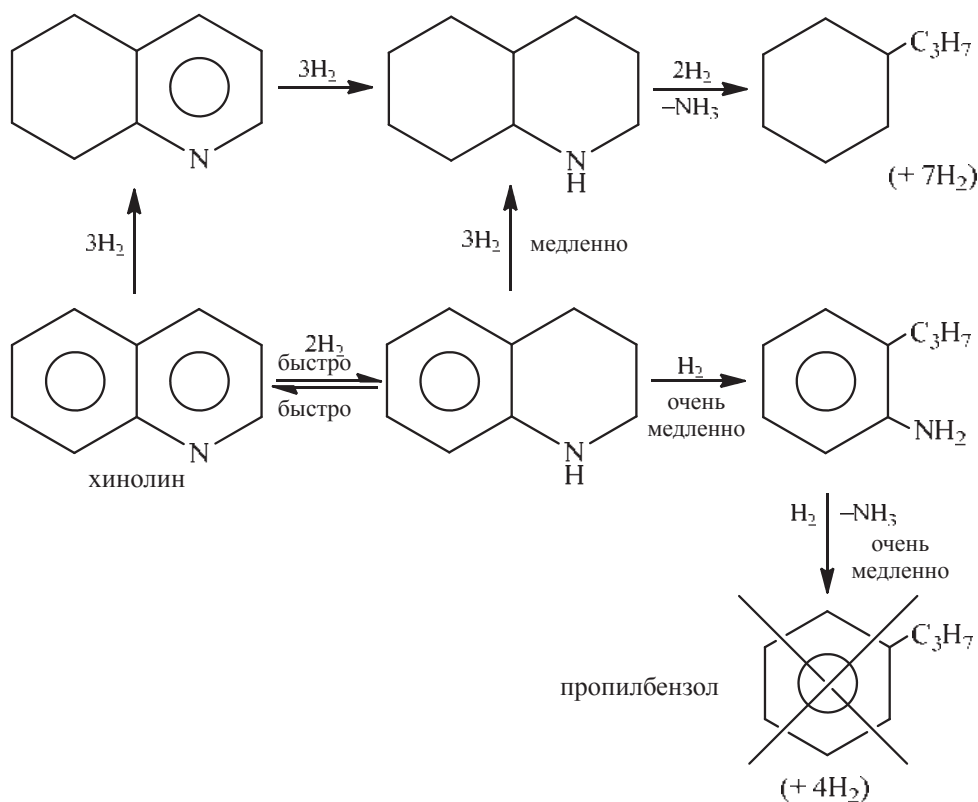


хинолин

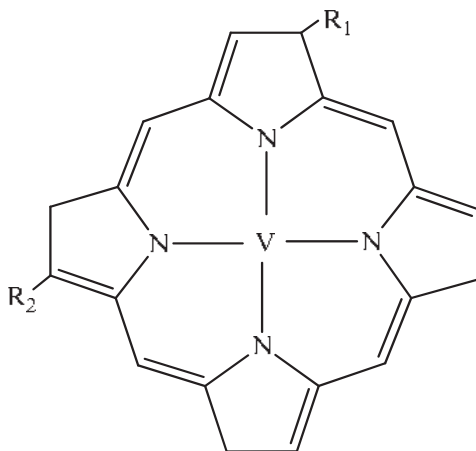


акридин

Ниже показана типичная реакция денитрификации. Лишь в редких случаях можно удалить азот без насыщения ароматических колец:



Атомы никеля и ванадия в остатках обычно образуют связи в порфириновых структурах. Ниже показана типичная молекула ванадилпорфирина:



Эти структуры плоские, и атомы металлов удаляются сравнительно легко, если поры катализатора достаточно крупны, чтобы вместить содержащие их молекулы. Ванадий удаляется значительно легче, чем никель.

3.1.7. Изомеризация

Первые успешные усилия по исследованию и разработке каталитических процессов для изомеризации *n*-парафинов были предприняты в начале 1930-х гг. Большая потребность в высокооктановом авиационном бензине во время Второй мировой войны сильно ускорила практическую реализацию сделанных открытий.

В качестве катализаторов процессов изомеризации использовались катализаторы Фриделя – Крафтса, типичными представителями которых являются хлориды алюминия и водорода, и бифункциональные катализаторы гидрогенизации.

Катализаторы Фриделя – Крафтса представляют собой системы первого поколения. Хотя они позволяют работать при низких температурах и, следовательно, при более благоприятном равновесии реакции изомеризации, их преимущество теряется из-за неэкономичности и сложности применения. Высокий расход и сравнительно короткий срок службы катализатора увеличивают затраты на обслуживание и снижают длительность цикла эксплуатации.

Эти проблемы были решены разработкой бифункциональных катализаторов, относящихся ко второму поколению катализаторов изомеризации. Они содержат металлический компонент гидрирования и работают в водородной сре-

де. Их недостаток – более высокие значения рабочей температуры по сравнению с катализаторами Фриделя – Крафтса.

Необходимость работать при более низких значениях температуры, когда равновесие реакции сдвинуто в более благоприятную сторону, обусловило разработку катализаторов третьего поколения. К ним относятся сульфатированные металлооксидные катализаторы. С точки зрения химии их можно отнести к твердым суперкислотам.

Они составляют основу нового поколения катализаторов изомеризации и в последние годы активно обсуждаются в научной литературе. Наиболее распространенными из них являются оксиды олова (SnO_2), циркония (ZrO_2), титана (TiO_2) и железа (Fe_2O_3), сульфатированные серной кислотой или сульфатом аммония. Сульфатированный оксид алюминия не проявляет активность в реакциях углеводородов.

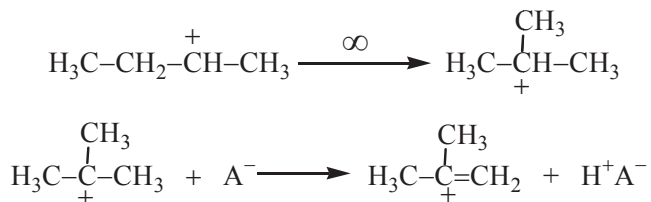
Принято считать, что изомеризация на бифункциональных катализаторах происходит через промежуточные олефины. Образование олефина катализирует-ся металлическим компонентом, в данном случае это платина:



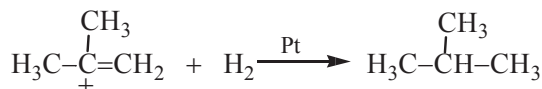
Реакция обратима, и так как катализатор работает при высоком давлении водорода, равновесие сдвигается далеко влево. Но олефин связывается кислотной функцией (H^+A^-) катализатора с образованием карбониевого иона, и, несмотря на неблагоприятное положение равновесия, в олефин преобразуется большое количество бутана:



В результате перегруппировки получается:



В конечном счете в результате гидрирования образуется изопарафин:



На глубину процесса изомеризации влияют следующие рабочие параметры:

- а) температура в реакторе;
- б) объемная скорость подачи сырья;
- в) соотношение водород/углеводороды;
- г) давление;
- д) примеси (H_2O , S).

3.2. Нефтехимические процессы

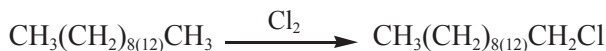
3.2.1. Производство линейных алкилбензолов

Промышленность по производству моющих средств возникла в конце 1940-х гг. с появлением алкилбензолсульфоната натрия (сульфонола), далеко превосходящего по своей очищающей способности природные мыла. Последние представляют собой натриевые соли жирных кислот, получаемые путем щелочного омыления триглицеридов растительного или животного происхождения. Первые алкилбензолсульфонаты являлись, по сути, додецилбензолсульфонатами натрия и также были известны как разветвленные алкилбензолсульфонаты. Их получали по методу Фриделя – Крафтса алкилированием бензола тетрамерами пропилена – смесью разветвленных олефинов C_{12} . Додецилбензолы затем сульфировались олеумом или трехокисью серы (SO_3), после чего следовала их нейтрализация гидроксидом натрия или кальцинированной содой.

Вследствие меньшей стоимости и большей эффективности в широком спектре рецептов моющих средств додецилбензолсульфонаты быстро вытеснили природные мыла из сферы бытовой стирки и мойки посуды. Однако, несмотря на превосходство в качестве, разветвленные алкилбензолсульфонаты имели малую скорость биоразложения в окружающей среде и в начале 1960-х гг. стали вытесняться линейными алкилбензолсульфонатами (ЛАБС), скорость биоразложения линейных алкильных цепей которых была вполне сопоставима со скоростями разложения природных мыл и других природных и полусинтетических моющих средств.

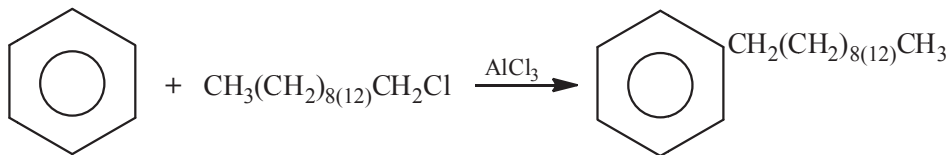
В течение 1960-х гг. появились следующие способы производства линейных алкилбензоатов (ЛАБ):

А. Хлорирование нормальных парафинов:

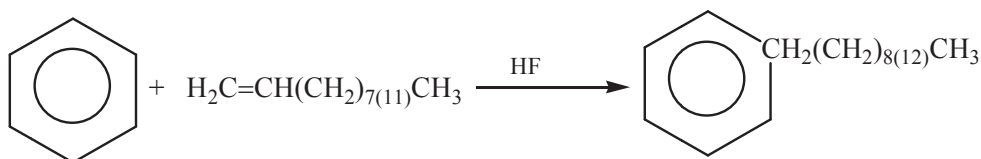


На второй стадии этого процесса алкилируется монохлорпарафинами в присутствии катализатора – хлорида алюминия AlCl_3 . Вариант такого способа

был разработан и переведен на промышленную эксплуатацию компанией *ARCO Technology Inc*:



Б. Хлорирование *n*-парафинов с последующим дегидрохлорированием и алкилированием образующимися олефинами бензола, как правило, с применением в качестве катализатора плавиковой кислоты. Примером такого процесса является процесс CDC (английская аббревиатура *Chlorination/DehydroChlorination*) компании *Shell*. Такой вид технологии среди прочих промышленно применялся до середины 1980-х гг. компанией *Hüls AG* в Германии:



В начальный период производства ЛАБ хлорирование парафинов с последующим алкилированием в присутствии AlCl_3 давало определенные преимущества. Однако в дальнейшем ведущим стал способ дегидрирования и HF -алкилирования ввиду экономической выгоды и более высокого качества продуктов.

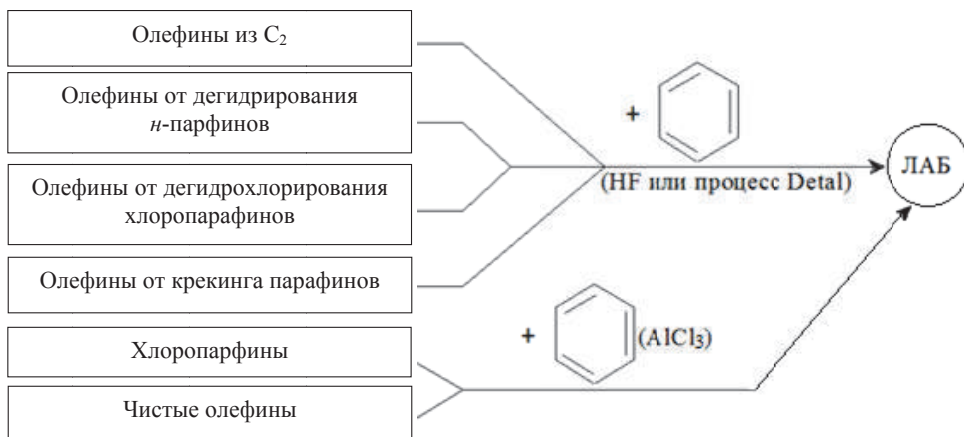
В табл. 48 приведены доли производства ЛАБ по различным технологиям в 2001 г.

Таблица 48

Доли производства ЛАБ по различным технологиям

Технология	Доля производства, %
Хлорирование и алкилирование	10
Дегидрирование и алкилирование	81
Алкилирование олефинами высокой чистоты	9
Всего	100

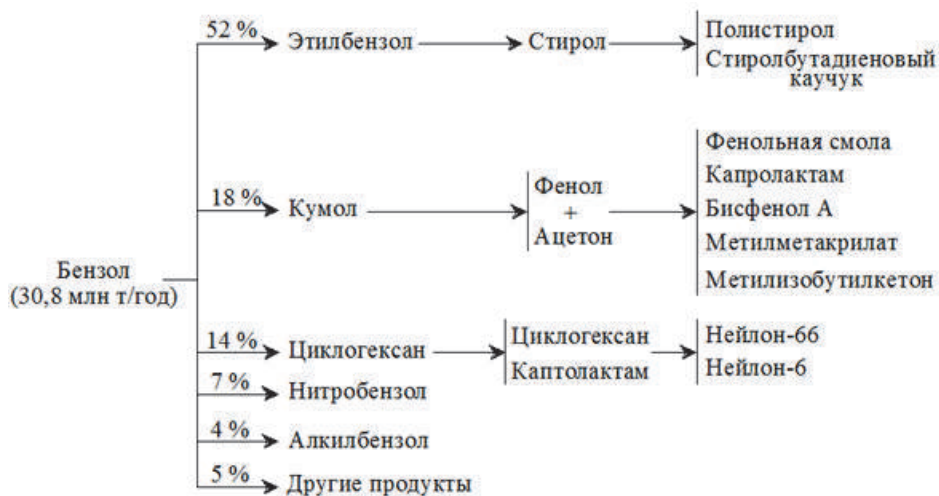
Пути получения ЛАБ:



3.2.2. Производство ароматических соединений

Комплекс по производству ароматических соединений (углеводородов) – это совокупность технологических установок, которые используются для преобразования нефтяных бензиновых фракций и пиробензина в основные промежуточные продукты нефтехимии: бензол, толуол и ксилол (БТК). Бензол – это универсальный нефтехимический строительный блок, применяемый для получения более 250 различных продуктов.

Мировое потребление бензола в 2001 г.:



Наиболее важными производными бензола являются этилбензол, кумол, циклогексан.

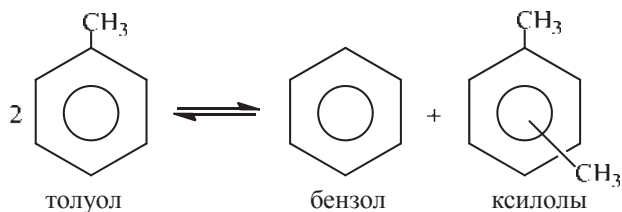
Ксилолы, известные также под названием *суммарные ксилолы*, содержат четыре различных ароматических изомера C_8 : *пара*-, *орто*-, метаксилол и этилбензол. Небольшое количество суммарных ксилолов применяется в качестве растворителей, но большая их часть подвергается в комплексе дальнейшей переработке для выделения одного или более отдельных изомеров. Важнейшим ароматическим изомером C_8 является *n*-ксилол, используемый почти исключительно для производства полиэфирных волокон, смол и пленок. В последние годы рост производства полиэфирных волокон как синтетических заменителей хлопка составил от 5 до 6 % в год. Рост производства смол в связи с появлением полиэтиленовых (полиэтилен-терефталатных) контейнеров составляет от 10 до 15 % в год.

Мировое потребление ксилолов в 1999 г.:

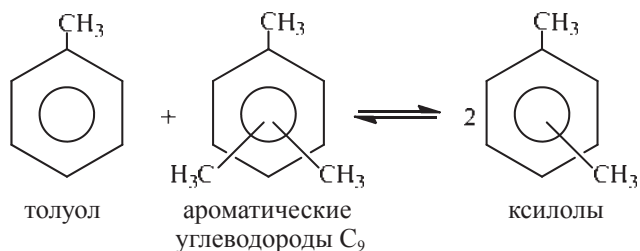


Толуол становится все более важным при получении ксилолов путем диспропорционирования и трансалкилирования, а также тринитротолуола (тротила). Преобразование толуола в равновесную смесь бензола и ксилолов называется *диспропорционированием*. Преобразование смеси толуола и ароматических углеводородов A_9 в ксилолы путем перемещения метильных групп между метилзамещенными ароматическими углеводородами называется *трансалкилированием*. Как правило, обе реакции протекают в направлении равновесного распределения бензола и алкилзамещенных ароматических углеводородов.

Диспропорционирование:



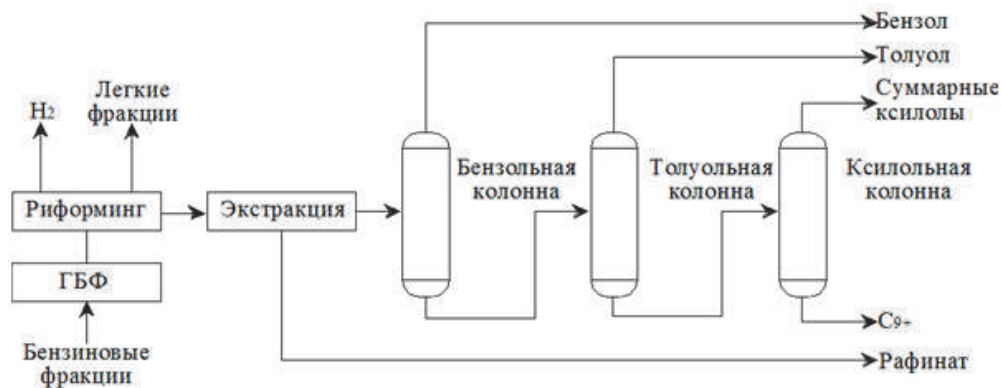
Трансалкилирование:



Комплексы по производству ароматических углеводородов могут быть укомплектованы установками различного назначения. Простейший комплекс производит лишь бензол, толуол и суммарные ксилолы и состоит из следующих основных технологических установок:

- а) *гидроочистка бензиновых фракций* (ГБФ) для удаления серо- и азотсодержащих примесей;
- б) *каталитический риформинг* для производства ароматических углеводородов из бензиновых фракций;
- в) *экстракционные установки* для экстракции БТК.

Простой комплекс для производства ароматических углеводородов представлен ниже.



3.2.3. Этилбензол

Этилбензол – один из промежуточных продуктов нефтехимии, потребляемых сегодня в наибольших объемах. Почти весь производимый этилбензол идет на получение стирола. По этой причине заводы по производству этилбензола

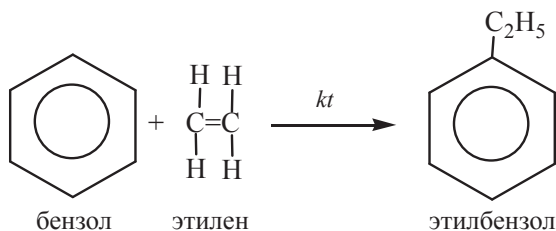
и стирола обычно располагают рядом, что дает возможность выгодно использовать на стирольном заводе пар, вырабатываемый этилбензольной установкой.

Технология производства этилбензола за последние 25 лет существенно изменилась. До 1980 г. почти весь этилбензол получали реакцией алкилирования Фриделя – Крафтса в жидкой фазе на алюмохлоридном катализаторе. Несмотря на невысокое качество производимого этилбензола и необходимость избавиться от отработанного катализатора, многие установки получения этилбензола на алюмохлоридном катализаторе, построенные в 1970-х гг., продолжают удовлетворительно работать и сегодня.

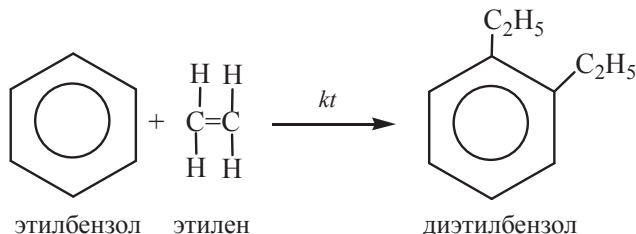
Начиная с 1980-х и до середины 1990-х гг. большинство новых установок строили в расчете на новый процесс алкилирования в газовой фазе на цеолитном катализаторе, свободный от многих недостатков, присущих алюмохлоридной технологии. Процесс разработки цеолитных катализаторов привел к появлению в середине 1990-х гг. новых процессов алкилирования в жидкой фазе. Сегодня благодаря высокому качеству продукта и низкому расходу катализатора на новых установках применяются исключительно процессы в жидкой фазе.

Как видно ниже, этилбензол получают алкилированием бензола этиленом в присутствии цеолитного катализатора. В незначительной степени происходит также дальнейшее алкилирование с образованием диэтилбензола и высших этилбензолов (полиэтилбензолов). С очень малой скоростью идут и другие реакции, дающие такие вещества, как дифенилэтан и высококипящие соединения. Все реакции алкилирования протекают с выделением тепла.

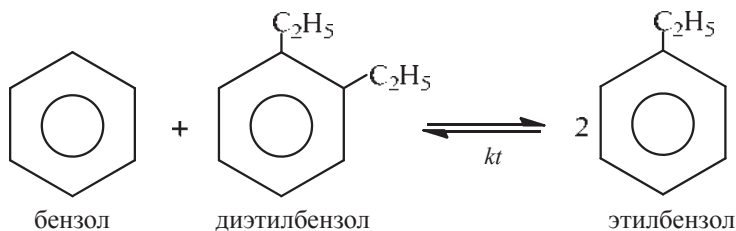
Первичное алкилирование:



Вторичное алкилирование:



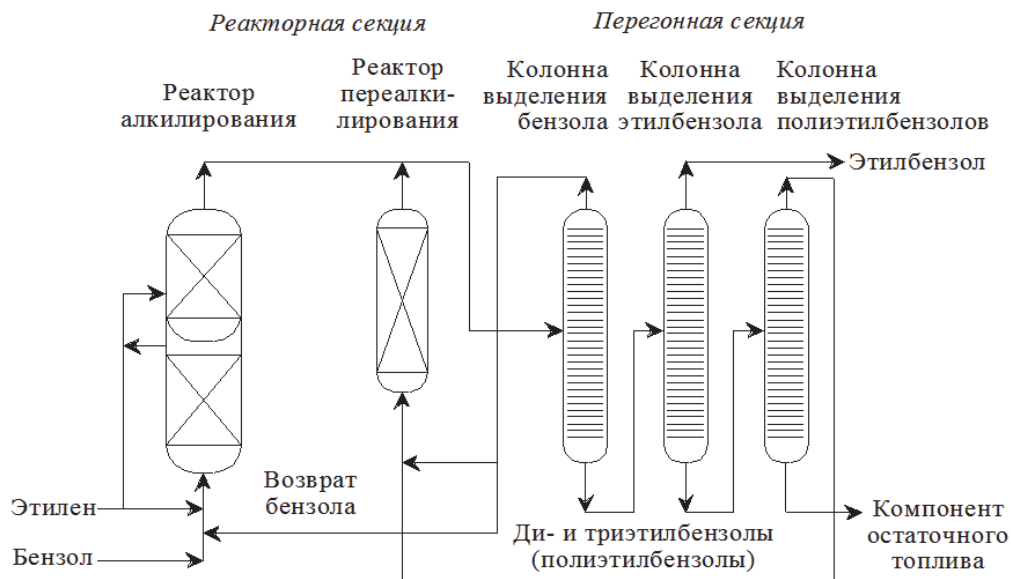
Переалкилирование (трансалкилирование):



Полиэтилбензолы, образовавшиеся в результате последовательного алкилирования, переалкилируют (посредством реакций переноса этиловых групп) бензолом и получают дополнительное количество этилбензола. Эти реакции протекают медленнее реакции алкилирования и лимитированы равновесием. Теплота реакций практически равна нулю, так что условия являются, по существу, изотермическими.

Алкилирование бензола этиленом дает смесь алкилбензолов. Смесь перегоняют в трех колоннах, последовательно выделяя из нее целевой продукт, избыточный бензол, возвращаемый в реактор алкилирования, и полиэтилбензолы, подаваемые в реактор переалкилирования.

Технологическая схема процесса EBOne дана ниже:



Катализаторы реакторов алкилирования и переалкилирования чрезвычайно стабильны и могут работать длительное время. Кроме того, опыт эксплуатации промышленных установок показывает возможность поддерживать постоянные рабочие условия на всем протяжении цикла без ухудшения селективности процесса. Длительный цикл работы увеличивает время пребывания установки в эксплуатации и сокращает удельный расход катализаторов. Проектная длительность цикла обычно выбирается в соответствии с межремонтным сроком работы стирольной установки и составляет от 2 до 6 лет.

Катализаторы стареют из-за отложения кокса или каталитических ядов и регенерируются контролируемым выжигом этих отложений. Длительный срок службы между регенерациями исключает необходимость в резервных реакторах и оборудовании для регенерации. Катализатор обычно выгружают и вывозят для регенерации на сторонней установке. Регенерированные катализаторы имеют такую же активность и избирательность, как свежеприготовленные.

Катализаторы невосприимчивы к большинству ядов, к которым чувствительны другие процессы алкилирования (в частности, к воде и сере). Поскольку катализаторы способны работать в присутствии воды, нет необходимости осушать сырье, так что оборудование для отгонки воды не требуется. Вода, содержащаяся в бензоле или этилене, либо отходит с отходящим газом, либо конденсируется в выпарном конденсаторе сверху бензольной колонны и затем удаляется.

3.2.4. Стирол

Стирол, или винилбензол, – важный промышленный химический продукт, мономер, применяемый в производстве множества различных полимеров. Благодаря наличию активной винильной группы стирол легко поддается гомополимеризации или сополимеризации с другими мономерами. Процессы промышленного производства стирола дегидрированием этилбензола были разработаны в Германии и США в 1930-х гг. Высокая потребность в синтетическом каучуке во время Второй мировой войны стала мощным стимулом для производства стирола. Спрос его на полимеры стал вполне сравним со спросом на топливо. Объем производства стирола в 2003 г. превысил 22 млн т.

Свыше 60 % производимого в настоящее время стирола направляется на производство полистирола. Остальная часть используется для получения широкого ряда жидких и твердых сополимеров, в том числе стиролакрилонитрила (САН), акрилонитрилбутадиенстирола (АБС), стирол-бутадиенового латекса и бутадиен-стирольного каучука (БСК).

В табл. 49 представлены проекты стирольной технологии.

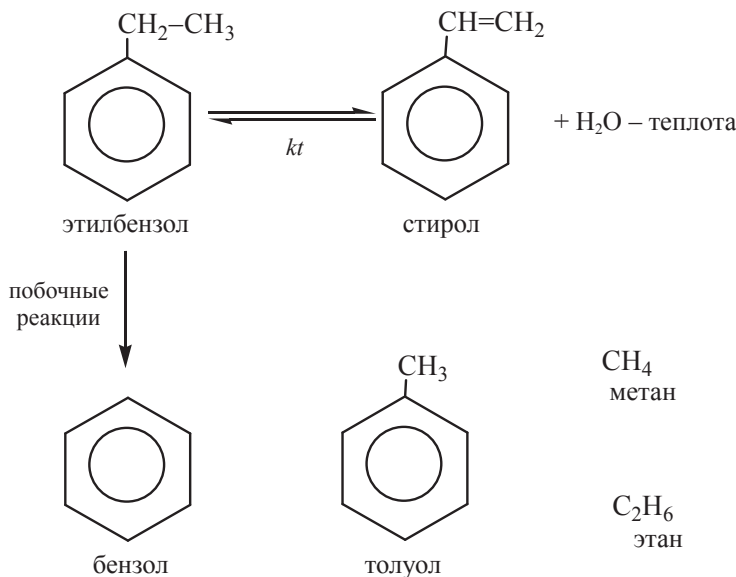
Таблица 49

Проекты классической стирольной технологии

Заказчик	Местоположение	Мощность, тыс. т/год	Начало работы с процессом, год	Состояние
Chevron Phillips Chemical	Саудовская Аравия	715	2002	Проектирование
<i>BP-SPC (SECCO)</i>	Китай	500	2002	То же
Asahi Kasei	Япония	330	2001	Строительство
BYPC	Китай	84	2001	Эксплуатация
Kaucuk	Чехия	170	2000	То же
<i>P.T. SMI II</i>	Индонезия	200	1996	»
SADAF	Саудовская Аравия	500	1996	»
Kaucuk	Чехия	130	1996	»
Innova	Бразилия	180	1996	»
Nova	Канада	427	1996	»
PTTPPI	Индонезия	500	1996	Приостановлен
Jilin	Китай	100	1996	Эксплуатация
<i>Chemical Company Dwory</i>	Польша	100	1995	То же
<i>BASF</i>	Бельгия	245	1995	»
<i>TPI</i>	Таиланд	200	1995	»
<i>Yangzi/BASF</i>	Китай	120	1994	»
Ангарск	Россия	120	1993	Приостановлен
<i>Maoming</i>	Китай	100	1992	Эксплуатация
АКРО	страны бывшего СНГ	370	1992	Приостановлен
<i>Mitsubishi Chemicals</i>	Япония	350	1992	Эксплуатация
<i>Grand Pacific</i>	Тайвань	130	1992	То же
<i>Supreme</i>	Индия	100	1992	Приостановлен
<i>Supreme (Polychem)</i>	То же	60	1992	То же
<i>Idemitsu IV</i>	Малайзия	200	1992	Эксплуатация
<i>Pemex II</i>	Северная Америка	250	1992	Приостановлен
<i>Chiba Styrene Monomer</i>	Япония	250	1992	Эксплуатация
<i>Mitsui Chemicals</i>	То же	240	1991	То же
<i>TPC</i>	Иран	95	1991	»
<i>P.T. GSP</i>	Индонезия	120	1990	Приостановлен
<i>Petroflex</i>	Бразилия	80	1990	Отменен
<i>Confidential</i>	Азия	80	1990	То же
<i>P.T. SMI I</i>	Индонезия	100	1990	Эксплуатация
<i>NSMC</i>	Япония	200	1988	То же
<i>LGH</i>	Корея	180	1988	»
<i>Idemitsu III</i>	Япония	200	1988	»

Химия процессов

Основной реакцией классического стирольного процесса является дегидрирование этилбензола с образованием стирола и водорода. В результате побочных реакций образуются также бензол и толуол и некоторое количество легких соединений. Реакции показаны ниже:



Классический стирольный процесс

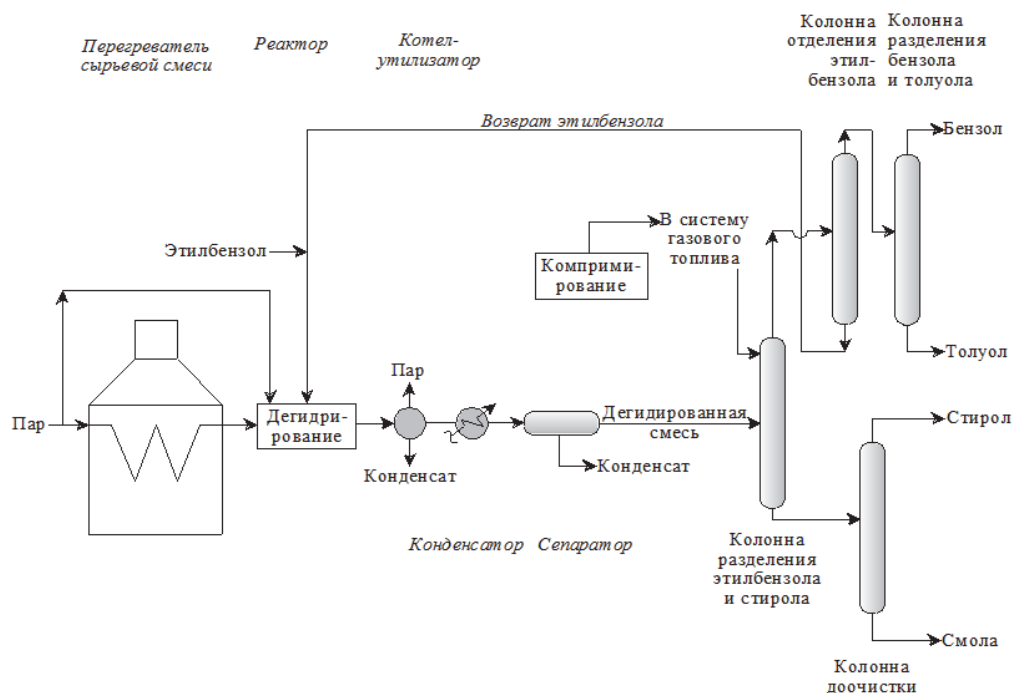
Упрощенная технологическая схема классического стирольного процесса показана ниже. Свежий и рециркулированный этилбензол смешивают с паром и перегревают. Затем смесь соединяют с дополнительным количеством перегретого пара и дегидрируют в многоступенчатом радиально-поточном каталитическом реакторе.

Горячий эфлюент реактора поступает в теплообменник-утилизатор, где охлаждается и конденсируется. Несконденсировавшиеся газы после компримирования и отделения углеводородов направляют в систему газового топлива. Жидкость отстаиванием разделяется на фазы водного конденсата и дегидрированной органической смолы.

Из дегидрированной смолы (состоящей из стирола, непрореагировавшего этилбензола, бензола, толуола и более высококипящих компонентов) фракционированием выделяют стирол. Смесь сначала поступает в колонну разделения этилбензола и стирола, с верха которой отбираются этилбензол и легкие компоненты. Их направляют в колонну выделения этилбензола. Этилбензол возвраща-

ют в реактор дегидрирования. Верхний продукт колонны выделения этилбензола разделяют на бензол и толуол высокой чистоты или в виде смеси отправляют на близлежащий нефтеперерабатывающий завод.

Нижний продукт колонны разделения этилбензола и стирола поступает в колонну доочистки стирола, с верха которой отбирают готовый стирол. Остатком этой колонны является небольшое количество смолы, которую обычно сжигают как топливо в пароперегревателе.



Катализаторами дегидрирования отрасль снабжают несколько производителей, в числе которых *Criterion (CRI)*, *Süd-Chemie* и *Dow*. Катализатор дегидрирования этилбензола состоит из оксида железа, промотированного оксидом калия. В качестве вспомогательных промоторов применяются оксиды других металлов, в том числе хрома, церия, олова, кальция, платины и титана. В целом на рынке катализаторов доминируют две компании: *CRI* и *Süd-Chemie*. При низких значениях кратности пара к сырью наиболее стабильным и селективным является катализатор *Hypercatal*, производимый *CRI*. Этот катализатор известен также своей высокой механической прочностью и низкой скоростью истирания. В течение последнего десятилетия большинство заводов, спроектированных *Badger*, работали на *CRI*.

3.2.5. Кумол

Кумол промышленно производится путем алкилирования бензола пропиленом в присутствии кислотного катализатора. В течение многих лет для реакции алкилирования было опробовано множество катализаторов, в том числе трифторид бора, фторид водорода, хлорид алюминия и фосфорная кислота.

Хотя фосфорная кислота в твердой фазе (ТФК) представляет собой весьма эффективный и экономичный катализатор для синтеза кумола, для ее применения существуют ограничения, которые выражаются в следующем:

а) вследствие олигомеризации пропилена и образования тяжелого алкилата выход кумола составляет не более 95 %;

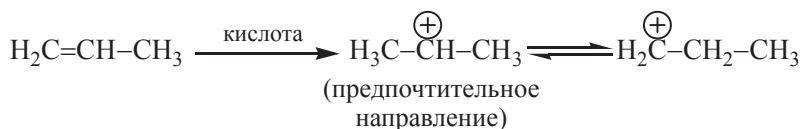
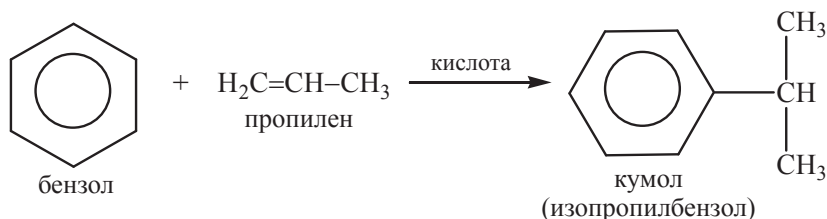
б) катализатор не регенерируется и подлежит удалению после каждого цикла катализа.

В 1992 г. *UOP* разработала наиболее эффективный катализатор для производства кумола на базе β -цеолита (*QZ-2000*).

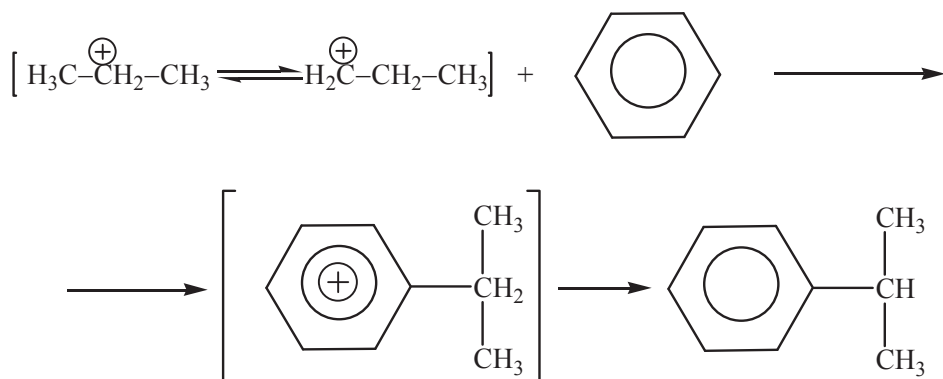
Химия процесса алкилирования и механизм реакции показаны ниже. Олефин образует промежуточный ион карбония, воздействующий на ароматическое ядро при механизме электрофильного замещения. Углеродный атом пропилена в соответствии с правилом Марковникова приобретает двойную олефиновую связь. Добавление алкильного заместителя к бензольному кольцу слабо подталкивает его к дальнейшему алкилированию с образованием диизопропилбензола (ДИПБ) и более тяжелого побочного алкилата.

Катализатор *QZ-2000* действует как сильная кислота. Активные участки кремнийалюминиевой структуры катализатора являются для адсорбированного олефина донорами протонов. Так как *QZ-2000* является сильной кислотой, он может действовать при весьма низких температурах.

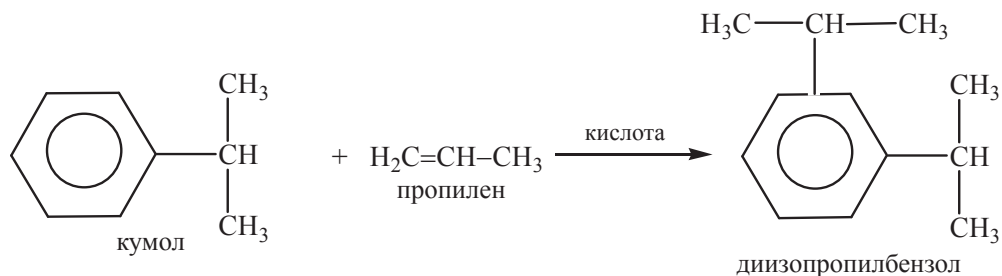
Основная реакция:



Механизм реакции:



Вторичная реакция:

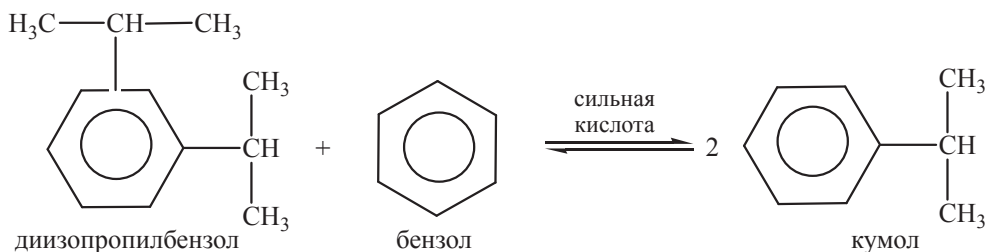


Низкая температура реакции снижает скорость конкурирующих реакций олигомеризации олефина, что выражается в большей избирательности по отношению к кумолу и уменьшает образование тяжелых побочных продуктов.

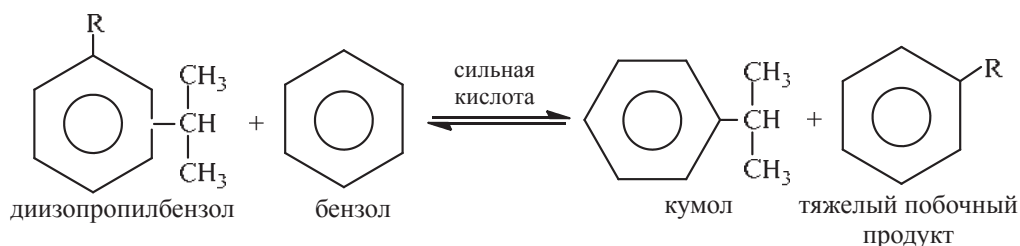
Трансалкилирование (пересалкилирование) ДИПБ

Трансалкилирование представляет собой кислотно катализируемый перенос изопропильной группы от молекулы ДИПБ к бензольной с образованием двух молекул кумола. Процесс *Q-Max* предусматривает секцию реакции алкилирования, в которой образуется около 85–95 % масс. кумола и 5–15 % масс. ДИПБ. После отделения товарного кумола путем фракционирования ДИПБ реагирует с возвратным бензолом при оптимальных условиях с трансалкилированием и образованием дополнительного количества кумола. При совместной работе реакторов алкилирования и трансалкилирования, дающей возможность использовать все преимущества катализатора QZ-2000, выход кумола возрастает до 99,7 % масс.

Первичная реакция:



Возможная побочная реакция:



Побочные реакции

Кроме основной реакции алкилирования бензола пропиленом, все кислотные катализаторы в той или иной мере способствуют нежелательным побочным реакциям. К числу последних относятся:

Олигомеризация олефинов. Модель кислотного катализируемого алкилирования можно представить диффузией олефинов на насыщенные бензолом активные участки с последующей адсорбцией и реакцией. Возможной побочной реакцией является соединение карбониевого иона с пропиленом, что ведет к образованию олефина C_6 , или даже дальнейшая реакция с образованием олефинов C_9 , C_{12} либо более тяжелых.

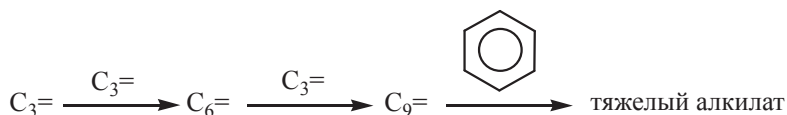
Алкилирование бензола тяжелыми олефинами. После образования тяжелых олефинов через механизм олигомеризации они могут вступать в реакцию с бензолом с образованием гексилбензола и более тяжелых побочных алкилированных бензолов.

Полиалкилирование. Введение изопропильной группы в бензольное кольцо с образованием кумола слабо стимулирует кольцо к дальнейшему замещению, главным образом в *мета*- и *пара*-позициях, с образованием ДИПБ и более тяжелых алкилатов.

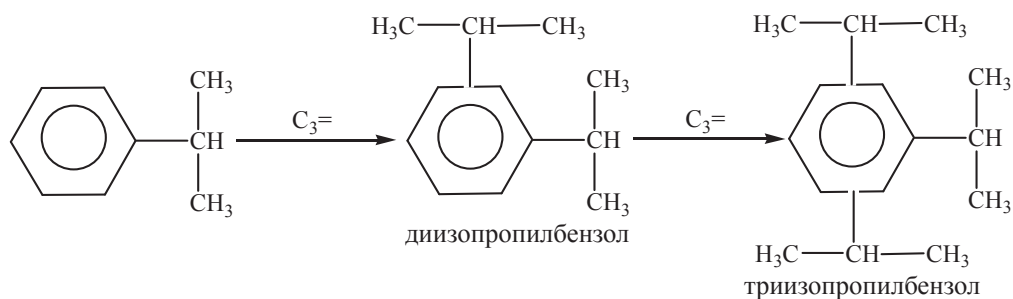
Реакции гидридного переноса. Перенос водорода к олефину третичным атомом углерода кумола способен привести к образованию кумилового карбо-

ниевго иона, который может реагировать с другой молекулой бензола, образуя дифенилпропан.

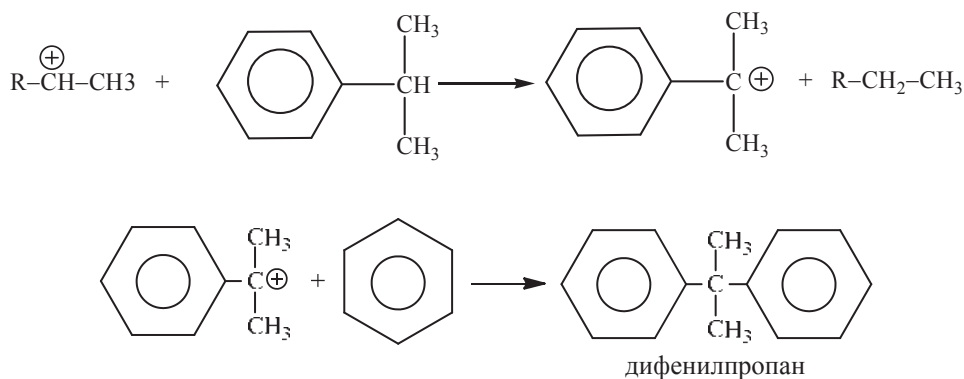
Олигомеризация олефина:



Переалкилирование:



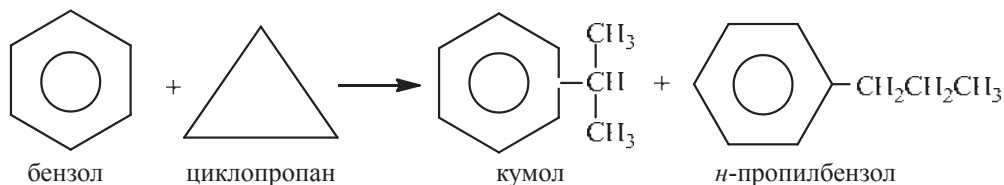
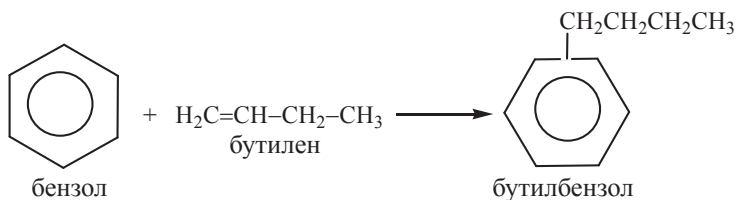
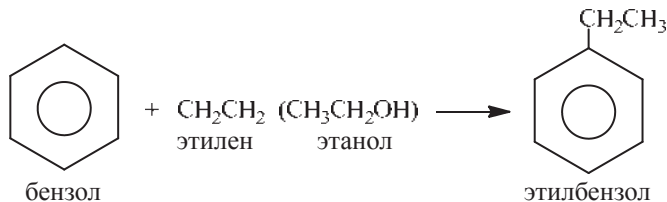
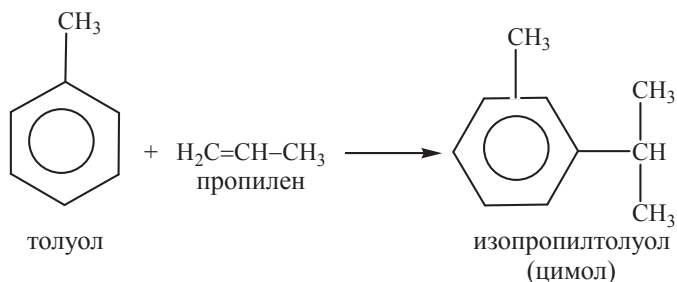
Гидридный перенос:



Влияние примесей в сырье на чистоту товарного кумола

В процессе *Q-Max* влияние нежелательных побочных реакций минимально: чистота товарного кумола определяется в основном остаточным переходом примесей из сырья.

Ниже изображены реакции, где сырьевые примеси приводят к образованию примесей в товарном кумоле:



3.2.6. Фенол и ацетон

Идея получать фенол из кумола (изопропилбензола) возникла в 1940-х гг., когда *UOP* впервые предложила технологию производства кумола для повышения октанового числа бензина, а несколько позже *BP* и *Hercules* разработали промышленный способ получения фенола и ацетона пероксидированием кумола.

С тех пор кумол стал основным сырьем для производства фенола: так, гидропероксидированием первого получают около 95 % всего фенола, производимого в мире.

До Второй мировой войны фенол получали выделением из каменноугольной смолы, а также через сульфирование и хлорирование бензола с последующим гидролизом до фенола в виде побочных солей. В 1970-х гг. *DSM* представила новый промышленный способ, заключающийся в окислении толуола до бензойной кислоты с последующим окислительным декарбоксилированием до фенола. Но из-за меньшей селективности по сравнению с кумольным процессом этот способ менее привлекателен с точки зрения промышленного производства.

Таким образом, кумольный процесс является оптимальным для получения фенола и ацетона высокой чистоты через окисление кумола кислородом воздуха.

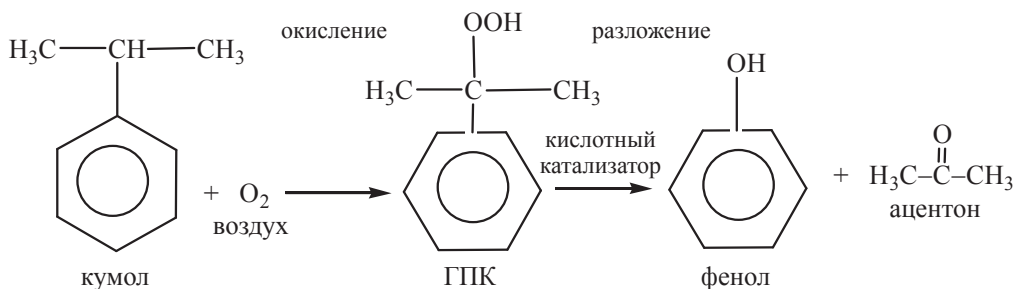
Процесс характеризуется окислением под давлением для увеличения выхода продукта и повышения уровня безопасности, улучшенной технологией разложения гидропероксида кумола (ГПК) с повышенной избирательностью к продуктам, новаторской технологией прямой нейтрализации продуктов окисления, уменьшающей объем отходов, и усовершенствованной низкзатратной схемой разделения продуктов.

Далее показаны основные реакции получения фенола и ацетона методом пероксидирования кумола. Обе реакции протекают с выделением большого количества тепла.

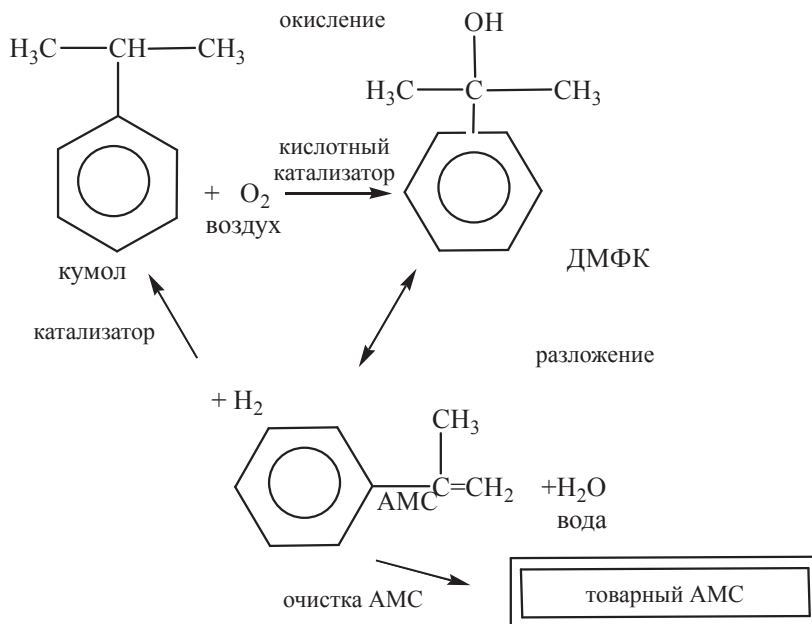
Окисление кумола до гидропероксида происходит по свободнорадикальному механизму, в значительной мере автокатализируемому ГПК. Реакция разложения, катализируемая сильной неорганической кислотой, обладает высокой избирательностью к фенолу и ацетону.

Побочные реакции, протекающие параллельно с основными, подавляют подбором оптимальных условий. Основным побочный продукт окисления – диметилфенилкарбинол (ДМФК). Реакции с участием АМС (α -метилстирол) и ДМФК играют значимую роль.

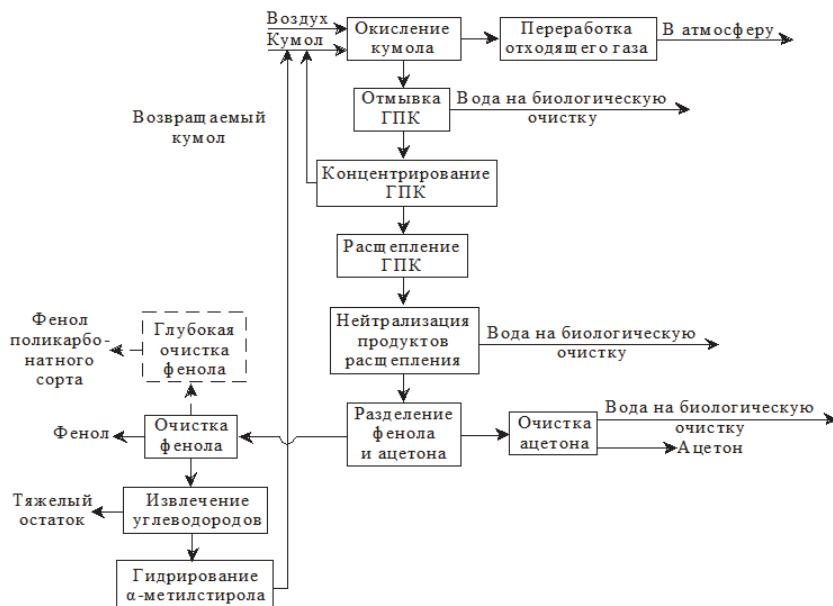
Основные реакции процесса:



Реакции с участием АМС и ДМФК:



Ниже приведена упрощенная блок-схема получения фенола и ацетона из кумола:



3.2.7. Производство оксигенатов

Синтез метанола

Метанол синтезируется из водорода и оксидов углерода в присутствии медного катализатора с высокой селективностью. Происходят следующие основные реакции:



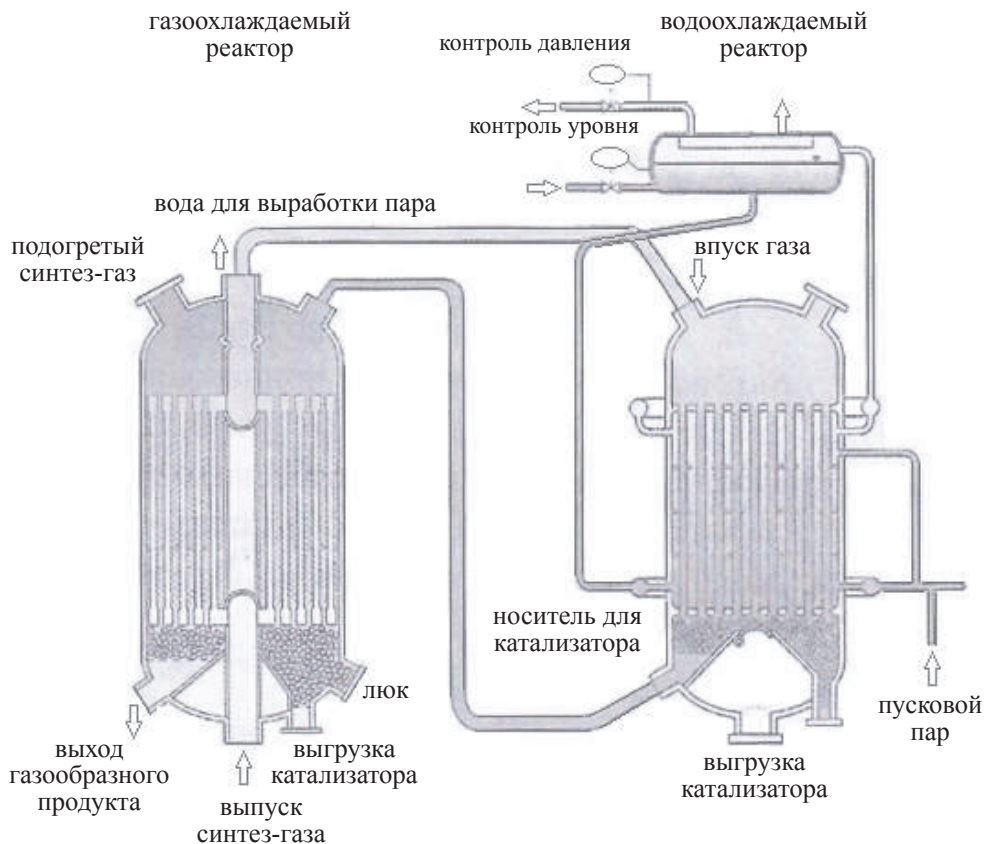
Реакции протекают с выделением большого количества тепла, требующего незамедлительного отведения. Наиболее эффективное отведение обеспечивается описываемыми ниже реакторами конструкции *Lurgi*.

Важную роль в снижении себестоимости метанола играет эффективность конверсии в метанол в реакторах синтеза. Кроме того, экономическую выгоду дает оптимальное использование теплоты реакции, сокращающее общий расход энергии.

Сегодня в промышленности применяются два типа каталитических реакторов с неподвижным слоем: парогенерирующие реакторы с водяным охлаждением и реакторы с газовым охлаждением. С самого начала эпохи технологий низкого давления *Lurgi* оборудовала метанольные установки трубчатыми реакторами, в которых теплота реакции передавалась кипящей воде.

Водоохлаждаемый метанольный реактор конструкции *Lurgi* по сути представлял собой вертикальный кожухотрубный теплообменник с неподвижными трубными решетками. Катализатор размещается в трубах, будучи осажден на слое инертного материала. Из нижней трубной решетки выводится пароводяная смесь, образующаяся за счет теплоты реакций. Температуру реакций можно контролировать регулятором давления пара. Квазиизотермический реактор дает очень высокий выход метанола при низкой кратности рециркуляции и минимальном количестве побочных продуктов.

Ниже изображена схема так называемого комбинированного конвертера синтеза. Высокий коэффициент теплопередачи в реакторе с водяным охлаждением позволяет ему работать при высокой концентрации реагирующих компонентов во входящем газе. Высокая концентрация достигается за счет резкого снижения скорости рециркуляции. В этих условиях реактор дает очень высокий выход метанола. Выходящий из него обогащенный метанолом газ поступает в газоохлаждаемый реактор. Реакция в нем проводится по оптимальному маршруту при последовательно убывающих значениях температуры. Оптимальный профиль температур обеспечивается противоточным теплообменом с газом, поступающим в водоохлаждаемый реактор.



Последнее поколение катализаторов синтеза метанола позволяет получить на выходе газоохлаждаемого реактора температуру около 220 °С.

Ректификация метанола

Сырой метанол, полученный в секции синтеза, содержит воду, растворенные газы и некоторое количество нежелательных, но неизбежных побочных продуктов с точкой кипения, отличающейся от точки кипения метанола. Секция ректификации предназначена для удаления этих примесей с тем, чтобы качество метанола отвечало требованиям.

Очистка метанола осуществляется в три этапа:

- дегазация;
- удаление низкокипящих побочных продуктов;
- удаление высококипящих побочных продуктов.

Растворенные газы отделяются от метанола за счет испарения при снижении давления, когда сырой метанол попадает в расширительный сосуд. Легкие фракции и остатки растворенных газов отделяются в колонне дегазации. Наконец в одной или двух колоннах ректификации происходит отделение более тяжелых фракций. При одной и той же чистоте продукта производительность линии, расход пара и капитальные затраты зависят от схемы ректификации. Двухколонная ректификация может обеспечить очень высокую производительность линии.

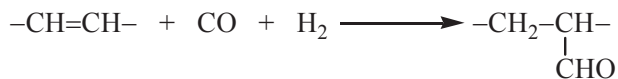
Получение спиртов методом оксосинтеза

Процесс, разработанный компанией *Johnson Matthey*, предназначен для превращения широкого ряда олефинов в соответствующие спирты. Сначала олефин превращают в альдегид реакцией с оксидом углерода и водородом (т. е. синтез-газом). Эта реакция называется *гидроформилированием*, или *оксосинтезом*. Затем альдегид гидрируют до спирта, который подвергают гидроочистке и выделяют ректификацией. Отличительной особенностью описываемого процесса является проведение реакции гидроформилирования на нелигандированном родиевом катализаторе. Это стало возможным благодаря появлению эффективного процесса извлечения родия. Применение в качестве катализатора нелигандированных соединений родия позволяет преобразовать в альдегиды и спирты широкий ряд линейных и разветвленных олефинов (как правило, от C₆ до C₁₄) при минимальном выходе побочных продуктов, т. е. при минимальном расходе сырья на единицу продукта.

Гидроформилирование

Олефиновое сырье (свежее или легкий циркулят) при давлении 245 бар (изб.) и температуре от 95 до 180 °С реагирует со смесью равных количеств водорода и оксида углерода (с синтез-газом). Реакция дает альдегид, содержащий на один атом углерода больше, чем исходный олефин. Выбор температуры зависит от перерабатываемого олефина и свойств, которыми должен обладать полученный спирт.

Суть этапа гидроформилирования можно представить следующим образом:

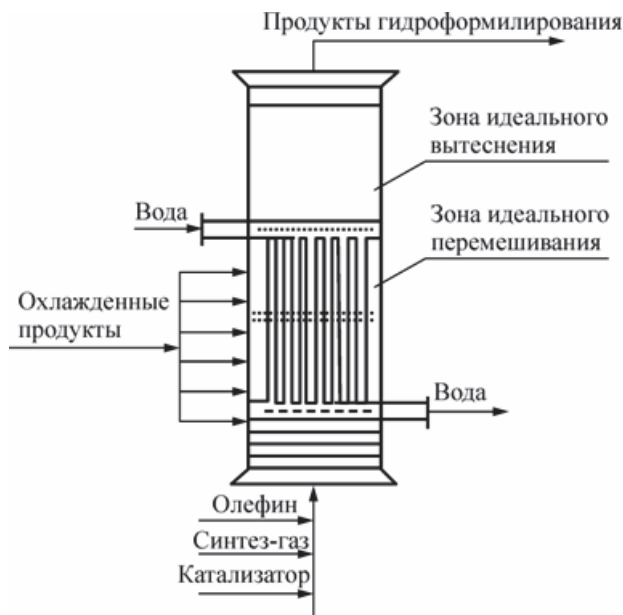


Реакция является экзотермической и проводится в водоохлаждаемых реакторах. Число реакторов определяется требуемой производительностью завода.

Катализатором служит нелигандированное соединение родия в низкой концентрации. Родий вводится в виде соли, растворяемой в олефиновом сырье.

В присутствии водорода и оксида углерода соль преобразуется в активную каталитическую форму. В условиях, существующих в реакторе, родий катализирует реакцию гидроформилирования, но не реакцию гидрирования альдегида. Поэтому выход побочных продуктов и удельный расход сырья меньше, чем при других технологиях гидроформилирования.

Олефины, содержащие более четырех атомов углерода, включают в себя изомеры. По ряду причин (в том числе из-за стерического затруднения) некоторые олефины трудно поддаются гидроформилированию. Кроме катализа реакции гидроформилированный родий способствует перемещению двойных связей на другие позиции. Перемещенная двойная связь может быть более доступной. Если перерабатывается олефин с концевой двойной связью (α -олефин), то, наоборот, важно предотвратить перемещение двойной связи. Условия в реакторе гидроформилирования выбираются такими, чтобы в зависимости от требуемых свойств спирта либо способствовать, либо препятствовать перемещению двойной связи.



Извлечение родия

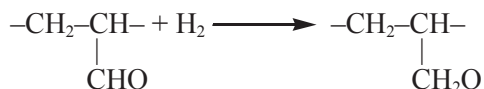
В результате снижения давления после прохождения реактора гидроформилирования из реакционной смеси выделяются растворенные водород и оксид водорода. Их частично возвращают в секцию гидроформилирования, а остаток направляют в систему газового топлива.

После снижения давления альдегид-олефиновая смесь пропускается через ряд слоев ионообменной смолы, в которых происходит извлечение родия. Затем ее выгружают для прокаливания, загружая вместо отработавшей смолы свежую.

После прокаливания объем родийсодержащего остатка резко уменьшается. Родий переходит в стабильный легко извлекаемый оксид, который можно снова превратить в родиевую соль на специализированном предприятии по переработке благородных металлов.

Гидрирование

После извлечения родия альдегид превращают в спирт, гидрируя в паровой фазе на медно-цинковом катализаторе *Pricat CZ 29/2*:



В стандартной конфигурации процесса гидрирование проводится под давлением 235 бар.

В зависимости от химической активности сырья и конкретных условий применения технологии, гидрирование может проводиться при более низком давлении и/или в жидкой фазе.

Медно-цинковый катализатор *Pricat CZ 29/2* предназначен для эффективного гидрирования альдегидов до спиртов за два подхода. Катализатор характеризуется высокой селективностью, а выход побочных продуктов минимален. Состав катализатора гарантирует его стойкость к соединениям серы, которые содержатся в сырье некоторых типов. Срок службы катализатора зависит от примесей в сырье и их концентрации.

Ректификация и гидроочистка

Сырой спирт выделяют ректификацией в трех колоннах, дающих четыре погона:

- *легкий погон, содержащий парафин и непревращенный олефин*, периодически возвращается в секцию гидроформилирования;
- *погон, содержащий небольшое количество непревращенного в спирт альдегида*, непрерывно возвращается в секцию гидрирования;
- *чистый спирт* направляется на гидроочистку или сразу в хранилище;
- *тяжелый погон, содержащий побочные эфиры*, используется как топливо или в качестве растворителя.

На финальной стадии процесса спирт подвергают гидроочистке пропусканием через слой никелевого катализатора *НТС 400* в присутствии водорода.

Гидроочистка, проводимая в жидкой фазе при температуре около 100 °С и давлении от 10 до 30 бар, удаляет остатки ненасыщенных соединений и карбонилы.

Значения температуры кипения изомеров некоторых спиртов разнесены настолько широко, что часть изомеров альдегидов трудно отделить от спиртов путем ректификации. Гидроочистка легко справляется с этой задачей.

Другое преимущество технологии – возможность производить широкий ассортимент спиртов из самого разнообразного сырья. Она рассчитана на получение спиртов от C_7 до C_{15} из соответствующих олефинов (с учетом того, что в процессе производства к углеродной цепи сырья добавляется один атом углерода).

Олефиновое сырье может быть извлечено из нефтезаводских газов (C_2 – C_4) посредством процессов *Polygas* компании *UOP*, *IFP Dimersol* Французского института нефти либо процессов олигомеризации этилена.

Технология позволяет осуществить следующие превращения:

- гексен → изогептанол;
- гептен → изооктанол;
- диизобутен → нонанол;
- октен → изононанол;
- нонены → изодеканол;
- тетрамер пропилена → тридеканол;
- α -олефины C_8 – C_{10} → спирты C_9 – C_{11} ;
- α -олефины C_{12} – C_{14} → спирты C_{13} – C_{15} .

Из олефинов с высокой степенью превращения можно получать за один проход и без потерь родия альдегиды, достаточно чистые для дальнейшей переработки. При этом можно обойтись без их промежуточной очистки.

3.2.8. Уксусная кислота

Уксусная кислота используется как реакционная среда для проведения окисления различных органических веществ: например, терефталевой кислоты полимерного сорта. Уксусную кислоту применяют и для получения лекарственных и душистых веществ, а также растворителей (например, в производстве ацетилцеллюлозы, ацетона). Она используется в книгопечатании и крашении, в пищевой промышленности, бытовой кулинарии и консервировании.

Ежегодный рост потребления уксусной кислоты в Азии в расчете на душу населения составляет 7–8 %. Важнейшая причина этого роста – высокий спрос на терефталевую кислоту.

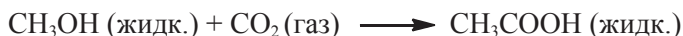
В промышленности уксусную кислоту получают несколькими способами: окислением ацетальдегида, прямым окислением этилена и т. д. Однако наи-

большее распространение в мире получил процесс синтеза уксусной кислоты из метанола и монооксида углерода методом карбонилирования.

Здесь описывается процесс производства уксусной кислоты карбонилированием метанола *ACETICA*[®], разработанный компанией *Chiyoda*. Процесс *ACETICA* проводится на гетерогенном родиевом катализаторе в виде активного комплекса родия, который химически иммобилизован на подложке из поливинилпиридиновой смолы. Чтобы уменьшить износ твердого каталитического материала, применяется барботажный реактор колонного типа.

Карбонилирование метанола монооксидом углерода проводится при умеренных температурах (от 170 до 190 °С) и давлениях (от 3,0 до 4,5 МПа).

Суммарная реакция карбонилирования метанола ($\Delta H = -138$ кДж/г·моль метанола):



Процесс *ACETICA* не нуждается в дополнительной воде для стабилизации активного родиевого комплекса. Поэтому реакционный раствор содержит менее 8 % воды, о чем свидетельствуют равновесные реакции ниже.

1. Этерификация уксусной кислоты и метанола:



2. Межмолекулярная дегидратация метанола:



При гидролизе йодистого метила в растворе образуется йодистый водород (иначе – йодоводород):



Определенное количество метанола и уксусной кислоты может вступать в реакцию с йодистым метилом:

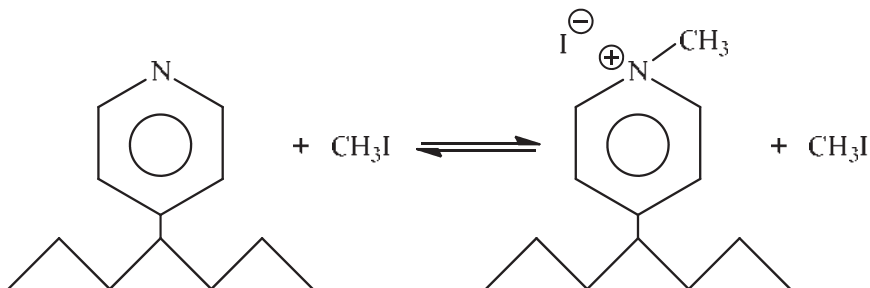


Приготовление катализатора

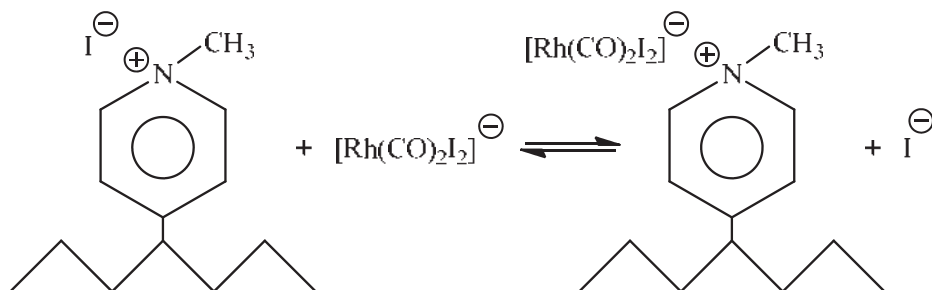
Промотор (CH_3I). В процессе *ACETICA* реакция карбонилирования промотируется метилйодидом. В секции получения метилйодида происходят следующие реакции:



Гетерогенный катализатор (комплекс родия, иммобилизованный на подложке из смолы). Процесс *ACETICA* проводится на гетерогенном родиевом катализаторе. После кватернизации метилйодидом атомы азота пиридиновых групп смолы становятся положительно заряженными:



Активный комплекс родия $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ путем ионного обмена иммобилизуется на подложке из кватернизированной поливинилпиридиновой смолы:



Так как ионообменное равновесие смещено в сторону твердой фазы, практически весь родий из реакционной смеси иммобилизуется на смоле.

Образование побочных продуктов

Газообразные побочные продукты (CO_2 , H_2 , CH_4). В реакторе карбонирования происходят также реакции образования побочных продуктов, в том числе конверсии водяного газа и метанирования, но потери CO и метанола в этих реакциях составляют менее 1 % от суммарного количества сырья.

Конверсия водяного пара:



Метанирование:



Жидкие побочные продукты. На начальной стадии работы установки образуются очень небольшие количества жидких побочных продуктов. Их концентрации (за исключением таких тяжелых продуктов, как пропионовая кислота) достигают равновесия. Тяжелые побочные продукты удаляются вместе с жидкостью, отбираемой с низа колонны доочистки.

Вопросы к главе 3

1. Алкилирование как один из способов получения высокооктановых компонентов бензина.
2. Схемы получения изооктана.
3. Химические реакции, заложенные в схему получения изооктана.
4. Сравнительный анализ алкилирования на жидких и твердых катализаторах.
5. Химические реакции, протекающие в процессе риформинга.
6. Каталитический крекинг. Сырье, используемое для этого процесса.
7. Дегидрирование. Основные промышленные продукты, получаемые по этому процессу.
8. Гидрокрекинг. Механизм процесса.
9. Гидроочистка. Катализаторы, используемые в процессе. Необходимость проведения гидроочистки.
10. Получение высокооктановых компонентов автобензинов с помощью изомеризации.
11. Факторы, влияющие на процесс изомеризации.
12. Способы получения алкилбензолов.
13. Исходное сырье для получения алкилбензолов.
14. Производство ароматических углеводородов.
15. Этилбензол как один из основных компонентов для получения синтетических каучуков.
16. Кумол. Химические реакции, заложенные в технологический процесс.
17. Кумол как исходное сырье для получения фенола и ацетона.
18. Схема получения фенола и ацетона из кумола.
19. Оксигенаты.
20. Уксусная кислота. Технологические этапы получения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М. : Академкнига, 2004. – Т. 1. – 727 с.
2. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М. : Академкнига, 2005. – Т. 2. – 582 с.
3. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд : пер. с англ. – М. : Мир, 1974. – 1132 с.
4. Бартон, Д. Общая органическая химия: в 12 т. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1981–1988. – Т. 1–9.
5. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – М. : Высш. шк., 2002. – 592 с.
6. Меейерс, Р. А. Основные процессы нефтепереработки / Р. А. Меейерс. – СПб.: Профессия, 2011. – 941 с.

Дополнительный

1. Терней, А. Современная органическая химия : учебник для хим.-техн. вузов / А. Терней. – М. : Мир, 1981. – 632 с.
2. Ингольд, К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. – М. : Мир, 1973. – 1055 с.
3. Гаммет, Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. – М. : Мир, 1972. – 534 с.
4. Бюлер, К. Органические синтезы: в 2 т. / К. Бюлер, Д. Пирсон. – М. : Мир, 1973. – Т. 1–2.
5. Сайкс, П. Механизмы реакции в органической химии : учебник / П. Сайкс. – М. : Химия, 1977. – 320 с.

Учебное издание

Твердохлебов Владимир Павлович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник

Редактор *М. В. Саблина*

Корректор *В. Р. Наумова*

Компьютерная верстка *О. А. Кравченко*

Подписано в печать 16.10.2018. Печать плоская. Формат 70×100/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 39,98. Тираж 500 экз. Заказ № 2173

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-67; <http://bik.sfu-kras.ru>
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru