

М.-Г.А.Швехгеймер
К.И. Кобраков

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**М.-Г.А.Швехгеймер
К.И. Кобраков**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано
Государственным комитетом
Российской Федерации
по высшему образованию
в качестве учебника для студентов
нехимических специальностей
высших учебных заведений



**МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1994**

ББК 24.2

Ш 34

УДК 547

Издание выпущено в счет дотации,
выделенной Комитетом Российской Федерации по печати

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра органической химии Санкт-Петербургского института текстильной и легкой промышленности им. С.М.Кирова (зав. кафедрой проф. А.А.Стоцкий) и проф. Б.В.Унковский (кафедра органической химии Московского института тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова)

Швехгеймер М.-Г.А., Кобраков К.И.

Ш34 Органическая химия: Учеб. для нехимич. спец. вузов — М.:
Высш. шк., 1994. — 543 с.: ил.
ISBN 5-06-002584-5


Излагаются современные представления о важнейших методах синтеза и превращениях основных классов органических соединений с привлечением теоретических положений. Отражены основы физико-химических методов исследования органических соединений. Особое внимание уделено органическим соединениям, находящим применение в текстильной и легкой отраслях промышленности.

Ш $\frac{1705000000-118}{001(01)-94}$ без объявл.

ББК 24.2
547

ISBN 5-06-002584-5

© М.-Г.А.Швехгеймер, К.И.Кобраков, 1994.

нм	— нанометр (миллимикрон) = 10^{-9} метра
мд	— миллионная доля (единица измерения шкалы в спектре ЯМР)
δ^+	— частичный положительный заряд
δ^-	— частичный отрицательный заряд
+	— полный положительный заряд
-	— полный отрицательный заряд
$\text{>C}\cdot$	— свободный радикал, незаряженная частица, имеющая неспаренный электрон
$-I$	— отрицательный индукционный эффект
$+I$	— положительный индукционный эффект
$+M$	— положительный мезомерный эффект
$-M$	— отрицательный мезомерный эффект
	— смещение π -электронов или электронной пары
\rightleftharpoons	— символ обратимой реакции
\rightleftharpoons (with longer forward arrow)	— равновесие в реакции смещено вправо
\longleftrightarrow	— стрелка, связывающая две резонансные (канонические) формы
R	— принятое в органической химии изображение алкильных, арильных и других радикалов в общем виде (т.е. R может быть CH_3- , C_2H_5- , C_6H_5 и т.д.)
$[\alpha]$	— удельный угол вращения плоскости поляризованного света
d_4^{20}	— плотность вещества при 20°C
K_a	— константа диссоциации кислоты
$\text{p}K_a$	— обратный логарифм K_a
K_b	— константа основности
Δ	— нагревание
$\rightarrow \rightarrow$	— последовательность двух стадий реакции
$\xrightarrow[2)\text{H}^+]{1)\text{H}_2\text{O}}$	— обозначение двух последовательных стадий реакций, когда, например, на первой стадии действуют водой, а на второй — подкисляют
D, L, E, Z	— приставки, указывающие стереохимию соединений
>C=O >C(=C< >C-Cl	— в некоторых случаях, для большей наглядности основного процесса, конкретные радикалы, связанные с атомами углерода, не указывают
T. пл.	— температура плавления
T. кип.	— температура кипения

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия — одна из фундаментальных естественных наук, практические результаты которой проникли без исключения во все отрасли народного хозяйства. Достижения органической химии используются в текстильной и легкой промышленности, поскольку все виды сырья в этих отраслях являются по своей химической природе органическими соединениями.

В соответствии с профилем подготовки специалистов для текстильной и легкой промышленности в предлагаемом учебнике особое внимание уделено химии углеводов, аминокислотам и белкам, ненасыщенным ароматическим и гетероциклическим соединениям. Введен специальный раздел, в котором кратко рассматривается классификация красителей и способы крашения текстильных материалов. В целом авторы стремились на современном уровне изложить общие закономерности развития органической химии в объеме, соответствующем учебной программе по органической химии для студентов технологических вузов, готовящих специалистов для текстильной и легкой промышленности.

Фактический материал систематизирован по классам органических соединений, к каждой главе даны теоретические обоснования. Рассмотрение проблем стереохимии и электронных представлений вынесено в начало изложения материала, с тем чтобы подготовить студентов к лучшему восприятию вопросов строения и реакционной способности органических соединений. Авторы считали необходимым дать также принципы основных физико-химических методов установления строения и исследования органических соединений: хроматография, УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопия, масс-спектрометрия.

Везде, где это необходимо, рассматриваются аспекты практического использования органических соединений.

С учетом возрастающей роли самостоятельной работы студентов над материалом курса для закрепления знания основных терминов и понятий авторы сочли необходимым после разделов курса дать "Словарь терминов", а также вопросы для самоконтроля усвоения изучаемого материала. Изложение фактического материала учебника завершается таблицами реакций, позволяющими систематизировать все

изученные основные химические превращения органических соединений.

Авторы благодарят рецензентов д-ра хим. наук, проф. Б.В.Унковского и кафедру органической химии Санкт-Петербургского института текстильной и легкой промышленности (зав. кафедрой проф. А.А.Стоцкий) за конструктивные замечания и помощь в работе, а также будут признательны всем, кто пожелает прислать предложения и замечания, которые позволят улучшить этот учебник.

Авторы

І. ВВЕДЕНИЕ

1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Название "Органическая химия" сохранилось с того времени, когда все известные вещества делили на неорганические (составляющие неживую природу) и органические (представители растительного и животного мира) и считали, что между этими группами веществ существует резкая граница, разделяющая их на два независимых мира.

Органическая химия может быть определена как наука, изучающая соединения углерода или углеводороды и их производные. Любое из этих определений старается некой односторонностью. Действительно, имеется ряд соединений углерода, которые можно рассматривать как органические, так и неорганические, например: CO , CO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , CS_2 и др. В этом нет ничего удивительного, если подходить к этому вопросу с диалектических позиций. Природа — это единое целое, все явления в ней взаимосвязаны и естественно, что между родственными науками (такими, как органическая и неорганическая химия) существует диалектическая взаимосвязь.

Научно-технический прогресс XX в. еще ярче высвечивает взаимосвязь и взаимопроникновение различных наук. Так, на границе органической химии и биологии возникла новая наука — биологическая химия; все более самостоятельной областью научных исследований становится физическая органическая химия.

В чем же причина выделения органической химии в отдельную науку химии углерода — одного из более чем ста элементов периодической системы Д.И. Менделеева? Ответ заключается в редчайших особенностях этого элемента; рассмотрим главные из них.

1. Углерод обладает уникальной способностью образовывать цепи, содержащие неограниченное число атомов углерода, кольца практически любого размера и связи почти со всеми элементами. В настоящее время известно несколько миллионов органических соединений, тогда как неорганических — менее миллиона.

2. Органические соединения существенно отличаются от неорганических большей сложностью строения, а также свойствами и реакционной способностью; для их изучения часто используют специфические методы исследования.

3. Органическая химия изучает более высокоорганизованную форму материи, чем неорганическая.

4. Исключительно важно практическое значение органических соединений: каучуки, пластические массы, различные типы волокон, лаки, красители, вспомогательные вещества для различных областей промышленности, пестициды (химические средства защиты растений), лекарственные препараты и другие биологически активные вещества — вот далеко не полный перечень органических веществ, без которых немислимы технический и научный процесс и благосостояние человека.

2. КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия как наука оформилась в XIX в. Однако органические вещества были знакомы человеку с самого начала его существования (пища, одежда, топливо и т.д.). Природа щедро одарила человека различными органическими веществами и продуктами их превращений. Далее человек освоил методы переработки природного органического сырья в жизненно важные продукты. Люди научились готовить различные напитки, дубить кожу, освоили способы варки мыла и крашения природными веществами, использовали природные масла, жиры, сахар, крахмал, смолы и т.д. Этот период развития химических знаний (примерно, до IV в. н.э.) называют периодом практической химии (древнейший период).

Период алхимии (до XVI в.) характеризуется в основном успехами в области неорганической химии, поскольку основные усилия исследователей были направлены на поиск "философского камня" — вещества, якобы способного превращать неблагородные металлы в благородные, особенно в золото. Уровень знаний органических соединений долгое время оставался неизменным. Единственным существенным фактом можно считать выделение некоторых эфирных масел и более концентрированного спирта благодаря разработке улучшенных методов перегонки.

Период с конца XVI до начала XIX в. отмечается более ускоренным развитием химических знаний. В эти годы в основном развивалась неорганическая химия благодаря работам Агриколы (основатель металлургии) и Парацельса (создатель медицинской химии или ятрохимии). Однако в этот период были получены и некоторые органические кислоты (уксусная, янтарная, бензойная), ацетон, диэтиловый эфир.

Конец XVIII и начало XIX в. ознаменовался крупными успехами в области органической химии в основном благодаря работам выдающегося шведского ученого И.Я.Берцелиуса. Были выделены из природных источников различные

органические соединения, началось более глубокое изучение органических веществ. Он впервые сформулировал понятие об органических (животных и растительных) веществах и выделил органическую химию в самостоятельную науку. Берцелиус считал, что в живой природе элементы повинуются иным законам, чем в безжизненной, и, следовательно, органические соединения могут образовываться только в живом организме под влиянием "жизненной силы" и их нельзя получить искусственным путем; его учение было названо витализмом (от лат. *vitalis* – жизненный). Однако Ф.Вёлер (1828) нагреванием неорганических соединений цианида калия и сульфата аммония получил мочевины – продукт жизнедеятельности животных. Немецкий ученый Г.Кольбе (1842) из угля, серы, хлора и воды синтезировал уксусную кислоту. Типично органические вещества класса жиров были синтезированы М.Бертло (1854), А.М.Бутлеров (1861) получил сахароподобное соединение. В результате к середине XIX в. теория витализма была отвергнута большинством ученых.

С середины XIX в. вследствие работ выдающихся ученых (А.М.Бутлеров, Ж.Дюма, Ш.Жерар, А.Кекуле, Э.Франкланд, А.Купер) начинается бурное развитие органической химии, которое к началу XX в. привело к созданию промышленного органического синтеза.

В конце XIX в. теория химического строения, разработанная знаменитым русским ученым А.М.Бутлеровым, обогатилась стереохимическими представлениями (Я.Вант-Гофф и А.Ле-Бель), а с начала XX в. в органическую химию внедряются электронные представления (Д.Томсон, В.Коссель, Г.Льюис, К.Ингольд, Р.Робинсон, Л.Полинг). Вторая половина XX в. ознаменовалась широким использованием в органической химии квантово-механических представлений.

Большой вклад в развитие органической химии внесли отечественные ученые: А.М.Бутлеров, Н.Н.Зинин, В.В.Марковников, Е.Е.Вагнер, А.Е.Фаворский, Н.Д.Зелинский, М.Г.Кучеров, С.В.Лебедев, В.М.Родионов, И.Н.Назаров, А.Н.Несмеянов, Н.Н.Семенов, Н.К.Кочетков.

3. ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Успехи в текстильной и легкой промышленности непосредственно связаны с достижениями в области органической химии. На основе природных волокон были созданы искусственные волокна: ацетатное и триацетатное, модифицированные вискозные волокна. Создан большой ассортимент синтетических волокон, среди которых можно отметить: полиамидные волокна [капрон (найлон-6)], анид (найлон-6,6), энант (найлон-7, найлон-6,10, найлон-11, найлон-12)]; полиэфирные волокна [лавсан, терилон (дакрон)]; полиуретановые волокна [перлон, по-

лиуретановые эластомеры]; полиакрилонитрильные [нитрон, орлон, дралон, прелан, ПАН (кашмилон)]; сополимеры акрилонитрила с другими мономерами (акрилан, крелан, куртель); поливинилспиртовые (ПВС, его производные); поливинилхлоридные полимеры и сополимеры (ровиль, хлорин, саран, виньон, виньон II, санив); полиолефиновые (полиэтилен, полипропилен, полибутилен, модифицированные полипропилены). Широко используют продукты органического синтеза в подготовке текстильных материалов к крашению и печатанию: в расстиловке — эфиры крахмала, различные поверхностно-активные вещества (ПАВ); в отварке — комплексоны (трилон Б); в отбеливании — соли ди- и трихлоризоциануровой кислоты, органические карбоновые кислоты, ПАВ.

В процессах крашения и печатания используют продукты промышленного органического синтеза — красители различных типов. Синтетические органические продукты широко используют и на заключительной отделке текстильных материалов для придания им практически ценных характеристик: износостойкости (различные полимерные материалы, латексы на основе полиметилметакрилата, полиакрилонитрила, сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида, эфиры целлюлозы, поливиниловый спирт); светостабилизации (пространственно затрудненные фенолы и амины, металлоорганические соединения); малосминаемости и малоусадочности (хром- или алюминийорганические комплексные соединения, кремнийорганические соединения, фторорганические соединения); устойчивости против микроорганизмов (производные фенолов, салициловой кислоты, гетероциклические соединения); огнестойкости (фосфор-, азот- или галогенсодержащие органические соединения); антистатичности (ПАВ, привитые сополимеры).

Продукты органического синтеза широко используют при выделке и отделке кож и мехов. Для дубления и наполнения кож и в качестве пленкообразующих веществ применяют различные высокомолекулярные соединения — полимеры, сополимеры, поликонденсационные смолы.

В качестве эмульгаторов и моющих средств используют продукты сульфирования, окисления, омыления, гидрогенизации природных жиров и масел, при окраске кож и мехов — самые разнообразные красители.

4. ОСНОВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения в основном получают из природных и производственных источников, а также в процессе промышленного или лабораторного синтеза. Наиболее важным источником органических соединений является нефть, состоящая в основном из смеси углеводов различного строения. Кроме углеводов в нефти содержатся разнообразные серо- и(или) азотсодержащие органические соединения. Нефть различных месторождений различают по составу. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность — источники широкого ассортимента органических соединений.

Большие запасы органических соединений, в основном предельных углеводов, имеются в природном газе.

Значительные количества различных органических соединений содержатся в каменном угле, из которого их выделяют сухой перегонкой в процессе коксования и некоторых других процессах переработки каменного угля — основного источника получения соединений ароматического ряда. Богаты органическими веществами торф, битуминозные и горючие сланцы. Растительный и животный мир нашей планеты — также богатый источник органических соединений.

5. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Среди бурно развивающихся отраслей промышленности на одном из первых мест находится производство органических соединений и материалов. Следует признать, что это объективно обусловлено потребностями человеческого общества. Из органических соединений создаются различные конструкционные материалы для промышленных объектов и бытовых изделий. В огромных масштабах человечество использует синтетические лекарственные препараты и пестициды, транспорт немыслим без разнообразных видов химического топлива. В быту человек пользуется такими продуктами органической химии, как косметические средства, моющие вещества, аэрозоли различного назначения, носит одежду из искусственных и синтетических волокон, употребляет в пищу продукты, часто содержащие синтетические добавки, использует разнообразные строительные полимерные материалы и т.д.

Наряду с несомненными положительными моментами, которые несет с собой проникновение органической химии в жизнь, имеют место и отрицательные последствия. Стало очевидно, что с начала XX в. в

результате деятельности человечества в атмосферу, водоемы, почву ежегодно выбрасывается такое количество загрязнений, что естественные процессы очистки уже не справляются с все увеличивающейся массой вредных веществ. Человечество осознает надвигающуюся опасность, однако эффективность борьбы с ней часто снижается по ряду причин, не последнюю роль в этом играют социальные и материальные условия. В данной главе кратко перечислены некоторые основные проблемы экологии, возникающие при производстве, переработке и использовании органических соединений, и пути преодоления негативных последствий, связанных с этим.

Одна из экологических проблем обусловлена использованием химического топлива для двигателей и энергетических установок, работа которых сопровождается выбросом в атмосферу токсичных веществ. В больших городах есть районы с интенсивным автомобильным движением, практически непригодные для проживания населения вследствие сильного загрязнения воздуха.

Основной "вредный" компонент выхлопных газов — оксид углерода CO , кроме того, в них содержатся несгоревшие углеводороды, оксиды азота, диоксид серы. Часто для повышения октанового числа бензина в него добавляют органическое производное свинца — тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Соединения свинца, высвобождаемые при сгорании бензина, токсичны и вызывают заболевания центральной нервной системы. В результате сжигания угля с высоким содержанием серы на электростанциях, теплостанциях и в бытовых печах в больших количествах в атмосферу попадает диоксид серы, который частично превращается в триоксид и далее при контакте с влагой в серную кислоту. Указанные оксиды серы вызывают заболевания дыхательных путей у человека и мощную коррозию металлов. Следует подчеркнуть, что основная часть вопросов, связанных с повышением экологической безопасности различных тепловых установок, может быть решена с помощью химии. Например, вместо вредного тетраэтилсвинца используют органические добавки, содержащие только углерод, водород, кислород и сгорающие при работе двигателей до диоксида углерода CO_2 . Октановое число бензина может быть повышено также использованием при переработке нефти таких процессов, как риформинг и алкилирование. Предотвращение попадания в атмосферу CO достигается с помощью установки на автомобиле горелок со специальными катализаторами, на которых происходит доокисление CO в CO_2 . С помощью фильтров, устанавливаемых на фабричные трубы, можно улавливать оксиды серы.

При загрязнении атмосферы возможно возникновение смога, который образуется из оксидов углерода, серы, азота и выбрасываемых в атмосферу мельчайших частиц, например сажи. Опасен и так называ-

емый вторичный, или фотохимический, смог, образующийся под действием ультрафиолетового излучения солнца на оксиды, имеющиеся в атмосфере. Происходят цепные радикальные реакции, приводящие через промежуточное образование альдегидов и кетонов к экологически опасным пероксиалкилнитратам $RCO-OO-NO_2$.

К загрязнению атмосферы приводит также использование ряда соединений, обладающих повышенной летучестью, например фреонов. Помимо промышленного использования фреонов каждый человек, употребляя ежедневно баллончики с аэрозолями для различных целей, вносит свой "вклад" в разрушение озонового слоя планеты, который защищает Землю и все на ней живущее от вредного действия избытка ультрафиолетового излучения. Предполагается, что перхлорфторуглероды, попадая в атмосферу, вступают в реакцию с озоном. По данным ООН, к 1990 г. озоновый слой на высоте 30 км над поверхностью Земли уже разрушен почти на 10%.

Опасность заключается в регулярно происходящем загрязнении воды и почвы различными органическими соединениями. В последние годы участились случаи загрязнения морей и океанов нефтью и нефтепродуктами в результате различного рода их выбросов и проливов, а также аварий танкеров. Основное количество нефтепродуктов попадает в воду при выполнении обычных операций погрузки, разгрузки, очистки емкостей для перевозки и хранения нефти, а также от прибрежных нефтеочистительных заводов и др. Общая масса нефтепродуктов, попадающих ежегодно в мировой океан, оценивается в 5–10 млн.т.

В современном обществе для промышленных и бытовых целей вместо классических мыл широко используют различные синтетические моющие средства (детергенты). Присутствие таких веществ сильно изменяет физико-химические свойства воды, что представляет опасность для жизни водных растений и животных.

Современное сельское хозяйство не может эффективно развиваться без применения средств защиты растений — пестицидов. Энтузиазм, с которым пестициды применялись 15–20 лет назад, уступает место осторожности и осмотрительности. Достаточно привести один пример, ставший уже классическим. В начале 50-х годов началось широкое применение эффективного инсектицида ДДТ для уничтожения насекомых. С течением времени стало ясно, что это соединение, представляющее собой бионеразлагаемый нервный яд, хорошо растворимый в животных глициридах, накапливается в жировых тканях животных и человека. Результат многолетнего применения ДДТ обнаружен во всем мире — известны факты массовой гибели птиц и рыб, отравленных ДДТ. Этот инсектицид обнаружен также в подкожном жире человека.

В настоящее время в большинстве стран ДДТ запрещен к применению.

Анализ результатов, полученных по предотвращению и ликвидации отрицательных экологических последствий производства и использования органических соединений, показывает, что большие надежды в этом отношении связаны прежде всего с химией. Поскольку человечество не может отказаться от использования для различных целей огромного числа химических соединений, необходимо увеличить безопасность их применения за счет поиска и синтеза более эффективных и безопасных химических препаратов, а также разработки методов очистки окружающей среды от проникающих в нее вредных веществ.

Остановимся на некоторых вопросах экологии производств, связанных с текстильной промышленностью, таких, как производство текстильных волокон, красителей, отделочное производство.

При производстве вискозных волокон образуется до 10 видов сточных вод, загрязненных целлюлозой, сероуглеродом, щелочью, солями цинка и натрия, детергентами и др. При производстве, например, капрона образуются сточные воды, содержащие исходный капролактam, замасливающие препараты, красители. В производстве лавсана сточные воды содержат этиленгликоль, метанол, органические кислоты. Воды, сбрасываемые при производстве анида, загрязнены диметилформамидом, роданидом натрия, акриловой кислотой, метилметакрилатом. Для очистки таких сточных вод применяют системы очистных сооружений, на которых используют механические (отстаивание, фильтрование), физико-химические (флотация, адсорбционная очистка и др.) методы очистки.

Сточные воды предприятий, производящих красители, содержат ароматические и гетероциклические соединения, сульфопроизводные, минеральные вещества, высокомолекулярные соединения. Для очистки этих сточных вод используют различные методы. Например, отстаивание в буферных бассейнах; нейтрализация для очистки от высокомолекулярных веществ, смол, солей алюминия; адсорбция активным углем органических соединений; доочистка биохимическими методами.

Одним из важнейших вопросов, возникающих при интенсификации и повышении эффективности отделочного производства, является проблема очистки сточных вод, так как большинство процессов отделки проходит в водной среде и связано с использованием органических соединений. Для решения экологических проблем этого производства имеется несколько направлений: синтез новых менее токсичных текстильных вспомогательных веществ, создание малоотходных и безотходных технологий, повышение эффективности очистки сточных вод с помощью новых нетрадиционных методов.

Необходимо отметить, что в последние годы вследствие обострения экологических проблем появился определенный пессимизм относительно химии и ее будущего. Однако объективный научный анализ показывает, что отказ от достижений современной органической химии и химической технологии будет равносителен отказу от стремления жить в комфортабельных условиях цивилизованного общества. Актуальнейшей становится задача превращения химико-технологических процессов в рециркуляционные безотходные процессы, а также разработка принципиально новых методов очистки и регенерации использующихся растворителей, создание новых высокоэффективных химических препаратов со значительно сниженными нормами расхода. При этом на первый план выдвигается задача химической подготовки специалистов, в том числе и не занятых непосредственно на химических предприятиях.

6. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для того чтобы изучить органическое вещество, необходимо получить его в чистом виде. Сложность и многообразие подходов к получению органических соединений в чистом виде связаны со сложностью органических реакций, часто протекающих с образованием смеси соединений. Трудности при выделении органических соединений из смесей и их очистка связаны с крайне разнообразными свойствами органических соединений.

Химик-органик в большинстве случаев имеет дело с жидкими и твердыми органическими веществами. Для очистки каждой из этих групп имеются свои методы выделения и очистки, однако ряд методов может быть использован и для жидких и для твердых веществ.

Перегонкой пользуются в основном для выделения жидких компонентов из смесей и для очистки индивидуальных жидких веществ. Фракционная перегонка (ректификация) может быть выполнена при атмосферном давлении, при этом отбирают фракции, кипящие в определенных интервалах температур. Отдельные фракции перегоняют несколько раз для получения чистого вещества с необходимыми узкими пределами температур кипения (от долей градуса до нескольких градусов). Если вещество имеет низкую термическую устойчивость, то перегонку проводят в вакууме (под уменьшенным давлением), создаваемым водоструйными или масляными насосами, причем чем более понижается давление при перегонке, тем ниже температура кипения данного соединения. Имеются установки для создания вакуума, составляющего тысячные доли миллиметра ртутного столба.

Из смеси твердых веществ компоненты часто выделяют методом кристаллизации, основанным на различной растворимости компонентов смеси. Обычно смеси нагревают с растворителем (или смесью растворителей), который лучше растворяет целевые соединения, чем другие компоненты. После фильтрования и охлаждения фильтрата искомого твердое вещество выпадает в осадок. Если необходимо, выделенный продукт перекристаллизовывают до получения соединения с необходимыми пределами температур плавления (от 0,5 до нескольких °C). Твердые вещества можно выделить и очистить возгонкой.

Из водных растворов органические соединения, как правило, выделяют экстракцией растворителями, не смешивающимися с водой (например, эфир, предельные углеводороды, метиленхлорид, хлороформ, бензол). После отделения органического слоя (раствор выделяемого соединения в растворителе) и отгонки растворителя получают целевой продукт.

Мощным методом разделения смесей на индивидуальные соединения является хроматография, открытая в начале XX в. русским ученым М.С.Цветом. Из имеющихся способов хроматографии наиболее распространена адсорбционная хроматография, основанная на различной адсорбционной способности компонентов смесей на сорбентах (обычно оксид алюминия, силикагель, мел). Через колонку, наполненную сорбентом, пропускают раствор разделяемой смеси в растворителе (эфир, бензол и др.) или в смеси растворителей. При этом компоненты смеси, удерживающиеся на сорбенте, будут вымываться с колонки с различной скоростью.

При разделении смесей и идентификации соединений, а также в контроле протекания реакций часто используют тонкослойную хроматографию (ТСХ). В этих случаях сорбентом покрывают стеклянную пластинку, на которую наносят (около края пластины) раствор исследуемой смеси в растворителе, после чего на пластинку подается тем или иным способом растворитель (элюент), который самопроизвольно поднимается от края, где находится введенный раствор смеси, до определенного уровня. Пластины высушивают и проявляют (обычно парами йода) — при этом появляются пятна на разных расстояниях (от точки внесения растворенной смеси), соответствующие пробегу каждого из компонентов.

Более информативна газо-жидкостная хроматография (ГЖХ), позволяющая разделять смеси на составляющие компоненты, идентифицировать соединения, контролировать ход реакций, изучать кинетику процессов. Для проведения ГЖХ имеются специальные приборы, используемые в научных лабораториях и на промышленных предприятиях.

Чистоту соединений обычно определяют по физическим константам: для твердых веществ — температура плавления, для жидких веществ — температура кипения, показатель преломления и плотность в сочетании с хроматографическими методами.

Температуру кипения определяют в установках для перегонки (при атмосферном давлении или в вакууме), температуру плавления — в специальных приборах. Для определения показателя преломления используют рефрактометры. Плотность жидких веществ находят по сравнению массы этого вещества в пикнометре определенного объема с массой воды в том же пикнометре.

7. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Прежде чем установить строение соединения, полученного в чистом виде, необходимо определить его элементный состав.

Количественный или элементный анализ служит для установления процентного содержания отдельных элементов в соединении. Совокупность данных по определению элементного анализа и молекулярной массы позволяет установить молекулярную формулу данного соединения. Для этого имеются приборы, позволяющие в автоматическом режиме и быстро определять процентное содержание элементов в органическом соединении. На основании элементного анализа можно установить простейшую формулу данного соединения.

Например, определено, что изучаемое соединение содержит составляющие его элементы в таком процентном отношении: С — 55,32; Н — 5,66; Cl — 39,96.

Для нахождения числа атомов каждого элемента, составляющих молекулу, нужно процентное содержание этого элемента разделить на его атомную массу:

$$\frac{55,32}{12,01} = 4,60 \text{ (C)}; \quad \frac{5,66}{1,008} = 5,61 \text{ (H)}; \quad \frac{39,96}{35,546} = 1,12 \text{ (Cl)}.$$

В молекуле должно содержаться целое число атомов. Поэтому, разделив все полученные числа на наименьшее из них, получим:

$$\frac{4,60}{1,12} = 4,1 \text{ (C)}; \quad \frac{5,66}{1,12} = 5,05 \text{ (H)}; \quad \frac{1,12}{1,12} = 1 \text{ (Cl)}.$$

Отбрасывая десятые и сотые доли (это относится к неточности анализа), получают брутто-формулу анализируемого соединения: $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$.

Однако данных элементного анализа недостаточно для окончательного вывода о количестве атомов, содержащихся в соединении. Действительно, тот

же элементный состав имеют соединения $C_8H_{10}Cl_2$, $C_{12}H_{15}Cl_3$ и вообще $(C_4H_5Cl)_n$.

Для установления истинной молекулярной формулы конкретного соединения кроме элементного состава необходимо определить молекулярную массу этого соединения.

Можно определить молекулярную массу методом криоскопии (по понижению температуры замерзания раствора данного соединения в каком-либо растворителе по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя) или методом эбуллиоскопии (по повышению температуры кипения раствора данного соединения в каком-либо растворителе по сравнению с температурой кипения чистого растворителя). Для этой цели широко используют масс-спектрометры, которые автоматически с большой точностью позволяют определять молекулярные массы соединений.

8. ПОНЯТИЕ О СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

После получения нового соединения в чистом виде, определения его состава, молекулярной массы, необходимых констант перед исследователем встает задача изучения строения этого соединения. Для установления (или подтверждения) строения органических соединений используют химические (встречный синтез, качественный анализ) и инструментальные методы.

Рассмотрим основные принципы часто используемых инструментальных методов: инфракрасная (ИК) спектроскопия, ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и масс-спектрометрия.

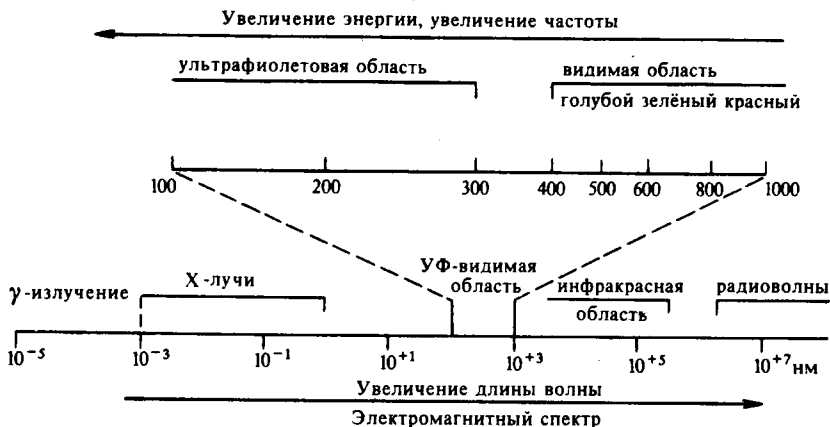
Методы ИК- и УФ-спектроскопии основаны на измерении изменений в веществе, происходящих в результате действия электромагнитного излучения на молекулу.

При поглощении излучения веществом энергия его молекул изменяется, что можно выразить уравнением

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

где E — изменение энергии; h — постоянная Планка; ν — частота электромагнитных колебаний; c — скорость света; λ — длина волны.

Приведем электромагнитный спектр:



Инфракрасная область спектра ($4000 - 625 \text{ см}^{-1}$). Поглощение в той или иной области инфракрасного излучения вызывает в молекуле колебательные изменения длин тех или иных связей или углов между ними. Колебания, возникающие при изменении длин связей, называют *валентными*, а колебания, возникающие при изменении валентных углов, — *деформационными*. Существенно, что определенные функциональные группы поглощают в строго определенной области спектра; это характеристическое поглощение обычно мало зависит от природы углеродного скелета, с которым связана данная группа. Приведем характеристические частоты поглощения для наиболее важных классов органических соединений, см^{-1} :

алканы >C-H 2960, 2850; >C-C< 1500–1560;

алкены >C=CH_2 3080–3020; -CH=CH- 1680–1620;

алкины $\text{-C}\equiv\text{C-H}$ 3300; $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 2260–2100;

спирты >C-O- 1300–1080; -O-H 3640–3590;

альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты 1780–1690.

Схема двухлучевых приборов для записи ИК-спектров изображена на рис. 1.

Кроме установления строения соединений ИК-спектроскопия может быть использована для идентификации соединений, контроля за протеканием реакции, конформационного анализа.

Ультрафиолетовая, или видимая область спектра (100–1000 нм). Поглощение в этой области электромагнитного излучения вызывает в молекуле переходы валентных электронов с занимаемых ими уровней на уровни с более высокой энергией. Поэтому такие спектры называют также *электронными спектрами поглощения* (ЭСП).

После возбуждения молекула может потерять приобретенную энергию различными путями: с разрывом связей (необратимые фотохимические реакции), испусканием энергии (приобретенной при облучении), флуоресценцией или фосфоресценцией (излучение с длиной волны большей, чем поглощенная), потерей энергии без излучения.

Группы, ответственные за поглощение в области 200–1000 нм, называют *хромофорами*. В органических соединениях это $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=S$, $C=N$, $C\equiv N$, $N=O$, NO_2 , $N=N$, $S=O$, SO_2 и др. Для соединений, содержащих такие группировки, характерно поглощение в области 175 – 340 нм.

УФ-Спектроскопию используют для изучения строения соединений, их идентификации, изучения чистоты соединений, контроля протекания реакций, определения концентрации соединений в растворах. На рис. 2 изображена схема УФ-спектрофотометра.

Одним из наиболее информативных и широко используемых методов физико-химических исследований органических соединений является *метод ядерного магнитного резонанса* (ЯМР). Методом ЯМР пользуются при изучении, установлении и подтверждении строения молекул, изучении распределения электронной плотности, межмолекулярных взаимодействий, таутомерии, кинетики процессов. С помощью метода ЯМР можно изучать соединения, содержащие ядра, облада-

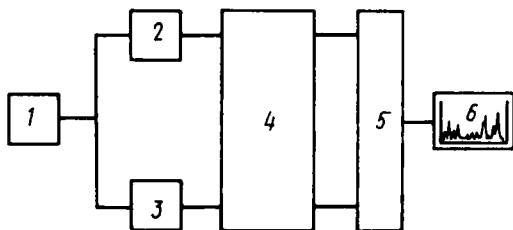


Рис. 1. Схема двухлучевого инфракрасного спектрофотометра:

1 – лампа (источник излучения); 2 – образец; 3 – вещество сравнения; 4 – монохроматор; 5 – регистрирующее устройство (детектор); 6 – самописец

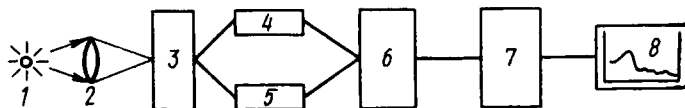


Рис. 2. Схема УФ-спектрофотометра:

1 - источник света; 2 - линза (конденсор); 3 - монохроматор; 4 - кювета с раствором вещества; 5 - кювета с растворителем; 6 - фотоприемник; 7 - усилитель; 8 - самописец

ющие магнитными свойствами, т.е. со спиновыми квантовыми числами, отличающимися от 0 (табл. I.1).

Т а б л и ц а I.1. Магнитные свойства ядер

Ядро	Число нейтронов	Число протонов	Спиновое квантовое число	Ядро	Число нейтронов	Число протонов	Спиновое квантовое число
^1H	0	1	$1/2$	^{16}O	8	8	0 *
^{12}C	6	6	0 *	^{19}F	10	9	$1/2$
^{13}C	7	6	$1/2$	^{31}P	16	15	$1/2$
^{14}N	7	7	1	^{32}S	16	16	0 *

* Не проявляются в ЯМР.

При исследовании органических соединений чаще используют метод резонанса на ядрах водорода, или *протонный магнитный резонанс* (ПМР). В постоянном магнитном поле магнитные моменты одних протонов будут совпадать с направлением внешнего магнитного поля, а магнитные моменты других протонов будут ориентированы против направления внешнего магнитного поля. Следовательно, первые протоны будут иметь спин $-1/2$, последние — спин $+1/2$. Более устойчивой является ориентация магнитного момента по направлению поля. Чтобы переориентировать магнитный момент протона ("магнетик") против поля, необходимо затратить определенную, причем неодинаковую энергию для протонов с различным электронным (электронная плотность) и магнитным (соседние протоны) окружением. В результате будет происходить поглощение энергии, а на регистрирующем устройстве появляется сигнал. Совокупность сигналов от различ-

ных протонов данного соединения дает спектр *протонного магнитного резонанса* (ПМР).

На рис. 3 приведена схема спектрофотометра ЯМР. Радиочастотный генератор создает постоянное магнитное поле. Напряженность внешнего магнитного поля, создаваемого магнитом 1, изменяют до тех пор, пока не произойдет поворот магнитных моментов ядер. При этом поглощается энергия и наблюдается сигнал. Примеры спектров ПМР будут рассмотрены в последующих разделах.

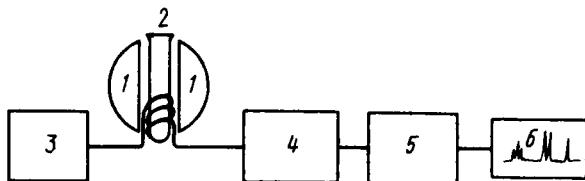


Рис. 3. Схема спектрометра ЯМР:

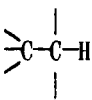



1 - магнит; 2 - ампула с исследуемым образцом; 3 - радиочастотный генератор; 4 - радиочастотный приемник; 5 - регистрирующее устройство; 6 - самописец

Протоны с одинаковым магнитным окружением поглощают при одной и той же напряженности внешнего магнитного поля, а имеющие различное окружение — при неодинаковой напряженности. Таким образом, по числу сигналов в спектре ПМР можно сделать вывод, сколько групп эквивалентных протонов имеется в исследуемой молекуле, так как магнитно эквивалентные протоны являются химически эквивалентными. Например, в спектре ПМР $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ имеется два сигнала, а в спектре $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ — три сигнала.

Вращение электронов вокруг ядра может создавать поле в направлении (протон экранирован) или против направления приложенного поля (протон дезэкранирован), т.е. протон будет находиться в большем или меньшем поле соответственно, чем фактически приложенное поле. Следовательно, поглощение (сигнал) при экранировании будет сдвинуто в сторону сильного поля, при дезэкранировании — в сторону слабого поля. Такие сдвиги сигналов в спектрах ПМР называют *химическими сдвигами* и выражают в миллионных долях (м.д.) общего приложенного магнитного поля. Таким образом, положение сигналов дает нам информацию о типе протонов, находящихся в молекуле. Точкой отсчета принят сигнал протонов органических соединений, поглощающих в более сильном поле, чем большинство органических соединений, например тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

Химические сдвиги некоторых типов протонов помещены в табл. I.2.

Т а б л и ц а I.2. Химические сдвиги некоторых типов протонов (шкала σ)

Тип протона	Химический сдвиг, м.д.	Тип протона	Химический сдвиг, м.д.
Алкильный 	0,8-1,5	Альдегидный 	9,0-10,0
Винильный 	4,5-6,0	Спиртовой $R-O-H$	1,0-5,5
Ацетиленовый $-C\equiv C-H$	2,0-3,0	Аминный R_2NH	1,0-5,0
Ароматический 	6,0-8,5	Карбоксильный $R-C(=O)-OH$	> 10

Если у соседнего атома углерода имеется один неэквивалентный (с другим химическим сдвигом) протон, то напряженность приложенного поля, которое "чувствует" наблюдаемый протон, увеличивается (если в этот момент магнитик соседнего протона ориентирован в направлении внешнего поля) или уменьшается (если магнитик соседнего протона ориентирован против внешнего поля). Поэтому для половины молекул сигнал смещен в слабое поле, а для другой половины — в сильное. В результате сигнал наблюдаемого протона расщепляется на два пика (дублет) равной интенсивности.

Если у соседнего атома углерода имеется два протона, неэквивалентных наблюдаемому, то сигнал расщепляется на три симметричных пика, т.е. триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1.

Таким образом, если в соединении имеются группировки, содержащие протоны X , а у соседних атомов углерода протоны отсутствуют, то X будут проявляться в ПМР-спектрах в виде одиночного сигнала (синглет). Если у соседних атомов углерода будет присутствовать один протон, в ПМР-спектре для X будет наблюдаться двойной пик (дублет), если два протона — тройной пик (триплет). Вообще группа n эквивалентных протонов будет расщеплять сигнал соседнего неэквива-

лентного протона X на $(n + 1)$ пиков. Это явление называют *спин-спиновым взаимодействием*.

На рис. 4 изображены спектры 1,1,2-трихлорэтана (а) и иодэтана (б), иллюстрирующие влияние различных заместителей на положение сигналов в спектре (т.е. химический сдвиг), а также расщепление сигналов в результате спин-спинового взаимодействия. Можно видеть, что площади под сигналами пропорциональны числу эквивалентных поглощающих протонов. В приборах ПМР эти площади вычисляются автоматически и записываются на спектре в виде интегральной кривой, что является информацией о числе эквивалентных протонов.

Масс-спектрометрия. Данный метод используют для определения молекулярной массы, установления или подтверждения строения органических соединений.

На рис. 5 изображена схема масс-спектрометра. Органическое вещество в высоком вакууме ($1,33 \cdot 10^{-5} - 1,33 \cdot 10^{-7}$ Па) бомбардируют пучком электронов средних энергий (25–70 эВ) в камере 1. При этом выбивается один из валентных электронов и образуется молекулярный ион M^+ , который, находясь в сильно возбужден-

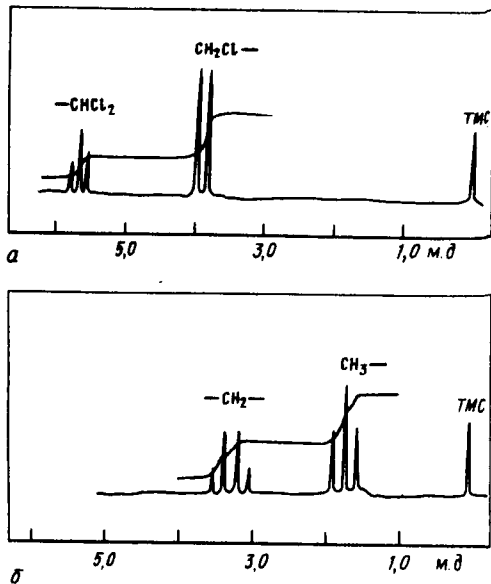


Рис. 4. Спектры протонного магнитного резонанса 1,1,2 - трихлорэтана (а) и иодэтана (б)

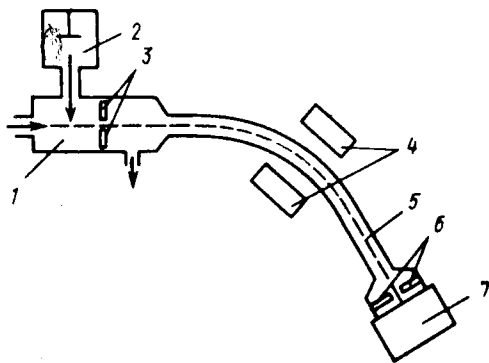


Рис. 5. Схема масс-спектрометра:

1 - камера, где образуются ионы; 2 - источник электронов; 3 - ускорительные пластины; 4 - магнит; 5 - масс-анализатор; 6 - щель; 7 - коллектор ионов

ном состоянии, претерпевает фрагментацию (расщепление на частицы с меньшей молекулярной массой, чем M^+), последовательно превращаясь в положительно и отрицательно заряженные ионы, радикалы, молекулы со все меньшей молекулярной массой. Образующийся пучок положительно заряженных ионов ускоряется в электростатическом поле, которое создается ускорительными пластинами 3 и проходит через перпендикулярно направленное магнитное поле (создается магнитом 4). В магнитном поле ионы рассортировываются в соответствии с различным отношением массы к заряду (m/e). Полученный спектр частиц попадает в коллектор 7, где после усиления регистрируется на самописце. Молекулярный ион M^+ имеет значение m/e , равное молекулярной массе соединения. На основании изучения состава осколков, образовавшихся в ходе фрагментации, можно сделать заключение о строении исходного соединения.

9. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения делят на три большие группы в зависимости от строения углеродного скелета.

1. *Ациклические соединения* (соединения алифатического ряда) — углеродный скелет состоит из открытой цепи атомов углерода.

2. *Карбоциклические соединения* — углеродный скелет состоит из цепей атомов углерода, замкнутых в цикл. Из этой группы соединений выделяют ароматические соединения — углеродные циклические соединения, обладающие специфическими химическими и физико-химическими свойствами.

3. *Гетероциклические соединения* — циклические соединения, в состав циклов которых входят наряду с атомами углерода атомы других элементов периодической системы.

Внутри каждой из этих групп соединения классифицируют по классам согласно соответствующим функциональным группам, присутствующим в соединении. Функциональными группами (функциями) называют заместители (атомы или группы атомов), обуславливающие особенности химического поведения данной группы органических соединений и определяющие принадлежность этой группы соединений к соответствующему классу (табл. I.3).

Если в соединении имеется несколько функциональных групп, то такие соединения называют *многоосновными*, если эти группы различные — *соединениями со смешанными функциями*.

Таблица 1.3. Основные классы органических соединений

Класс органического соединения	Функциональная группа	Пример	Название
Алканы	—	CH_3-CH_3	Этан
Алкены (олефины)	>C=C<	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен
Алкины	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ацетилен
Галогенопроизводные	F, Cl, Br, I	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	Бромэтан
Спирты	$-\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Пропан-1-ол
Простые эфиры	$-\text{O}-$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Метилэтиловый эфир
Альдегиды	$\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	Этаналь (уксусный альдегид)
Кетоны	$\text{—C—} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}\text{CH}_2\text{CH}_3$	Бутан-2-он
Карбоновые кислоты	$\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$	Пропановая (пропионовая) кислота
Тиолы (меркаптаны)	$-\text{SH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	Этантиол
Сульфокислоты	$-\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	Метансульфоновая кислота
Амины	$-\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1-аминопропан (пропиламин)
Нитросоединения	$-\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	Нитроэтан
Нитрилы	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	Пропионитрил (нитрил пропионовой кислоты)
Металлорганические соединения	—C— металл	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$	Этиллитий
	—C— металлгалоген	CH_3MgBr	Метилмагнибромид

10. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В органической химии для названия соединений используют *тривиальную, рациональную и систематическую* (IUPAC) номенклатуры.

Тривиальные названия некоторых соединений сохранились с периода становления органической химии как науки. Названия соединений по этой номенклатуре связаны либо с источниками получения (например, муравьиная и уксусная кислоты), либо являются случайными.

Для некоторых (как правило, простых) соединений до сих пор используют рациональные названия (связанные, как правило, с присутствующими функциональной группой и простыми радикалами), например метилэтилкетон, этиловый спирт, диэтиламин.

Для названия органических соединений наиболее универсальной является систематическая номенклатура, базирующаяся на правилах IUPAC (правила комиссии по номенклатуре органических соединений при International Union of Pure and Applied Chemistry — Международный союз чистой и прикладной химии).

Подробно номенклатура IUPAC будет рассматриваться при изучении соответствующих классов органических соединений.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОЯТИЯ

Молекулярный ион. Ион, образующийся в результате потери молекулой электрона при ударе пучком электронов.

Монохроматор. Устройство, выделяющее из полихроматического света поток с определенной длиной волны.

Спин-спиновое взаимодействие. Увеличение мультиплетности сигнала ПМР в результате взаимодействия двух или более протонов, стоящих у соседних атомов углерода.

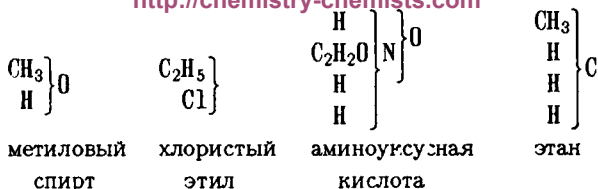
Функциональная группа. Заместитель, обуславливающий в основном химическое поведение группы органических соединений и определяющий принадлежность этой группы к соответствующему классу органических соединений.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

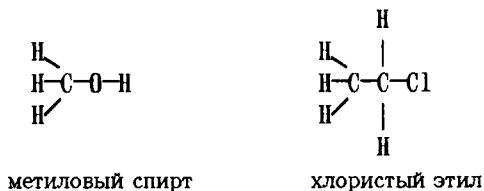
1. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Попытки создать единую концепцию теоретических представлений в органической химии, связывающую химические свойства соединений с количеством и типом входящих в состав молекулы атомов, удовлетворительно объясняющую имеющиеся экспериментальные факты, а также обладающую предсказательной силой, относятся уже к середине XIX в. К этому времени было синтезировано и выделено из объектов животного и растительного происхождения большое число органических соединений, обобщены некоторые данные по их химическим превращениям.

Так, было введено в практику понятие валентность элементов, определяющее число атомов, с которым может быть связан тот или иной элемент (Э.Франкланд). Развитие представления о валентности, а именно признание того факта, что углерод в своих соединениях, как правило, четырехвалентен, логично привело к открытию такого принципиально важного свойства углерода, как способность образовывать цепочки из атомов (А.Кекуле). В первой четверти XIX в. было установлено, что существуют группы атомов, которые при химических превращениях неизменными переходят из одного соединения в другое. Эти группы были названы радикалами (Ю.Либих, Ф.Велер). На основе представления о радикалах как о неизменных "кирпичиках", из которых состоят органические соединения, была создана теория строения органических соединений, которая просуществовала недолго, так как не могла объяснить появление новых экспериментальных фактов, да и сами радикалы не были выделены в свободном состоянии. Принципиально иной была теория типов (Ш.Жерар, А.Кекуле, Ж.Дюма), в соответствии с которой органические соединения выводились из типических неорганических или органических молекул (H_2 , HCl , H_2O , NH_3 , CH_4) путем замены в них атомов водорода на органические радикалы. Своеобразно, на наш современный взгляд, выглядят формулы органических соединений, записанные в соответствии с положениями теории типов, например:



Привычное для нас написание химических формул предложил А.Купер:



Заслуга в создании подлинно научной, материалистической теории в органической химии принадлежит русскому химику А.М.Бутлерову. Основные положения этой теории остаются верными до настоящего времени. Бутлеров ввел термин *химическое строение*, понимая под ним последовательность, в которой соединены атомы друг с другом в молекуле, и показал, что, зная структурную формулу соединения, можно предсказать его свойства и, наоборот, зная химические свойства соединения, можно составить его формулу, причем каждому соединению должна соответствовать только одна, ему присущая формула.

Согласно теории строения атомы углерода могут быть связаны в цепочки и циклы не только простыми (ординарными), но и кратными связями — двойными и тройными.

Одно из наиболее важных положений теории А.М.Бутлерова заключается в том, что на свойства атомов или групп атомов в молекуле оказывают влияние не только соседние, но и удаленные атомы или группы атомов. Так, например, диметилловый эфир и этиловый спирт состоят из одного и того же числа одинаковых атомов $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Однако их физические и химические свойства принципиально различны, что определяется последовательностью, в которой эти атомы соединены в молекуле:



Эта теория объяснила также явление изомерии, т.е. возможность

существования соединений (изомеров), имеющих одинаковый химический состав, но различные химические и физические свойства, обусловленные их химическим строением.

Уже в первые годы после создания теории сам Бутлеров, его ученики и последователи доказали ее возможности, предсказав структурные формулы многих соединений, в том числе изомеров, а затем осуществив синтез предсказанных структур.

Несколько позднее Я. Вант-Гофф и А. Ле-Бель высказали гипотезу, согласно которой связи атома углерода с соседними атомами лежат не в одной плоскости, а определенным образом направлены в пространстве. Ими была представлена и пространственная модель соединения, в котором атом углерода связан четырьмя простыми связями с четырьмя заместителями. Эти валентные связи направлены к вершинам правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. На основе этой гипотезы было получено объяснение многим свойствам органических соединений, в том числе явлению пространственной изомерии.

Вопрос о природе химической связи был в общих чертах решен после разработки теории строения атома в начале XX в. Представления об электронах и электронных слоях были использованы для создания электронной теории валентности, объяснения различных типов химических связей.

2. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Прежде чем перейти к описанию современных представлений о природе химической связи, напомним некоторые положения квантово-механической теории строения атома. В 1924 г. Луи де Бройль обосновал дуалистический взгляд на природу электрона, согласно которому электрон должен обладать свойствами как частицы, так и волны, т.е. природу химической связи можно качественно объяснить только с учетом того, что движение электрона представляет собой и распространение волны. С помощью соответствующих математических расчетов химическая связь может быть охарактеризована и количественно.

Известно, что точно определить положение электрона в пространстве в любой момент времени невозможно, можно лишь оценить вероятность нахождения электрона в некоторой части пространства (рис. 6). Известно также, что состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами (главное, орбитальное, магнитное, спиновое).

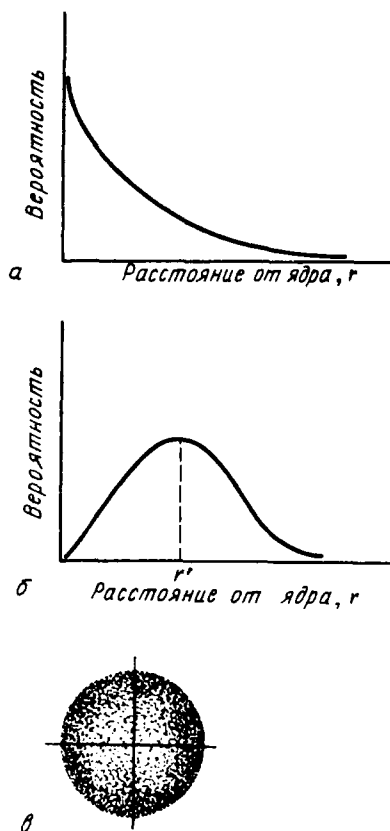


Рис. 6. Распределение вероятности нахождения электрона в невозбужденном атоме водорода:

a – радиальное распределение вероятности; *б* – распределение вероятности по всему объему атома в зависимости от расстояния от ядра; *в* – электронное облако

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона, его обозначают целыми числами 1, 2, 3 и т.д. При этом полагают, что электрон находится на определенном энергетическом уровне. На каждом уровне может быть лишь строго ограниченное число электронов.

Орбитальное (азимутальное) квантовое число l характеризует расщепление энергетических уровней на подуровни. Принято для обозначения орбитального квантового числа использовать буквы $s, p,$

d, *f*. Электроны, находящиеся на разных подуровнях, отличаются характером распределения вероятности их нахождения в пространстве, т.е. имеют различные формы электронных облаков (рис. 7).

Магнитное квантовое число m_l определяет ориентацию орбиталей в пространстве. Причем число вариантов распределения электронной плотности связано с орбитальным квантовым числом, т.е. зависит от формы электронного облака. Например, для *s*-электронов (форма облака — сфера) имеется лишь один вариант распределения плотности облака, для *p*-электронов — три варианта распределения плотности электронного облака (см. рис. 7). Соответственно *d*-электроны имеют пять, а *f*-электроны — семь вариантов распределения электронной плотности.

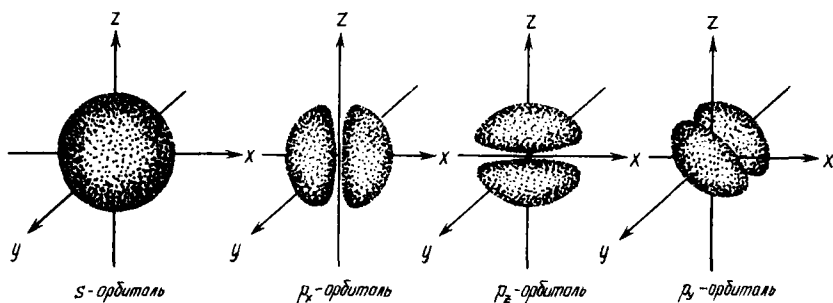


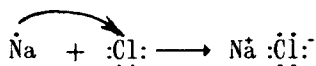
Рис. 7. Схемы различных форм электронных облаков

Спиновое квантовое число (m_s) характеризует вращение электронов вокруг своей оси. Спиновое квантовое число может принимать лишь два значения: $+1/2 m_s$ и $-1/2 m_s$. Если два электрона имеют одинаковые квантовые числа n , l , m_l и отличаются только спиновым квантовым числом (т.е. имеют противоположные направления вращения), то они образуют так называемую электронную пару.

3. ТИПЫ СВЯЗЕЙ В ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ионная связь. Этот электростатический вид связи не характерен для органических соединений. Такая связь образуется между атомами, значительно отличающимися по электроотрицательности. Примером может служить образование молекулы NaCl при взаимодействии атомов

Na и Cl, при этом электрон с внешнего электронного уровня атома Na (электроноположительный элемент) переходит на внешнюю орбиту атома Cl (электроотрицательный элемент). Образовавшиеся противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу за счет электростатических сил, образуя химическое соединение, например

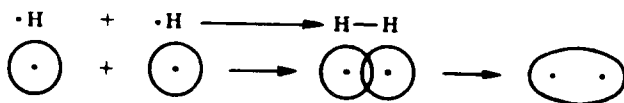


Водородная связь. Возникновение водородной связи объясняется следующим образом. Если атом водорода связан с сильно электроотрицательным элементом (O, N, F), то в результате существенного смещения электронов связи к электроотрицательному элементу первый приобретает частичный положительный заряд и может электростатически взаимодействовать с обогащенным электронами центром, например с электроноакцепторным атомом этой же или соседней молекулы. Обозначается водородная связь точками, например $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Примеры водородной связи в органических соединениях будут приведены в соответствующих разделах курса.

Ковалентная связь. В соответствии с представлениями квантовой механики образование связи между атомами с одинаковой или близкой по значению электроотрицательностью (в основном именно такие связи и существуют в органических соединениях) происходит в результате **п е р е к р ы в а н и я** (взаимодействия) двух атомных орбиталей с образованием единой, так называемой *связывающей молекулярной орбитали*, на которой и располагаются оба электрона от связанных атомов. Энергия связывающей молекулярной орбитали ниже энергии атомных орбиталей, из которых она построена. Образуется электронная пара, принадлежащая обоим атомам. Образование такой пары, а следовательно, и связи возможно только в том случае, если электроны имеют противоположные спины.

Следует помнить, что в соответствии с принципом квантовой механики при смешении n атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей. Таким образом, в рассмотренном случае кроме связывающей орбитали появляется еще одна молекулярная орбиталь — *разрыхляющая* (антисвязывающая). Энергия этой орбитали выше, чем энергия исходных атомных орбиталей. Эта орбиталь вакантна, т.е. не занята электронами.

Рассмотрим схемы образования ковалентной связи на примере атома водорода. При сближении двух атомов водорода на определенное, достаточное для взаимодействия расстояние их атомные орбитали (на каждой из которых находятся по одному электрону) перекрываются с образованием молекулярной орбитали, охватывающей оба ядра:



На молекулярной орбитали теперь расположены два электрона с противоположными спинами, образующие пару. В случае атома водорода образование связи происходит в результате перекрывания s -орбиталей.

Связь может образовываться также за счет перекрывания s - и p -орбиталей, а также p - и p -орбиталей.

На рис. 8 показано, что в данном случае перекрывание орбиталей происходит по линии, соединяющей центры образующих связь атомов (осевое перекрывание). Образующуюся при этом связь называют σ -связью.

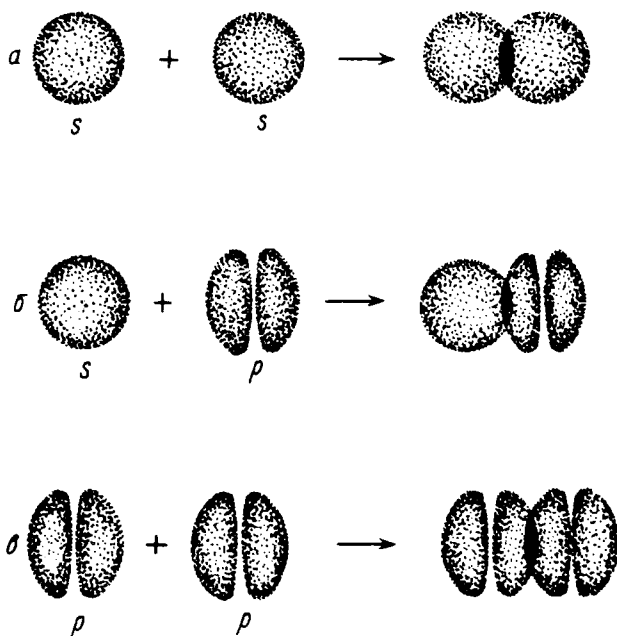
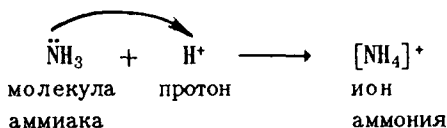


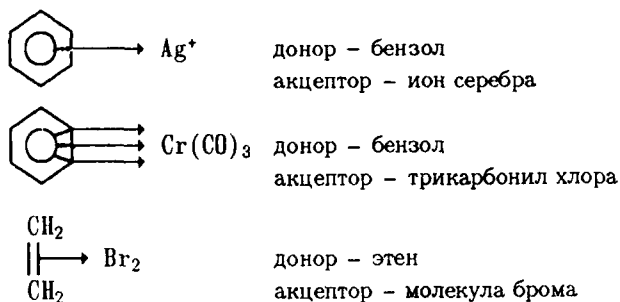
Рис. 8. Схемы образования σ -связей за счет перекрывания s - и s -орбиталей (а), s и p -орбиталей (б), p - и p -орбиталей (в)

Координационная (донорно-акцепторная) связь. Существует еще одна возможность образования связи между атомами, когда один из взаимодействующих атомов имеет неподеленную электронную пару, а второй — вакантную орбиталь, способную принять эти электроны:



Атом, представляющий электронную пару для образования связи, называют *донором*, а атом, принимающий ее, — *акцептором*. Поэтому такую связь часто называют *донорно-акцепторной*, а атом, представляющий свою неподеленную электронную пару, — *n-донором*. Такая связь по сути является частным случаем образования ковалентной связи. Однако при донорно-акцепторном взаимодействии не обязательно происходит полное "обобществление" электронной пары, и между молекулами возникают достаточно слабые связи. Причем в качестве донора могут выступать не только атомы, имеющие свободную электронную пару, но и молекулы, поставляющие пару электронов π -орбиталями двойной связи или ароматической системы (π -донор).

Приведем некоторые примеры комплексов, в которых реализуется донорно-акцепторная связь указанного типа:



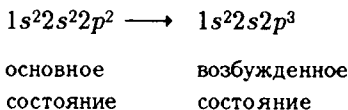
Разновидностью координационной связи является так называемая *селиполярная связь* (с переносом заряда), которая образуется, если при передаче пары электронов на атоме доноре возникает положительный заряд, а на акцепторе — отрицательный:





4. ОБРАЗОВАНИЕ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ АТОМОМ УГЛЕРОДА

Простая связь. Электронная конфигурация основного состояния атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$, т.е. формально углерод должен проявлять валентность, равную двум, так как на внешнем электронном слое находятся два неспаренных (валентных) электрона. Как известно, в большинстве органических соединений углерод четырехвалентен, поскольку в процессе образования связей атом углерода переходит в возбужденное состояние. При этом происходит "распаривание" $2s^2$ -электронов, один из них переходит на близкую по энергии $2p$ -орбиталь:



В этом случае, например в молекуле метана CH_4 , четыре σ -связи атома углерода с атомами водорода должны быть неравноценны, так как одна из них будет образована за счет сферической $2s$ -орбитали атома углерода и не должна иметь строгой направленности, а три связи, образованные $2p$ -орбиталями, будут ориентированы ортогонально (см. рис. 7). Это противоречит экспериментальным данным, согласно которым в молекуле метана все четыре связи атома углерода с атомами водорода одинаковы. Противоречие между теорией и экспериментом было разрешено введением понятия *гибридизации орбиталей*.

Гибридизация предполагает комбинацию участвующих в образовании связей орбиталей (например, s - и p -орбиталей) с образованием более энергетически выгодных и удобных для образования связей *гибридных атомных орбиталей*.

Так, для атома углерода в возбужденном состоянии комбинация одной s - и трех p -орбиталей приводит к четырем одинаковым орбиталям, имеющим форму, указанную на рис. 9.

За счет четырех гибридных sp^3 -орбиталей атом углерода образует четыре ковалентные связи (например, с атомами водорода в CH_4), направленные под углом $109^\circ 28'$ друг к другу, что соответствует тетраэдрической форме молекулы CH_4 .

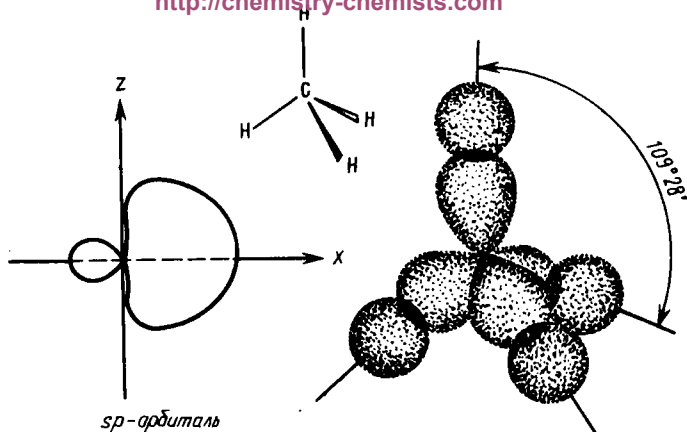


Рис. 9. Форма sp^3 -орбитали и схема образования σ -связей в молекуле метана CH_4

Атом углерода в таком состоянии называют sp^3 -гибризованным. За счет sp^3 -гибридных орбиталей атом углерода образует σ -связи с атомами водорода, углерода и другими атомами. Для атома углерода возможна гибридизация s -орбитали не только с тремя, но с одной или с двумя p -орбиталями. При этом число образующихся гибридных орбиталей равно числу участвующих в комбинации s - и p -орбиталей, а форма и энергия орбиталей аналогична форме sp^3 -орбитали (см. рис. 9). Квантово-механический расчет дает также возможность определить величины углов между связями, образующихся за счет гибридных орбиталей, т.е. фактически определить геометрию молекулы (табл. II.1).

Т а б л и ц а II.1. Возможные гибридные орбитали и геометрия молекулы

Гибридизирующиеся орбитали	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей	Форма молекулы
$s + p$	sp	2	
$s + 2p$	sp^2	3	
$s + 3p$	sp^3	4	

Двойная углерод—углеродная связь. Строение двойной связи рассмотрим на примере молекулы этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. В образовании двойной углерод—углеродной связи участвуют атомы углерода, находящиеся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три гибридные sp^2 -орбитали каждого атома углерода (образовавшиеся из одной s - и двух p -орбиталей) участвуют в образовании трех σ -связей: одной с соседним атомом углерода и двух с атомами водорода. Все σ -связи расположены в одной плоскости под углом 120° по отношению друг к другу. При этом у каждого атома углерода остается по одному свободному электрону, находящемуся на негибридизованной p -орбитали, ось которой перпендикулярна плоскости, в которой лежат σ -связи. Эти негибридизованные p -орбитали также перекрываются так называемым "боковым" (латеральным) перекрыванием. Связь, образованная за счет такого перекрывания, называют π -связью (рис. 10). Таким образом, двойная углерод—углеродная связь представляет собой сочетание σ - и π -связи.

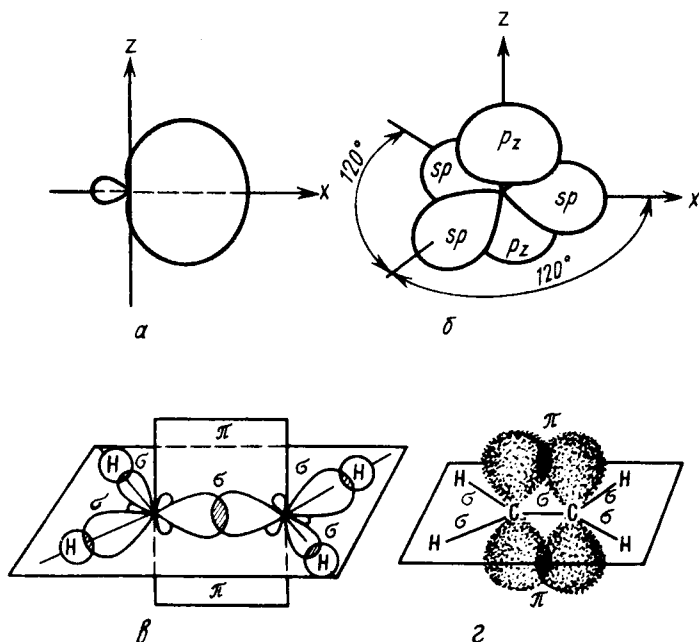


Рис. 10. Форма sp^2 -орбитали (а), схема sp^2 -гибридизованного атома углерода (б), схема образования σ - и π -связей в молекуле этена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (в, з):

для большей наглядности формы p - и sp -орбиталей (см. б, в, з) несколько изменены

Тройная углерод–углеродная связь. Строение тройной связи рассмотрим на примере молекулы ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Здесь в образовании тройной связи участвуют атомы углерода, находящиеся в состоянии sp -гибридизации. Две гибридные sp -орбитали (образовавшиеся из одной s - и одной p -орбитали) каждого атома углерода участвуют в образовании двух σ -связей (одной с атомом углерода, другой с атомом водорода), направленных под углом 180° друг к другу. При этом две p -орбитали у каждого атома углерода остаются негибридизованными. Эти четыре негибридизованные орбитали попарно перекрываются (по типу перекрывания в этилене), образуя две π -связи, находящиеся в плоскостях, перпендикулярных друг другу.

Таким образом, тройная углерод–углеродная связь представляет собой сочетание одной σ - и двух π -связей (рис. 11).

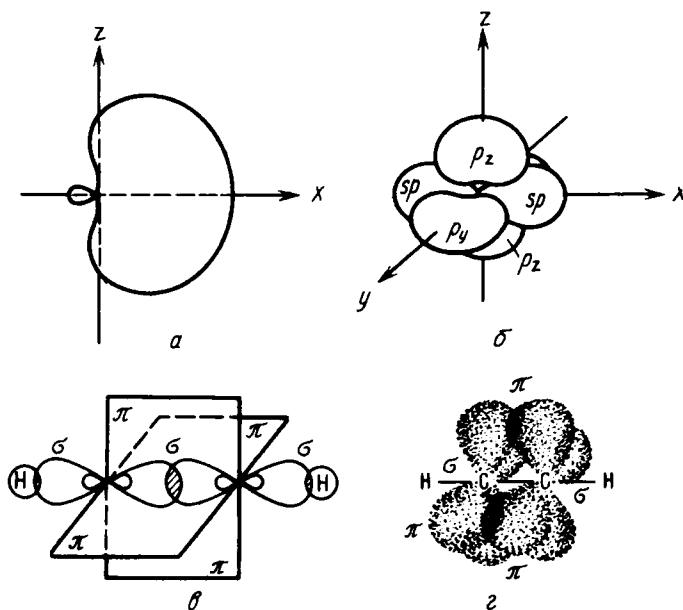


Рис. 11. Форма sp -орбитали (а), схема sp -гибридизованного атома углерода (б), схема образования σ - и π -связей в молекуле этина $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (в, г):

для большей наглядности формы p - и sp -орбиталей (см. б, в, г) несколько изменены

5. СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Д л и н а с в я з и представляет собой расстояние между центрами связанных ядер. Это расстояние зависит от вида связанных атомов, а

также от типа связи (простая, двойная, тройная) между атомами. В табл. II.2 приведены средние значения длин некоторых связей.

Т а б л и ц а II.2. Длины некоторых связей

Тип связи	Длина связи, нм	Тип связи	Длина связи, нм
C—C (σ)	0,154	C—N (σ)	0,147
C=C ($\sigma + \pi$)	0,134	C=N ($\sigma + \pi$)	0,128
C≡C ($\sigma + 2\pi$)	0,121	C≡N ($\sigma + 2\pi$)	0,116

Валентный угол (угол между связями) определяется прежде всего типом электронных орбиталей, образующих связь. Как уже отмечалось, в зависимости от типа гибридизации атома углерода углы между связями равны $109^\circ 28'$ (sp^3), 120° (sp^2) или 180° (sp). Следует отметить, что в зависимости от типа атомов, образующих связь, а также от строения углеродного скелета молекулы реальные валентные углы несколько отличаются от теоретически рассчитанных.

Энергия связи — это энергия, необходимая для разрушения одной ковалентной связи в молекуле в газообразном состоянии. Значения энергии связи по сути отражают прочность связи. Приведем некоторые (усредненные) значения энергии углерод—углеродных связей: C—C 335, C=C 628, C≡C 837 кДж/моль.

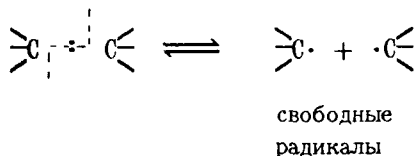
Полярность связи характеризует смещение электронной пары, образующей связь, в сторону одного из связанных атомов. Такое смещение обусловлено *неодинаковой электроотрицательностью* (электроноакцепторностью, т.е. способностью притягивать электроны) различных атомов. В результате такого смещения электронной плотности у атома, к которому это смещение направлено, появляется частичный отрицательный заряд, а у соседнего — частичный положительный. Смещение электронной пары и появление частичных зарядов обозначают следующим образом:



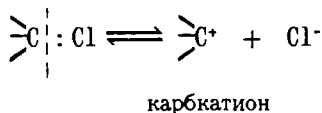
На степень поляризации связи оказывают влияние соседние группы или атомы, а также внешние воздействия (молекулы растворителя, молекулы реагента в процессе реакции).

6. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ (РАДИКАЛЫ, КАРБКАТИОНЫ, КАРБАНИОНЫ)

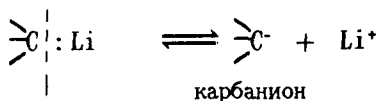
В процессе химической реакции происходит разрыв химических связей в реагирующих молекулах и образование новых связей. При этом разрыв ковалентной связи может происходить различно, в результате разрыва у каждого из атомов может остаться по одному электрону из пары. Такой разрыв называют *гомолитическим*, а образующиеся незаряженные частицы с неспаренными электронами — *радикалами* (в их формулах неспаренный электрон обозначается точкой):



Разрыв связи может произойти и таким образом, что электронная пара связи окажется у одного из атомов, который тем самым получит лишний электрон и с ним отрицательный заряд; другой атом, потерявший электрон, зарядится положительно:



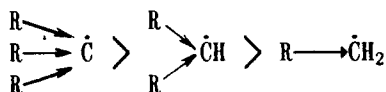
Такой разрыв связи называют *гетеролитическим*, а образующиеся частицы — *катионом* (положительно заряженная частица) и *анионом* (отрицательно заряженная частица). Если положительный заряд возник на атоме углерода, то такой катион называют *карбкатионом*, а отрицательный — *карбанионом*. Карбанион может образовываться в результате следующего процесса:



Радикалы, карбкатионы, карбанионы — частицы, промежуточно образующиеся в ходе химических реакций, как правило, исключительно реакционноспособны и обычно не могут существовать в свободном виде более или менее продолжительное время.

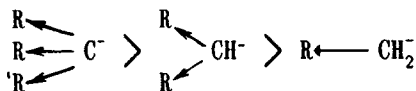
На стабильность, устойчивость промежуточных частиц оказывает

влияние строение молекулы в целом. Например, свободные радикалы, имеющие рядом с углеродным атомом, несущим неспаренный электрон, группы, способные отталкивать электронную пару связи (электронодоноры), будут относительно стабильнее, так как в результате такого смещения электронной плотности "нехватка" электрона у атома углерода будет частично компенсирована. Покажем относительную устойчивость различных радикалов (R — электронодонорные группы атомов):

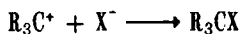


Аналогично электронодонорные группы повышают устойчивость и карбкатионов.

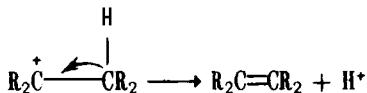
Наоборот, устойчивость карбанионов повышается, если у атома углерода, несущего отрицательный заряд, имеются группы, оттягивающие на себя электроны связи (R — электроноакцепторные группы атомов):



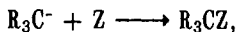
Образующиеся в ходе химических взаимодействий свободные радикалы, катионы и анионы превращаются в стабильные продукты реакции различными путями. Превращение карбкатионов в стабильные продукты происходит по двум основным путям: а) взаимодействие с частицами, имеющими электронную пару:



где $X = Cl^-, Br^-, OH^-$ и др.; б) отщепление протона от соседнего атома:

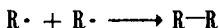


Образование устойчивых соединений из карбанионов чаще всего происходит в результате их реакций с протоном или частицей, имеющей вакантную орбиталь на внешней электронной оболочке:



где $Z = H^+, AlCl_3, BF_3$ и др.

Обычно радикалы превращаются в устойчивые продукты реакцией с другим свободным радикалом (рекомбинация радикалов):



7. ИНДУКЦИОННЫЙ И МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТЫ

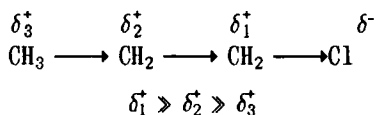
Как уже упоминалось, электронное облако симметрично относительно середины связи только в том случае, если с обоих концов связи находятся атомы (группы атомов) с одинаковой электроноакцепторностью. Если же ковалентная связь соединяет два атома (группы атомов) с различной электроноакцепторностью, то чем она больше, тем сильнее смещено электронное облако в сторону более электротрицательного атома, вследствие чего на атомах появляются частичные положительные и отрицательные заряды. Таким образом, замена атома водорода в молекуле углеводорода каким-либо заместителем может привести к полярному соединению, в котором в зависимости от электроотрицательности введенного заместителя частичный отрицательный заряд сосредоточен либо на заместителе, либо на атоме углерода, с которым он связан.

Появление в молекуле частичных зарядов (поляризованной связи) оказывает влияние на состояние соседних связей. Эффект передачи электронного влияния по системе σ -связей называют *индукционным*. Если атом или группа атомов оттягивает на себя электроны связи, то считают, что атом или группа обладает *отрицательным* индукционным эффектом $-I$; если отталкивает от себя электроны, то — *положительным* индукционным эффектом $+I$:



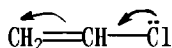
Отрицательный индукционный эффект имеют атомы галогенов, группы $-OH, -OR, -NO_2, -\overset{+}{N}R_3, -C\equiv CH, -CH=CH_2$ и др. Положительным индукционным эффектом обладают, например, алкильные группы. Индукционный эффект передается по цепи σ -связей, однако он быстро убывает с расстоянием, что объясняется малой подвижностью электронов σ -связи. Так, например, в 1-хлорпропане частичный положи-

тельный заряд δ^+ , появляющийся на атомах углерода вследствие влияния атома хлора, быстро убывает по мере удаления от хлора:

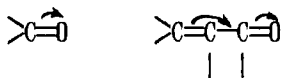


Индукционный эффект оказывает существенное влияние на реакционную способность органической молекулы, определяя как направление атаки реагента, так и скорость взаимодействия.

Нарушение равномерного распределения электронной плотности в молекуле, смещение электронной плотности могут быть следствием так называемого *мезомерного эффекта* (*эффект сопряжения*). Мезомерный эффект характерен для соединений, содержащих кратные связи или атомы с неподеленными электронными парами. Например, в винилхлориде $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ свободная электронная пара атома хлора вследствие взаимодействия с π -электронами двойной связи смещается к атому углерода, связанному двойной связью, что вызывает определенный сдвиг пары электронов π -связи:



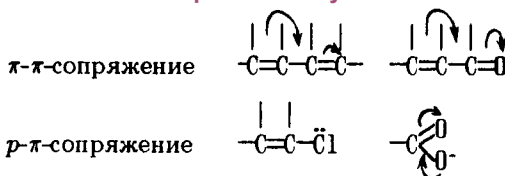
Такой мезомерный эффект называют *положительным* (обозначают $+M$). Карбонильная группа может служить примером, в котором проявляется *отрицательный* мезомерный эффект $-M$:



В молекуле, где проявляется мезомерный эффект, происходит деформация связей, понижение энергии, изменение ее реакционной способности.

Итак, сопоставление индукционного и мезомерного эффектов показывает, что в первом случае происходит смещение σ -электронов, а при мезомерном эффекте смещаются π -электроны или неподеленные электронные пары.

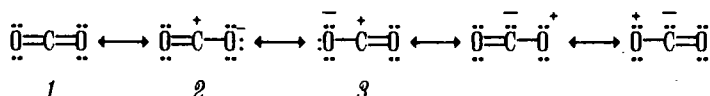
Следует отметить, что в сопряжении могут принимать участие как электронные пары двойных связей, так и неподеленные электронные пары p -орбиталей. В соответствии с этим существуют (различают) два типа сопряжения, например:



8. ПОНЯТИЕ О ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА

Экспериментальные факты, для объяснения которых привлекается понятие о мезомерном эффекте, могут быть более наглядно и полно объяснены теорией резонанса. Согласно этой теории, если для соединения можно написать несколько возможных структур (канонические формы), отличающихся только распределением электронов, в которых положение атомов одинаково, реальная молекула представляется как гибрид этих структур. Сами канонические формы не существуют, а строение реальной молекулы является чем-то средним между этими структурами. На схемах такие структуры связывают стрелкой \longleftrightarrow .

Принципиально важный момент в теории резонанса — энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из отдельных резонансных структур. Например, диоксид углерода в соответствии с теорией резонанса может быть изображен в виде следующих резонансных структур:



Какая структура наиболее точно отражает реальное строение молекулы диоксида? Ответ на этот вопрос дают следующие положения теории: 1) чем больше степень разделения зарядов в резонансной структуре, тем меньше значение ("вес") этой структуры для описания резонансного гибрида; 2) резонансный гибрид может быть более точно представлен той из резонансных структур, энергия которой ниже (т.е. более стабильной структурой). В соответствии с этими положениями для описания свойств реальной молекулы CO_2 наиболее существенна структура 1, менее важны структуры 2 и 3 (разделение зарядов) и практически не имеют значения структуры 4 и 5, так как они должны обладать высоким уровнем энергии, поскольку для этих структур кроме разделения зарядов существенно то, что отрицательный заряд находится на менее электроотрицательном атоме углерода, а положительный — на более электроотрицательных атомах кислорода.

Теория резонанса внесла неоценимый вклад для объяснения строения и химических свойств ароматических соединений (см. разд. IV; 2).

9. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИЙ

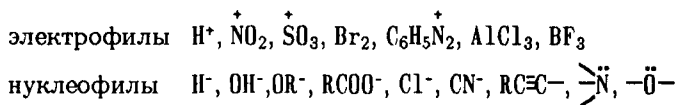
Для удобства классификации органических реакций и обобщения экспериментальных фактов участвующие в реакции соединения называют *реагентами* (атакующая частица или молекула) и *субстратом* (частица или молекула, на которую направлена атака).

Активные частицы, которые атакуют участвующую в реакции молекулу, в зависимости от электронного состояния могут иметь дефицит электронов относительно стабильного состояния (крайний случай — быть положительно заряженными) или избыток электронов (крайний случай — быть отрицательно заряженными).

В первом случае реагент атакует в молекуле субстрата место с повышенной электронной плотностью или место, где электроны особенно легко доступны. Такие реагенты называют *электрофильными* или *электрофилами*, а реакции, начинающиеся с атаки этими реагентами, — *электрофильными*. Электрофильными реагентами могут быть как положительно заряженные ионы, так и электрически нейтральные молекулы и группы, содержащие атомы с недостатком электронов, например атом серы в SO_3 .

Во втором случае реагент атакует в молекуле место, где электронная плотность относительно понижена и имеется полный или частичный положительный заряд. Такие реагенты называют *нуклеофильными* или *нуклеофилами*, а реакции, начинающиеся с атаки этими реагентами, — *нуклеофильными*. Нуклеофильные реагенты не всегда могут быть электроноизбыточными частицами (анионы), это могут быть и молекулы или группы, в которых имеются атомы, обладающие свободными электронными парами, например $\ddot{\text{N}}\text{R}_3$.

Приведем примеры некоторых часто встречающихся электрофилов и нуклеофилов:

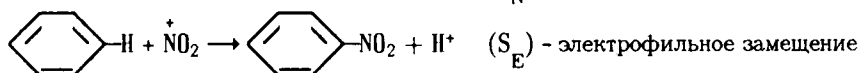


Частицы, образующиеся при гомолитическом разрыве связи, — свободные радикалы обладают высокой реакционной способностью и

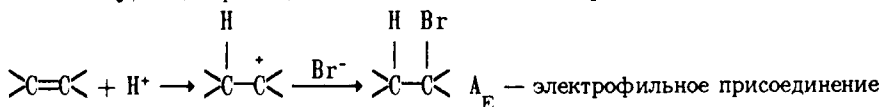
являются реагентами в большой группе органических реакций, протекающих по так называемому *радикальному механизму*.

Органические реакции можно классифицировать на основе нескольких критериев, в настоящем курсе будет предложена широко используемая классификация, согласно которой все реакции делят на реакции замещения, присоединения, отщепления (элиминирования) и перегруппировки.

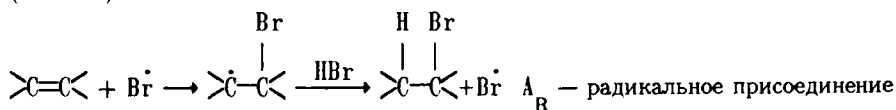
В реакциях замещения атакующие атом или группа атомов связываются с молекулой субстрата, замещая (вытесняя) в субстрате какой-либо атом или группу атомов. Примеры таких реакций (в скобках указаны символы, обозначающие соответствующий тип реакции):



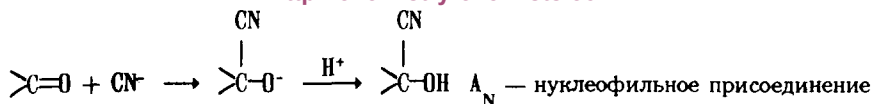
Реакции присоединения также могут протекать по радикальному, нуклеофильному или электрофильному механизмам. При этом два атома или две группы атомов присоединяются к атомам, связанным кратной связью. Рассмотрим, например, присоединение HBr к двойной связи. Эта реакция может протекать по электрофильному механизму, тогда реакция начинается с атаки протоном:



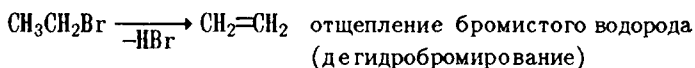
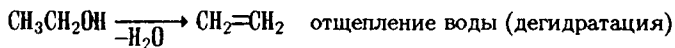
Реакция по радикальному механизму начинается с атаки радикалом (атомом) Br:



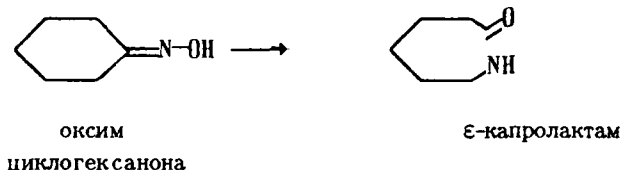
Примером нуклеофильного присоединения A_N являются реакции альдегидов и кетонов с HCN, в которых присоединение проходит по двойной связи углерод—кислород:



Реакции отщепления (элиминирования) Е заключаются в отщеплении атомов или групп, как правило, от соседних атомов, например:

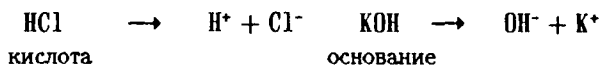


В реакциях перегруппировок происходят внутримолекулярные перемещения атомов или групп атомов без изменения брутто-формулы участвующего в реакции соединения. Примером может служить имеющая большое практическое значение перегруппировка оксима циклогексанона в ε-капролактам — сырье для получения капрона:



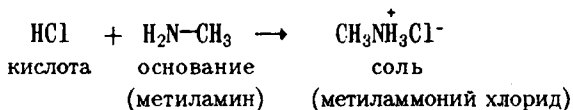
10. ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Понятие о кислотах и основаниях в химии является одним из ключевых. Первое фундаментальное определение кислоты и основания принадлежит С.Аррениусу. Согласно этому определению кислоты — это соединения, которые в растворе образуют ионы водорода H^+ , а основания — ионы гидроксила OH^- :

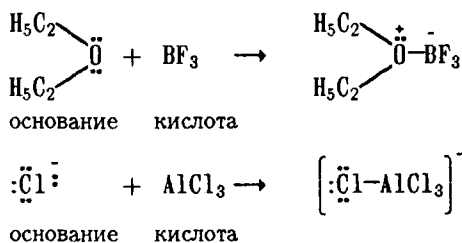


Эти представления верны лишь для процессов, проходящих в водных растворах. Более общее определение кислот и оснований дали А.Брен-

стед и Л.Лаури, согласно которому кислоты — это вещества, способные отдавать протоны (доноры протонов), а основания — вещества, способные протоны связывать (акцепторы протонов). Это определение распространило понятие об основном характере на такие, например, соединения, как амины:



Наиболее общую концепцию кислот и оснований предложил Д.Льюис: основания — соединения, имеющие неподеленную (свободную) электронную пару, а кислоты — соединения, способные связывать свободную электронную пару. В соответствии с данным определением кислотный характер приписывается не только протону H^+ , но и таким соединениям, как AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , ионы металлов и др. У таких соединений во внешней оболочке имеется незаполненная электронная орбиталь (лакуна), способная к насыщению фиксацией пары электронов, например



11. ОСНОВЫ ЭНАНТИОМЕРИИ (ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ)

Существуют органические соединения, которые имеют один и тот же состав, одинаковое химическое строение, одинаковые температуры плавления и кипения, плотность и некоторые другие свойства, но ведут себя по-разному по отношению к плоскополяризованному свету. В соответствии с электромагнитной теорией свет представляет собой электромагнитные волны определенной длины, колебания которых происходят в различных плоскостях по направлению распространения света (рис. 12). Если же такой луч пропустить через специальный прибор — поляриметр, внутри которого имеется специальная призма,

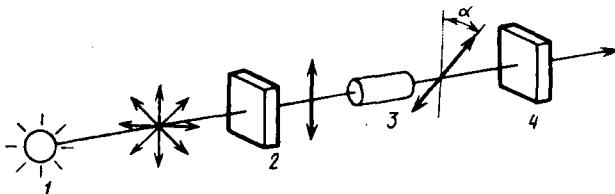


Рис. 12. Вращение плоскости поляризации света:

1 - источник света; 2 - призма; 3 - образец оптически активного вещества; 4 - прибор, регистрирующий поворот плоскости поляризации света. Участок 1-2 - луч света, электромагнитные колебания в котором происходят во множестве плоскостей, перпендикулярных распространению света; участок 2-3 - плоскополяризованный свет, колебания происходят только в одной плоскости; участок 3-4 - плоскополяризованный свет, плоскость поляризации которого отклонена от первоначального положения на угол α

то электромагнитные колебания будут происходить только в одной определенной плоскости. Такой свет называют *плоскополяризованным*. Установлено, что некоторые органические соединения при пропускании через них луча поляризованного света отклоняют плоскость поляризации на определенный угол (рис. 13). Такие соединения называют *оптически деятельными (активными)*.

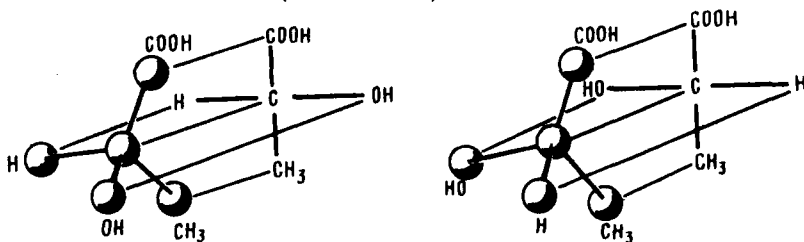


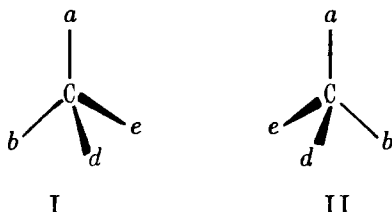
Рис. 13. Вывод проекционных формул Фишера оптических изомеров (антиподов) молочной кислоты

Способность вещества поворачивать плоскость поляризации света называют *оптической активностью*, а соединения, имеющие одинаковое строение и свойства и отличающиеся только направлением вращения плоскости поляризации света, — *оптическими изомерами*, а также *оптическими антиподами* или *энантиомерами*. Изомер, вращающий плоскость поляризации света против часовой стрелки, называют левовращающим [*l* (-)-форма], а по часовой стрелке — правовращающим [*d* (+)-форма].

Смесь равных количеств право- и левовращающих изомеров (*рацемическая смесь*) является оптически неактивной, так как действие одного антипода компенсируется действием другого. Молекулярные

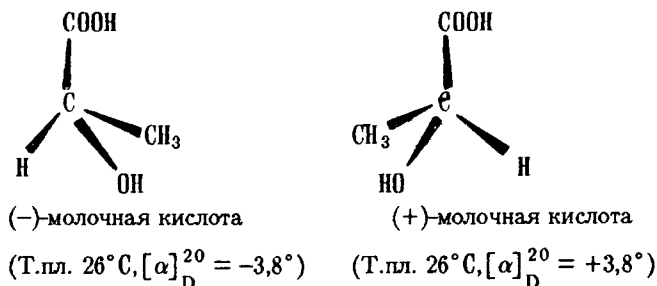
соединения двух энантиомеров называют рацемическими модификациями или *рацематами* (оптически недейтельны).

Какие же соединения проявляют оптическую активность? Установлено, что для молекул таких соединений характерно общее свойство — *хиральность* (от греч. "рука"), т.е. они несовместимы со своим зеркальным изображением (как правая рука к левой), например:



Очевидно, что молекулы I и II нельзя совместить никаким вращением в плоскости или в пространстве. В схематически приведенных молекулах атом углерода, связанный простыми связями с четырьмя различными заместителями, называют хиральным или асимметрическим; в формуле его, как правило, отмечают звездочкой.

Таким образом, соединение оптически активно, если в молекулах этого соединения имеется хиральный центр, например асимметрический атом углерода. Ниже приведены оптические антиподы молочной кислоты:



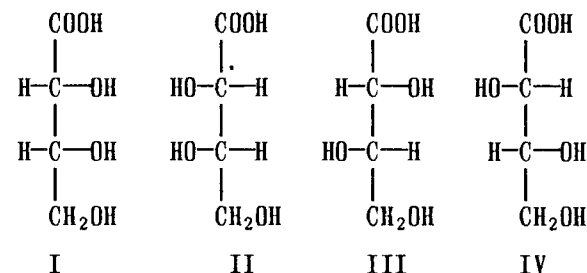
где $[\alpha]$ — удельное вращение плоскости поляризованного света.

Соединение может иметь несколько асимметрических атомов углерода. Соотношение между числом асимметрических атомов n в молекуле и числом оптических изомеров N выражается формулой $N = 2^n$.

Для удобства оптические антиподы изображают в виде так называемых *проекционных формул Фишера*. Рассмотрим, как можно перейти от трехмерных формул к проекционным, на примере молочной кисло-

ты. Цепь углеродных атомов, включающую асимметрический атом углерода, располагают вертикально, причем главная функциональная группа должна быть сверху. Изгиб цепи при асимметрическом атоме обращен выпуклой стороной к наблюдателю (см. рис. 13). Таким образом, следует понимать, что группы, расположенные сверху и снизу от асимметрического атома, находятся за плоскостью, а группы, расположенные справа и слева, — над плоскостью чертежа.

Рассмотрим вывод проекционных формул для соединения, имеющего более чем один асимметрический атом углерода, на примере 2,3-диоксибутановой кислоты $\text{HO}-\overset{*}{\text{CH}_2}-\overset{*}{\text{CHOH}}-\text{COOH}$. В соответствии с приведенной формулой это соединение должно иметь 4 стереоизомера:



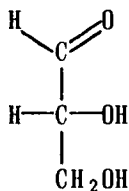
Нетрудно заметить, что соединения I и II, а также III и IV являются попарно оптическими антиподами (энантиомерами). В то же время такие оптические изомеры, как I и III, I и IV, II и III, II и IV, не являются оптическими антиподами, их называют *диастереомерами*.

В отличие от антиподов углы вращения плоскости поляризации у диастереомеров отличаются по величине. Диастереомеры имеют также разные физико-химические константы (температуры кипения и плавления, показатель преломления и т.д.).

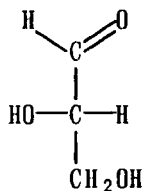
Важен вопрос о реальной конфигурации соединения с асимметрическим атомом и групп при этом атоме. Абсолютная конфигурация устанавливается по данным физических исследований строения молекулы, она отражает действительное пространственное расположение групп в право- и левовращающих изомерах.

Относительная конфигурация означает принадлежность данного соединения к определенному стереохимическому ряду, внутри которого молекулы имеют одинаковую ориентацию (конфигурацию) групп в пространстве. Принятый в настоящее время способ обозначения конфигурационных взаимоотношений берет за основу конфигурацию глицеринового альдегида. Конфигурацию правовращающего глицери-

нового альдегида условились обозначать буквой *D*, а противоположную конфигурацию — буквой *L*:



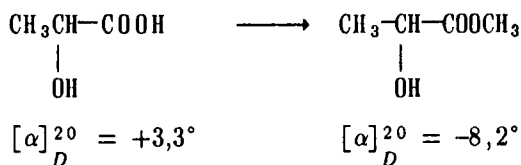
D-глицериновый
альдегид



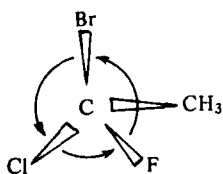
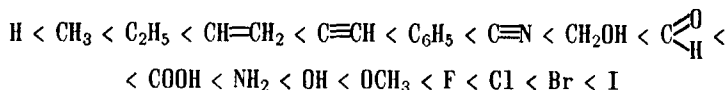
L-глицериновый
альдегид

Все соединения, для которых экспериментально установлено, что конфигурация асимметрического центра, наиболее удаленного от старшей функциональной группы, такая же, как у *D*-глицеринового альдегида, принадлежит к *D*-ряду. Соответственно определяется отношение и к *L*-ряду.

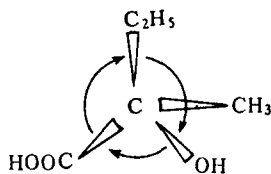
Следует четко представлять, что префиксы *D*- и *L*- не содержат никакой информации о направлении вращения плоскости поляризации света. В одном и том же ряду (*D* и *L*) могут быть как право-, так и левовращающие соединения. Например, если правовращающую *D*-молочную кислоту превратить в метиловый эфир, то этот эфир будет левовращающим, однако конфигурация его не изменится, т.е. он будет относиться к *D*-ряду:



В последние годы разработана более общая система обозначения конфигураций с помощью префиксов *R* и *S*. В соответствии с принципами этой системы для описания асимметрического атома углерода нужно сориентировать молекулу так, чтобы наименее важный заместитель был направлен от наблюдателя. Если при этом старшинство остальных заместителей убывает по часовой стрелке, то асимметрический атом имеет *R*-конфигурацию, если против часовой стрелки, то *S*-конфигурацию. Ниже приведен ряд возрастания старшинства заместителей и примеры использования системы *R/S* для обозначения конфигурации:



(S)-1-бром-1-фтор-1-хлорэтан



(R)-2-окси-2-метилбутановая кислота

Следует отметить, что вопросы пространственного строения молекул, отношение их тому или иному оптическому ряду имеют зачастую принципиальное значение (см. разд. III; 8 и 7.3).

Наиболее важные термины и понятия

Асимметрический (хиральный) атом углерода. Связан с четырьмя различными заместителями.

Водородная связь. Взаимодействие между атомом водорода, связанным с электроотрицательным элементом и другим электроотрицательным элементом. Энергия водородной связи 21–42 кДж/моль.

Гибридная орбиталь. Атомная орбиталь, построенная в результате линейной комбинации исходных атомных орбиталей.

Главное квантовое число n . Определяет энергетический уровень электрона в атоме.

Диастереомеры (диастереоизомеры). Оптические изомеры, не являющиеся оптическими антиподами.

Индукционный эффект I . Представляет собой эффект передачи электронного влияния по системе σ -связей.

Карбанион. Анион, в котором отрицательный заряд находится на атоме углерода.

Карбокатион. Катион, в котором положительный заряд находится на атоме углерода.

Кислота. В соответствии с теорией Льюиса — это соединение, способное связывать атомы, частицы со свободной электронной парой.

Ковалентная связь. Связь между двумя атомами, осуществляемая обобщенной электронной парой.

Магнитное квантовое число. Определяет ориентацию атомных орбиталей в пространстве.

Мезомерный эффект *M*. Эффект передачи электронного влияния за счет смещения неподеленных электронных пар или электронов π -связей.

Нуклеофил. Реагент, атакующий в молекуле место с относительно пониженной электронной плотностью.

Оптическая активность. Способность вещества при прохождении через него плоскополяризованного света отклонять плоскость поляризации на некоторый угол.

Оптические изомеры (оптические антиподы, энантиомеры). Молекулы, имеющие одинаковое строение и почти все свойства, отличающиеся только направлением вращения плоскости поляризованного света.

Орбиталь атомная. Часть атомного пространства, где вероятность нахождения электрона значительно отличается от нуля.

Орбиталь молекулярная. Орбиталь, образующаяся при перекрывании атомных орбиталей взаимодействующих атомов.

Орбитальное (азимутальное) квантовое число. Характеризует расщепление энергетических уровней на подуровни. Определяет формулу атомной орбитали.

Основание. Соединения, частицы в которых атом или атомы имеют свободную (неподеленную) пару электронов.

Перегруппировка. Химическая реакция, при которой происходит внутримолекулярное перемещение атомов или групп атомов без изменения брутто-формулы соединения.

Свободный радикал. Частица, имеющая неспаренный электрон на внешней электронной оболочке. Радикал представляет собой незаряженную частицу.

Рацемат (рацемическая модификация). Молекулярное соединение, состоящее из право- и левовращающего энантиомера.

Рацемическая смесь. Смесь равных количеств право- и левовращающих изомеров.

Спиновое квантовое число. Квантовое число, характеризующее направление вращения электрона вокруг собственной оси.

Электрофил. Реагент, атакующий в молекуле место с повышенной электронной плотностью.

Хиральность. Свойство соединения существовать в виде двух энантиомеров.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме?
2. Дайте объяснение понятию "электронная орбиталь". Поясните рисунком строение s -, p -, sp -орбиталей.
3. Что такое "гибридизация орбиталей"? Нарисуйте строение электронных орбиталей атома углерода в состоянии sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации.

4. Объясните понятия σ - и π -связь. Нарисуйте схемы образования этих связей с помощью молекулярных орбиталей.

5. Дайте объяснения понятиям: свободный радикал, карбкатион, карб-анион. Приведите примеры гомолитического и гетеролитического разрыва связей в соединениях: CH_4 , CH_3Cl , CH_3Li .

6. Расположите приведенные связи в ряд по возрастанию их способности к гетеролитическому разрыву: C—I , C—Cl , C—Br , C—F .

7. Дайте определение понятиям: радикальный, нуклеофильный, электрофильный реагент. Классифицируйте по одному из указанных типов приведенные реагенты: $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, CN^- , NO_2^+ , OH^- , RCOO^- , Br^- , Br^\cdot , AlCl_3 , Cl^- .

8. Что такое электроотрицательность? Укажите направления смещения электронной плотности в молекулах следующих веществ: $\text{CH}_3\text{—Br}$, $\text{CH}_3\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OCH_3 .

9. Дайте определение кислот и оснований по Льюису. Из приведенных ниже соединений выберите кислоты и основания: CH_3COO^- , AlCl_3 , Cl^- , $(\text{CH}_3)_3\text{N}^-$, HCN , OH^- .

III. АЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

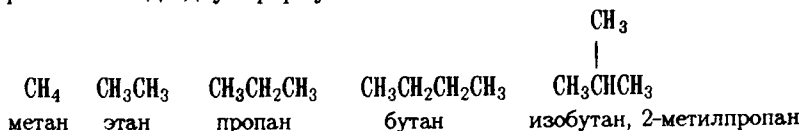
1.1. Предельные углеводороды (алканы, парафины)

Предельными углеводородами (алканами) называют соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода, в которых все атомы связаны простыми (ординарными), т.е. σ -связями.

Первым (простейшим) предельным углеводородом является метан CH_4 . Каждый последующий углеводород этого ряда отличается от предыдущего на группу CH_2 . Общая формула для предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. В этом ряду соединений соседние члены отличаются друг от друга на *гомологическую разность* $-\text{CH}_2-$, подобные ряды называют *гомологическими*. Для таких рядов характерны близкие химические свойства и закономерно изменяющиеся физические свойства. Представители гомологических рядов называют *гомологами*, а гомологический ряд предельных углеводородов — гомологическим рядом метана. Знание свойств отдельных гомологов позволяет иметь общее представление о соответствующих свойствах других членов гомологического ряда.

Изомерия и номенклатура

Первые три члена гомологического ряда предельных углеводородов (метан, этан, пропан) можно изобразить только в виде единственных структурных формул, начиная с четвертого члена C_4H_{10} гомолог можно изобразить в виде двух формул:

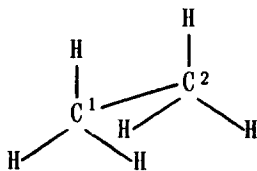


Феномен существования двух или более индивидуальных соедине-

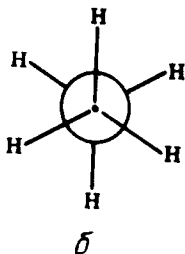
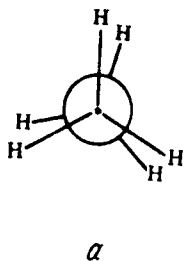
ний, имеющих одинаковую молекулярную массу (брутто-формула), но отличающихся друг от друга строением молекулы, а также физическими и(или) химическими свойствами, назван *изомерией*, а сами соединения — *изомерами*.

С увеличением числа атомов углерода в молекуле число изомеров быстро увеличивается. Так, для углеводорода C_5H_{12} возможно существование 3-х, для $C_{10}H_{22}$ — 75, для $C_{40}H_{82}$ — 62.491 178 805 831 изомеров.

Считается, что вокруг простой связи имеется свободное вращение. Однако такое вращение свободно не абсолютно. Рассмотрим молекулу этана:



Воспользуемся двухмерными проекциями Ньюмена. Для этого взглянем на молекулу этана вдоль связи между атомами углерода C^1 и C^2 . Атом углерода C^1 изобразим в виде точки, а атом углерода C^2 — в виде кружка. Атомы водорода у каждого атома углерода расположим в двух крайних положениях, когда атомы водорода у атомов углерода C^1 и C^2 находятся прямо друг за другом (а), наиболее удалены друг от друга (б):



Можно легко представить, что взаимных положений атомов водорода у атомов углерода C^1 и C^2 может быть бесконечное множество. Такие поворотные изомеры называют *конформационными* (*конформациями*).

Потенциальная энергия молекулы этана в форме а (заслоненная конформация) больше, чем в форме б (заторможенная конформация), на 12,5 кДж/моль из-за отталкивания близкорасположенных электронных облаков связей $C-H$. Так как энергия соударений большинства

молекул при комнатной температуре больше, чем 12,5 кДж/моль, то вращение вокруг связи C^1-C^2 в этане наблюдается как свободное.

Для названия предельных углеводородов используют три номенклатуры: тривиальную, рациональную и систематическую (IUPAC).

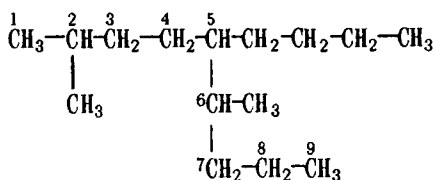
Основные правила названия алканов по систематической номенклатуре:

1. Первые четыре алкана (исторически) имеют тривиальные названия. Названия последующих гомологов производят от греческих числительных (табл. III.1).

2. За основу названия выбирают наиболее длинную неразветвленную цепь атомов углерода и записывают как алкан, имеющий то же число атомов углерода. Если в этой цепи есть боковые алкильные группы, то их рассматривают как заместители или радикалы (не путать со свободными радикалами — незаряженными частицами, имеющими неспаренный электрон), названия которых производятся от названия соответствующего алкана заменой окончания "ан" на "ил", например: CH_3 — метил; CH_3CH_2 — этил; $CH_3CH_2CH_2$ — пропил; CH_3CHCH_3 —

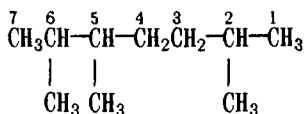
изопропил; $CH_3CH_2CH_2CH_2$ — бутил; $CH_3CHCH_2CH_3$ — втор(вторичный)бутил; $(CH_3)_2CHCH_2$ — изобутил; $(CH_3)_3C$ — трет(третичный)бутил. При наличии

в молекуле нескольких цепей одинаковой длины за основную выбирают ту, которая имеет больше заместителей:

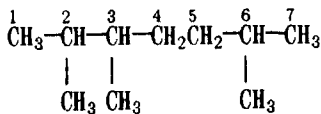


2,6-диметил-5-бутилнонан

3. Углеродные атомы основной цепи нумеруют с того конца, к которому ближе находится заместитель; если имеется несколько заместителей, то основную цепь нумеруют таким образом, чтобы сумма номеров, обозначающих положение заместителей, была бы наименьшей:

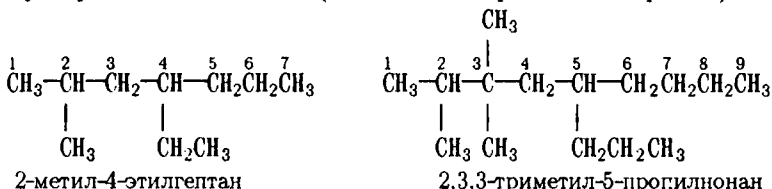


2,5,6-триметилгептан
(неправильно)

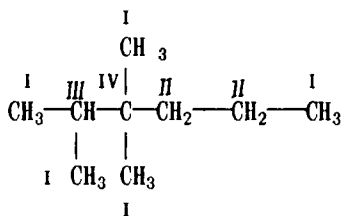


2,3,6-триметилгептан
(правильно)

4. Название алкильного заместителя, которому предшествует номер атома углерода, у которого находится данный заместитель, ставят перед названием основы. При наличии нескольких одинаковых заместителей их число обозначают греческими числительными (ди-, три-, тетра-, пента- и т.д.), эту приставку помещают перед названием заместителя, а впереди ставят цифры, разделенные запятыми, показывающие их положение в основной цепи. При наличии нескольких различных заместителей их перечисляют в порядке увеличения числа атомов углерода в заместителе (можно и в алфавитном порядке):



В зависимости оттого, со сколькими соседними атомами углерода связан данный углеродный атом, различают четыре типа таких углеродных атомов и три типа соответствующих атомов водорода. Рассмотрим это на примере 2,3,3-триметилгексана:



Атомы углерода, связанные только с одним атомом углерода (обозначены I), называют первичными атомами углерода, как и связанные с ними атомы водорода — первичными атомами водорода. Атомы углерода, связанные с двумя соседними атомами углерода (обозначены II), называют вторичными, как и находящиеся у них атомы водорода. Атомы углерода, связанные с тремя соседними атомами углерода (обозначены III), называют третичными, как и соответствующие атомы водорода. Атомы углерода, связанные с четырьмя соседними углеродными атомами (обозначены IV), называют четвертичными.

Распространение в природе

Основным источником промышленного получения алканов является нефть. В зависимости от месторождения состав нефти и содержание в ней алканов меняются.

В природном газе содержится: ~ 75% метана ~ 15% этана, 5% пропана, ~ 5% более высокомолекулярных алканов. В болотном и рудничном газе в основном содержится метан.

В промышленности алканы получают из каменного и бурого угля, сланцев.

Пространственное строение и природа связи

Атом углерода в предельных углеводородах находится в sp^3 -гибризованном состоянии и за счет четырех одинаковых sp^3 -орбиталей образует четыре простые связи (σ -связи) с соседними атомами углерода или атомами водорода.

Как уже указывалось (см. разд. II), пространственное строение молекул определяется типами связей в этой молекуле. Естественно, что электронные пары, образующие связи атома углерода с четырьмя соседними, будут, отталкиваясь друг от друга, стремиться занять такие положения, чтобы максимально уменьшить это взаимодействие. Наибольшее удаление четырех пар электронов, образующих связи в органических предельных соединениях, будет в том случае, когда каждая из четырех связей углерода будет направлена к вершинам правильного тетраэдра (в центре которого будет находиться атом углерода) и валентные углы будут равны $109,5^\circ$ (см. рис. 9). Экспериментальные данные подтверждают такое строение молекулы метана.

В результате образования σ -связей между атомами углерода возникают углеродные цепи органических соединений, в которых валентные углы $C-C-C$ также составляют $109,5^\circ$.

Как известно, вокруг простых связей при обычной температуре возможно почти свободное вращение, и цепь может находиться в различных конформациях. Поэтому углеродная цепь может принимать самые различные положения, причем определяющую роль в конформационных превращениях играют заместители, находящиеся в молекуле.

Как видно из табл. III.1, первые четыре гомолога в обычных условиях — газы, углеводороды C_5-C_{16} — жидкости, углеводороды нормального строения C_{17} и выше — твердые вещества. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле температуры кипения и плавления, а также плотность соединений повышаются. Температуры кипения у разветвленных алканов (изоуглеводородов) ниже, а температуры плавления — выше, чем у соответствующих (имеющих равное число атомов углерода) нормальных углеводородов. Причем эта разница в температурах кипения и плавления тем больше, чем разветвленнее углеродная

Т а б л и ц а III.1. Физические свойства и номенклатура алканов

Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d_4^{20}
CH_4	Метан	-184	-162	—
CH_3CH_3	Этан	-172	-88,5	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропан	-190	-42	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	n-Бутан	-138	-0,5	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	2-Метилпропан (изобутан)	-159	-12	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	n-Пентан	-132	36	0,6261
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	2-Метилбутан (изопентан)	-161	28	0,6197
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	2,2-Диметилпропан (неопентан)	-20	10	0,5910
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	n-Гексан	-95	69	0,6603
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	n-Тетрадекан	5,5	252	0,764
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	n-Гексадекан	18	280	0,775
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	n-Гептадекан	22	292	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	n-Эйкозан	36	—	—

цепь. Это можно объяснить тем, что чем длиннее углеродная цепь, тем сильнее межмолекулярные взаимодействия и тем больше энергии нужно затратить для перевода соединения из жидкого состояния в газообразное. Разветвление углеродной цепи ведет к уменьшению взаимодействия между молекулами, следствием чего является понижение температуры кипения. На температуру плавления веществ основное влияние оказывает плотность упаковки молекул в кристаллической решетке. Чем разветвленнее углеродная цепь, тем симметричнее молекула, а следовательно, плотнее ее упаковка в кристаллической решетке и тем выше температура плавления соединения. Все алканы имеют плотность меньше, чем плотность воды.

Спектральные характеристики

Некоторые характеристические полосы поглощения алканов в ИК-области следующие: 1380 см^{-1} (C—H в CH_3 -группах), $1460\text{—}1470\text{ см}^{-1}$ (C—H в CH_2 -группах). На рис. 14, а изображен ИК-спектр n-октана.

Более информативны ПМР-спектры алканов. На рис. 14, б изображен ПМР-спектр 2,4-диметилпентана, где имеется дублет четырех CH_3 -

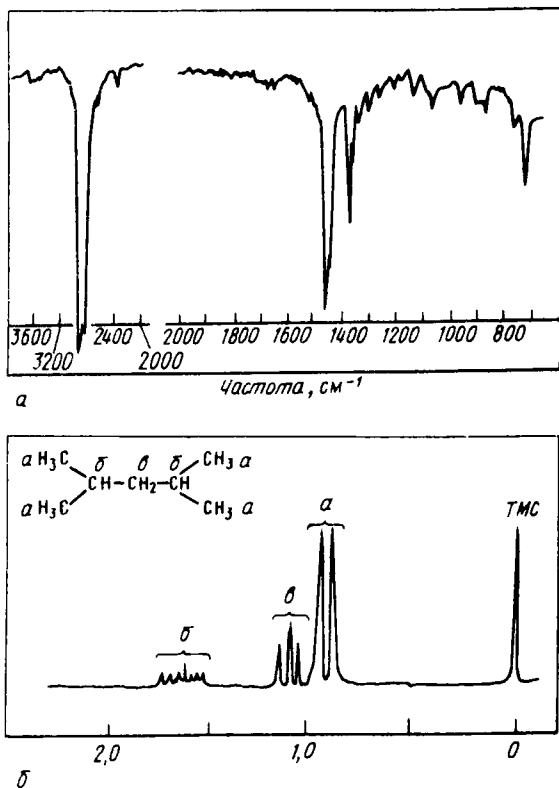
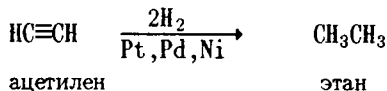
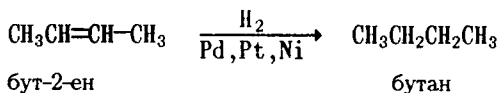


Рис. 14. ИК-спектр *n*-октана (а) и спектр ПМР 2,4-диметилпентана (б)

групп (расщепление на соседней СН-группе, протоны α с химсдвигом 0,86 м.д.), триплет СН₂-группы (расщепление на соседних СН-группах, протоны с химсдвигом 1,04 м.д.) и сложный мультиплет С-Н-групп (расщепление на соседних -СН₂- и СН₃-группах, протоны β с химсдвигом 1,60 м.д.).

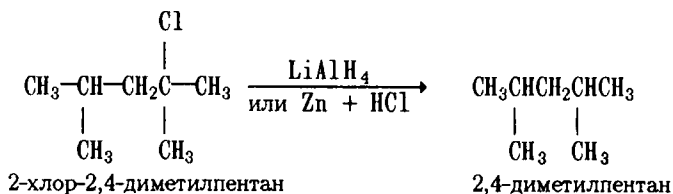
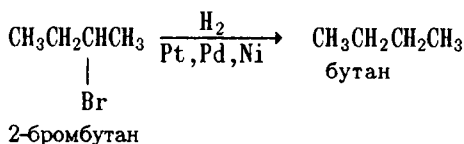
Методы получения

Получение из ненасыщенных углеводородов. Ненасыщенные углеводороды (алкены и алкины) могут быть превращены в насыщенные (алканы) гидрированием в присутствии катализаторов:

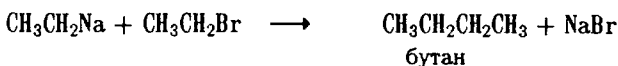
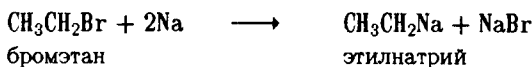


Получение из галогенопроизводных. Превращение алкилгалогенидов в алканы можно осуществить несколькими путями. При восстановлении алкилгалогенидов образуются алканы с тем же числом атомов углерода, что и исходные соединения.

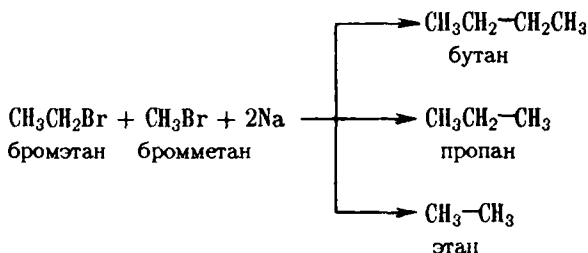
Галогенопроизводные можно восстанавливать до углеводов действием молекулярного водорода в присутствии катализаторов (например, Pt, Pd, Ni) или алюмогидрида лития LiAlH_4 , а также восстановлением водородом в момент выделения (например, $\text{Zn} + \text{HCl}$):



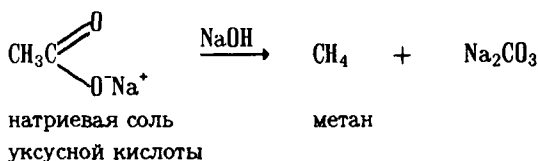
Алканы с удвоенным числом атомов углерода по сравнению с исходным галогенопроизводным образуются при обработке галогенопроизводного металлическим натрием. Эта реакция, названная по фамилии ученого, открывшего ее, *реакцией Вюрца*, протекает, как это установил отечественный ученый П.П.Шорыгин, через промежуточное образование металлоорганических соединений — алкилнатриев (например, этилнатрий):



Если в реакции Вюрца использовать два различных галогенопроизводных, то образуется смесь трех различных алканов:



Реакция декарбосилирования. При сплавлении солей карбоновых кислот с едкими щелочами образуются алканы, содержащие на один атом углерода меньше, чем в исходной карбоновой кислоте:



Химические свойства

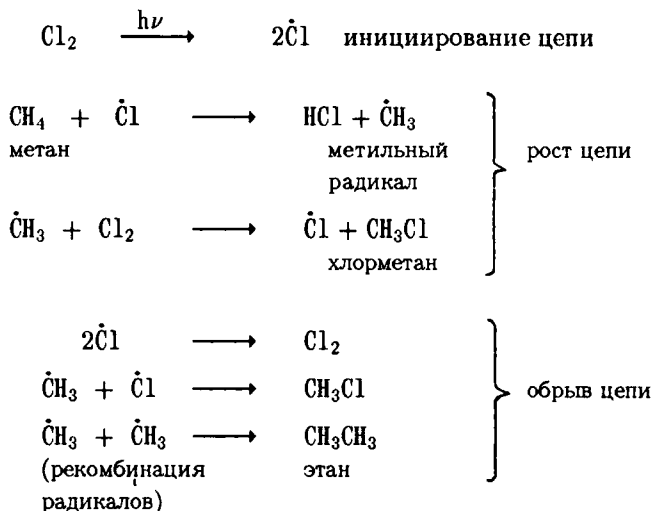
Предельные углеводороды или парафины (от лат. *parum affinis* — не имеющий сродства) в обычных условиях являются химически инертными веществами. При комнатной температуре они не взаимодействуют ни с концентрированной серной кислотой, ни с едкими щелочами, ни с сильными окислителями, ни со щелочными металлами. Химическая инертность алканов объясняется тем, что в этих соединениях имеются только простые σ -связи углерод—углерод и углерод—водород с высокой энергией (335 и 415 кДж/моль соответственно). Для алканов наиболее характерны реакции замещения, протекающие по радикальному механизму. При высоких температурах алканы могут окисляться и претерпевать разложение.

Г а л о г е н и р о в а н и е. Наиболее изученная и практически важная реакция галогенирования алканов — хлорирование; рассмотрим эту реакцию на примере метана.

Характерные особенности взаимодействия метана с хлором: реакция не идет в темноте при низких температурах, хлор взаимодействует с

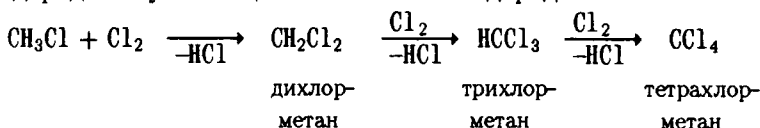
метаном при действии ультрафиолетового света или при высоких (400°С) температурах, причем начавшаяся реакция протекает энергично и без контроля может привести к взрыву; при инициировании реакции светом поглощение кванта световой энергии (фотона) может привести к образованию большого числа молекул продуктов; реакция экзотермическая — протекает с выделением энергии.

Механизм хлорирования включает три стадии:



На первой стадии при поглощении фотона связь между атомами в молекуле хлора гомолитически разрывается, и образуется два свободных радикала (атома хлора). Радикал $\dot{\text{Cl}}$, реагируя с молекулой метана, образует HCl , и при этом возникает новый радикал $\dot{\text{CH}}_3$, который при взаимодействии со следующей молекулой Cl_2 дает продукт замещения CH_3Cl и регенерируется в радикал $\dot{\text{Cl}}$. Образовавшийся радикал $\dot{\text{Cl}}$ может атаковать другую молекулу метана, и процесс повторится многократно. Такие процессы называют *цепными*. В данном случае в стадии развития цепи участвуют свободные радикалы. Поэтому конкретная реакция является *свободнорадикальной цепной реакцией*.

Реакция хлорирования не заканчивается образованием CH_3Cl , в углеводороде могут замещаться все атомы водорода:

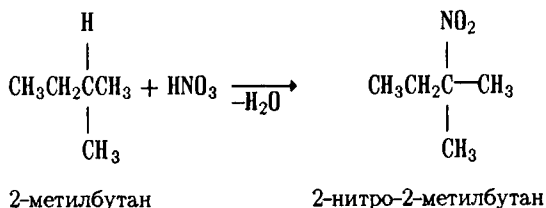


Свободнорадикальные цепные процессы не могут протекать бесконечно, так как они ограничиваются процессами (стадиями) обрыва цепи.

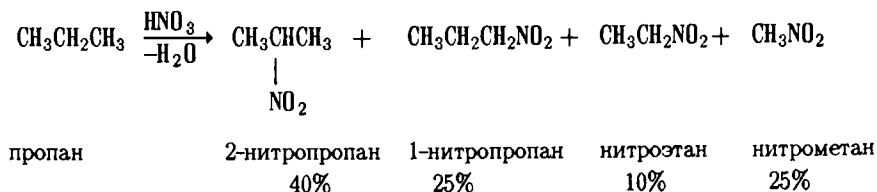
По реакционной способности в реакциях галогенирования галогены располагаются в следующий ряд: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

Следует отметить, что в описанных условиях иод не реагирует с алканами, а фтор реагирует настолько энергично, что для получения алкилфторидов используют специальные методы (см. разд. III; 2).

Н и т р о в а н и е. В конце XIX в. русский ученый М.И.Коновалов впервые осуществил нитрование алканов, нагревая алканы с разбавленной азотной кислотой при 130–140°C под давлением (в запаянных ампулах). В этих условиях на нитрогруппу легче всего замещается третичный атом водорода, труднее — вторичный и наиболее трудно — первичный атом водорода:

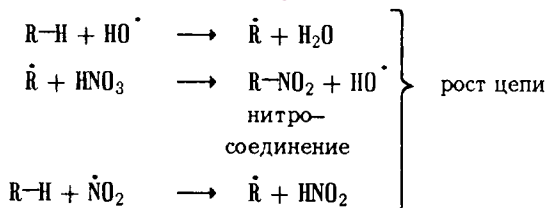


В 30-х годах нашего столетия был разработан промышленный (парофазный) метод нитрования алканов, заключающийся в пропускании через реактор газообразной смеси алкана с азотной кислотой или оксидами азота при температурах 175–550°C. В условиях парофазного нитрования происходит частичное расщепление углеродной цепи, и кроме продуктов нитрования с тем же числом атомов углерода, что и в исходном алкане, образуются нитроалканы с меньшим числом атомов углерода в молекуле, например:

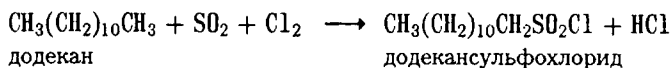


Процесс парофазного нитрования протекает по свободнорадикальному механизму:

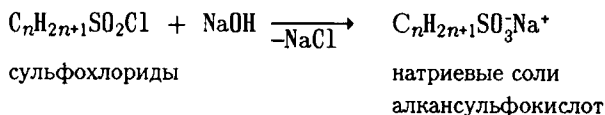




Сульфохлорирование. При действии смеси диоксида серы и хлора на алканы, содержащие 10—18 атомов углерода, при облучении ультрафиолетовым светом образуются хлорангидриды алкансульфокислот (сульfoxлориды), например:



Эта реакция имеет большое практическое значение, так как образующиеся сульфохлориды при обработке щелочами превращаются в соли алкансульфокислот, используемые в качестве моющих средств (детергентов):



Сульфохлорирование, так же как и хлорирование, протекает по свободнорадикальному механизму.

Окисление. При комнатной температуре даже такие сильные окислители, как KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, не реагируют с алканами.

При высоких температурах в присутствии избытка кислорода алканы претерпевают полное окисление (сгорают) до CO_2 и H_2O :



Большой практический интерес представляет неполное окисление алканов при температурах не выше 200°C кислородом (атмосферным или чистым) в присутствии катализаторов, содержащих марганец. Таким путем в промышленности получают спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.

Термический и каталитический крекинг. При температурах $600\text{--}700^\circ\text{C}$ или в присутствии некоторых катализаторов при $350\text{--}500^\circ\text{C}$ в алканах происходит расщепление углерод—уг-

леродных связей с образованием низкомолекулярных алканов и алкенов (см. разд. III; 1.2).

Дегидрирование. Алканы превращаются в соответствующие алкены при пропускании их над катализаторами при повышенных температурах (см. разд. III; 1.2).

Использование

Метан в смеси с другими газообразными углеводородами широко используется в быту и промышленности как топливо. Из алканов получают олефины, диены, ацетилены, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сульфокислоты и другие органические соединения. Алканы используют в микробиологической промышленности для получения аминокислот, белковых препаратов. Жидкие углеводороды широко используют в качестве моторного топлива.

Наиболее важные термины и понятия

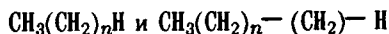
Алкильная группа (алкильный радикал). Фрагмент молекулы, остающийся после мысленного удаления атома водорода от молекулы алкана, например:



Вюрца реакция. Синтез алканов, заключающийся во взаимодействии алкилгалогенидов с металлическим натрием.

Галогенирование. Замещение атомов водорода в молекуле органического соединения на атомы галогенов.

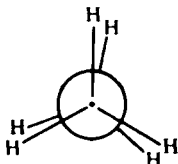
Гомологический ряд. Ряд соединений, каждое из которых отличается от предыдущего на один и тот же фрагмент, метиленовую группу CH_2 , например для алканов:



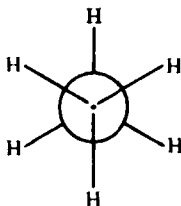
Декарбоксилирование. Реакция, протекающая с выделением из молекулы карбоновой кислоты диоксида углерода.

Детергенты. Синтетические моющие средства, широко используемые в промышленности и в быту.

Заслоненная конформация. Поворотный изомер (конформация), в котором атомы и(или) группы атомов у соседних атомов углерода находятся точно друг за другом (в проекции Ньюмена), например для этана:



Заторможенная конформация. Поворотный изомер, в котором атомы и(или) группы атомов у соседних атомов углерода находятся на наиболее удаленных положениях по отношению друг к другу, например для этана:



Коновалова реакция. Синтез нитропроизводных, заключающийся во взаимодействии алканов с разбавленной азотной кислотой при нагревании под давлением.

Конформация. Изомер, отличающийся от других изомеров (конформаций) определенным поворотом атомов и(или) группировок у соседних атомов углерода, связанных простой связью по отношению друг к другу.

Первичный, вторичный, третичный или четвертичный атом углерода. Атом углерода, связанный с одним, двумя, тремя или четырьмя другими атомами углерода соответственно.

Первичный, вторичный или третичный атом водорода. Атом водорода, находящийся у первичного, вторичного или третичного атома углерода соответственно.

Свободнорадикальная цепная реакция. Процесс, протекающий по радикальному механизму (с промежуточным образованием свободных радикалов), при котором один образующийся свободный радикал вызывает образование большого числа продуктов реакции.

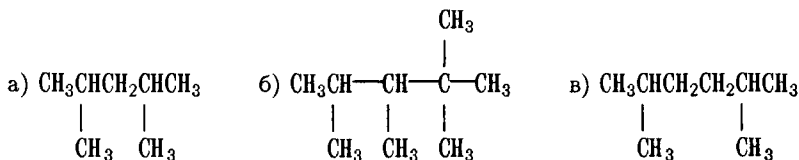
Сульфохлорирование. Реакция алканов с диоксидом серы и хлором при облучении ультрафиолетовым светом с образованием хлорангидридов алкансульфокислот.

УПРАЖНЕНИЯ

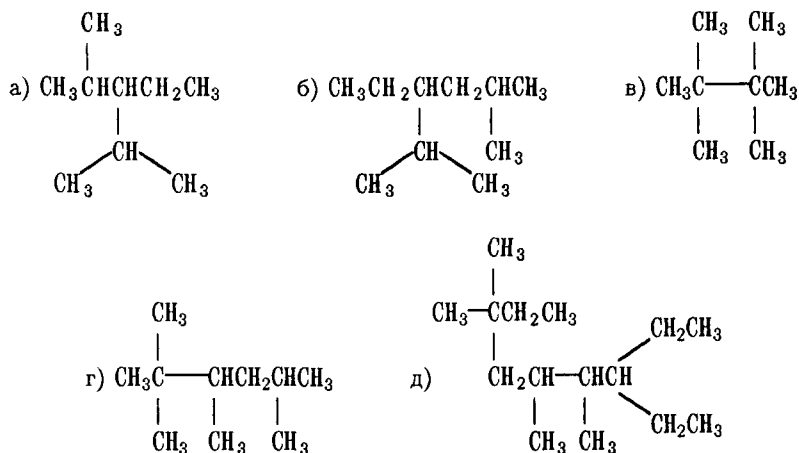
1. Напишите структурные формулы изомеров состава C_6H_{14} . Отметьте в них первичные, вторичные, третичные, четвертичные атомы углерода. Назовите все изомеры по номенклатуре IUPAC.

2. Напишите структурные формулы всех радикалов состава C_4H_9 и назовите их.

3. Укажите, какое число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода содержится в молекулах следующих соединений. Назовите приведенные соединения по номенклатуре IUPAC:



4. Назовите по номенклатуре IUPAC и по рациональной номенклатуре следующие соединения (кроме "д"):



5. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-диметилгексан; б) 2,5-диметил-3,3-диэтилгептан; в) метилэтилизобутилметан; г) 2-метил-4-изопропилоктан; д) триметил-*трет*-бутилметан.

6. Напишите схемы получения следующих углеводородов реакцией Вюрца:
а) 2,3-диметилбутан; б) 4,5-диметилоктан; в) 2-метилгексан.

7. Какие углеводороды образуются при взаимодействии металлического натрия со следующими смесями алкилгалогенидов: а) бромэтан и 1-бромпропан; б) иодметан и 2-иодпропан.

8. Приведите схемы получения пентана реакцией Вюрца, из непредельного углеводорода, из соли карбоновой кислоты.

9. Напишите схемы реакций хлорирования (на свету) и нитрования (по Коновалову) следующих углеводов: пропан; 2-метилбутан. По какому

механизму протекают эти реакции? Укажите преимущественное направление реакций.

10. Сколько различных хлорпроизводных можно получить при хлорировании этана? Напишите их формулы и назовите.

1.2. Непредельные углеводороды

1.2.1. Алкены (олефины)

Алкены (олефины) — углеводороды, в молекуле которых имеется одна двойная углерод—углеродная связь >C=C< . Алкены называют также этиленовыми углеводородами, по названию первого члена гомологического ряда. Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

Первый член этого гомологического ряда — углеводород состава C_2H_4 , структурная формула которого $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Как и в случае предельных углеводородов, последующий член ряда отличается от предыдущего на гомологическую разность CH_2 , имеет состав C_3H_6 , его изображают формулой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$. Таким образом могут быть выведены формулы всех членов гомологического ряда алкенов.

Номенклатура

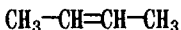
Для простейших членов гомологического ряда часто используют названия по некоторым старым номенклатурам. Так, по одной из них алкены называют замещенными этиленами:



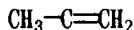
этилен



метилэтилен



си,м-диметилэтилен



неси,м-диметил-
этилен

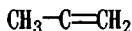
По другой номенклатуре к названию углеводородного радикала с тем же углеродным скелетом добавляется суффикс "ен":



этилен

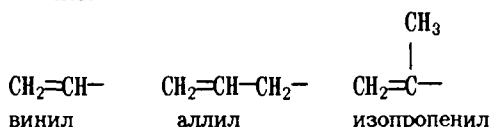


пропилен

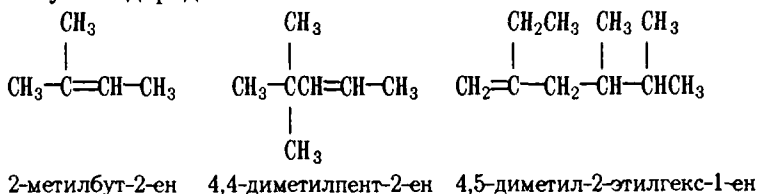


изобутилен

Для некоторых простейших алкенильных радикалов также вместо систематических названий используют тривиальные названия, укоренившиеся в практике:

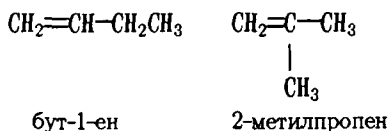


При названии более сложных структур необходимо пользоваться номенклатурой IUPAC (см. табл. III.2), согласно которой для обозначения наличия в молекуле двойной связи окончание "ан" в названии предельного углеводорода заменяется на "ен". Само название строится в соответствии с теми же правилами, что и в случае предельных углеводородов. В качестве главной цепи выбирается наиболее длинная и разветвленная цепь углеродных атомов, содержащая двойную углерод-углеродную связь. Атомы главной цепи нумеруют, начиная с того конца, ближе к которому расположена двойная связь. Если положение двойной связи не может определить начало нумерации цепи, то начало нумерации определяется положением заместителей так же, как и для предельных углеводородов:



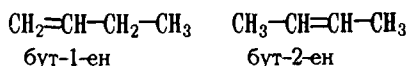
Изомерия

Для алкенов характерны три типа изомерии. Первый тип изомерии связан (как и в случае алканов) с изменением углеродного скелета:



Бут-1-ен и 2-метилпропен называют структурными изомерами.

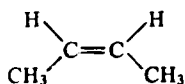
Второй тип структурной изомерии — различное положение двойной связи в цепи (углеродный скелет молекулы не меняется):



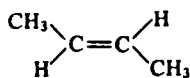
Третий тип изомерии связан с различным пространственным расположением заместителей относительно двойной связи. При этом сам углеродный скелет и положение двойной связи остаются неизменными. Этот тип изомерии возможен только в том случае, если каждый из двух атомов углерода, связанных двойной связью, имеет различные заместители. В отличие от простой углерод—углеродной связи свободное вращение вокруг двойной связи в обычных условиях невозможно. Для того чтобы такое вращение осуществить, необходимо затратить ~ 251 кДж/моль, так как надо разорвать двойную связь и повернуть части молекулы вокруг простой связи с последующей реставрацией двойной связи.

При обычной температуре энергии столкновения молекул явно недостаточно, чтобы было возможно вращение вокруг двойной связи в алкенах.

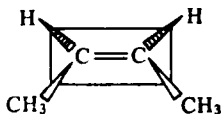
Итак, алкены, содержащие различные заместители у атомов углерода, связанных двойной связью, могут существовать в виде двух устойчивых форм. Например, бут-2-ен может существовать в виде формы *а* (*цис*-изомер) — оба метильных радикала находятся по одну сторону от плоскости двойной связи и в форме *б* (*транс*-изомер) — метильные радикалы расположены по разные стороны от указанной плоскости:



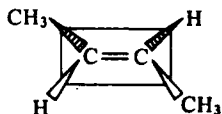
a



б



a



б

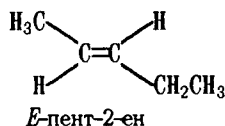
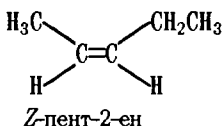
Тип изомерии, основанной на различном пространственном расположении атомов или групп атомов при атомах углерода, связанных двойной связью, называют *геометрической* или *цис-транс-изомерией*, изомеры *а* и *б* — *геометрическими изомерами*.

Обычно *транс*-изомеры простых алкенов устойчивее *цис*-изомеров. Это объясняется тем, что в *цис*-изомере (например, изомер *а* бут-2-ена) между относительно близко расположенными метильными группами возникают значительные силы отталкивания, что и приводит к их

меньшей устойчивости. *цис*- и *транс*-изомеры, как правило, различаются по физическим и химическим свойствам.

В современной химической литературе все чаще для обозначения геометрических изомеров вместо *цис-транс*-системы используют *Z*, *E*-систему, которая имеет более общий характер и позволяет значительно легче и универсально определить конфигурацию алкена.

Для того чтобы использовать *Z*, *E*-систему, сначала необходимо по специальным правилам определить старшинство заместителей при двойной связи и расположить их по старшинству. Если два наиболее старших заместителя расположены по одну сторону плоскости двойной связи, то конфигурация определяется как *Z* (от нем. *zusammen* — вместе), если же старшие заместители расположены по разные стороны плоскости — как *E* (от нем. *entgegen* — напротив). Например, для пент-2-ена заместители у атомов углерода, связанных двойной связью, располагаются по старшинству: $C_2H_3 > CH_3 > H$:



Физические свойства

Первые три члена гомологического ряда алкенов — газы. Углеводороды от C_5 до C_{16} — жидкости, высшие алкены — твердые вещества. Внутри гомологического ряда температуры кипения и плавления закономерно изменяются по мере увеличения длины цепи (табл. III.2).

Т а б л и ц а III.2. Физические свойства и номенклатура IUPAC алкенов

Название	Формула	Т.пл., °C	Т.кип., °C
$CH_2=CH_2$	Этен	-169	-103,8
$CH_3-CH=CH_2$	Пропен	-185	-47,7
$CH_3-CH_2CH=CH_2$	Бут-1-ен	-130	-6,3
$Z-CH_3-CH=CH-CH_3$	<i>цис</i> -Бут-2-ен	-139	+3,7
$E-CH_3-CH=CH-CH_3$	<i>транс</i> -Бут-2-ен	-106	+0,9
$CH_3-CH_2CH_2-CH=CH_2$	Пен-1-ен	-165	+30,0
$Z-CH_3-CH_2CH=CH-CH_3$	<i>цис</i> -Пент-2-ен	-151	+37,9
$E-CH_3-CH_2CH=CH-CH_3$	<i>транс</i> -Пент-2-ен	-140	+36,4

Спектральные свойства. Как правило, двойную углерод—углеродную связь в молекуле алкена можно надежно идентифицировать с помощью спектральных методов.

В ИК-спектре полоса поглощения, характеристичная для валентных колебаний двойной связи, лежит в области $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. Положение и интенсивность этой полосы зависят от количества и типа заместителей при двойной связи. Влияние оказывают также и находящиеся поблизости от двойной связи электронодонорные и электроноакцепторные группы. Для идентификации двойной связи и установления ее характера чаще используют полосы поглощения, появляющиеся в результате колебаний C—H-связей атомов углерода, связанных двойной связью. Эти полосы позволяют установить положение двойной связи (в конце или в середине цепи).

Спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C широко применяют для установления структуры и конфигурации алкенов (ультрафиолетовую спектроскопию, как правило, не используют для установления структуры алкенов). Химические сдвиги винильных протонов лежат чаще в области 4,5—6,0 м.д. относительно ТМС, т.е. хорошо отличимы от сдвигов протонов алканов. На рис. 15 приведены ИК- и ПМР-спектры 2-метилбут-2-ена.

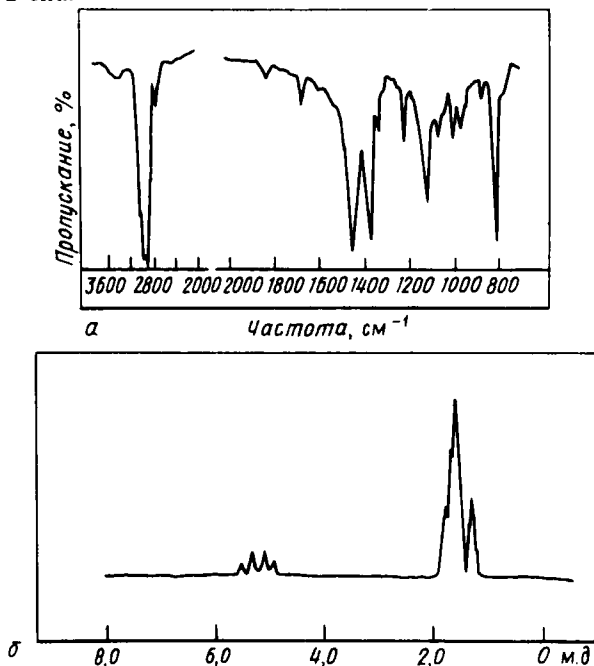


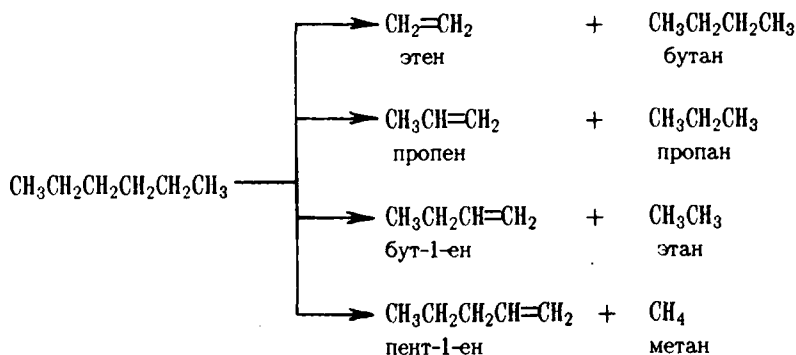
Рис. 15. ИК- (а) и ПМР-спектры (б) 2-метилбут-2-ена

Методы получения

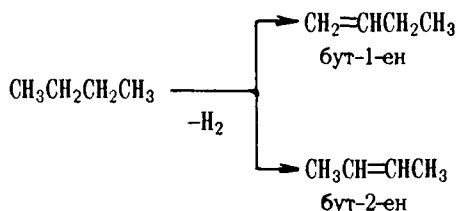
Основные методы получения алкенов базируются на реакции отщепления от двух соседних атомов углерода каких-либо атомов или групп атомов.

Крекинг нефти. Важным промышленным методом получения алкенов является термический и каталитический крекинг нефти. При термическом крекинге нефтепродукты подвергаются нагреванию до 600—750°C под различным давлением и при этом получается смесь алканов и алкенов. При крекинге углеродные цепи алканов разрываются и в результате последующего перераспределения водорода между образовавшимися радикалами получается смесь алканов и алкенов. Каталитический крекинг проводится в присутствии катализаторов (природные или искусственные алюмосиликаты, хлорид алюминия и др.) при 350—500°C.

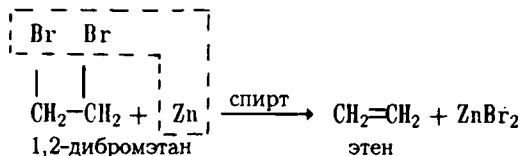
Суть реакций, происходящих при крекинге, отражает следующая схема:



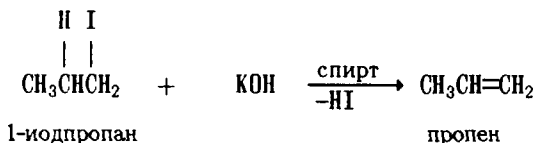
Дегидрирование предельных углеводородов. Процесс осуществляется при температуре 400—600°C над катализаторами, содержащими оксиды некоторых металлов (Cr_2O_3 , Al_2O_3 и др.). В этих условиях от молекул алканов отщепляются атомы водорода с образованием алкенов, например:



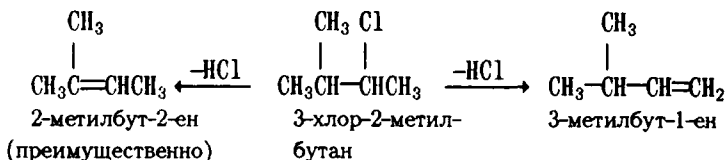
Отщепление двух атомов галогена от соседних углеродных атомов. Образование двойной углерод-углеродной связи происходит при отнятии атомов галогенов от двух соседних атомов углерода, например:



Отщепление галогеноводородов от алкилгалогенидов. При действии спиртового раствора щелочи на алкилгалогениды происходит отщепление атомов галогена и водорода (реакция дегидрогалогенирования) с образованием алкена, например:

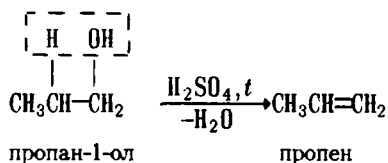


При отщеплении галогеноводорода от некоторых галогенопроизводных имеется возможность образования изомерных алкенов:



В этом случае реакция протекает преимущественно по правилу Зайцева, т.е. атом водорода отщепляется от того атома углерода, при котором меньше атомов водорода.

Отщепление воды от спиртов (реакция дегидратации). При действии на одноатомные спирты, содержащие у соседних атомов углерода гидроксильную группу и атом водорода, водоотнимающих средств [H_2SO_4 (конц.), ZnCl_2 и др.] происходит отщепление элементов воды с образованием алкена:



Реакция дегидратации подчиняется правилу Зайцева. Отщепление воды происходит также при пропускании паров спирта над оксидом алюминия (Al_2O_3) при $350\text{--}500^\circ\text{C}$.

Химические свойства

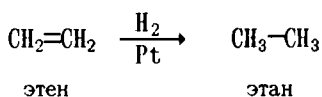
Основные химические свойства алкенов обусловлены наличием в молекуле двойной связи. Особенности электронного строения двойной связи (сочетание σ - и π -связей) обуславливают и специфику химических реакций, в которые вступают алкены.

Электронная плотность между атомами углерода, связанными двойной связью, выше, чем между атомами углерода, связанными простыми связями. Естественно ожидать, что в место с увеличенной электронной плотностью будет направлена атака частиц, несущих положительный заряд или вообще имеющих недостаток электронной плотности.

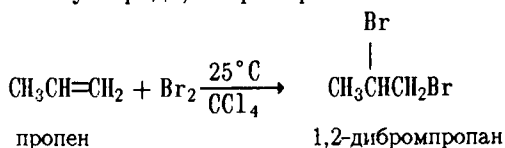
Энергия π -связи на 84 кДж меньше энергии углерод—углеродной σ -связи, т.е. π -связь должна разрываться намного легче. Следовательно, основным типом реакций, в которые легко вступают алкены, являются разнообразные реакции присоединения, сопровождающиеся разрывом π -связи и образованием двух новых σ -связей. Характерна для алкенов и реакция полимеризации, также сопровождающаяся "раскрытием" двойных связей.

Алкены могут реагировать и с разрывом как σ -, так и π -связи, например при реакциях окисления.

Присоединение водорода (реакция гидрирования). Алкены не реагируют с газообразным водородом при обычных условиях. Для успешного проведения реакции присоединения водорода к алкенам необходимо использовать катализаторы, например, платину, палладий, рутений, радий, никель. Реакция проходит при атмосферном или повышенном давлении, например:



Присоединение галогенов. Алкены легко реагируют с галогенами, образуя дигалогениды, содержащие атомы галогена у соседних атомов углерода, например:

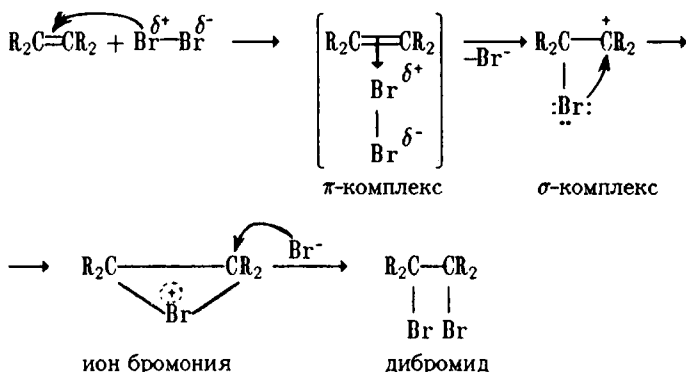


По легкости присоединения к алкенам галогены можно расположить в ряд: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

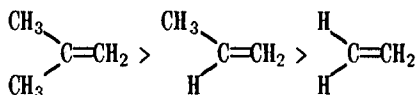
Реакция присоединения галогенов к алкенам — пример реакции электрофильного присоединения.

В реакционной среде под влиянием π -электронной системы алкена молекула галогена (например, Br_2) поляризуется: $\text{Br}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$. Поляризованная молекула галогена атакует алкен атомом галогена, который несет частичный положительный заряд. На первой стадии атаки молекула галогена как бы фиксируется около π -связи, образуя неустойчивый, так называемый π -комплекс. Затем π -комплекс разрушается, при этом разрывается π -связь и за счет пары электронов π -связи образуется σ -связь углерода с одним из атомов молекулы галогена. Соседний атом углерода приобретает положительный заряд и образуется σ -комплекс. Другой атом молекулы галогена превращается в анион.

σ -Комплекс перегруппировывается в циклический ион бромония, который атакуется анионом (Br^-) с образованием конечного продукта — дибромид:

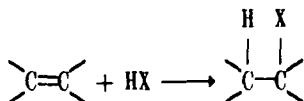


Реакционная способность алкенов в реакции электрофильного присоединения уменьшается в ряду:



В этом же порядке уменьшается электронная плотность у двойной связи, что подтверждает электрофильный механизм таких реакций.

Присоединение галогеноводородов. Галогеноводороды легко присоединяются к алкенам, образуя моногалогенопроизводные. Общая схема реакции:

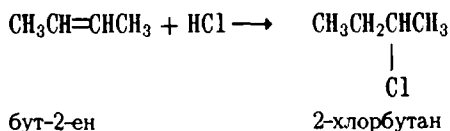
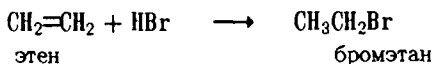


где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

По легкости присоединения галогеноводороды располагаются в ряд

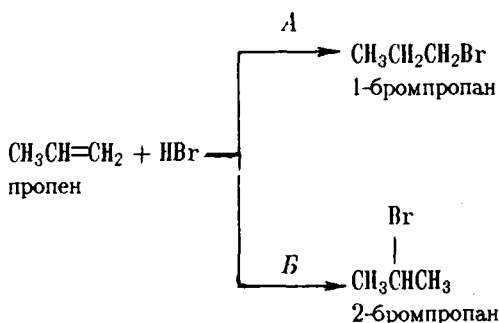


Приведем примеры реакций присоединения:



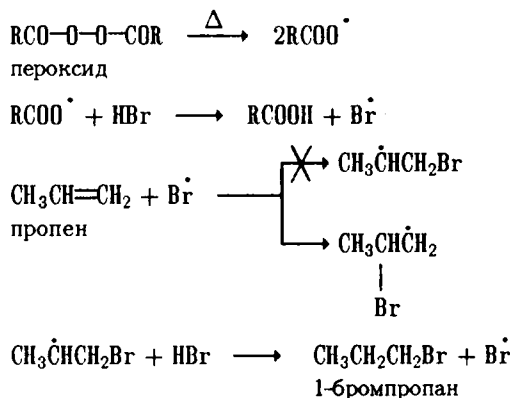
В случае симметрично построенных алкенов (например, этен или бут-2-ен) не имеет значения, к какому из атомов углерода присоединяется атом водорода, а к какому атом галогена.

Иная картина наблюдается в случае несимметричных алкенов. Так, например, в результате реакции пропена с HBr могут образоваться два различных продукта:



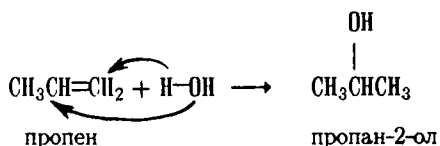
Для объяснения экспериментально наблюдаемого направления реакции русский химик В.В.Марковников сформулировал правило, носящее его имя. Согласно этому правилу водород из молекулы галогеноводорода присоединяется к тому атому углерода двойной связи,

но следующим образом: присоединение несимметричных соединений к несимметричным алкенам протекает через образование наиболее стабильных карбокатионов. Следует отметить, что при проведении реакции присоединения HBr в присутствии пероксидов присоединение проходит против правила Марковникова:

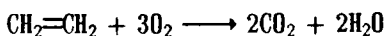


Реакцию свободнорадикального присоединения HBr называют "пероксидным эффектом Хараша" (по имени ученого, обнаружившего этот процесс). Пероксидный эффект имеет место только в случае присоединения HBr . На направление присоединения HCl и HI к алкенам присутствие пероксидов практически не влияет.

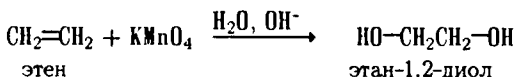
Присоединение воды (реакция гидратации). Вода присоединяется к алкенам в присутствии кислых катализаторов с образованием спиртов (реакцией электрофильного присоединения). В случае несимметрично построенных алкенов реакция протекает по правилу Марковникова:



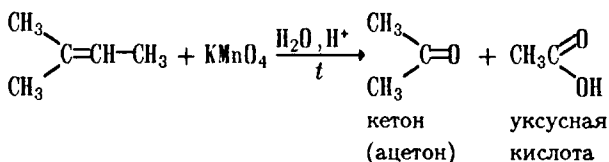
Окисление алкенов. При высоких температурах под действием кислорода алкены полностью окисляются (сгорают) до диоксида углерода и воды:



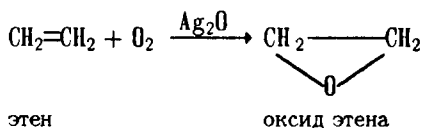
Взаимодействие алкенов и разбавленных водных растворов KMnO_4 при $\text{pH} > 7$ и комнатной температуре идет с образованием двухатомных спиртов — диолов:



При нагревании в присутствии кислот эта реакция проходит глубже, с разрывом не только π -, но и σ -связи, продуктами реакции могут быть кетоны и карбоновые кислоты:

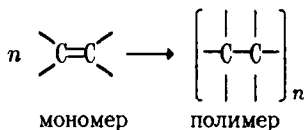


Этилен (этен) в газовой фазе окисляется воздухом над катализатором, образуя важный в промышленном отношении продукт — оксид этена (окись этилена):



Соединения, содержащие группировку $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, называют *эпоксидами* (α -окисями).

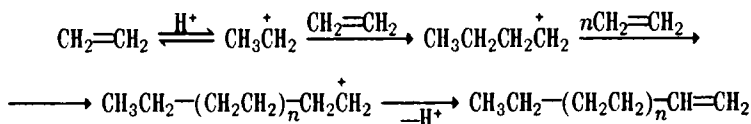
П о л и м е р и з а ц и я а л к е н о в. Алкены проявляют большую склонность к реакции полимеризации — образованию макромолекул в результате последовательного связывания малых молекул, называемых мономерами:



Макромолекула полимера представляет собой, как правило, длинную цепь с повторяющимися структурными единицами. Процесс поли-

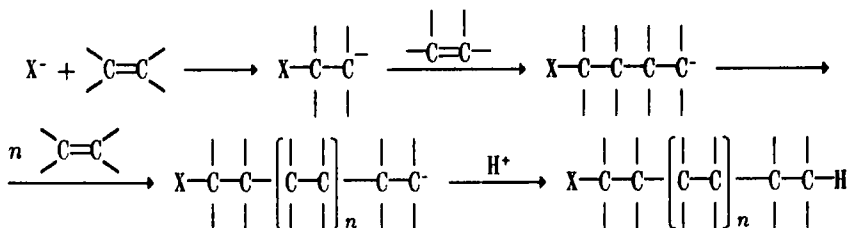
меризации может инициироваться различным образом. Однако практически во всех случаях он является цепным и относится к свободно-радикальным, анионным или катионным процессам.

К а т и о н н а я п о л и м е р и з а ц и я. В данном случае реакция катализируется кислотами. На первой стадии протон присоединяется к алкену, образуя карбокатион. Затем следует атака последнего на π -систему другой молекулы алкена и образуется карбокатион с более длинной цепью, который атакует следующую молекулу алкена и т.д. Обрыв цепи может произойти в результате выброса протона или какого-нибудь другого процесса, "гасящего" заряд карбокатиона, например:



Следует отметить, что этилен и вообще алкены, не имеющие у атомов углерода, связанных двойной связью, групп с сильным электронодонорным эффектом, полимеризуются по катионному механизму с трудом. Поэтому катионной полимеризацией получают полимеры, используя такие мономеры, как изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ или α -метилстирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

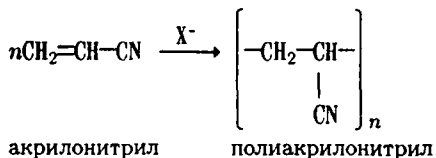
А н и о н н а я п о л и м е р и з а ц и я. При анионной полимеризации начинающий реакцию анион образуется в результате нуклеофильной атаки алкена анионом X^- :



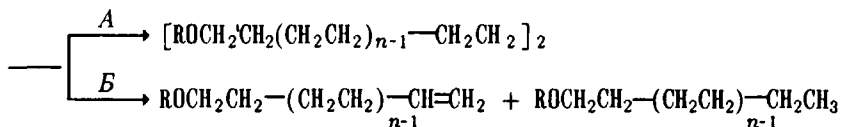
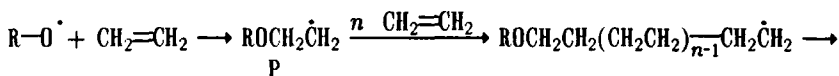
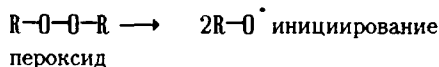
Обрыв цепи происходит в результате "гашения" заряда аниона, например присоединением протона.

Алкены без функциональных групп с большим трудом полимеризуются по анионному механизму, так как нуклеофильная атака аниона на π -электронную плотность двойной связи затруднена.

Если при двойной связи имеется сильный электроноакцепторный заместитель, анионная полимеризация происходит довольно легко и приводит к высокомолекулярным продуктам, например:

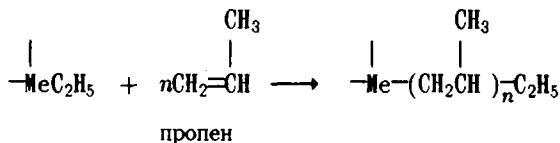


С в о б о д н о р а д и к а л ь н а я п о л и м е р и з а ц и я . По свободнорадикальному механизму полимеризуется большое число алкенов. Источниками свободных радикалов, инициирующих процесс, могут служить пероксид водорода, органические пероксиды, гидропероксиды и др. Начало стадии роста цепи в данном случае представляет собой атаку свободным радикалом на двойную связь алкена с образованием радикала Р и последующего роста цепи за счет последовательного присоединения образующихся радикалов к молекулам алкена:



Обрыв цепи может происходить в результате рекомбинаций радикалов (путь А) или диспропорционирования радикалов (путь В).

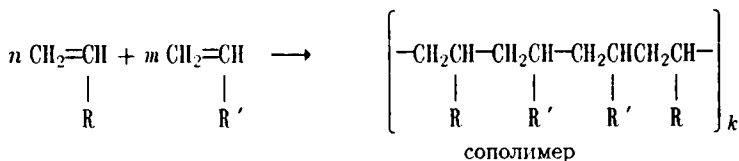
К о о р д и н а ц и о н н а я п о л и м е р и з а ц и я . Принципиально новым типом катализаторов для полимеризации алкенов являются так называемые катализаторы Циглера—Натта, представляющие собой комплексные соединения металлорганических соединений с солями переходных металлов, например комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$. В общем виде полимеризация может быть представлена схемой (Ме — металл):



Мономер внедряется между металлом и растущей полимерной цепью.

Под действием катализатора Циглера—Натта этилен легко полимеризуется при комнатной температуре и атмосферном давлении. Использование катализаторов Циглера—Натта (в отличие от других катализаторов) позволяет получать полимеры со строго упорядоченным расположением молекул мономеров. Это приводит к появлению весьма ценных физических свойств у полученных из таких полимеров материалов.

С о п о л и м е р и з а ц и я. В некоторых случаях для получения полимеров с комплексом каких-либо полезных свойств в реакцию полимеризации вводят одновременно два или более различных мономеров. В результате образующийся полимер содержит различные звенья, которые чередуются в макромолекуле определенным образом. Порядок чередования регулируется условиями процесса. Такую совместную полимеризацию называют сополимеризацией, а образующиеся продукты — сополимерами:



Физико-механические и химические свойства сополимеров определяются типом мономеров, порядком чередования элементарных звеньев, количеством того или иного мономера, включенного в полимерную цепь, и т.д.

Сополимеризация широко используется при получении синтетических каучуков, синтетических волокон и др.

Применение алкенов и полимеров на их основе

Алкены широко используют в химической технологии для получения разнообразных органических соединений. Так, например, этен является исходным соединением для получения этанола, этан-1,2-диола, высокооктанового горючего, окиси этилена, дихлорэтана и т.д. Большое количество этена перерабатывается в полиэтилен, который применяют при изготовлении упаковочной пленки, посуды и разнообразной тары, труб, электроизоляционных материалов и т.д.

Из пропилена получают глицерин, ацетон, пропан-2-ол. Полимеризацией пропилена получают полипропилен, который по некоторым свойствам превосходит полиэтилен: имеет более высокую температуру

плавления, масло- и кислотостоек. Из полипропилена делают пленку, конструкционные материалы.

Полиизобутилен применяют для защиты деталей аппаратуры от действия агрессивных сред в составе клеев.

Большой интерес представляет использование полимеров на основе алкенов для получения волокон (полиэтилен, полипропилен, полибутилен). Волокна на основе полиолефинов гидрофобны, отличаются высокими электроизоляционными свойствами, обладают отличной стойкостью к действию кислот и щелочей в широком диапазоне концентраций и температур. Волокно из полипропилена прочнее известных синтетических волокон. Полиолефиновые волокна обладают хорошими эластичными свойствами, но недостаточно устойчивы к действию окислителей и имеют низкую термостойкость.

Полиолефиновые волокна уже находят практическое применение в изделиях технического назначения, а также в производстве товаров широкого потребления.

Перспективы использования полиолефинов в текстильной промышленности открываются при использовании разнообразных сополимеров, обладающих комплексом ценных свойств. Например, модифицированные полипропиленовые волокна легко окрашиваются красителями различных классов, по гигроскопичности и антистатическим свойствам приближаются к целлюлозным волокнам.

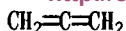
1.2.2. Алкадиены

Алкадиенами (диеновыми углеводородами, диенами) называют углеводороды, в молекуле которых имеются две двойные углерод—углеродные связи.

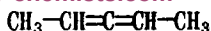
Номенклатура и классификация

Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} . Алкадиены называют, используя правила номенклатуры IUPAC для алкенов. В соответствии с этой номенклатурой наличие в молекуле двух двойных связей отражает окончание "диен". За главную выбирают наиболее длинную цепь углеродных атомов, включающую обе двойные связи. Перед окончанием "диен" ставят цифры, показывающие положение двойных связей. Для простейших алкадиенов сохраняются тривиальные названия.

Алкадиены можно разделить на три группы: 1) две двойные связи расположены рядом — кумулены или углеводороды с кумулированными двойными связями:

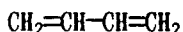


пропа-1,2-диен
(аллен)

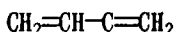


пента-2,3-диен

2) две двойные связи разделены одной простой связью — диены с сопряженными двойными связями:



бута-1,3-диен
(дивинил)

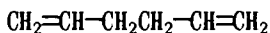


2-метилбута-1,2-диен
(изопрен)

3) двойные связи разделены двумя и более простыми связями:



пента-1,4-диен



гекса-1,5-диен

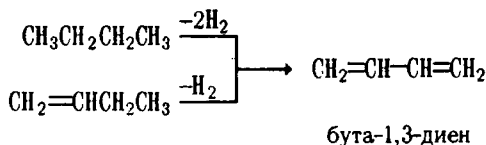
Рассмотрим наиболее важные диены с сопряженными двойными связями.

*Получение бутадиена, изопрена,
2,3-диметилбута-1,3-диена, хлоропрена*

Алкадиены могут быть получены теми же методами, что и алкены, с той лишь разницей, что в исходном соединении количество и расположение отщепляющихся групп должно быть таково, чтобы было возможно образование двух двойных связей. Существует также много специальных методов получения алкадиенов.

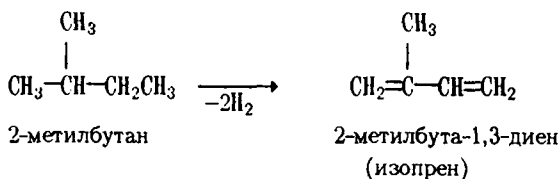
Рассмотрим промышленные методы получения широко используемых диенов.

Бута-1,3-диен (дивинил), Т.кип. 4,4°C. Получают каталитическим дегидрированием бутанбутиленовой фракции газов, образующейся при крекинге нефти:

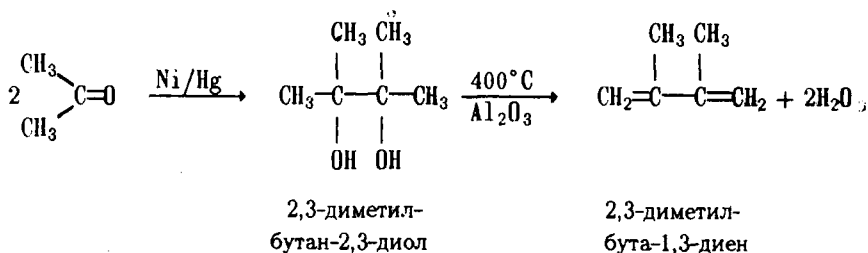


Большие количества бута-1,3-диена получают из этилового спирта по методу, предложенному С.В.Лебедевым. Метод заключается в пропускании паров этанола над специальным катализатором при 400—500°C.

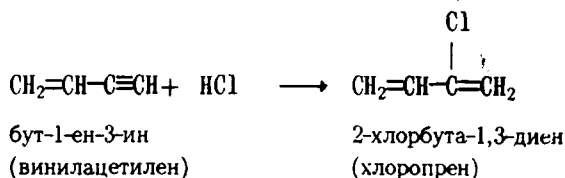
2-Метилбута-1,3-диен (изопрен), Т.кип. 33—34°C, впервые синтезирован в 1894 г. Различные существующие способы получения изопрена не имеют сколько-нибудь серьезного практического значения, так как они либо основаны на труднодоступном сырье, либо технологически трудно осуществимы. Наиболее экономически выгодный метод получения изопрена состоит в дегидрировании 2-метилбутана над окисными катализаторами (Cr_2O_3 , Al_2O_3) при 600°C:



2,3-Диметилбута-1,3-диен, Т.кип. 69,5°C. Этот диен получают дегидратацией 2,3-диметилбутан-2,3-диола (пинакон), синтезируемого восстановлением пропан-2-она (ацетон) амальгамой натрия (в лаборатории) или амальгамой никеля в присутствии Cl_2 или Br_2 (в промышленности):



2-Хлорбута-1,3-диен (хлоропрен), Т.кип. 59,4°C. Получают присоединением хлористого водорода к винилацетилену:



Алкадиены с кумулированными и изолированными двойными связями по своим химическим свойствам близки к алкенам. Сопряженные диены заметно отличаются по химическим свойствам от кумуленов и диенов с изолированными двойными связями. Особенности химического поведения сопряженных диенов обусловлены их строением.

В сопряженных диенах вследствие близкого взаимного расположения электронных облаков двух π -связей становится возможным их взаимоперекрывание, т.е. по всей системе связей создается единое π -электронное облако (рис. 16).

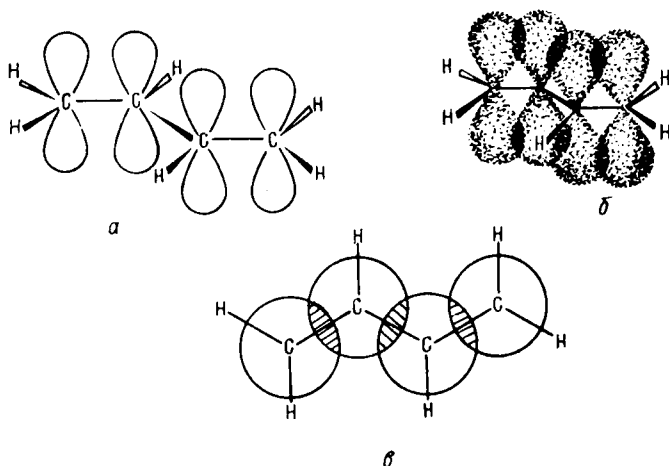
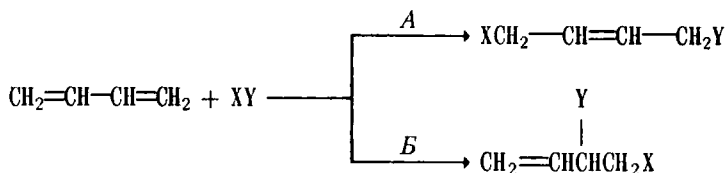


Рис. 16. Схема образования единой π -электронной системы в молекуле бута-1,3-диена:

а — схематичное изображение молекулы бута-1,3-диена с неперекрывающимися негибридизованными p -орбиталями; б — образование π -связей в молекуле бута-1,3-диена; в — единая π -электронная система бута-1,3-диена (вид сверху)

Установлено, что в бута-1,3-диене длина центральной связи равна 0,146 нм, т.е. представляет собой промежуточную величину между длиной простой C—C-связи (0,154 нм) и изолированной двойной C=C-связи (0,134 нм). Концевые двойные связи имеют длину 0,135 нм, т.е. несколько длиннее обычных двойных связей. Эти данные свидетельствуют, что три связи, соединяющие атомы углерода в молекуле бута-1,3-диена, не являются ни истинно двойными, ни истинно простыми, а носят промежуточный характер.

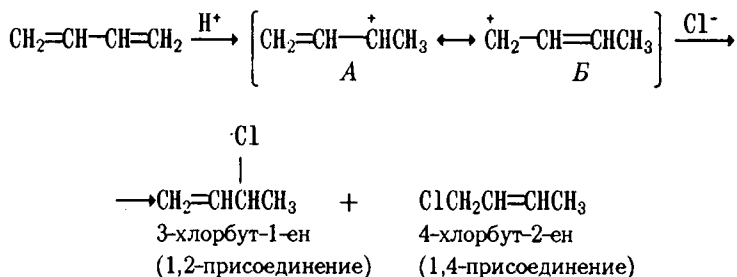
Экспериментально было установлено, что сопряженные алкадиены присоединяют водород, галогены, галогеноводороды с образованием смеси двух продуктов:



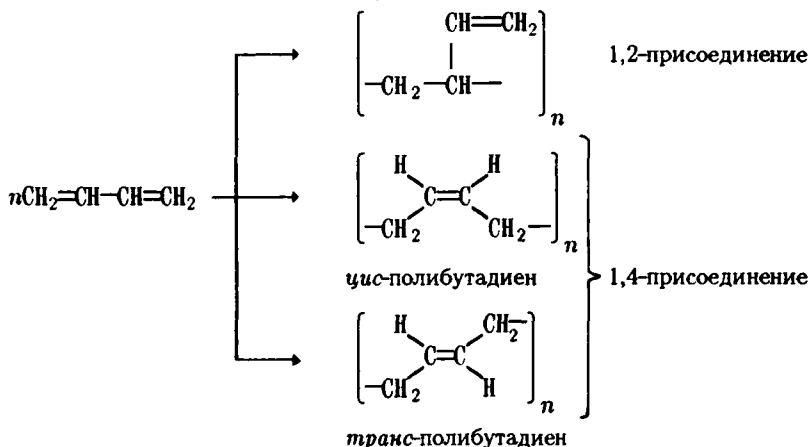
где $\text{X} = \text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Соотношение образующихся продуктов зависит от условий проведения реакции и строения исходного алкадиена. Направление реакции по пути *A* называют 1,4-присоединением, по пути *B* — 1,2-присоединением. Причина образования в реакции присоединения смеси двух продуктов заключается в том, что сопряженные двойные связи ведут себя как единая π -электронная система.

Рассмотрим это положение на примере присоединения HCl к бута-1,3-диену. Реакция протекает по электрофильному механизму и начинается с атаки протона на концевой углеродный атом системы. В образовавшемся катионе положительный заряд не фиксирован на каком-либо атоме углерода, а сам карбокатион вследствие перераспределения электронной плотности представляет собой резонансный гибридный структур *A* и *B*. Взаимодействие гибридного карбокатиона с анионом приводит к образованию продуктов 1,2- и 1,4-присоединения:



Полимеризация сопряженных алкадиенов. Сопряженные алкадиены более склонны к реакции полимеризации, чем алкены. Основные закономерности реакции полимеризации для алкенов применимы и к алкадиенам. В силу особенностей строения сопряженной диеновой системы образование полимерной цепи может идти различно (в зависимости от исходного диена, условий реакции, типа применяемого катализатора):

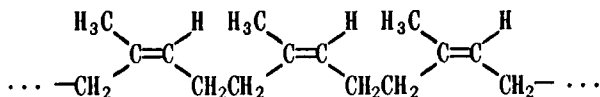


Как будет видно далее, наибольшее значение имеют полимеры, полученные в результате 1,4-присоединения.

1.2.3. Каучуки

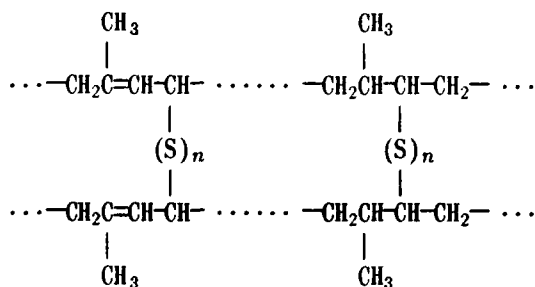
В современном народном хозяйстве трудно найти отрасль, где бы в большей или меньшей степени не применялись резинотехнические изделия.

До конца 30-х годов нашего столетия вся потребность в резине удовлетворялась за счет натурального каучука (НК), выделяемого из млечного сока — латекса (получают из некоторых деревьев, растущих в южном полушарии). Натуральный каучук представляет собой по строению *цис*-полиизопрен:



Характерная особенность НК — стереорегулярность структуры: регулярно повторяющиеся изопреновые звенья в полимере имеют строго определенное пространственное расположение.

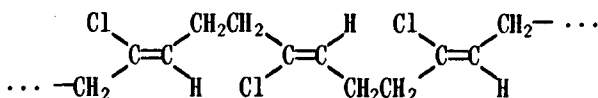
В середине прошлого века было обнаружено, что липкий НК при нагревании с серой (до 8%) превращается в эластичный продукт — вулканизированный каучук (резина), сам процесс назван вулканизацией. В процессе вулканизации полимерные цепи каучука оказываются "сшитыми" между собой, причем сшивка происходит как за счет реакции по двойным связям, так и за счет связей C—H:



Поскольку уже в первой четверти XX в. стало ясно, что добыча НК не сможет удовлетворить стремительно растущую потребность в резине, были предприняты попытки получить синтетический каучук (СК). Впервые в мире проблема промышленного производства синтетического каучука была решена в СССР академиком С.В. Лебедевым в начале 30-х годов. Этот каучук представлял собой полимер бута-1,3-диена, полимеризация которого была осуществлена в присутствии металлического натрия.

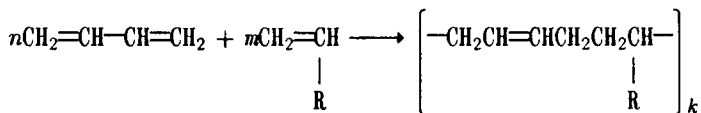
Новые успехи в создании синтетических каучуков были связаны с появлением катализаторов Циглера—Натта, с помощью которых удалось получить из диеновых углеводородов полимеры с высокой степенью стереорегулярности. Таким образом, в частности, удалось получить полимер изопрена, по строению и свойствам практически идентичный натуральному каучуку. Полученный под влиянием металлоорганических соединений полимер из бута-1,3-диена по ряду показателей не уступает НК и превосходит по свойствам такой же полимер, получаемый по методу Лебедева.

Большое значение в промышленности приобрел каучук, получаемый полимеризацией 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрен); он также представляет собой стереорегулярный полимер с *транс*-расположением цепи:



Каучук на основе хлоропрена обладает повышенной устойчивостью к действию органических растворителей, кислорода воздуха, благодаря этому его применяют во многих областях. Практически важными являются синтетические каучуки на основе сополимеров, получаемые сополимеризацией сопряженных алкадиенов с некоторыми алкенами. Открываются практически неограниченные возможности для вариации

состава и свойств полимеров, так как можно использовать различные мономеры, их сочетания и относительные количества. Условия реакции полимеризации также влияют на свойства получающегося полимера. Схема получения сополимера:



Таким путем удалось получить каучуки, обладающие самыми различными свойствами, причем по некоторым показателям превосходящие натуральный каучук.

Бутадиен-стирольный каучук (получают сополимеризацией бута-1,3-диена и стирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$). Это универсальный каучук общего назначения, его используют для изготовления автомобильных шин, резиновых лент и рукавов, обуви и т.д. На основе бутадиена и стирола получают также морозостойкие каучуки с температурой стеклования $-60 - 75^\circ\text{C}$.

Бутадиен-нитрильный каучук (получают сополимеризацией бута-1,3-диена с нитрилом акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) обладает высокой масло- и бензостойкостью, имеет хорошие физико-механические характеристики.

Бутилкаучук получают сополимеризацией изопрена (до 5%) и изобутилена (95—99%); отличается пониженной газопроницаемостью, повышенной стойкостью к действию УФ-излучения, озона, химических реагентов, к тепловому старению в воздушной и кислородной среде.

Разнообразное применение в промышленности (в том числе и текстильной) приобретают синтетические латексы — водные дисперсии каучукоподобных полимеров, получаемые эмульсионной полимеризацией или сополимеризацией. Наиболее распространены дивинил-стирольные, дивинил-нитрильные и хлоропеновый латексы.

Латексы используют для пропитки шинного корда, для изготовления широкого ассортимента губчатых, тонкостенных и других резиновых изделий, для производства водоразбавляемых красок, для отделки кож.

1.2.4. Алкины (ацетилены)

Алкины (ацетилены) — это углеводороды, в молекуле которых имеется тройная углерод-углеродная связь $\text{---C}\equiv\text{C---}$. Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Первый член гомологического ряда — углеводород состава C_2H_2 , имеющий структурную формулу $HC\equiv CH$ (ацетилен). Гомологи ацетилена могут быть выведены из его формулы последовательным замещением одного или обоих атомов водорода на углеводородные радикалы.

Номенклатура

Для простейших членов ряда часто, в силу традиции, используют названия, пришедшие из прежних номенклатур. Так, в основе одной из номенклатур лежит слово "ацетилен", и название гомологов производится от него:

$HC\equiv CH$	$CH_3-C\equiv CH$	$C_2H_5-C\equiv CH$	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	$CH_2=CH-C\equiv CH$
ацетилен	метилацетилен	этилацетилен	диметилацетилен	винилацетилен

Иногда сохраняют и старые названия радикалов:

$C\equiv C-$	$HC\equiv C-CH_2-$
этинил	пропаргил

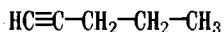
Более удобна номенклатура IUPAC, в соответствии с которой наличие тройной связи в цепи отражается заменой окончания "ан" предельного углеводорода на "ин" (табл. III.3). За главную принимают наиболее длинную и разветвленную цепь углеродных атомов, содержащую тройную связь.

Т а б л и ц а III.3 Физические свойства и номенклатура алкинов

Формула	Название	Т.пл., °C	Т.кип., °C
$HC\equiv CH$	Этин (ацетилен)	-81,1	-83,6 (возг.)
$CH_3-C\equiv CH$	Пропин	-104,7	-23,3
$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	Бут-1-ин	-126	8,1
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	Бут-2-ин	-32,3	27,2
$HC\equiv C-CH_2-CH_2CH_3$	Пент-1-ин	-98,0	40,2
$CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3$	Пент-2-ин	-101,0	56,1
$HC\equiv C-CH-CH_3$ CH_3	3-Метилбут-1-ин	-89,7	29,3

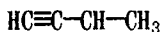
Изомерия

Для алкинов характерна структурная изомерия. Она обусловлена изомерией углеродного скелета (структура а и б) либо положением тройной связи в цепи (структуры а и в):



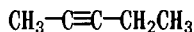
пент-1-ин

а



3-метилбут-1-ин

б



пент-2-ин

в

Физические свойства

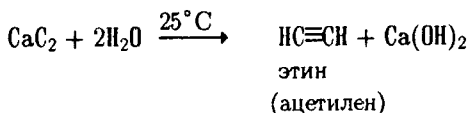
В гомологическом ряду алкинов с возрастанием длины цепи, так же как для алканов и алкенов, наблюдается закономерное изменение физических свойств (см. табл. III.3).

С п е к т р а л ь н ы е с в о й с т в а. В ИК-спектрах монозамещенных алкинов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ имеется интенсивная полоса в области 3300 см^{-1} , характерная для валентного колебания связи $\equiv\text{C}-\text{H}$. Валентные колебания тройной связи проявляются в области $2100-2300\text{ см}^{-1}$. УФ-Спектроскопию, как правило, не применяют для идентификации тройной связи (ее поглощение лежит в области ниже 200 нм , а обычные приборы фиксируют поглощение, лежащее выше 200 нм).

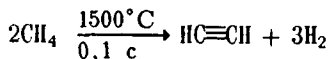
В спектрах ПМР сигнал протона при группе $\equiv\text{C}-\text{H}$ приближается по химическому сдвигу к сигналам алкильных протонов, т.е. лежит в более сильном поле относительно сигнала алкенов ($2,0 - 3,0\text{ м.д.}$).

Методы получения

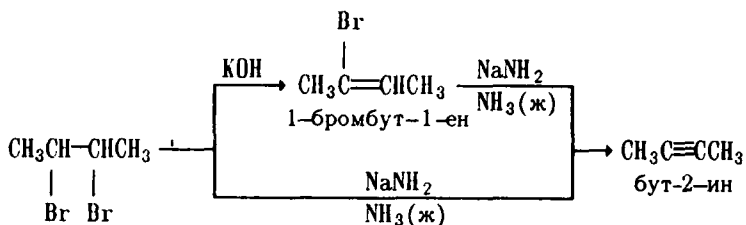
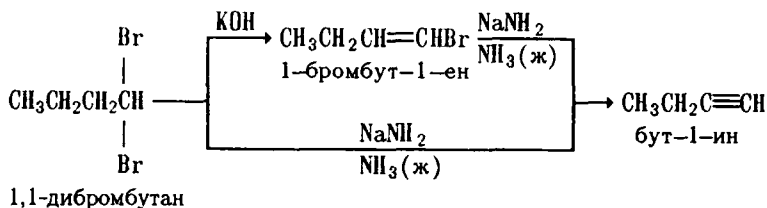
С и н т е з а ц е т и л е н а. Основные промышленные методы получения ацетилен следующие: а) действие воды на карбид кальция



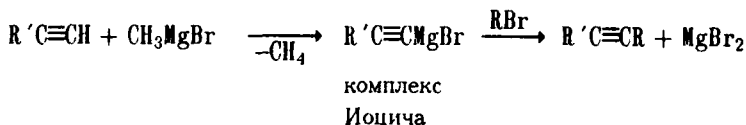
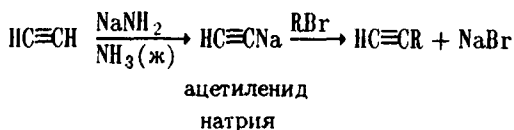
б) крекинг метана при высоких температурах



Дегидрогалогенирование дигалогенопроизводных. Гомологи ацетилена могут быть получены последовательным отщеплением двух молекул галогеноводорода от дигалогенозамещенных углеводородов. При этом оба атома галогена должны находиться у одного и того же атома углерода или у соседних атомов. Реакция проводится либо в две стадии, как показано на схеме, либо в одну при действии сильного основания:



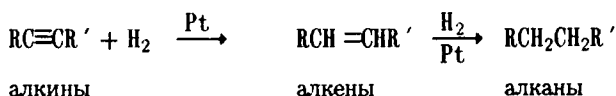
Действие галогенопроизводных на металлорганические производные алкинов. Гомологи ацетилена можно получать через стадию превращения алкинов с концевой тройной связью (или самого ацетилена) в металлорганические соединения:



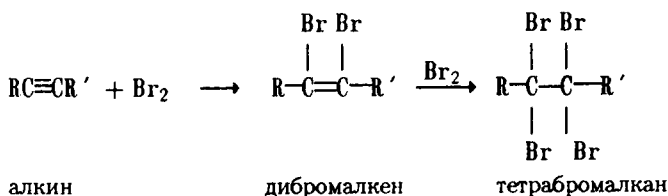
Алкины так же, как и алкены, являются непредельными, ненасыщенными соединениями. Их химические свойства определяются наличием и спецификой строения тройной связи (см. гл. II). В целом можно отметить, что в реакциях электрофильного присоединения алкины менее активны, но легче вступают в реакции нуклеофильного присоединения, чем алкены. Алкины, у которых у атома углерода, связанного тройной связью, имеется атом водорода ("ацетиленовый" водород), способны замещать эти атомы водорода на другие атомы или группы атомов, а также проявляют кислотные свойства.

Реакции присоединения к алкинам проходят ступенчато: в результате присоединения первой молекулы реагента разрывается тройная связь и образуются производные алкенов, затем присоединяется вторая молекула реагента и образуются производные алканов. Подбором соответствующих условий реакции процесс присоединения можно остановить на первой стадии получения алкенов.

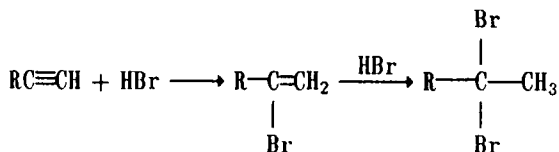
Присоединение водорода. В присутствии металлических катализаторов (обычно Pt, Pd, Ni) водород присоединяется по месту тройной связи. Реакция проходит через стадию образования алкена, однако выделить его не всегда удастся из-за быстрого превращения промежуточного образующегося алкена в алкан в условиях реакции:



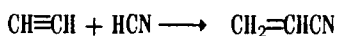
Присоединение галогенов. Галогены (Br_2 , Cl_2) присоединяются к алкинам также ступенчато, через стадию образования дигалогеналкенов. Это реакция электрофильного присоединения:



Присоединение галогеноводородов. Галогеноводороды присоединяются к алкинам по электрофильному механизму. Реакция проходит также ступенчато, причем на обеих стадиях присоединение идет по правилу Марковникова:

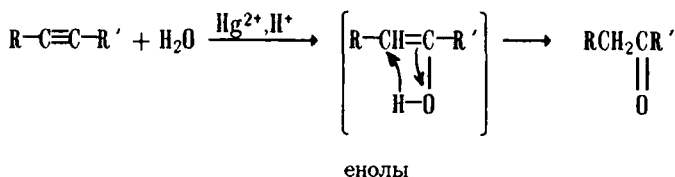


Присоединение цианида водорода. Цианид водорода присоединяется к ацетилену в газовой фазе в присутствии катализаторов (цианиды щелочных или щелочно-земельных металлов) с образованием важного мономера — нитрила акриловой кислоты (акрилонитрила):



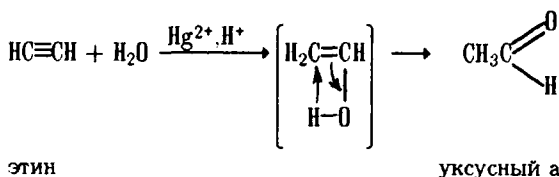
нитрил акриловой
кислоты

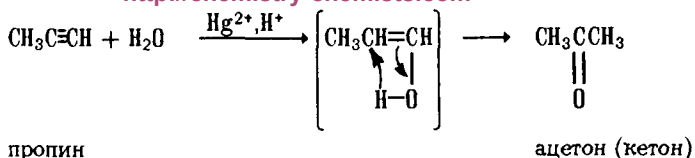
Присоединение воды (реакция Кучерова). Вода присоединяется к $\text{—C}\equiv\text{C—}$ связи в присутствии солей ртути и кислоты. Образующиеся первоначально неопределенные спирты (енолы, виниловые спирты), содержащие гидроксильную группу у углерода, связанного двойной связью, не устойчивы, и в условиях реакции быстро изомеризируются в карбонильные соединения (альдегид или кетоны):



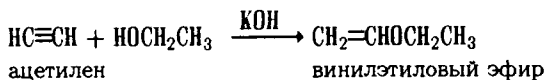
Для ацетилена и алкинов $\text{RC}\equiv\text{CH}$ реакция протекает по правилу Марковникова.

Ацетилен в результате реакции превращается в уксусный альдегид, все остальные алкины — в кетоны:



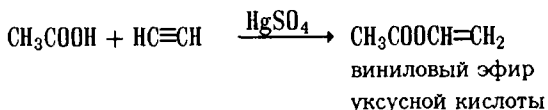


Присоединение спиртов. В присутствии КОН спирты присоединяются к ацетилену, образуя простые виниловые эфиры (А.Е.Фаворский, М.Ф.Шостаковский):

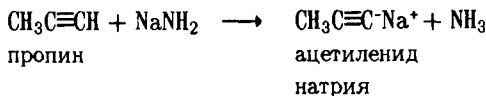


Алкилвиниловые эфиры склонны к реакции полимеризации, их применяют для получения высокомолекулярных соединений.

Присоединение уксусной кислоты. Важный мономер — сложный виниловый эфир уксусной кислоты (винилацетат) — образуется в результате присоединения уксусной кислоты к ацетилену в присутствии сульфата ртути:



Образование ацетиленидов. Ацетилен и его монозамещенные $\text{RC}\equiv\text{CH}$ при действии сильных оснований образуют соединения, называемые ацетиленидами (по номенклатуре IUPAC ацетилиды), например:



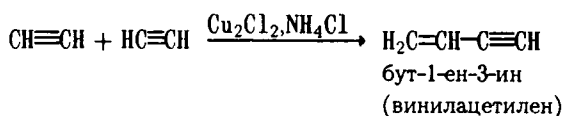
Ацетилениды тяжелых металлов в сухом виде взрывоопасны.

Комплексы Иодича. Алкины с концевой тройной связью реагируют с реактивами Гриньяра, образуя магнийорганические производные алкинов (реактивы Иодича):



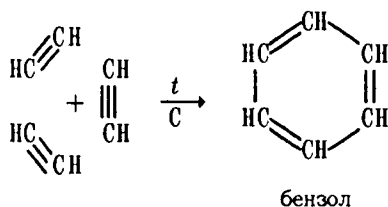
Следует отметить, что ни алканы, ни алкены в подобные реакции не вступают, так как их кислотность для этого недостаточна.

П о л и м е р и з а ц и я а л к и н о в. Под влиянием солей одно-валентной меди ацетилен димеризуется в винилацетилен:



Винилацетилен служит сырьем для получения хлоропренового каучука (см. разд. III; 1.2.3).

Н.Д.Зелинский и Б.А.Казанский модифицировали открытую Бертелло реакцию тримеризации ацетилена в бензол, показав, что при пропускании ацетилена над активированным углем при $\sim 600^\circ\text{C}$ среди других продуктов образуется бензол:



Из замещенных ацетиленов могут быть получены соответствующие замещенные бензола.

В присутствии металлической меди при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ ацетилен полимеризуется в нерастворимый, порошкообразный продукт, так называемый купрен $(\text{CH})_x$, отличающийся чрезвычайно низкой теплопроводностью.

Наиболее важные термины и понятия

Анионная полимеризация. Реакция полимеризации, катализируемая основаниями, в которой активной промежуточной частицей (активным центром) является карбанион.

Геометрическая изомерия (цис-транс, E, Z)-изомерия. Характерна для алкенов и связана с различным пространственным расположением атомов или групп атомов относительно двойной связи.

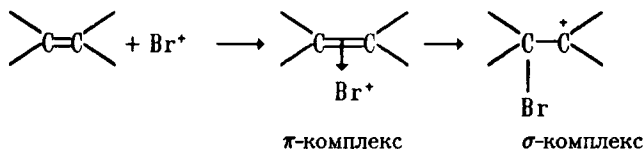
Зайцева правило. Правило, согласно которому при отщеплении галогеноводородов от галогеналканов или воды от спиртов атом водорода отщепляется от менее гидrogenизированного атома углерода.

Катионная полимеризация. Реакция, катализируемая сильными кислотами,

в которой активной промежуточной частицей (активным центром) является карбокатион.

π -Комплекс. Неустойчивый аддукт, образующийся в результате взаимодействия электронодефицитной частицы (катион, положительный конец диполя и т.п.) с π -связью ненасыщенного соединения.

σ -Комплекс. Карбокатион, образующийся в результате превращения π -комплекса, например:



Латекс. Водная дисперсия каучукоподобного полимера, получаемого эмульсионной полимеризацией.

Марковникова правило. Правило, согласно которому при присоединении

несимметричного реагента ($\text{H}-\text{Z}$) к несимметричному алкену ($\text{H}-\text{C}=\text{CR}_2$) атом водорода реагента присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, связанному двойной связью.

Полиолефиновые волокна — волокна на основе полимеров, полученных из олефинов (этилен, пропилен, бутилен). Отличаются высокой механической прочностью.

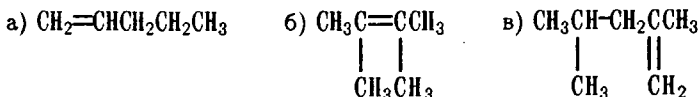
Радикальная полимеризация. Реакция полимеризации, в которой активной промежуточной частицей (активным центром) является частица с неспаренным электроном — свободный радикал.

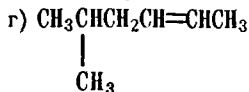
Сополимеризация. Реакция полимеризации, в которой одновременно участвуют несколько различных мономеров.

Электрофильное присоединение. Реакция присоединения, которая начинается с атаки положительно заряженной частицы на π -связь.

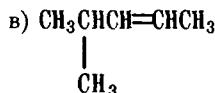
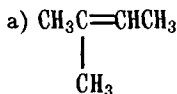
УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы всех алкенов состава C_5H_{10} и назовите их по номенклатуре IUPAC.
2. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие углеводороды:





3. Какие из приведенных соединений могут существовать в виде геометрических изомеров? Напишите формулы соответствующих изомеров:



4. Напишите схемы получения пропена из: а) дигалогенопроизводного; б) моногалогенопроизводного; в) спирта; г) предельного углеводорода.

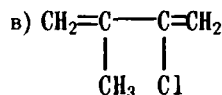
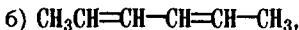
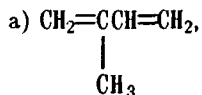
5. При дегидрохлорировании каких из приведенных ниже хлорпроизводных могут образовываться структурные изомеры: 2-хлорпентан, 3-хлорпентан, 2-метил-3-хлорбутан? Напишите схемы и укажите преимущественное направление реакций.

6. Напишите схемы реакций бут-1-ена со следующими веществами: а) HBr; б) H₂O (H₂SO₄); в) Cl₂; г) KMnO₄ (разбавленный водный NaOH, 25°C).

7. Напишите схемы реакций полимеризации: а) пропена; б) бут-2-ена; в) 4-метилпент-1-ена; г) 2,3-диметилпент-2-ена.

8. Напишите схемы реакций присоединения HBr к следующим алкенам: а) гекс-3-ен; б) пент-1-ен; в) 2-метилбут-1-ен; г) 3,3-диметилпент-1-ен. Сформулируйте правило Марковникова.

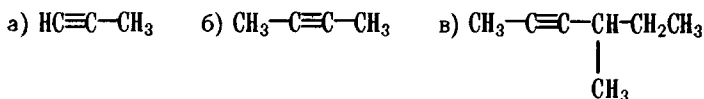
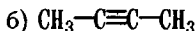
9. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



10. Напишите схемы реакций взаимодействия бута-1,3-диена с: а) H₂ (1 моль); б) Cl₂ (1 и 2 моль); в) полимеризация.

11. Напишите схемы реакций полимеризации по типу 1,4-присоединения следующих алкадиенов: а) пент-1,3-диен; б) 2,3-диметилбут-1,3-диен, в) 4-хлорбут-1,3-диен.

12. Назовите по рациональной и IUPAC номенклатурам следующие соединения:



13. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 3-метилпент-1-ин; б) 2,6-диметилгепт-1-ин; в) 2,5-диметилгекс-3-ин; г) метилэтилацетилен; д) изобутилацетилен.

14. Напишите все известные вам схемы получения диметилацетилен.

15. Получите пент-2-ин из: а) соответствующего дигалогенопроизводного; б) алкена.

16. Напишите схемы следующих реакций и назовите образующиеся продукты: а) 3-метилбун-1-ин + HBr ; б) пент-2-ин + Cl_2 (1 моль); в) 2-метилгекс-3-ин + H_2 (2 моль); г) бут-1-ин + H_2O (Hg^{2+} , H^+).

17. Какие из перечисленных алкинов способны образовывать ацетилениды: а) пропин; б) бут-2-ин; в) 3,3-диметилпент-1-ин; г) 4-метилпент-2-ин. Напишите схемы реакций с NaNH_2 .

2. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При замещении атомов водорода в углеводородах на атомы галогена образуются соединения, которые объединяют под названием галогенопроизводные.

2.1. Предельные моногалогенопроизводные

Классификация.

Номенклатура

В зависимости оттого, какой атом галогена содержит галогенопроизводное, различают фтор-, хлор-, бром- или иодпроизводные. Галогенопроизводные подразделяют также на моно-, ди-, три- и полигалогенопроизводные по числу атомов галогена в молекуле соединения. Галогенопроизводные классифицируют и по положению атома галогена у различных типов атомов углерода на первичные, вторичные и третичные (галоген находится у первичного, вторичного и третичного атомов углерода соответственно).

Для названия галогенопроизводных используют номенклатуры IUPAC и рациональную (в скобках), приведем примеры:



фторметан
(фтористый
метил)



хлорэтан
(хлористый
этил)



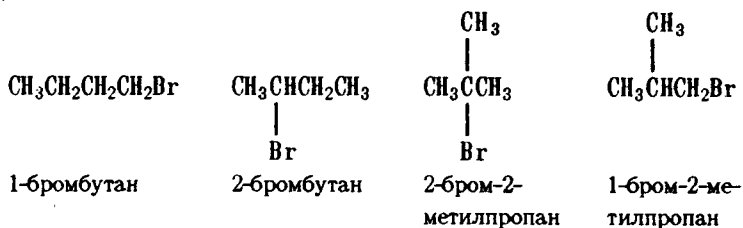
1-бромпропан
(бромистый
пропил)

первичные
галогено-
производные



Изомерия

Изомерия галогенопроизводных более разнообразна, чем изомерия алканов, так как в случае галогенопроизводных кроме изменения углеродного скелета может изменяться положение галогена. Так, для соединения состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ существует четыре изомера, для C_4H_{10} — два:



Физические свойства

Галогенопроизводные нерастворимы в воде. Изменение температур кипения и плавления, а также плотностей хлор-, бром-, иодпроизводных в зависимости от природы галогенов, их числа и положения в молекуле иллюстрируют данные табл. III.4.

Спектральные характеристики. ИК-Спектроскопия дает определенную информацию для идентификации фторпроизводных, связь $\text{C}-\text{F}$ проявляется в области $1350-1000 \text{ см}^{-1}$. Интерпрета-

Т а б л и ц а III.4. Физические свойства некоторых галогенопроизводных

Галогенопроизводные	Т. пл., °C			Т. кип., °C			d_4^{20}		
	Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	I
CH_3X^*	-98	-94	-66	-24	4	42	0,991**	1,732***	2,279
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	-139	-119	-108	12	38	72	0,921***	1,431	1,994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	-123	-110	-101	47	71	102	0,891	1,353	1,747
$(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$	-117	-89	-90	36,5	60	89,5	0,859	1,310	1,705
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	-131	-112,4	-103,5	78,5	102	130	0,884	1,276	1,617
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{X}$	-131,2	-118,5	-90,7	69	91	120	0,875	1,261	1,605
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{CH}_3$	-	-112	-104	68	91	119	0,871	1,258	1,595
$(\text{CH}_3)_3\text{CX}$	-26,5	-16,2	-34	51	73	100	0,840	1,222	1,370
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	-99	-95,3	-86	108	130	157	0,883	1,223	1,517
$\text{CH}_2=\text{CHX}$	-160	-139	-	-14	16	56	0,908	1,504	1,987
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$	-137	-120	-99	45	71	103	0,938	1,398	1,896
CH_2X_2	-96,7	-52,8	5,7	40	99	180	1,336	2,490	3,325
HCX_3	-63,5	9	119	61	151	возг.	1,489	2,890	4,008
CX_4	-22,6	α 48,4 β 90,1	разл.	77	189,5	возг.	1,595	3,420	4,320

Примечания. * X — галоген; ** при -25°C; *** при 0°C; возг. — возгоняется; разл. — разлагается.

ция ИК-спектров для хлорпроизводных затруднена, так как связь C—Cl проявляется в области 800–600 см⁻¹ (область "отпечатков пальцев"), содержащей обычно много сигналов — "свидетелей" поглощения других связей. Идентификация бром- и иодпроизводных невозможна, так как связи C—Br и C—I поглощают при еще более низких частотах.

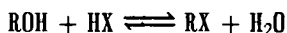
Из галогенопроизводных только иодпроизводные (поглощение в области 260 нм) можно более или менее надежно идентифицировать с помощью УФ-спектроскопии.

Атомы галогена создают дезэкранирующий эффект, это ведет к сдвигу сигналов в ПМР-спектрах протонов, связанных с тем же, что и галоген атомом углерода, в слабое поле (см. рис. 4).

Методы получения

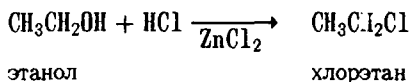
Г а л о г е н и р о в а н и е а л к а н о в. Наиболее распространенный промышленный метод получения галогенопроизводных — прямое галогенирование (в основном хлорирование) предельных углеводородов (алканов). Хлорирование алканов проводят при высоких температурах или при облучении ультрафиолетовым светом. Эта реакция протекает как свободнорадикальный цепной процесс (см. разд. III; 1). Реакционная способность галогенов в реакции прямого галогенирования алканов изменяется в ряду: F > Cl > Br > I.

Действие на спирты галогеноводородных кислот (HCl и HBr), производных фосфора или серы. Реакция спиртов с галогеноводородами обратима, для того чтобы сдвинуть равновесие вправо, обычно используют избыток галогеноводородной кислоты:

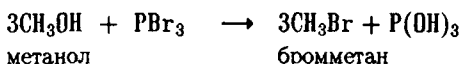


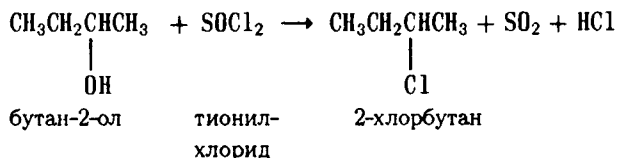
где X : Cl, Br.

В случае HCl для успешного проведения реакции необходимо использовать катализатор, например:



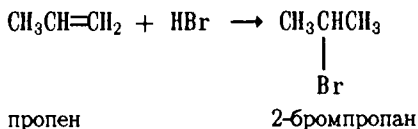
Часто для получения хлор- и бромпроизводных используют производные фосфора или серы:



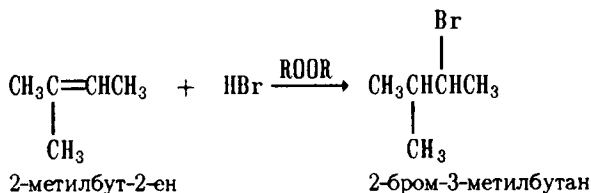


Последний способ наиболее удобен, так как побочные продукты (SO_2 и HCl) газообразны и легко удаляются из сферы реакции. В результате хлорпроизводные получают чистыми и, как правило, с высокими выходами.

Присоединение галогеноводородов к алкенам (олефинам) (HCl , HBr , HI) протекает по правилу Марковникова, например



Бромистый водород (но не HCl или HI) в присутствии пероксидов присоединяется к несимметричным алкенам против правила Марковникова:



Химические свойства

Галогенопроизводные алканов — высокореакционные органические соединения, вступающие в различные химические реакции.

Для алкилгалогенидов характерны реакции нуклеофильного замещения галогена и реакции отщепления галогеноводородов (реакция дегидрогалогенирования).

Реакция нуклеофильного замещения галогена заключается в атаке нуклеофильного реагента (частица, имеющая свободную электронную пару или несущая отрицательный заряд) на электронодефицитный атом с отщеплением какого-либо атома (или группы атомов) от атакованного атома.

Подробное и систематическое изучение реакций замещения в ряду насыщенных галогенопроизводных позволило сформулировать два механизма, по которым могут протекать эти реакции, — механизмы S_N2 и S_N1 . Протекание реакции по тому или другому механизму зависит от строения исходного галогенопроизводного, природы атакующего нуклеофила, растворителя и некоторых других факторов.

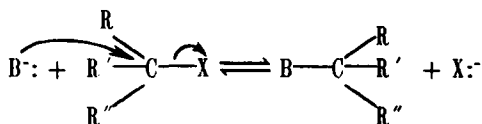
Механизм S_N2 — замещение нуклеофильное бимолекулярное. В этих реакциях образование связи В—С происходит одновременно с разрывом связи С—Х:



Это одностадийный (согласованный) процесс. Переходное состояние (активированный комплекс), образование которого является стадией, определяющей скорость реакции, включает обе частицы: реагент и субстрат. Поэтому скорость таких реакций прямо пропорциональна концентрациям как реагента (нуклеофила), так и субстрата (исходного соединения) — $v = k [\text{B}^-] [\text{R}'\text{R}''\text{CX}]$. Следовательно, это бимолекулярные реакции.

Гибридизация атома углерода субстрата при атаке нуклеофила из sp^3 превращается в переходном состоянии в sp^2 . Нуклеофил, атакуя субстрат, "раздвигает" три заместителя R, R' и R'', и в переходном состоянии связи центрального атома углерода с этими заместителями в идеальном случае будут находиться в одной плоскости.

В реакциях, протекающих по этому механизму, происходит обращение относительной конфигурации молекулы (такое обращение называют *вальденовским*, по фамилии ученого, обнаружившего это явление):



где R = H; R' = CH₃; R'' = CH₂CH₃; X = Br; B⁻ = OH⁻.

Обращение конфигурации в таких реакциях подтверждает факт атаки нуклеофила на субстрат со стороны противоположной уходящей группе и в то же время служит основным доказательством механизма S_N2 .

Существенное влияние на скорость реакций, протекающих по механизму S_N2 , оказывают пространственные затруднения, создаваемые заместителями R, R' и R'', — чем больше объем в пространстве занимают эти заместители, тем меньше скорость реакции. Действительно, атака нуклеофила на атом углерода субстрата идет со стороны, где находятся все три заместителя.

Влияние объема заместителей на скорость реакции, протекающей по механизму S_N2 , можно видеть из табл. III.5.

Т а б л и ц а III.5. Влияние объема заместителей на скорость реакции, протекающей по механизму S_N2

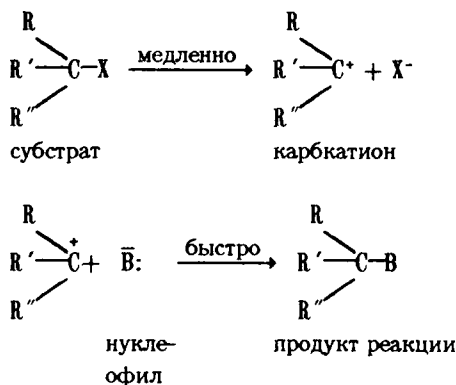
R	R'	R''	Относительная скорость реакции по механизму S_N2
H	H	H	30
CH ₃	H	H	1
CH ₃ CH ₂	H	H	0,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	H	0,4
CH ₃	CH ₃	H	0,025
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0

Следовательно, реакционная способность алкилгалогенидов в реакциях, протекающих по механизму S_N2 , уменьшается в ряду: первичные алкилгалогениды > вторичные алкилгалогениды > третичные алкилгалогениды.

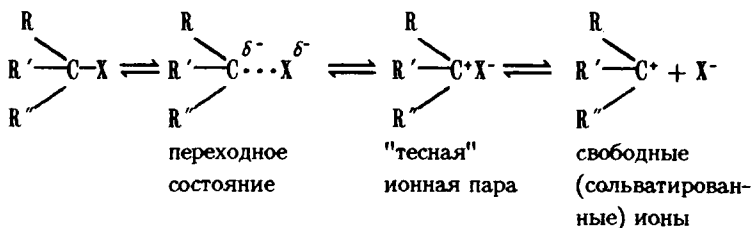
Существенное влияние оказывают на протекание реакции по механизму S_N2 и некоторые другие факторы: природа нуклеофильного реагента, уходящей группы, растворителя. Скорость реакций, протекающих по механизму S_N2 , при прочих равных условиях тем больше, чем более сильным нуклеофилом является реагент В⁻. Эти реакции протекают тем быстрее, чем легче отщепляется уходящая группа X, т.е. чем стабильнее она в качестве свободной частицы X (сильные основания, как правило, плохие уходящие группы).

Механизм S_N1 — замещение нуклеофильное мономолекулярное. Этот процесс является реакцией замещения, так как реагент замещает уходящую группу. Реакция является нуклеофильной, поскольку реагент — нуклеофильная частица. Такой процесс начинается с относительно медленного образования промежуточной частицы — карбокатиона, который быстро реагирует с нуклеофилом, образуя конечный продукт.

Первая стадия — ионизация протекает с меньшей скоростью, так как она требует затрат энергии на разрыв ковалентной связи; на второй стадии происходит выделение энергии в результате взаимодействия противоположно заряженных ионов с образованием связи. В наиболее медленной стадии, определяющей общую скорость реакции (образование карбокатионов), участвует только одна из реагирующих молекул — субстрат:



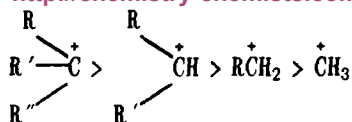
Следовательно, это процесс мономолекулярный, и его скорость зависит только от изменения концентрации субстрата $v = k [\text{RR}'\text{R}''\text{CX}]$. Подобные реакции называют мономолекулярными условно, так как образование карбокатиона — процесс довольно сложный, проходящий в несколько стадий с участием молекул растворителя:



Концентрация растворителя не входит в выражение скорости процесса по механизму S_N1 , так как растворитель используется в большом избытке.

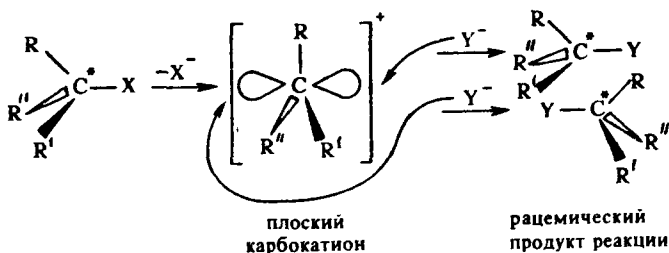
Скорость реакции, протекающей по механизму S_N1 , зависит от стабильности карбокатиона, образующегося на первой стадии: чем стабильнее карбокатион, тем быстрее пойдет реакция.

По стабильности, а следовательно, и легкости их образования карбокатионы можно расположить в ряд:



Отсюда становится понятно, почему скорость процессов, протекающих по механизму S_N1 , изменяется в зависимости от строения исходного субстрата (в противоположность скорости реакции с механизмом S_N2) следующим образом: третичный алкилгалогенид > вторичный алкилгалогенид > первичный алкилгалогенид.

Процессы, протекающие по механизму S_N1 , отличаются от процессов, идущих по механизму S_N2 и в стереохимическом аспекте. Если реакции, протекающие по механизму S_N2 , стереоспецифичны (в результате таких процессов обычно происходит изменение конфигурации субстрата на противоположную), то реакции, протекающие по механизму S_N1 , нестереоспецифичны. В образующихся на первой стадии этих реакций карбкатионах все три связи центрального атома углерода, находящегося в sp^2 -гибридизованном состоянии, с тремя заместителями расположены в одной плоскости. Поэтому в идеальном случае атака нуклеофильного реагента равновероятна как с одной, так и с другой стороны плоскости. В результате (если три заместителя R, R' и R'' различны) образуются эквимолекулярные смеси энантиомеров (изомеров с исходной и противоположной конфигурацией), т.е. рацемические продукты:



В реальных реакциях образование эквимолекулярных количеств продуктов замещения с сохраненной и обращенной конфигурацией практически не происходит, так как на протекание процесса оказывают влияние многие факторы. Обычно образуются смеси двух энантиомеров с преобладанием одного из них.

Природа реагента (нуклеофила) практически не оказывает влияния на скорость процессов с механизмом S_N1 , поскольку реагент принимает участие на второй стадии реакции (быстрой), не влияющей на общую скорость процесса. Эта скорость в основном зависит от факторов, влияющих на способность субстрата образовывать карбкатион.

Следует отметить, что в реакциях, протекающих по механизму S_N1 , часто наряду с целевым продуктом замещения образуются побочные соединения. Это объясняется высокой реакционной способностью образующихся карбокатионов, которые могут реагировать не только с реагентом, но и с другими нуклеофильными частицами (например, растворителями). Кроме того, карбокатионы легко претерпевают внутримолекулярные перегруппировки, в результате которых образуются смеси соединений.

Необходимо отметить, что нельзя во всех случаях категорически судить о том, по какому механизму будет реагировать данное соединение, основываясь только на строении исходного субстрата. Если соединение может реагировать по тому или иному механизму, то реальное превращение пойдет по наиболее легкому и быстрому пути. Соотношение же скоростей конкурирующих реакций определяется не только структурными и электронными параметрами реагирующих частиц, но и природой растворителя, температурой и другими экспериментальными условиями.

В общем можно считать, что первичные галогениды RCH_2X (с небольшими по объему R) реагируют в основном по механизму S_N2 .

Вторичные галогениды $RR'CHX$ могут реагировать по разным механизмам в зависимости от нуклеофильности реагента: в случае сильных нуклеофилов (RO^- , OH^- , CN^- , $R_3N:$) реакция идет обычно по механизму S_N2 , в то время как со слабыми нуклеофилами (H_2O , ROH , $RCOOH$) реакция в основном идет по механизму S_N1 . Третичные алкилгалогениды R_3CX реагируют преимущественно по механизму S_N1 .

Реакции нуклеофильного замещения галогенов в алкилгалогенидах используют в синтезе различных классов органических соединений. Примеры получения некоторых классов органических соединений из алкилгалогенидов реакциями нуклеофильного замещения приведены в табл. III.6.

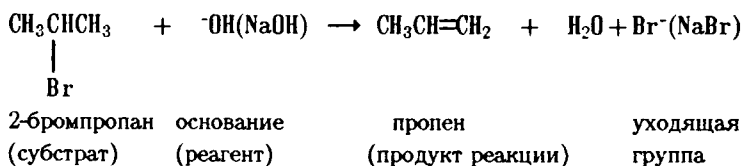
Т а б л и ц а III.6. Получение некоторых алкилгалогенидов



Нуклеофильный реагент B^-	Образующийся продукт RB	Класс органических соединений
$OH^- (NaOH)$	ROH	Спирт
$OR^- (R'OH)$	ROR'	Простые эфиры
$SR^- (R'SNa)$	RSR'	Тиоэфиры
$R'C(=O)O^- (R'COONa)$	$R'C(=O)OR$	Сложные эфиры

Нуклеофильный реагент V^-	Образующийся продукт RB	Класс органических соединений
$\cdot\ddot{N}H_2$ ($NaNH_2/NH_3$) $\cdot C \equiv CR'$ ($R' C \equiv CNa$) $\cdot C \equiv N$ (KCN) NO_2^- ($NaNO_2$)	$R-NH_2$ $R' C \equiv CR$ $RC \equiv N$ $R-NO_2$	Первичные амины Алкины Нитрилы Нитросоединения

Реакции отщепления (элиминирования) галогеноводородов с образованием алкенов являются вторым широко распространенным типом химического превращения алкилгалогенидов. Для успешного осуществления такого процесса необходимо, чтобы у атома углерода, соседнего с атомом, несущим галоген, находился хотя бы один атом водорода, например:



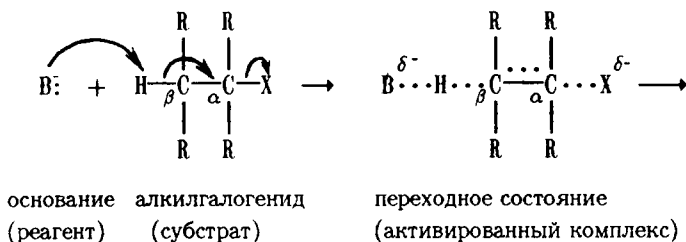
Так как отщепление галогеноводорода осуществляется основаниями (напомним, что каждое основание является нуклеофилом и наоборот), то вполне естественно реакции отщепления конкурируют с реакциями нуклеофильного замещения.

Однако, подбирая условия проведения процесса, одно и то же галогенопроизводное можно превратить либо в продукт замещения (реакция нуклеофильного замещения), либо в непредельное соединение (реакция отщепления).

Реакции отщепления классифицируют на бимолекулярные $E2$ и мономолекулярные $E1$.

Реакции, протекающие по механизму $E2$, начинаются с атаки электронной пары основания на атом водорода, находящийся в β -положении к уходящей группе X . Одновременно электронная пара, образующая $C_\beta-H$ -связь, атакует атом C_α , в результате чего уходящая группа вытесняется вместе с электронной парой, образующей $C_\alpha-X$ -связь.

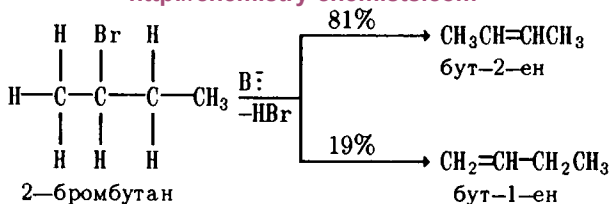
Процесс завершается отрывом протона от C_β , уходом группы X : и образованием двойной связи между атомами C_α и C_β . Все это происходит в непрерывном (согласованном) процессе и в переходном состоянии мы имеем частично расщепившиеся связи $C_\beta-H$ и $C_\alpha-X$, частично образовавшиеся связи $B-H$ и π -связь $C_\alpha-C_\beta$:



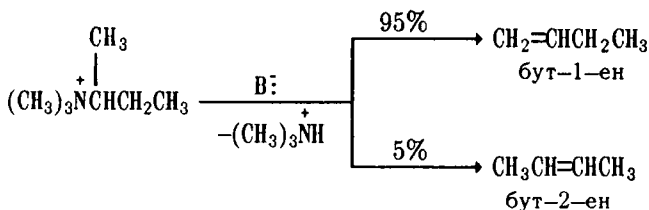
В наиболее медленной стадии (определяющей скорость реакции) — образовании активированного комплекса — принимают участие реагент и субстрат, поэтому скорость этого процесса выражается:

$$v = k' [\text{B:}] \left[\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ | \quad | \\ \text{CH}-\text{CX} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} \right]$$

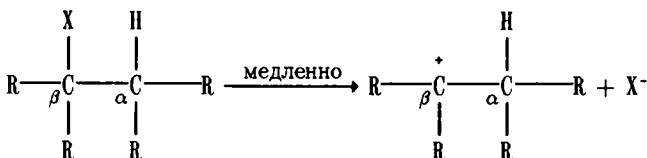
Если в алкилгалогениде имеется два различных типа атомов водорода, находящихся в β -положениях к атому углерода, несущему атом галогена, то отщепление галогеноводорода происходит в соответствии с **правилом Зайцева** — преимущественно образуется наиболее замещенный алкен:



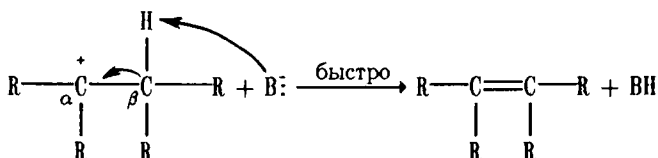
При увеличении объема нуклеофила и уходящей группы (особенно если она имеет положительный заряд) в результате реакции *E2* преимущественно образуется менее замещенный алкен — **правило Гоффмана**:



При реакциях нуклеофильных реагентов с алкилгалогенидами, протекающих по мономолекулярному механизму *S_N1*, как и в случае бимолекулярных реакций, практически всегда идут параллельно два конкурирующих процесса — замещение и отщепление, причем для реакций *S_N1* и *E1* имеется одна и та же первая, наиболее медленная стадия, определяющая общую скорость реакции — образование карбкатиона:

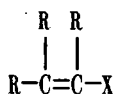


На второй стадии реакции одновременно происходит быстрое отщепление протона и образование двойной связи между атомами C_α и C_β :

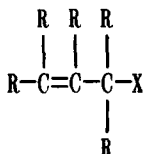


2.2. Непредельные моногалогенопроизводные

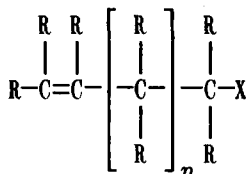
Непредельные моногалогенопроизводные могут содержать атом галогена и кратную связь в различных взаимных положениях:



винилгалогениды



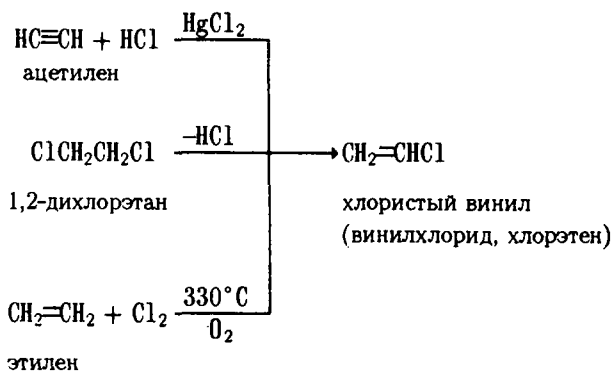
аллилгалогениды



галогенопроизводные с более удаленной двойной связью от атома углерода, несущего галоген

$$n \geq 1$$

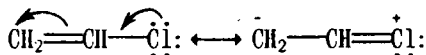
Из этих соединений наиболее важное промышленное значение имеет хлористый винил (хлорэтен), для получения которого используют различные способы:



Винилхлорид (как и другие соединения, содержащие атом галогена

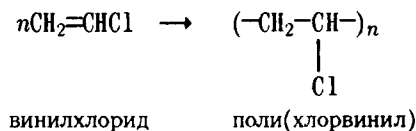
у атома углерода, связанного двойной связью) инертен в реакциях S_N1 и S_N2 .

Низкая реакционная способность винилхлорида в реакциях нуклеофильного замещения объясняется взаимодействием электронного облака атома хлора с π -электронным облаком $C=C$ -связи:



В результате этого взаимодействия связь $C-Cl$ становится короче (приобретает характер двоевязности): в насыщенных алкилгалогенидах длина $C-Cl$ -связи равна 0,177 нм, а в винилхлориде — 0,169 нм. Укорочение связи $C-Cl$ в винилгалогенидах ведет к ее упрочению, что и выражается в необычно низкой реакционной способности таких соединений в реакциях нуклеофильного замещения.

Получаемый радикальной полимеризацией винилхлорида — поли(хлорвинил) (ПВХ):

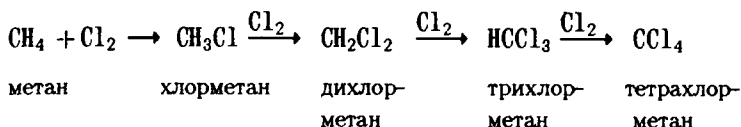


используют в текстильной промышленности (для пропитки тканей и при получении волокон) в качестве электроизоляционного материала, при изготовлении коррозионно-устойчивых труб, различных пленок, заменителей кожи, грампластинок, бытовых изделий.

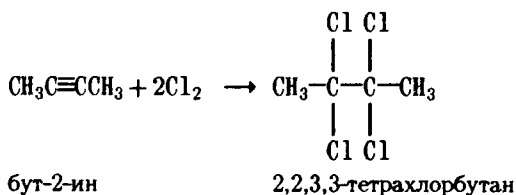
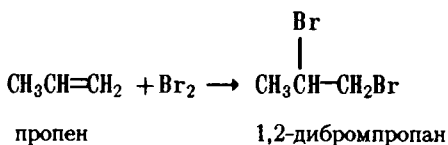
Широко используют полимеры и сополимеры винилхлорида в качестве синтетических волокон. Волокна, получаемые из поли(хлорвинила), называют "ровиль" или "термовиль", из ПВХ, дополнительно обработанного хлором, — "хлорин"; из сополимера винилиденхлорид — винилиденхлорид ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) — "саран", "совиден"; из сополимера винилхлорид — винилацетат ($\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$) — "виньон"; из сополимера винилхлорид — акрилонитрил ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) — "виньон Н" или "дайнель"; из сополимера винилиденхлорид — акрилонитрил — "санив".

Другой важный промышленный мономер — 2-хлорбута-1,3-диен (хлоропрен) в промышленности получают присоединением хлористого водорода к винилацетилену в присутствии катализатора — комплекса одноклористой меди с хлористым аммонием (см. разд. III; 1.2).

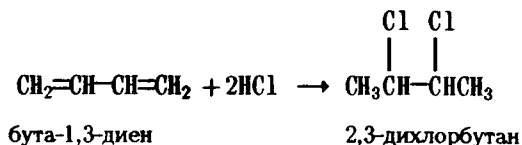
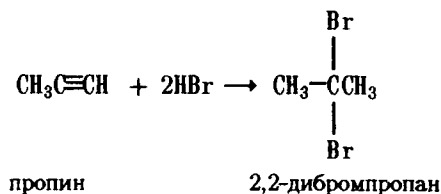
К полигалогенопроизводным относят соединения, содержащие в молекуле два и более атомов галогена (одинаковых или разных). Для получения полигалогенопроизводных используют следующие методы:
 а) прямое галогенирование предельных углеводородов, например:



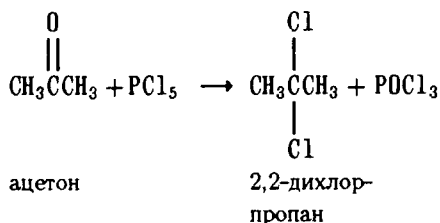
б) присоединение галогенов к алкенам и алкинам, например:



в) присоединение нескольких молекул галогеноводородов к алкинам или соединениям, содержащим несколько двойных связей, например:



г) реакция альдегидов или кетонов с пятихлористым или пятибромистым фосфором, например:



2.4. Фторпроизводные

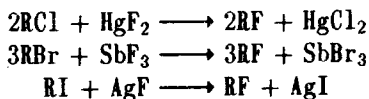
Отдельное рассмотрение фторпроизводных вызвано тем, что эти соединения резко отличаются от остальных галогеналканов как по методам получения, так и по свойствам.

Названия почти всех фторпроизводных строят аналогично названиям хлор-, бром- или иодпроизводных. Лишь для полностью фторированных углеводородов (все атомы водорода замещены на фтор) используют специальную приставку "пер", например:

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ — перфторпропан, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ — перфторгексан.

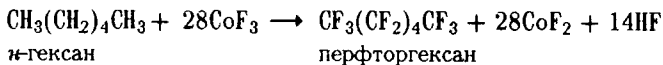
Непосредственное действие фтора на углеводороды для получения фторпроизводных не может быть использовано. Это связано с тем, что при взаимодействии фтора с углеводородами выделяется большое количество теплоты, что ведет к неконтролируемому протеканию процесса. В результате реакция галогенирования сопровождается деструкцией углеродной цепи, сильным осмолением смеси и нередко взрывами.

В лабораториях для получения фторпроизводных можно использовать обменные реакции:



Прямое фторирование углеводородов удается провести действием фтора, разбавленного большим объемом азота. Наилучший промышленный метод получения перфторуглеводородов — периодическое

фторирование фтористыми солями (чаще CoF_3) при высоких температурах. Углеродород в смеси с азотом пропускают через реактор, содержащий CoF_3 :



Для превращения CoF_2 в CoF_3 через реактор (после окончания фторирования) пропускают F_2 . Процесс можно повторять многократно.

Перфторуглероды имеют необычно низкие температуры кипения (близкие к исходным углеводородам), обладают высокой термической (не разлагаются при нагревании до 500°C) и химической (по отношению к кислотам, щелочам, окислителям) устойчивостью, нетоксичны.

Среди фторпроизводных важное практическое применение имеют полимеры и сополимеры на основе фторзамещенных этиленов: $F_2C=CF_2$ 1,1,2,2-тетрафторэтилен (его полимер называют "фторопласт-4" или тефлон); $F_2C=CFCl$ 1,1,2-трифтор-2-хлорэтилен. Эти полимеры используют при изготовлении различных изделий, предназначенных для работы в экстремальных условиях (высокие температуры, агрессивные среды).

Другую группу фторпроизводных (например, дифтордихлорметан CF_2CCl_2) применяют в качестве фреонов (хладоагенты в холодильных установках) и газов (растворители аэрозолей). Однако в связи с их использованием возникла серьезная экологическая проблема. Оказалось, что фторпроизводные разрушают озоновый слой вокруг Земли, который предохраняет Землю от жесткого космического излучения. Поэтому перед наукой стоит задача замены такого рода фторпроизводных в тех областях, где их используют.

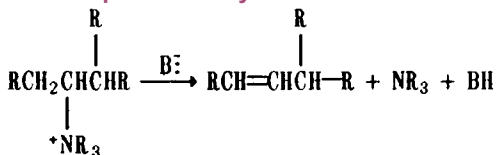
Наиболее важные термины и понятия

Бимолекулярная реакция (S_N2 , $E2$). Реакция, в самой медленной стадии (определяет общую скорость реакций) которой участвуют две частицы.

Вальденовское обращение. Стереохимический эффект реакции, заключающийся в изменении конфигурации реагента на противоположную.

Дегидрогалогенирование. Процесс отщепления атома водорода и атома галогена от соседних атомов углерода с образованием алкена.

Гофмана правило. Образование наименее замещенного алкена в результате реакции отщепления (обычно из субстрата, имеющего положительный заряд):

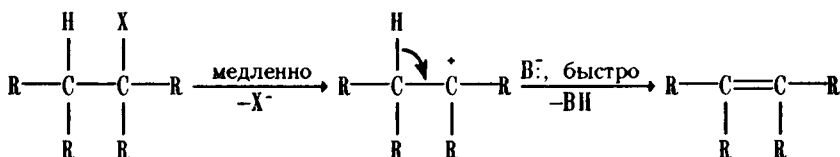


Мономолекулярная реакция (S_N1 , $E1$). Реакция, в самой медленной стадии которой участвует одна частица.

Промежуточное соединение (активированный комплекс). Гипотетическая частица, образующаяся на стадии, определяющей общую скорость реакции.

Реакционноспособное промежуточное соединение (интермедиат). Для органических соединений это обычно карбокатион, карбанион, свободный радикал.

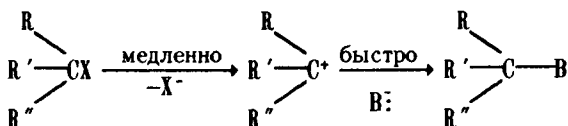
Реакция $E1$. Двухстадийная реакция отщепления с образованием в качестве промежуточных частиц карбокатионов:



Реакция $E2$. Согласованный одностадийный процесс отщепления с образованием активированного комплекса:



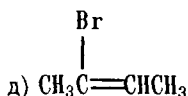
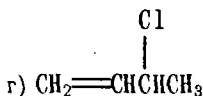
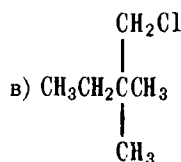
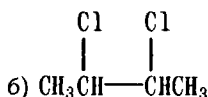
Реакция S_N1 . Несогласованный двухстадийный процесс нуклеофильного замещения с образованием в качестве промежуточных частиц карбокатионов:



Реакция S_N2 . Согласованный одностадийный процесс нуклеофильного замещения с промежуточным образованием активированного комплекса:

Фторопласт-4 (тефлон). Полимер $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$, обладающий высокой термической и химической устойчивостью, используемый в различных отраслях промышленности.

1. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров состава C_3H_7Cl , C_4H_9Br и назовите их по радикальной и IUPAC номенклатурам.

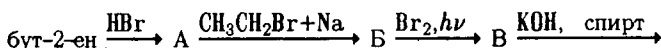
$$\text{a) } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{I} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$


4. Напишите схемы реакций получения из соответствующих непредельных соединений: а) 1,2-дибромэтана; б) 2-хлорбутана; в) 3,3-дихлорпентана; г) 1,4-дихлорбут-2-ена; д) 2-хлорпропена.

6. Напишите схемы реакций, с помощью которых можно превратить 1-иодпропан в: а) первичный спирт; б) алкен; в) амин; г) предельный углеводород.

7. Напишите схемы реакций полимеризации: а) винилхлорида; б) 3-хлорпроп-1-ена; в) 2,3-дихлорбут-1,3-диена.

8. Напишите формулы промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



3. СПИРТЫ

К спиртам относят соединения, которые содержат гидроксильную группу $-\text{OH}$ у атома углерода, не содержащего других функциональных групп.

3.1. Одноатомные насыщенные спирты

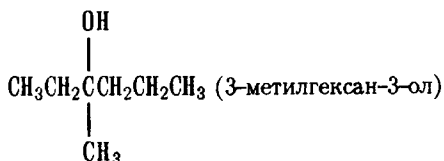
Классификация. Номенклатура

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

RCH_2OH первичные спирты, например $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (этанол)

RCH(OH)R' вторичные спирты, например $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_3$ (бутан-2-ол)

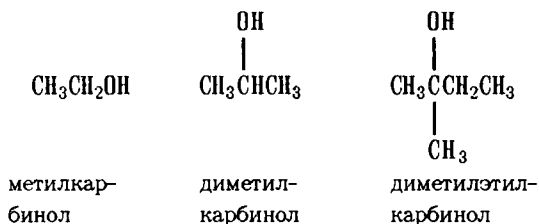
$\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$ третичные спирты, например



Для названия спиртов по номенклатуре IUPAC выбирают наиболее

длинную цепь, содержащую гидроксильную группу. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе находится эта группа. Принадлежность соединения к классу спиртов обозначается окончанием "ол". Между основой названия и окончанием ставят цифру, обозначающую атом углерода, у которого стоит OH-группа. Если имеются алкильные заместители, то название спирта начинают с цифры (цифр), указывающей (указывающих) положение заместителя (заместителей) в цепи, далее идет название заместителей как радикалов (табл. III.7).

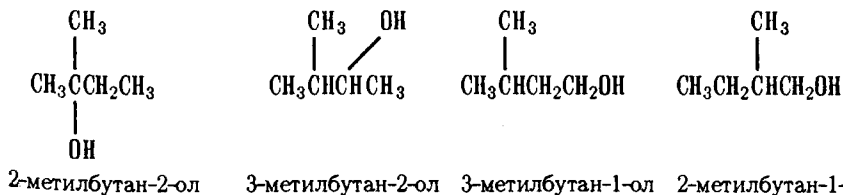
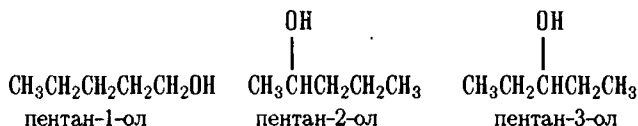
Простейшие спирты можно называть по карбинольной номенклатуре, беря за основу название первого представителя спиртов, CH_3OH "карбинол". Название начинают с перечисления радикалов, замещающих атомы водорода, стоящие у углеродного атома, в метиловом спирте CH_3OH , например



Часто простейшие представители класса спиртов называют по рациональной (радикальной) номенклатуре (см. табл. III.7).

Изомерия

Изомерия спиртов аналогична изомерии галогенопроизводных. Для соединения общей формулы $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} = \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ существует семь изомеров:



Спирты — бесцветные вещества с плотностью меньше единицы. В табл. III.7 приведены радикальная и IUPAC номенклатуры, температуры плавления и кипения, а также растворимость в воде некоторых спиртов.

Т а б л и ц а III.7. Физические свойства и номенклатура спиртов

Формула	Номенклатура		Т.пл., °С	Т.кип., °С	Растворимость, г/100 г H ₂ O
	IUPAC	радикальная			
CH ₃ OH	Метанол	Метиловый	-97	65	∞
CH ₃ CH ₂ OH	Этанол	Этиловый	-115	78	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Пропан-1-ол	n-Пропиловый	-126	97	∞
CH ₃ CH(OH)CH ₃	Пропан-2-ол	Изопропиловый	-86	83	∞
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	Бутан-1-ол	n-Бутиловый	-90	118	7,9
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	2-Метилпропан-1-ол	Изобутиловый	-108	108	10,2
CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	Бутан-2-ол	втор-Бутиловый	-114	100	12,5
(CH ₃) ₃ COH	2-Метилпропан-2-ол	трет-Бутиловый	26	83	∞
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	Пентан-1-ол	n-Амиловый	-79	138	2,3
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	Гексан-1-ол	n-Гексиловый	-52	157	0,6
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	Гептан-1-ол	n-Гептиловый	-34	176	0,2
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	Октан-1-ол	n-Октиловый	-15	195	0,05
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂ OH	Тетрадекан-1-ол	n-Тетрадециловый	38	—	—

Сравнивая температуры кипения спиртов с температурами кипения представителей некоторых других классов соединений, имеющих такую же или близкую молекулярную массу, можно убедиться в необычайно высокой температуре кипения спиртов (табл. III.8).

Т а б л и ц а III.8. Молекулярная масса и температура кипения соединений различных классов

Название соединения	Формула	Молекулярная масса	Температура кипения, °C
Этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	+78,3
Этилфторид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	48	-38
Диметиловый эфир	CH_3OCH_3	46	-23,7
Этаналь	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	44	+21
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	-42

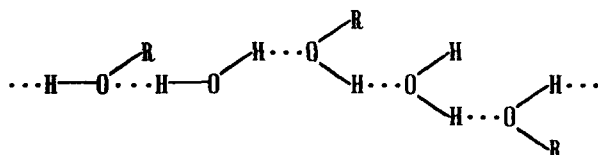
Необходимо также отметить, что этанол (как метанол и пропан-2-ол) смешивается с водой (см. табл. III.7), в то время как другие соединения (см. табл. III.8) малорастворимы или вообще нерастворимы в воде.

Такое отличие в физических свойствах между спиртами и многими другими классами органических соединений объясняется наличием в молекулах спиртов гидроксильной группы. В гидроксильной группе атом кислорода, проявляя электроноакцепторные свойства, смещает электронную плотность от связанного с ним атома водорода, и у последнего образуется дефицит электронной плотности. В результате между атомом водорода гидроксильной группы и свободной электронной парой кислорода OH-группы другой молекулы спирта возникает водородная связь, за счет которой происходит ассоциация молекул спиртов:



Повышение температур кипения спиртов по сравнению с температурой кипения некоторых других классов органических соединений объясняется необходимостью введения дополнительной энергии на разрыв водородных связей перед переводом из жидкого в парообразное состояние.

Образование водородных связей между молекулами спиртов и воды — причина хорошей растворимости первых представителей ряда спиртов в воде:



С увеличением молекулярной массы спирта растворимость в воде уменьшается, так как уменьшается влияние гидроксильной группы на свойства спиртов.

Спектральные характеристики. Колебания гидроксильной группы спиртов в ИК-спектрах проявляются в области $3650\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи O—H) и в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C—O -связи). В концентрированных растворах или в чистом виде первые колебания находятся в области $3550\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ за счет межмолекулярных водородных связей. В газовой фазе или в сильно разбавленных растворах получают спектры неассоциированной гидроксильной группы — узкая полоса в области $3650\text{--}3550\text{ см}^{-1}$. На рис. 17 изображен ИК-спектр этанола.

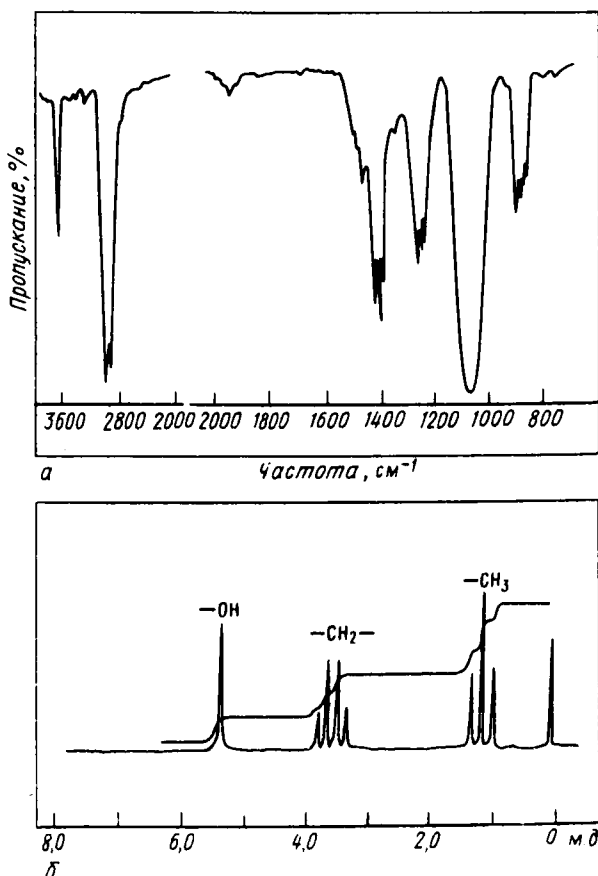
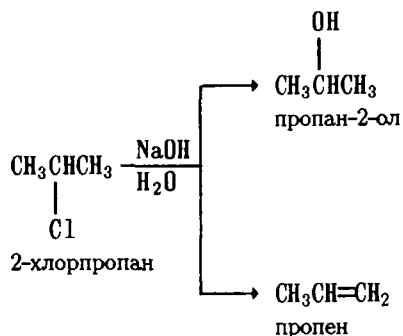
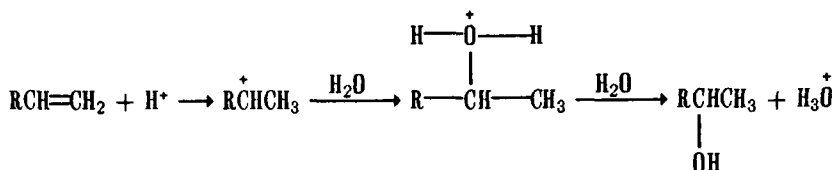


Рис. 17. ИК-спектр (а) и спектр ПМР (б) этанола

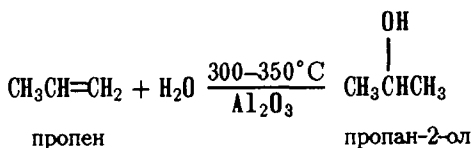
ся хотя бы один атом водорода, то при взаимодействии с водными растворами щелочей наряду с гидролизом может протекать реакция дегидрогалогенирования (отщепление галогеноводорода, см. разд. III; 1.2), например:



Гидратация этиленовых углеводородов. Присоединение воды к двойной связи этиленовых углеводородов с образованием спиртов можно осуществить в присутствии серной кислоты. К несимметричным олефинам вода присоединяется в соответствии с правилом Марковникова:

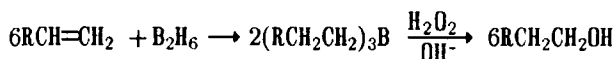


Спирты можно получить прямой гидратацией олефинов при 300–350°C в присутствии оксида алюминия:



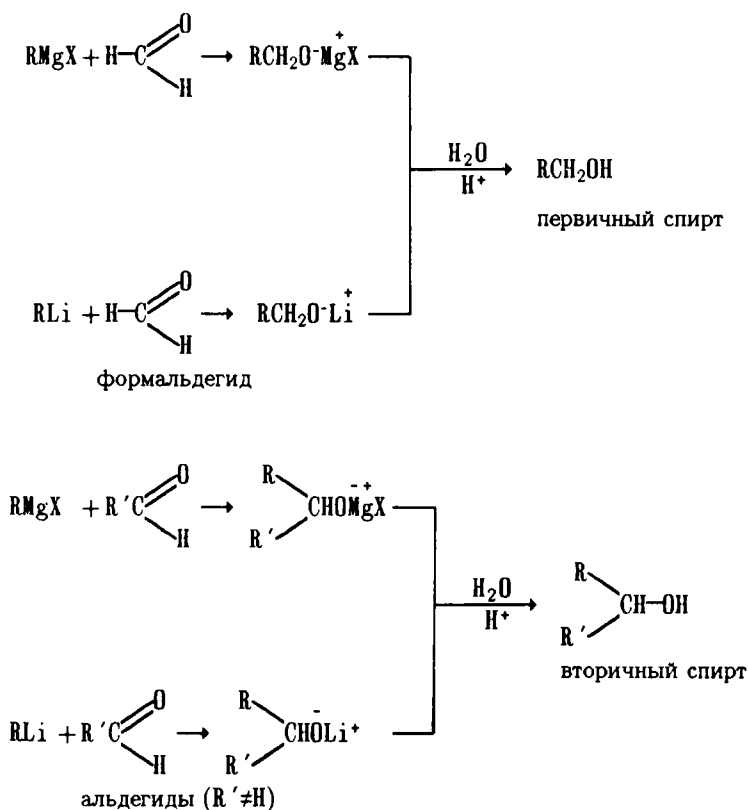
Гидроборирование — окисление этиленовых углеводородов. Это современный способ получения спиртов из олефинов. В результате присоединения диборана B_2H_6 к этиленовым углеводородам и последующего окисления образующихся триалкилборанов щелочным раствором пероксида водорода образуют-

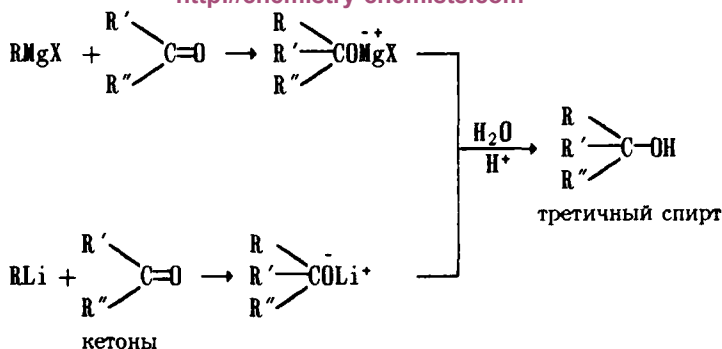
ся спирты, в которых формально фрагменты воды присоединены к исходному олефину против правила Марковникова:



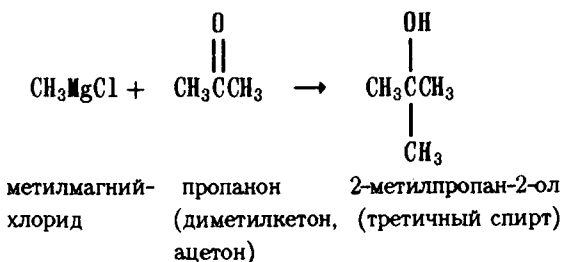
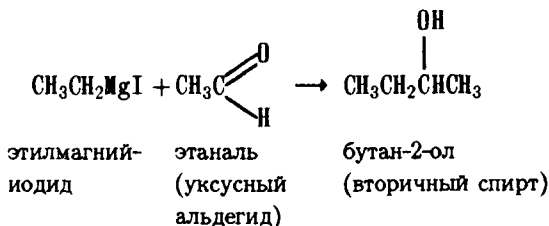
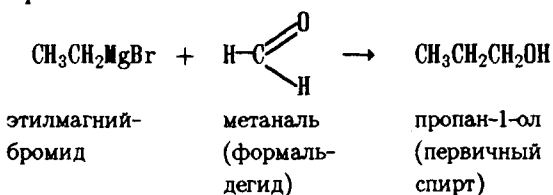
алкены диборан алкилбораны спирты

Синтезы спиртов с помощью металлоорганических соединений. Спирты получают (см. разд. III; 9) взаимодействием реактивов Гриньяра RMgX (где R: алкил; X: Cl, Br, I) или литийорганических соединений RLi с альдегидами или кетонами. Образующиеся при этом алкоголяты при обработке водой или разбавленными кислотами превращаются в соответствующие спирты. В зависимости от строения исходного карбонильного соединения можно получить первичный, вторичный или третичный спирт:



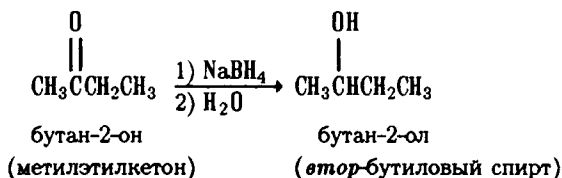
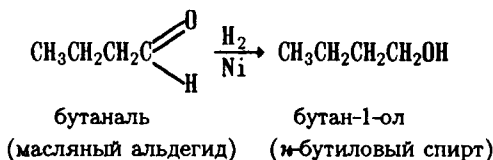


Примеры получения конкретных спиртов с использованием реактивов Гриньяра:

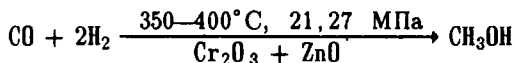


Восстановление альдегидов и кетонов
 Превращение (восстановление) альдегидов и кетонов в спирты можно осуществить каталитическим гидрированием молекулярным водородом в присутствии Pt, Pd, Ni или действием химических восстановителей таких, как алюмогидрид лития LiAlH_4 или боргидрид натрия NaBH_4

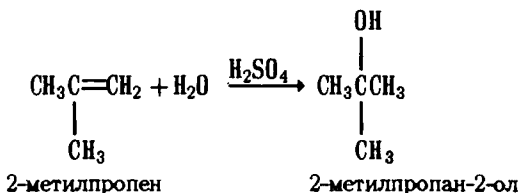
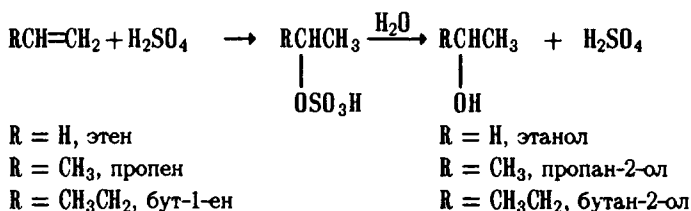
Альдегиды превращаются в первичные спирты, а кетоны — во вторичные спирты



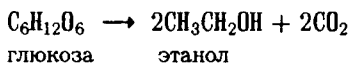
Промышленные способы получения спиртов. Метиловый спирт в промышленности получают из оксида углерода и водорода в присутствии катализаторов:



Для получения этилового спирта в промышленности используют несколько методов. Общим методом синтеза спиртов с небольшим молекулярным весом (этиловый, изопропиловый, втор-бутиловый, трет-бутиловый) является присоединение воды (гидратация) к соответствующим олефинам, получаемым при нефтепереработке, в присутствии серной кислоты, например:



Важный способ получения этилового спирта, известный с древнейших времен, заключается в ферментативном гидролизе некоторых углеводов, содержащихся в различных природных источниках (фрукты, картофель, кукуруза, пшеница и др.), например:



Глюкозу можно получать гидролизом целлюлозы (см. разд. IV; 2.1).

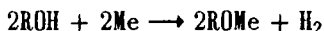
Химические свойства

Наиболее известны и важны три типа реакций, которые характеризуют химические свойства спиртов: 1) реакции, в процессе которых разрывается связь O—H; 2) реакции, в процессе которых разрывается связь C—O; 3) реакции с участием группы OH и атома водорода, стоящего у соседнего атома углерода.

1) Реакции с разрывом связи O—H

Спирты как амфотерные вещества. Образование алкоголятов. Алифатические спирты — слабые кислоты (слабее, чем вода). Кислотность спиртов в зависимости от строения убывает в ряду: первичные > вторичные > третичные.

Спирты реагируют, например, с некоторыми металлами, амидом натрия (NaNH_2), образуя алкоголяты:

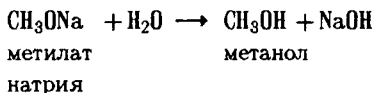


где R — алкил; Me — металл.

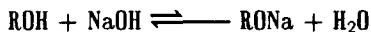
Алкоголяты обычно получают, используя Na, K, Mg, Al. Приведем названия некоторых алкоголятов: CH_3ONa — метилат натрия, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$ — этилат калия; другие алкоголяты называют аналогично.

С увеличением молекулярной массы спирта реакционная способность их при взаимодействии с натрием уменьшается, если CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ бурно реагируют с натрием, то для проведения реакций спиртов с большой молекулярной массой необходимо нагревание.

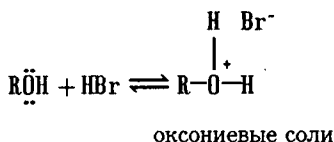
Алкоголяты спиртов широко применяют в органическом синтезе. Так как вода — более сильная кислота, чем спирты, то в присутствии воды алкоголяты разлагаются в выделении исходных спиртов:



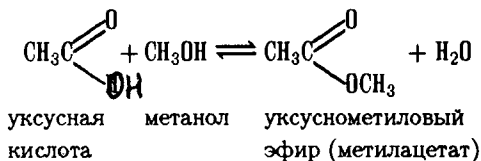
Поэтому алкоголяты невозможно получить при действии гидроксидов металлов на спирты:



С другой стороны, спирты проявляют слабоосновные свойства, образуя с сильными кислотами более или менее устойчивые соли:



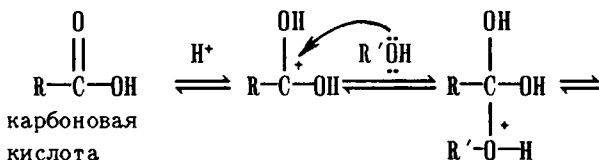
Образование сложных эфиров. Спирты реагируют с карбоновыми кислотами, образуя сложные эфиры (*реакция этерификации*). Реакция обратима и в большинстве случаев сложные эфиры образуются с небольшими выходами, а сама реакция, как правило, протекает с низкой скоростью:

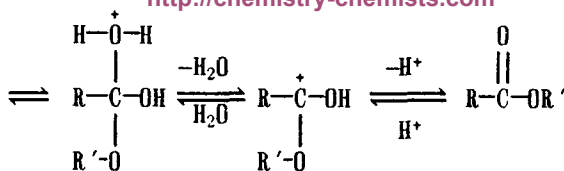


Обратный процесс превращения сложного эфира (при взаимодействии с водой) в спирт и кислоту называют *реакцией гидролиза*.

Скорость реакции этерификации значительно увеличивается в присутствии катализаторов. В качестве последних обычно используют минеральные кислоты в небольших количествах.

Реакции этерификации в присутствии сильной кислоты проходят по механизму реакции присоединения — отщепления, в общем виде ее можно изобразить схемой:



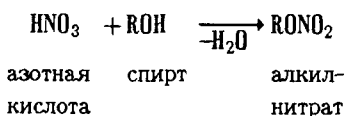
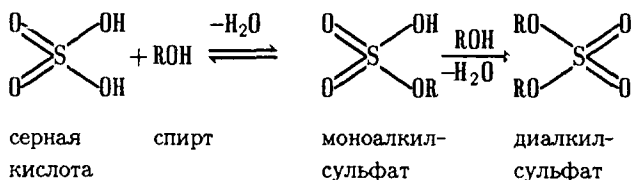


сложные эфиры

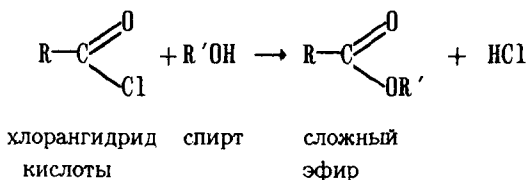
На скорость реакции этерификации существенное влияние оказывают как природа кислоты, так и строение спирта. Скорость реакции увеличивается с увеличением силы карбоновой кислоты и уменьшается с изменением строения радикала R' в спирте в ряду:

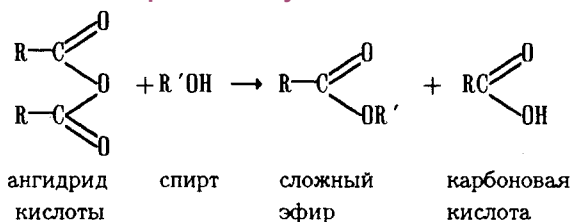
CH_3- > первичный > вторичный > третичный.

Реакция этерификации спиртов сильными минеральными кислотами протекает быстро и не требует использования катализаторов:



Сложные эфиры из спиртов образуются значительно легче, если вместо карбоновых кислот используют их хлорангидриды или ангидриды:

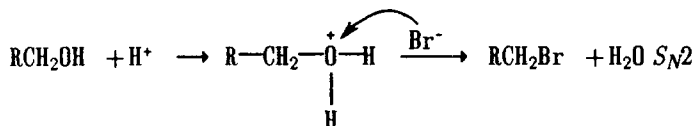




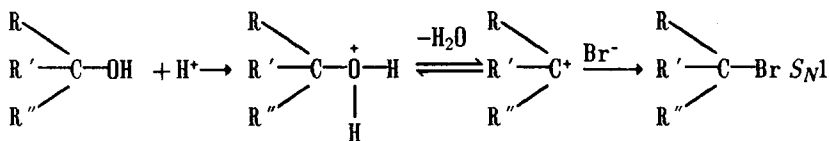
Реакции, в которых разрывается связь C—O

Образование галогенидов. Как было отмечено, при действии на спирты галогеноводородных кислот, а также галогенидов серы или фосфора происходит замена гидроксильной группы на галоген, в результате образуются алкилгалогениды.

При действии галогеноводородных кислот на спирты реакция может протекать либо по механизму S_N2 , либо по механизму S_N1 . Так, при реакции с бромистым водородом:



для первичных спиртов



для вторичных и
третичных спиртов

Для успешной замены гидроксильной группы на хлор используют реактив Лукаса (соляная кислота + ZnCl_2).

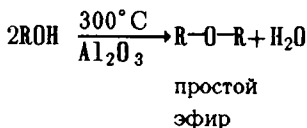
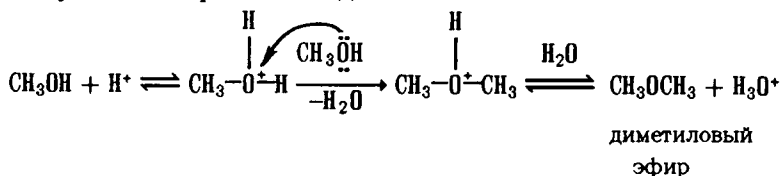
Реакционная способность спиртов в этих реакциях изменяется в ряду: третичные > вторичные > первичные > CH_3OH .

Из кислот наиболее реакционноспособна HI , затем HBr и наименее активна HCl .

Для замены гидроксильной группы в спиртах на галоген широко используют галогениды фосфора (PCl_5 , PBr_3 , POCl_3 , PI_3) и особенно хлористый тионил SOCl_2 (см. разд. III; 2).

Межмолекулярное отщепление воды. Образование простых эфиров. В этих реакциях в одной молекуле спирта разрывается связь C—O, а в другой O—H.

Межмолекулярная дегидратация может быть осуществлена либо при нагревании спирта с серной кислотой, либо при пропускании паров спирта над нагретым оксидом алюминия:

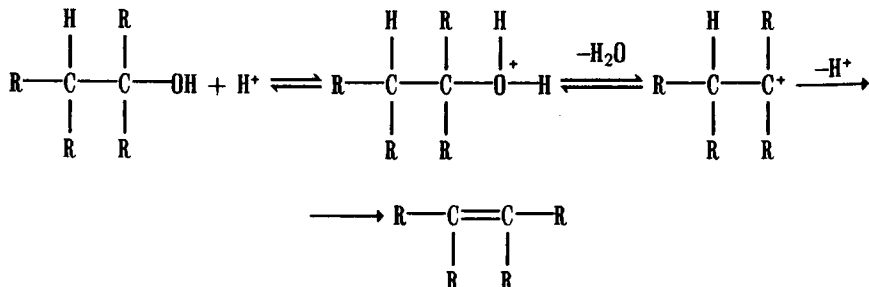


Следует иметь в виду, что при использовании и того и другого метода образование простых эфиров может сопровождаться образованием алкенов (если позволяет строение спирта) в результате отщепления воды от спирта (часто это направление реакции преобладает).

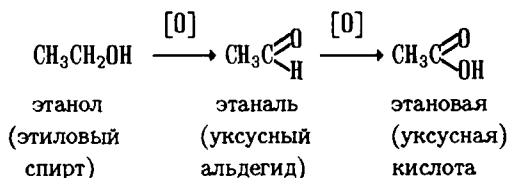
*Реакции с участием группы OH и атома водорода,
стоящего у соседнего атома углерода*

Дегидратация. Внутримолекулярное отщепление воды от спиртов с образованием олефинов можно осуществить при нагревании спиртов с сильными кислотами или при пропускании паров спирта над оксидом алюминия, нагретым до температуры выше, чем в случае получения эфиров.

Образование алкенов из спиртов под действием кислот можно представить следующей схемой:

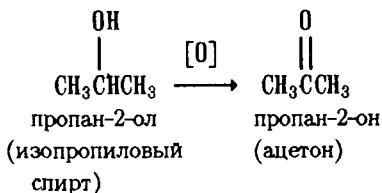


О к и с л е н и е. Для окисления спиртов обычно используют сильные окислители: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 . При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, которые далее могут окисляться до карбоновых кислот:

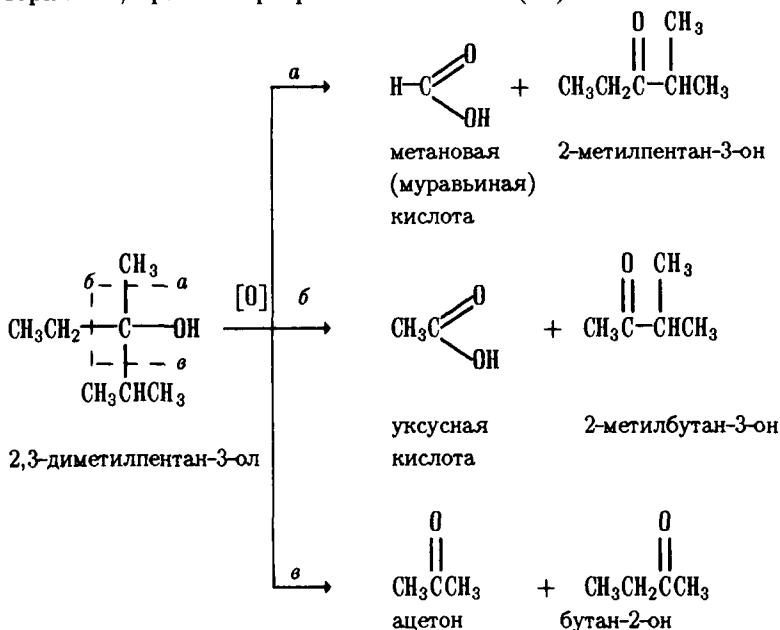


Имеются специальные способы окисления спиртов, позволяющие остановить процесс на стадии образования альдегидов.

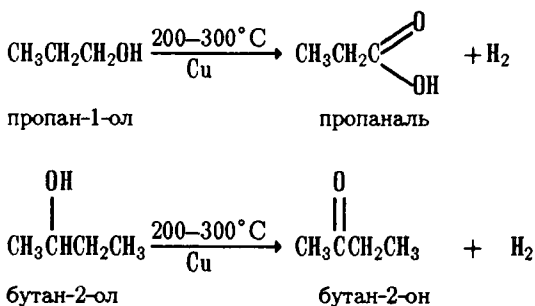
Вторичные спирты при окислении превращаются в кетоны:



Третичные спирты значительно труднее окисляются, чем первичные и вторичные, причем с разрывом связей $\text{C}-\text{C}(\text{OH})$:



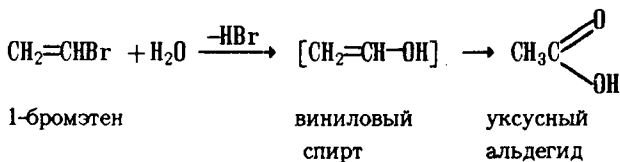
Отщепление водорода (дегидрирование). Первичные и вторичные спирты отщепляют молекулу водорода при пропускании их паров над металлической медью (в виде порошка или стружки), превращаясь в альдегиды или кетоны соответственно:



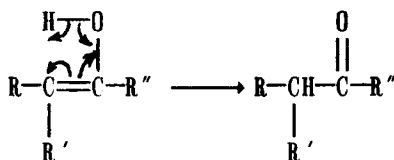
3.2. Одноатомные ненасыщенные спирты

Соединения, содержащие гидроксильную группу у атома углерода, связанного двойной связью, как правило, являются неустойчивыми и более или менее быстро превращаются в соответствующие альдегиды или кетоны (правило Эльтекова). Такие соединения называют виниловыми спиртами или енолами, а группировку $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ енольной.

Простейший ненасыщенный спирт — виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ в свободном состоянии не существует и если образуется в результате реакции, то тотчас превращается в уксусный альдегид:

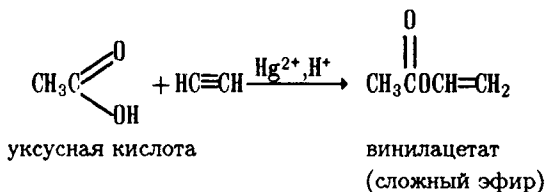
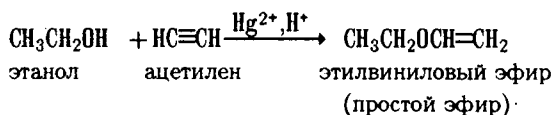


В общем виде эта перегруппировка может быть представлена следующей схемой:



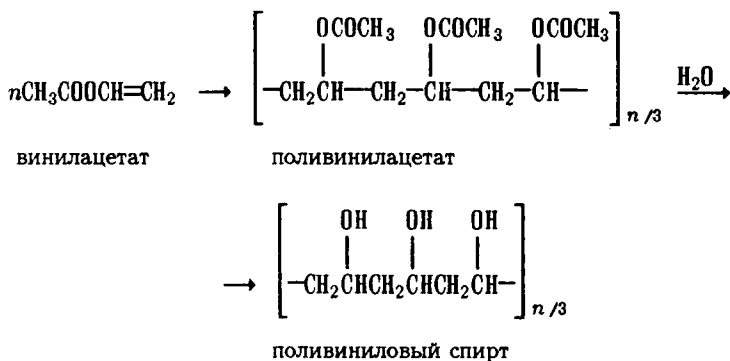
$R' = H$ — альдегиды; $R'' =$ алкилы, кетоны.

Простые и сложные эфиры винилового спирта — вполне устойчивые соединения. Их получают присоединением спиртов или карбоновых кислот к ацетилену в присутствии солей ртути и серной кислоты:



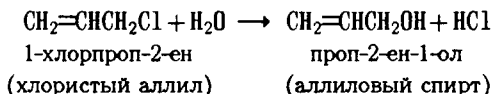
Простые и сложные эфиры винилового спирта широко используют в реакциях полимеризации и сополимеризации с целью получения практически важных высокомолекулярных продуктов.

Например, синтетическое волокно "винол" получают определенной последовательностью операций. Винилацетат $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ полимеризуют, образующийся поливинилацетат гидролизуют до поливинилового спирта, который растворяют в воде, а затем формуют волокно в осадительной ванне:



Для придания волокну нерастворимости в воде его обрабатывают некоторыми альдегидами. Такое волокно устойчиво к действию микроорганизмов, имеет относительно высокую светостойкость и устойчивость к истиранию.

Непредельные спирты, у которых гидроксильная группа удалена от двойной связи, устойчивы в обычных условиях. Например, аллиловый спирт, получаемый обычно гидролизом хлористого аллила:

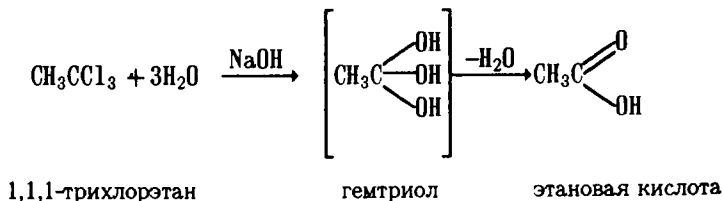
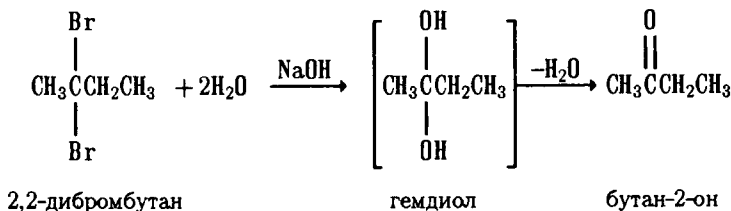
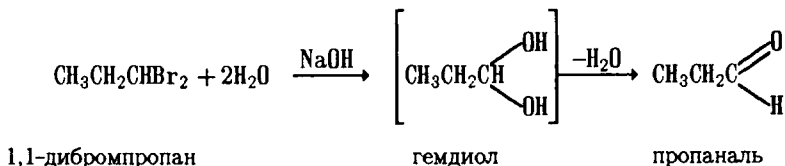


3.3. Многоатомные спирты

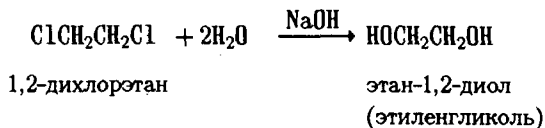
Соединения, содержащие две гидроксильные группы (двухатомные спирты), называют диолами или гликолями. Если в соединении имеются три гидроксильные группы, то такие соединения относят к трехатомным спиртам (триолы, или глицерины). Соединения, содержащие четыре гидроксильные группы, называют тетролами или эритритами.

Из соединений, содержащих две или более гидроксильных групп, как правило, устойчивы те, которые у каждого атома углерода содержат только по одной гидроксильной группе.

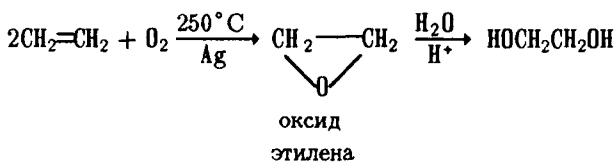
Гемдиолы или гемтриолы ("гем" — приставка, обозначающая нахождение двух или трех соответственно заместителей у одного и того же атома углерода) в обычных условиях, как правило, соединения крайне неустойчивые и сразу после образования отщепляют молекулу воды, превращаясь в альдегиды и кетоны или карбоновые кислоты:



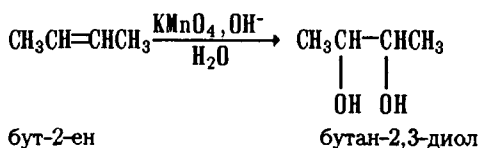
Гликоли обычно получают либо гидролизом дигалогенопроизводных, либо окислением этиленовых углеводородов. Важнейший представитель диолов — этиленгликоль (диол с вицинальным расположением гидроксильных групп; вицинальное расположение — нахождение двух заместителей у соседних атомов углерода) впервые был получен гидролизом 1,2-дихлорэтана:



В промышленности этиленгликоль синтезируют из оксида этилена, который получают окислением этилена:

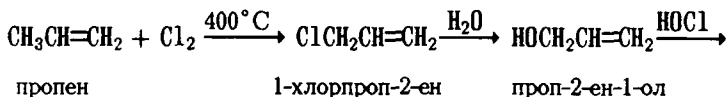


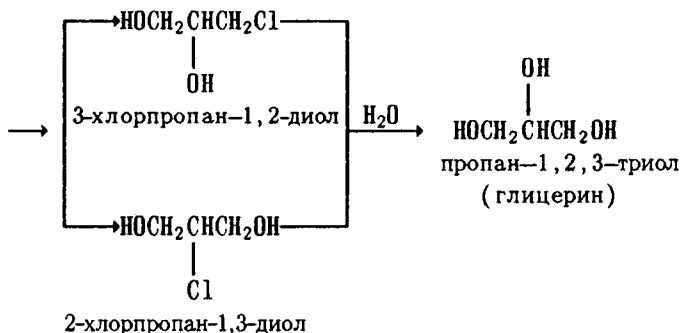
Гликоли можно также получать гидроксилированием алкенов по Вагнеру: действием разбавленных растворов KMnO_4 при $\text{pH} > 7$ и низких температурах:



Важнейший из трехатомных спиртов — пропан-1,2,3-триол или глицерин ранее получали гидролизом (омылением) природных жиров (сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот).

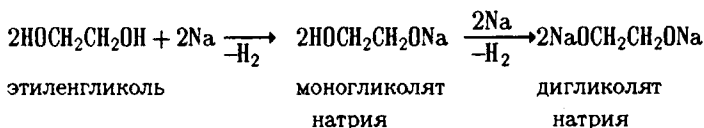
В промышленных масштабах глицерин получают из пропена (пропилена), выделяемого из газов нефтепереработки:



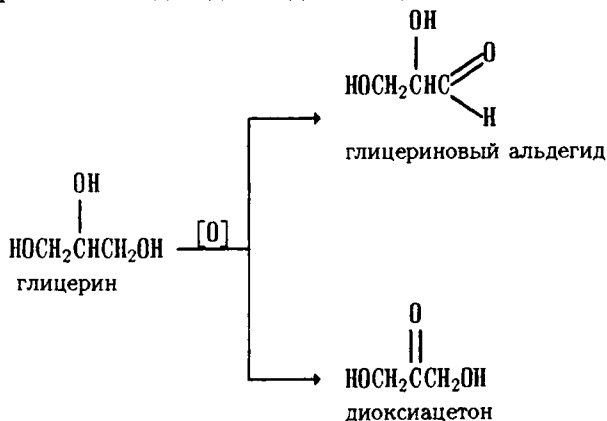


Химические свойства

Во многих химических реакциях многоатомные спирты ведут себя аналогично одноатомным, но могут вступать в соответствующие реакции одной или несколькими гидроксильными группами. Гликоли и глицерин проявляют более выраженные кислотные свойства, чем одноатомные спирты, и легче образуют алкоголяты (гликоляты и глицераты соответственно):

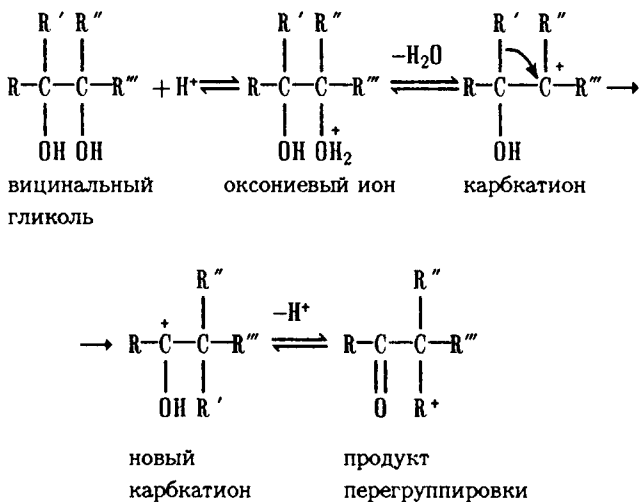


Окисление гликолей идет многоступенчато с образованием продуктов различной степени окисления. Окислением глицерина можно получить глицериновый альдегид или диоксиацетон:

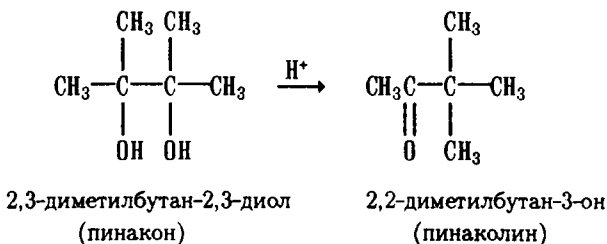


Дегидратация гликолей (обычно в присутствии серной кислоты или $ZnCl_2$) может осуществляться как внутримолекулярно, так и межмолекулярно, в зависимости от строения гликолей и от условий дегидратации. Внутримолекулярную дегидратацию рассмотрим на примере вицинальных гликолей, которая катализируется кислотами.

Реакция начинается с взаимодействия протона с электронной парой одной из гидроксильных групп. От образовавшегося оксониевого иона отщепляется молекула воды. В образовавшемся карбкатионе и происходит собственно перегруппировка: одна из алкильных групп вместе со связывающей электронной парой атакует соседний электронодефицитный атом углерода, в результате чего образуется новый карбкатион, от которого отщепляется протон. В результате образуются кетоны или альдегиды (если $R = H$):

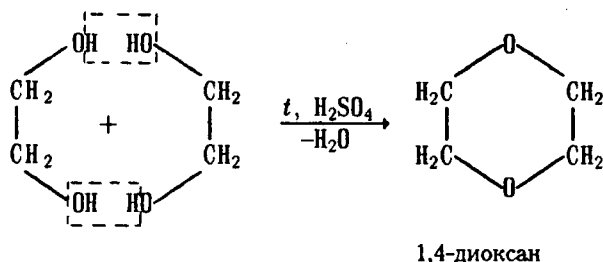


Например, такого типа перегруппировка названа *пинаколиновой*:

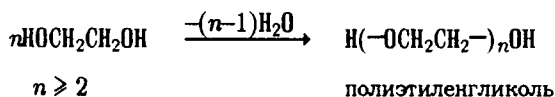


А.Е.Фаворский, осуществив межмолекулярную дегидратацию эти-

ленгликоля в присутствии небольших количеств серной кислоты, получил 1,4-диоксан, используемый как хороший растворитель органических соединений:



В определенных условиях межмолекулярная дегидратация этиленгликоля приводит к линейным продуктам:



Использование многоатомных спиртов

Этан-1,2-диол (этиленгликоль) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — жидкость, Т. кип. 197°C , используют при приготовлении антифризов — жидкостей, замерзающих при низких температурах (смесь этиленгликоль — вода 1:1 замерзает при -37°C), а также в текстильной и некоторых других отраслях промышленности. Широко используют простые эфиры этиленгликоля и полиэтиленгликолей $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — целлозольвы, $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — карбитолы, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ — диглим. Сложные эфиры этиленгликоля идут на изготовление синтетических волокон; например, из эфира этиленгликоля и терефталевой кислоты получают волокно "лавсан" (см. разд. IV; 2.6).

Пропан-1,2,3-триол (глицерин) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ — жидкость, Т. кип. 290°C , Т. пл. 17°C , используют для изготовления антифризов (смесь глицерин — вода 2:1 замерзает при $-46,5^\circ\text{C}$). В текстильной промышленности глицерин применяют в качестве увлажняющего агента, его также используют в пищевой, косметической, фармацевтической, кожевенной, бумажной и некоторых других отраслях промышленности.

Широко используют также эфиры глицерина. При взаимодействии

глицерина со фталевой кислотой (см. разд. IV; 2.6) образуются высокомолекулярные полиэфиры — глифталевые смолы, используемые для получения лаков, покрытий. Полный эфир глицерина и азотной кислоты (нитроглицерин) получают действием на глицерин нитрующих смесей (смеси концентрированных азотной и серной кислот).

Наиболее важные термины и понятия

Алкоголяты. Производные спиртов, в которых атом водорода гидроксильной группы замещен на металл.

Антифризы. Жидкости с низкими температурами замерзания, используемые для охлаждения двигателей внутреннего сгорания.

"Винол". Волокно, полученное на основе поли(винилового) спирта.

Вицинальное положение. Положение двух заместителей у соседних атомов углерода.

Геминальное (гем) положение. Положение двух или трех заместителей у одного и того же атома углерода.

Гидроксילирование по Вагнеру. Процесс получения вицинальных диолов (гликолей) при обработке алкенов разбавленными водными растворами KMnO_4 при низких температурах и $\text{pH} > 7$.

Енолы (виниловые спирты). Соединения, содержащие гидроксильную группу у атома углерода, связанного двойной связью.

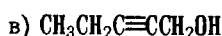
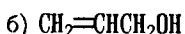
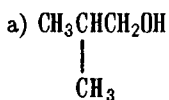
Лукаса реактив. Смесь соляной кислоты и хлорида цинка, используемая для превращения спиртов в соответствующие хлорпроизводные.

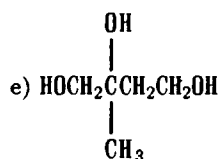
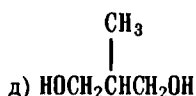
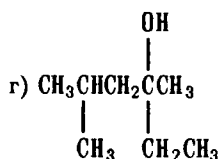
Перегруппировка пинаколиновая. Превращение двухатомных спиртов, содержащих гидроксильные группы у соседних атомов углерода, в альдегиды или кетоны в присутствии кислот.

Эльтекова правило. Обобщение закономерности, проявляющейся в неустойчивости енолов (виниловых спиртов) в обычных условиях и превращении их в альдегиды или кетоны.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите приведенные спирты по номенклатуре IUPAC:

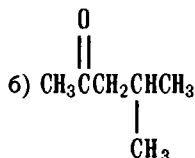
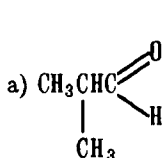




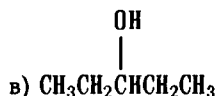
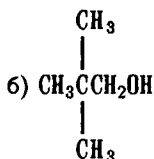
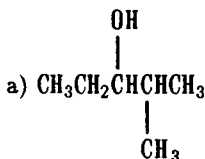
2. Напишите соответствующие структурные формулы и назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения: а) метилэтилкарбинол; б) диизопропилкарбинол; в) изопропил-*трет*-бутилкарбинол; г) метилизобутилкарбинол.

3. Напишите схемы реакций получения бутан-2-ола из следующих соединений: а) алкен; б) алкилбромид; в) кетон.

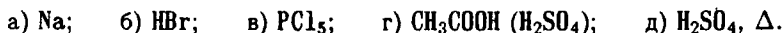
4. Напишите формулы спиртов, образующихся при восстановлении следующих соединений:



5. Напишите схемы получения следующих спиртов реакцией Гриньяра:



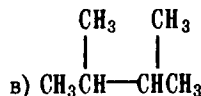
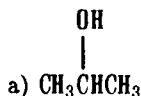
6. Напишите схемы реакций этанола с:



7. Напишите для пропан-2-ола следующие реакции: а) окисление; б) дегидрирование; в) дегидратация.

8. Напишите схемы реакций метанола с металлическим натрием, а образовавшегося продукта с H_2O и CH_3I .

9. Напишите схемы реакций меж- и внутримолекулярных реакций дегидратации следующих спиртов:



4. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны — функциональные производные углеводородов, в молекулах которых имеется карбонильная группа >C=O . Если атом углерода этой группы связан хотя бы с одним атомом водорода, то такие соединения называют альдегидами. Общая формула альдегидов: $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ или RCHO , где $\text{R} = \text{H}$, алкил.

Если атом углерода карбонильной группы связан с двумя углеводородными радикалами, то такие соединения называют кетонами. Общая формула кетонов: $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}-\text{R}'$ или $\text{RC(O)R}'$, где R и R' — алкил.

Карбонильную группу альдегидов >CH=O называют альдегидной, а карбонильную группу кетонов >C=O — кетогруппой.

Поскольку по систематической номенклатуре карбонильную группу C=O обозначают приставкой "оксо", то альдегиды и кетоны называют также оксосоединениями.

Вопросы номенклатуры, физических и химических свойств альдегидов и кетонов будут рассмотрены совместно, так как их свойства в основном определяет наличие в молекуле карбонильной группы. Там, где это необходимо, будут подчеркнуты различия между альдегидами и кетонами.

4.1. Предельные альдегиды и кетоны

Номенклатура и изомерия

Для простейших альдегидов традиционно сохраняются тривиальные названия, производимые от названия карбоновых кислот, в которые превращаются альдегиды при окислении. При наименовании альдегидов по номенклатуре IUPAC за основную принимают наиболее длинную цепь, содержащую альдегидную группу. Начало нумерации цепи — от атома углерода карбонильной группы, который сам получает номер 1. К названию главной цепи добавляется окончание "аль". Так как альдегидная группа всегда находится на конце цепи, то цифру 1, как правило, не пишут. Изомерия альдегидов обусловлена изомерией углеродного скелета.

Для простейших кетонов можно использовать радикально-функциональную номенклатуру, в соответствии с которой названия кетонов производят от названий радикалов, связанных с карбонильной группой, причем название радикалов перечисляют по алфавиту и добавляют окончание "кетон". Для некоторых хорошо известных кетонов используют тривиальные названия, не связанные с их структурой.



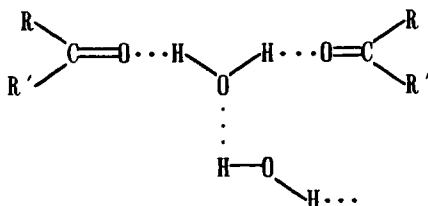
Например, CH_3COCH_3 — ацетон. По номенклатуре IUPAC за основу выбирается наиболее длинная углеродная цепь, содержащая карбонильную группу. Нумерацию цепи ведут с конца, к которому ближе карбонильная группа. Принадлежность к классу кетонов обозначается окончанием "он", а перед окончанием ставят цифру, обозначающую положение карбонильной группы в основной цепи. Изомерия кетонов обусловлена строением углеродного скелета и положением карбонильной группы в цепи (табл. III.9).

Физические свойства

Муравьиный альдегид (метаналь) — газ, следующие члены гомологического ряда — жидкости, температура кипения которых закономерно возрастает с ростом молекулярной массы. Высшие альдегиды — твердые вещества. Муравьиный и уксусный альдегиды хорошо растворимы в воде, по мере увеличения органического радикала растворимость в воде падает.

Первый член ряда кетонов — ацетон (пропанон) представляет собой жидкость с довольно приятным запахом, хорошо смешивающуюся с водой. Следует отметить, что кетоны кипят при более высокой температуре, чем изомерные им альдегиды.

Причина растворимости низших альдегидов и кетонов в воде — образование водородных связей:



Разветвление цепи в молекулах карбонильных соединений, как и в

случаях других органических соединений, вызывает понижение плотности и температуры кипения (см. табл. III.9). Температуры кипения альдегидов и кетонов ниже, чем температуры кипения спиртов с тем же числом атомов углерода, поскольку в отличие от спиртов карбонильные соединения не образуют ассоциаты за счет межмолекулярных водородных связей, как спирты (см. разд. III.3).

Спектральные характеристики. В ИК-спектрах альдегидов и кетонов имеется интенсивная полоса поглощения в области $1705\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, являющаяся характеристичной для карбонильной группы.

В УФ-спектрах карбонильных соединений наблюдается характерная полоса поглощения при $270\text{--}290\text{ нм}$, позволяющая идентифицировать карбонильную группу.

Спектры ПМР альдегидов также весьма характеристичны. Сигнал протона альдегидной группы лежит в очень слабом поле — $9\text{--}10\text{ м.д.}$. Влияние карбонильной группы на α -водороды алкильных радикалов в кетонах заметно меньше (сдвиг $0,2\text{--}0,4\text{ м.д.}$); эти данные также могут быть использованы для идентификации карбонильных соединений.

Методы получения

Некоторые методы синтеза альдегидов и кетонов уже были рассмотрены в предыдущих разделах курса, поэтому здесь подробнее остановимся лишь на тех способах получения, которые раньше не упоминались.

Дегидрирование и окисление спиртов (см. разд. III; 3). Окисление вторичных спиртов — одна из основных реакций, позволяющих легко получать разнообразные по строению кетоны.

Т а б л и ц а III.9. Физические свойства и номенклатура альдегидов и кетонов

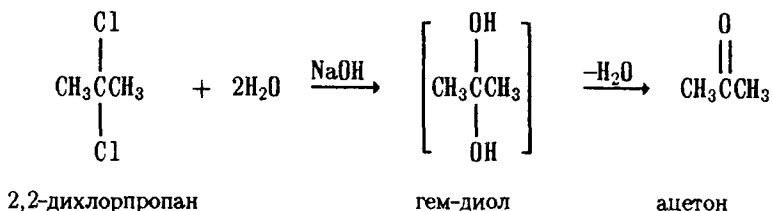
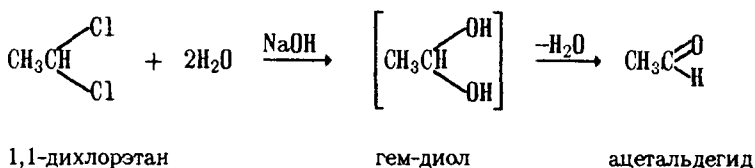
Формула	Название		Т.пл., °C	Т.кип., °C	d_4^{20}
	тривиальное	IUPAC			
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Формальдегид (муравьиный)	Метаналь	-92	-21	0,815
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Ацетальдегид (уксусный)	Этаналь	-123,5	+21	0,781

Формула	Название		Т.пл., °C	Т.кип., °C	d_4^{20}
	тривиальное	IUPAC			
$C_2H_5C(=O)H$	Пропионовый	Пропаналь	-81	49	0,807
$n-C_3H_7C(=O)H$	Масляный	Бутаналь	-99	76	0,817
$CH_3CH(CH_3)C(=O)H$	Изомасляный	2-Метилпропаналь	-	63	0,794
$CH_2=CHC(=O)H$	Акролеин	Пропеналь	-87	52	0,841
CH_3COCH_3	Ацетон (диметилкетон)	Пропан-2-он	-95	56	0,792
$CH_3COCH_2CH_3$	Метилэтилкетон	Бутан-2-он	-86	80	0,805
$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	Диэтилкетон	Пентан-3-он	-42	103	0,816
$CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3$	Метилпропилкетон	Пентан-2-он	-78	102	0,809
$CH_3COCH(CH_3)CH_2CH_3$	Метилизопропилкетон	3-Метилбутан-2-он	-92	95	0,803
$CH_3COCH(CH_3)_2$	Метилтретбутилкетон (пинакон)	3,3-Диметилбутан-2-он	-53	106	0,820

Получение альдегидов из первичных спиртов требует специальных условий, так как образующиеся альдегиды легко окисляются в карбоновые кислоты. Альдегиды и кетоны можно получить дегидрированием соответствующих спиртов в присутствии меди (см. разд. III; 3).

Гидратация ацетилена и его гомологов (реакция Кучерова). Присоединение воды к алкинам в кислых условиях под влиянием солей ртути (см. разд. III; 1.2) протекает по правилу Марковникова и приводит к кетонам (исключение — в случае ацетилена образуется уксусный альдегид).

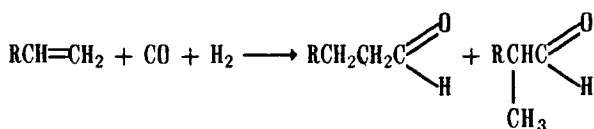
Гидролиз гем-дигалогенопроизводных. Альдегиды и кетоны могут быть получены гидролизом дигалогенопроизводных углеводородов, в которых оба атома галогена находятся при одном атоме углерода (геминальные атомы галогена). В результате замещения атомов галогена на гидроксильные группы промежуточно образуется гем-диол, который неустойчив и превращается в карбонильное соединение с отщеплением воды. В зависимости от положения атомов галогена в цепи образуются альдегиды или кетоны, например:



Так как это — реакция нуклеофильного замещения, то процесс будет ускоряться в присутствии щелочей и при наличии заместителей с *I*-эффектом у атома углерода, соседнего с атомом углерода, несущего атомы галогена.

Оксосинтез. Одним из основных промышленных методов получения альдегидов является реакция оксосинтеза, которая заключается во взаимодействии алкена, CO и H₂ в присутствии катализаторов, содержащих кобальт, при температуре 100–200°C и давлении

10,13 — 20,26 МПа. Реакция протекает в газовой или жидкой фазе по схеме

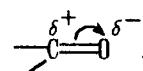


Строение карбонильной группы и ее реакционная способность

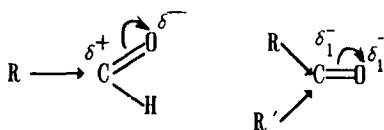
Альдегиды и кетоны — высокореакционноспособные соединения, что обусловлено наличием карбонильной группы и ее строением. При этом карбонильная группа, представляющая собой реакционный центр в молекуле, влияет на реакционную способность соседних с ней атомов.

Поскольку атомы углерода и кислорода в карбонильной группе связаны двойной связью, следует ожидать, что для этой группы будут характерны в первую очередь реакции присоединения (как и для олефинов, содержащих связь $\text{C}=\text{C}$). Действительно это так. Однако связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ значительно отличаются как по своей реакционной способности, так и по типу реакции присоединения, в которые они вступают.

Вследствие большей электроотрицательности кислорода по сравнению с углеродом двойная связь углерод—кислород сильно поляризова-

на . В результате реакции присоединения к карбонильным соединениям начинаются с *нуклеофильной атаки* на атом углерода карбонильной группы, в то время как реакция присоединения к алкенам обычно начинается с *электрофильной атаки* на π -электронную систему двойной связи.

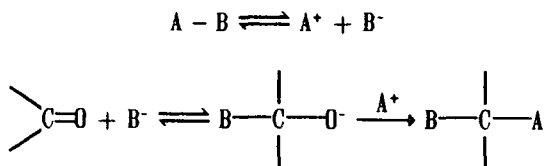
Естественно, что электронодонорные заместители, связанные с атомом углерода карбонильной группы, должны уменьшать частичный заряд на нем и тем самым снижать активность карбонильных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения, а электроноакцепторные — повышать их реакционную способность в таких реакциях. Этим объясняется тот факт, что альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны, в реакциях нуклеофильного присоединения. Действительно, в альдегидах карбонильная группа связана с одной электронодонорной алкильной группой, а в кетонах — с двумя:



где R-алкил; $\delta^+ > \delta_1^+$.

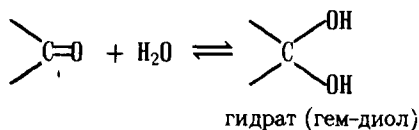
Из карбонильных соединений наиболее реакционноспособен формальдегид $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, в котором карбонильная группа связана с двумя атомами водорода.

В соответствии с вышесказанным для альдегидов и кетонов наиболее характерны реакции нуклеофильного присоединения. Это ступенчатый процесс, общая схема которого может быть выражена следующим образом:

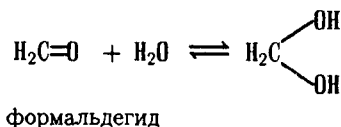


где B^- — нуклеофил; A^+ — электрофил.

П р и с о е д и н е н и е в о д ы. Общая схема реакции

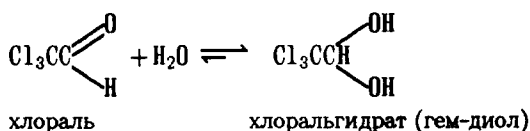


Формальдегид присоединяет воду при комнатной температуре в отсутствие катализатора, и образуется гидрат, устойчивый только в растворе:



Следует отметить, что положение равновесия между карбонильным соединением и гем-диолом определяется электронными и стерическими факторами заместителей, связанных с атомом углерода карбонильной группы.

Так, например, хлораль, в котором трихлорметильная группа значительно повышает частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, образует устойчивый гем-диол, который может быть выделен из раствора и существовать как таковой:



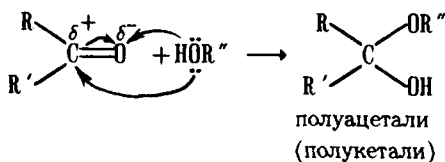
Алкильные заместители у карбонильного углерода понижают устойчивость гем-диолов (табл. III.10).

Т а б л и ц а III.10. Гидраты карбонильных соединений

Карбонильное соединение	Гидрат	Содержание гидрата в растворе при pH 7, %
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (формальдегид)	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} $	100
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ (ацетальдегид)	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} $	58
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (ацетон)	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} $	Следы
$\text{CCl}_3\text{CH}=\text{O}$ (хлораль)	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CCl}_3\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} $	100

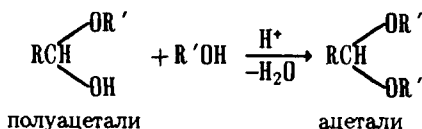
Большинство гидратов карбонильных соединений неустойчивы, существуют только в растворе и не могут быть выделены в свободном состоянии.

Присоединение спиртов (образование полуацеталей и ацеталей). Спирты присоединяются к карбонильным соединениям (легко к альдегидам, гораздо труднее к кетонам), образуя продукты, называемые *полуацеталами* (полукеталами). Реакцию катализируют как кислоты, так и основания:

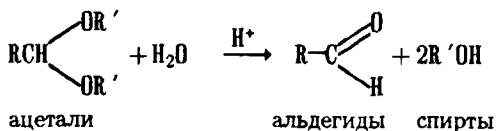


При этом в соответствии со схемой нуклеофильного присоединения алкоксигруппа присоединяется к атому углерода, а водород — к кислороду карбонильной группы.

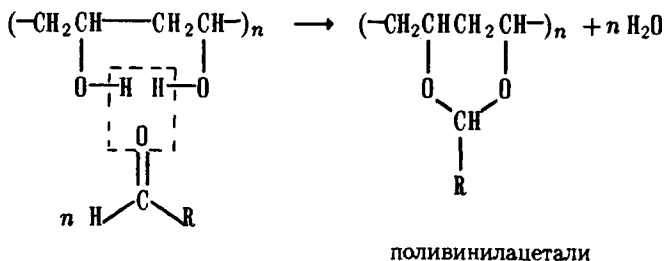
Гидроксильная группа полуацеталей очень реакционноспособна. Поэтому в присутствии следов кислоты полуацетали реагируют еще с одной молекулой спирта, образуя так называемые *ацетали*:



Ацетали — устойчивые вещества, могут быть выделены в чистом виде. Ацетали устойчивы к действию щелочей, но в присутствии кислот гидролизуются, что отличает ацетали от простых эфиров ROR' , которые в аналогичных условиях гидролизу не подвергаются:

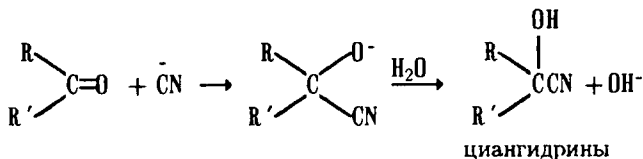


Практическое значение имеют ацетали поливинилового спирта, образующиеся в результате взаимодействия поливинилового спирта с альдегидами:



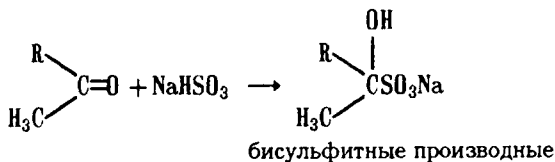
Поливинилацетали используют в различных клеях; например, поливинилбутираль $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ входит в состав клеев серии БФ.

Присоединение синильной кислоты. Синильная кислота присоединяется к карбонильным соединениям также по нуклеофильному механизму с образованием оксинитрилов (обычно эти соединения называют циангидринами). Реакция катализируется основаниями, способствующими образованию нуклеофила CN^- из HCN :



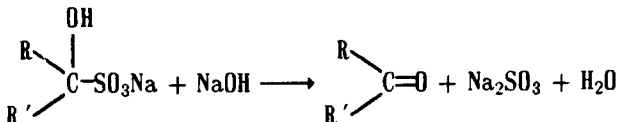
Реакция имеет препаративное значение, так как дает возможность получать органические соединения, содержащие на атом углерода больше, чем в исходной молекуле.

Присоединение бисульфита натрия. Альдегиды, а также метилкетоны (т.е. кетоны, содержащие у карбонильной группы метильный радикал) присоединяют бисульфит натрия, образуя бисульфитные производные (как правило, кристаллические), нерастворимые в обычных органических растворителях:

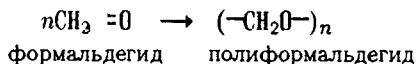


где R = H, алкил.

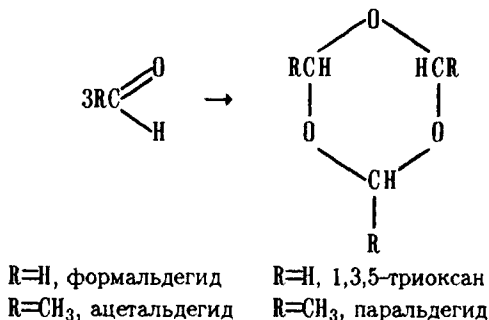
Реакция используется для выделения карбонильных соединений из их смесей с другими органическими веществами. Например, после обработки смеси, содержащей оксосоединение, бисульфитом нерастворимое бисульфитное производное карбонильного соединения отделяют фильтрованием. Для того чтобы выделить карбонильное соединение, полученное производное обрабатывают кислотой или основанием:



Полимеризация альдегидов. Реакция полимеризации альдегидов проходит с разрывом двойных связей в альдегидных группах, например:

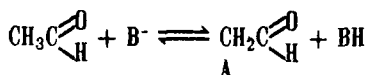


Легко образуются из формальдегида или ацетальдегида также циклические тримеры:

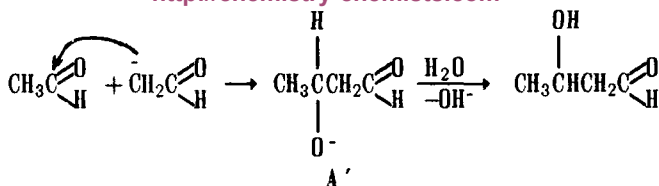


Полимеры альдегидов при нагревании в присутствии минеральных кислот легко деполимеризуются с образованием исходных альдегидов. Модифицированные полимеры на основе формальдегида используют в качестве пластических масс, обладающих комплексом практически важных свойств. Находят применение и циклические тримеры: например, паральдегид обладает успокаивающим и снотворным эффектами. Кетоны не склонны к реакциям полимеризации в этих условиях.

Альдольная и кротоновая конденсация. Под влиянием основных или кислотных катализаторов альдегиды и кетоны реагируют с образованием продуктов, имеющих удвоенную молекулярную массу по сравнению с исходной молекулой. По сути, реакция представляет собой также нуклеофильное присоединение. Под влиянием основного катализатора отрывается протон от атома углерода, находящегося в α-положении к карбонильной группе:



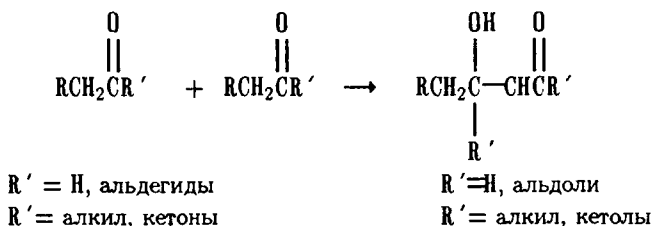
Образовавшийся анион А (сильный нуклеофил) атакует карбонильный атом углерода другой молекулы альдегида, а возникающий анион А' отрывает протон от молекулы воды, превращаясь в продукт реакции



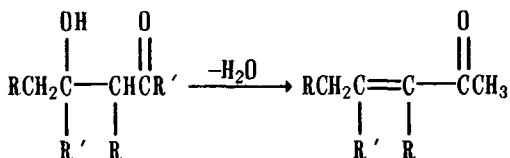
альдоль

содержащий альдегидную и спиртовую группы, который называют *альдоль*, а саму реакцию — *альдольной конденсацией*.

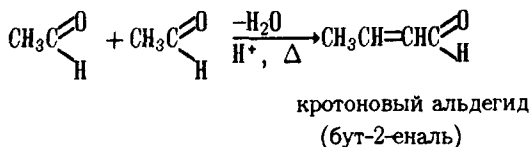
В альдольную конденсацию вступают альдегиды и кетоны, имеющие в α -положении к карбонильной группе атомы водорода. Кетоны в этой реакции менее активны:



Альдоли или кетоны при повышенных температурах отщепляют воду с образованием непредельных альдегидов или кетонов:

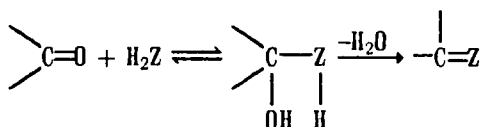


Описанная реакция получения ненасыщенных альдегидов или кетонов может быть осуществлена в одну стадию (при нагревании в присутствии кислот) без промежуточного выделения альдолей, эту реакцию называют *кратоновой конденсацией* по названию ненасыщенного альдегида, получающегося из уксусного альдегида:

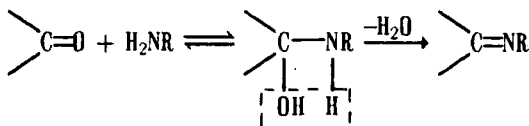


Реакции присоединения — отщепления. Общая схема этих характерных для карбонильных соединений реакций

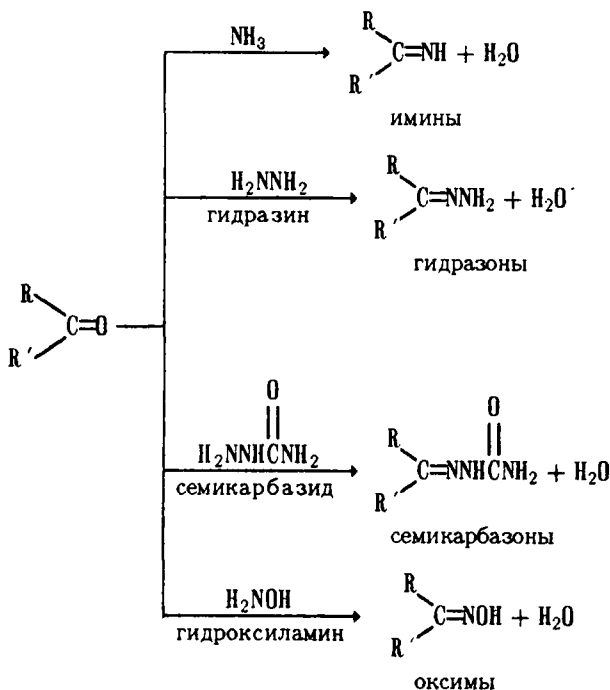
заключается в первоначальном присоединении к карбонильной группе реагента типа H_2Z и последующего отщепления H_2O :



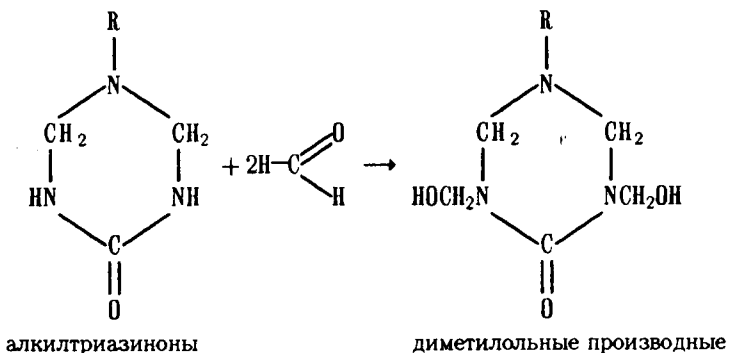
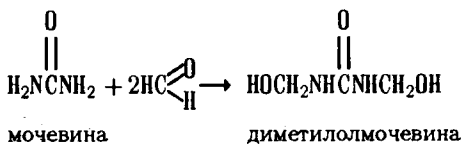
В указанную реакцию вступает большая группа соединений — аммиак и его производные RNH_2 :



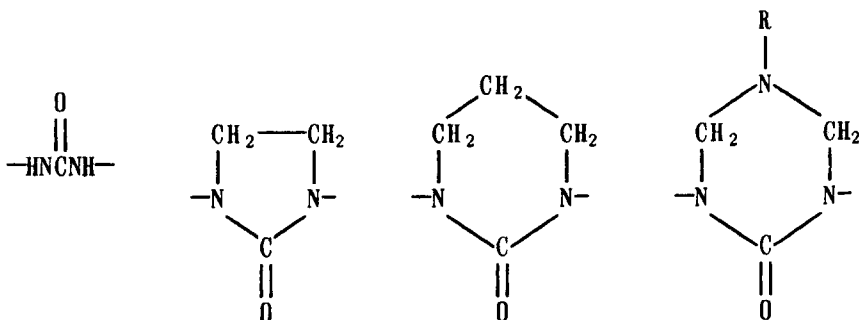
Продукты взаимодействия карбонильных соединений с аммиаком ($R=H$), названные *имины*, неустойчивы и при стоянии полимеризуются. Приведем примеры реакций аммиака и его производных с карбонильными соединениями:



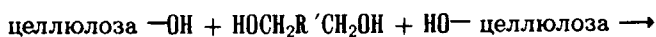
В отделке тканей из целлюлозных волокон с целью придания им малосминаемости и малоусадочности широко используют препараты, содержащие в качестве активных групп метилольные остатки $-\text{CH}_2\text{OH}$. Соединения такого строения представляют собой продукты взаимодействия формальдегида с некоторыми соединениями, содержащими NH_2 - или NH -группу, например:

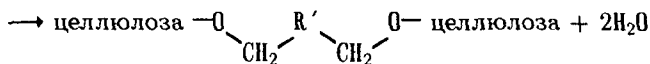


Общая формула таких соединений $\text{HOCH}_2\text{R}'\text{CH}_2\text{OH}$, где R' :

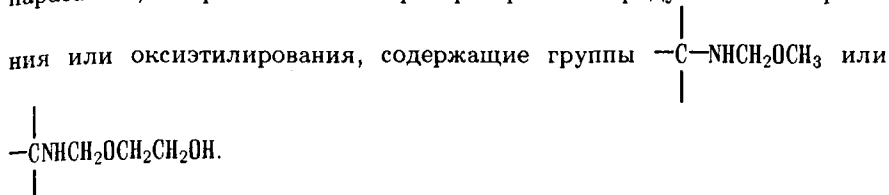


При обработке целлюлозных волокон соединениями указанного типа основной является реакция взаимодействия с гидроксильными группами целлюлозы, приводящая к образованию поперечных мостиков, которые и обеспечивают придание ткани необходимых свойств:



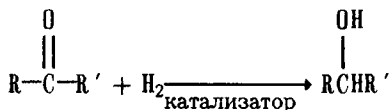
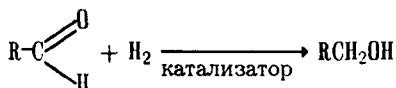


Как правило, препараты, выпускаемые на основе соединений указанного типа, неустойчивы при длительном хранении: они образуют смолообразные продукты, причем процесс сопровождается выделением формальдегида. Для повышения устойчивости метилольные производные подвергают алкилированию, что увеличивает срок хранения препарата в 1,5–2 раза. Наиболее распространены продукты метилирования



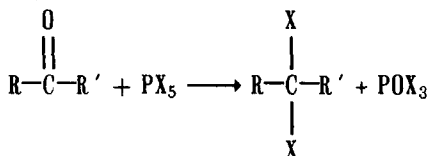
Обработка ткани указанными препаратами придает им малоусадочность (устойчивость к мокрым обработкам), однако при этом значительно теряется прочность на истирание и разрыв.

Присоединение водорода (восстановление). Альдегиды и кетоны легко присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni). При этом альдегиды превращаются в первичные спирты, а кетоны — во вторичные:



Восстановление может быть осуществлено также с помощью комплексных гидридов металлов, например LiAlH_4 , NaBH_4 .

Замещение карбонильной группы на галоген. При действии на альдегиды и кетоны пентахлорида PCl_5 или пентабромида фосфора PBr_5 происходит замещение кислорода карбонильной группы на два атома галогена:

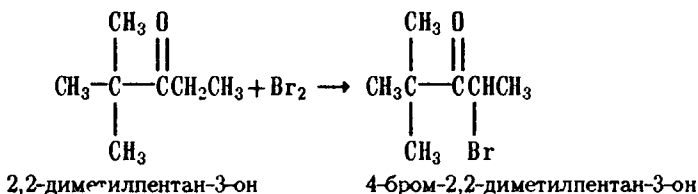


где $\text{R}' = \text{H}$, алкил; $\text{X} = \text{Cl}$, Br .

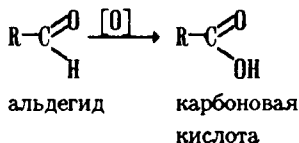
Не рассматривая подробно механизм этой реакции, отметим, что по существующим представлениям на определяющей стадии реакция представляет собой нуклеофильное присоединение.

Замещение водорода в алкильном радикале на галоген. Сильно поляризованная карбонильная группа оказывает существенное влияние на соседние с ней заместители. Особенно заметно это влияние на α -углеродном атоме и связанных с ним атомах водорода. Вызванные влиянием карбонильной группы электронные смещения облегчают отрыв α -водородных атомов.

При действии на карбонильные соединения галогенов происходит замещение α -водородных атомов на атом галогена, причем это замещение происходит легче, чем, например, в предельных углеводородах. Галогенирование протекает под действием хлора, брома и йода, например:

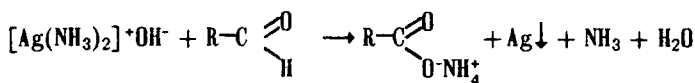


Окисление. Альдегиды и кетоны заметно различаются по своему отношению к действию окислителей. Это различие обусловлено их строением. Альдегиды легко окисляются, превращаясь в карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода:



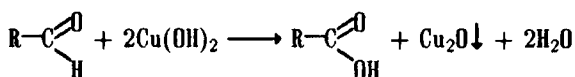
Альдегиды могут окисляться не только при действии специальных окислителей, но и просто при хранении под влиянием кислорода воздуха. Легкость, с которой альдегиды окисляются в кислоты, позволила разработать качественные реакции на альдегиды, которые дают возможность быстро и наглядно определить наличие альдегида в растворе.

I. При нагревании с аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса) альдегид окисляется в кислоту, а серебро восстанавливается до металлического и осаждается на стенках реакционного сосуда в виде характерного темного слоя с зеркальным блеском — реакция серебряного зеркала:

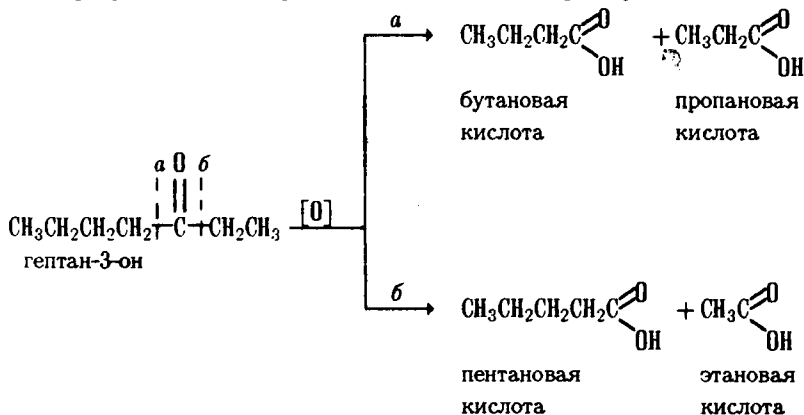


соль кислоты

II. При действии на альдегид реактива Фелинга, имеющего синюю окраску (водный раствор CuSO_4 , щелочи и солей винной кислоты), медь из двухвалентной восстанавливается до одновалентной, при этом выпадает красно-бурый осадок оксида меди:



Кетоны окисляются гораздо труднее альдегидов. Слабые окислители на них, как правило, не действуют, а под влиянием сильных окислителей реакция проходит с разрывом углерод—углеродной связи, соседней с карбонильной группой. При этом в общем случае образуется четыре различных карбоновые кислоты, например:



4.2. Непредельные альдегиды и кетоны

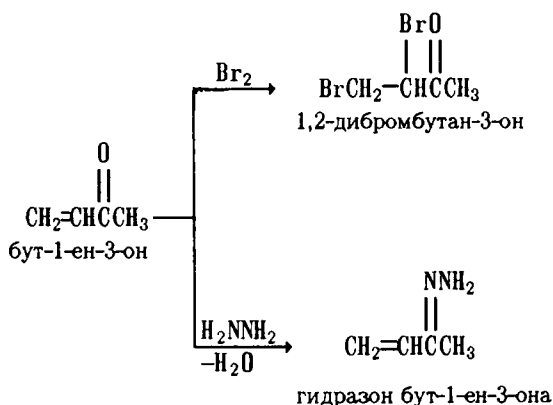
Среди непредельных альдегидов и кетонов наибольший интерес представляют такие соединения, у которых двойная углерод—углеродная связь находится рядом с карбонильной группой (так называемые α,β -ненасыщенные карбонильные соединения). Такое расположение кратных связей приводит к их взаимодействию, сопряжению (см. разд. III; 1.2), что сказывается и на свойствах этих соединений.

Двойная углерод—углеродная связь не так легко, как в алкенах, вступает в реакции электрофильного присоединения, иногда присоединение, как и в сопряженных алкадиенах, проходит по схеме 1,4.

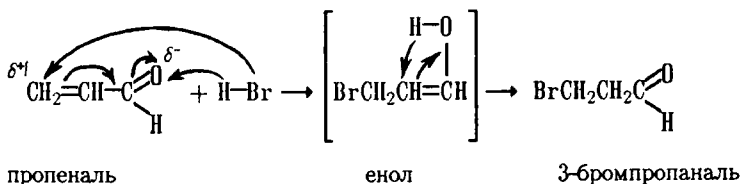
Рассмотрим указанные свойства на примере следующих ненасыщенных карбонильных соединений: $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$ акролеин (пропеналь),



α, β -Ненасыщенные карбонильные соединения могут вступать в обычные реакции по углерод—углеродной двойной связи или по карбонильной группе, например:



Бромид водорода присоединяется по $\text{C}=\text{C}$ -связи против правила Марковникова. Эта реакция рассматривается как пример реакции 1,4-присоединения. Водород атакует атом кислорода карбонильной группы, а атом брома — концевой атом углерода двойной связи; образующийся енол изомеризуется в конечный продукт реакции:



α, β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны применяют в производстве пластмасс с повышенной твердостью, гетероциклических соединений и др.

Наиболее важные термины и понятия

Альдольная конденсация. Взаимодействие двух молекул карбонильных соединений (альдегидов и/или кетонов), имеющих хотя бы один атом водорода у α -атома углерода, приводящее к β -оксикарбонильным соединениям. Процесс катализируется кислотами или основаниями.

Ацетали. Продукты взаимодействия двух молекул спиртов с молекулами альдегидов.

Кроновая конденсация. Конденсация двух молекул альдегидов и/или кетонов при нагревании в присутствии кислот с образованием α , β -ненасыщенного карбонильного соединения.

Оксосинтез. Синтез альдегидов из CO, H₂ и алкенов при 100–200°C и 10,13 – 20,16 МПа в присутствии катализаторов, содержащих Co.

Полуацетали. Продукты взаимодействия альдегидов с одним молекул спиртов.

Реакция серебряного зеркала. Качественная реакция на альдегиды: выпадение металлического серебра при нагревании пробы, содержащей альдегид с реактивом Толленса (аммиачный раствор оксида серебра).

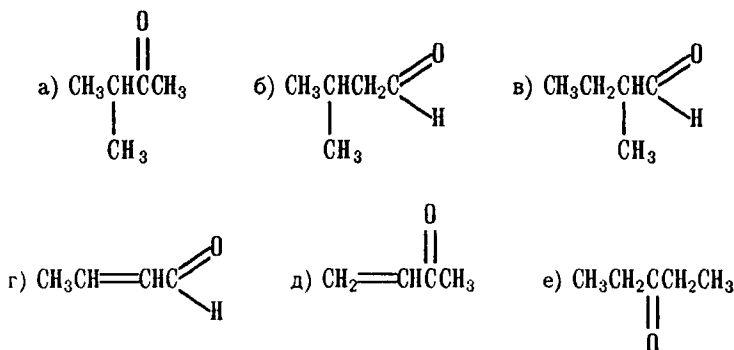
Фелинга жидкость (реактив) (раствор CuSO₄ и соли винной кислоты в водной щелочи). Реактив для качественного определения альдегидов.

УПРАЖНЕНИЯ

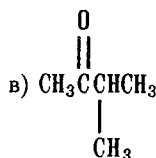
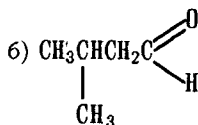
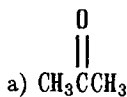
1. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров альдегидов и кетонов состава C₅H₁₀O и назовите их по номенклатуре IUPAC.

2. Напишите структурные формулы следующих карбонильных соединений: а) бутаналь; б) пентан-2-он; в) 3,4-диметилгексаналь; г) 2,4-диметилпентан-3-он.

3. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



4. Напишите схемы получения следующих карбонильных соединений из дигалогенопроизводных:



5. Приведите схемы синтеза пропанона из: а) соответствующего спирта; б) дигалогенопроизводного; в) алкина.

6. Напишите схемы реакций бутанала с: а) PCl_5 ; б) H_2NOH ; в) $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2^+\text{OH}^-$; г) HCN ; д) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}^+)$ (1 и 2 моль).

7. Какие из приведенных соединений будут давать реакцию серебряного зеркала: а) 2-метилбутаналь; б) ацетон; в) пентан-3-он; г) пентаналь?

8. Напишите схемы реакций пентан-3-она со следующими соединениями: а) H_2NOH ; б) HCN ; в) H_2 ; г) окислители.

5. Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновые кислоты представляют собой функциональные производные углеводородов, в молекулах которых имеется карбоксильная группа

$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\begin{matrix} \text{OH} \end{matrix}$. Число карбоксильных групп определяет основность

кислоты. Известны одно-, двух-, трех- и многоосновные кислоты. В зависимости от строения органического радикала различают предельные (карбоксильная группа связана с алкильным радикалом) и непредельные (карбоксильная группа связана с ненасыщенным радикалом) кислоты.

5.1. Предельные одноосновные карбоновые кислоты

Номенклатура и изомерия

Карбоновые кислоты ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$) известны многие сотни лет, поэтому для многих из них сохраняются тривиальные названия, как правило, указывающие на природный источник кислоты.

В соответствии с номенклатурой IUPAC за основную цепь выбирают

наиболее длинную цепочку углеродных атомов, содержащую карбоксильную группу. Начало нумерации определяет карбоксильная группа, углеродный атом которой получает № 1. Название карбоновой кислоты определяется названием предельного углеводорода с тем же числом углеродных атомов, что и в основной цепи, к которому добавляется окончание "овая" и слово "кислота" (табл. III.11).

Высшие гомологи этих кислот впервые были выделены из природных жиров, поэтому предельные одноосновные кислоты называют *жирными*. Кислотные радикалы общего вида $R-C(=O)-$ называют *ацильными радикалами* или *ацилами*.

Для названия конкретных радикалов используют название кислоты по тривиальной номенклатуре либо по номенклатуре IUPAC, например:

Кислота		Радикал	
формула	название	формула	название
$HCOOH$	муравьиная, метановая	$H-C(=O)-$	формил, метаноил
CH_3COOH	уксусная, этановая	$CH_3-C(=O)-$	ацетил, этанойл
CH_3CH_2COOH	пропионовая, пропановая	$CH_3CH_2-C(=O)-$	пропионил, пропаноил
$CH_3(CH_2)_3COOH$	масляная, бутановая	$CH_3-(CH_2)_2-C(=O)-$	бутирил, бутаноил

Изомерия предельных одноосновных карбоновых кислот обусловлена изомерией углеродного скелета (см. табл. III.11).

Физические свойства

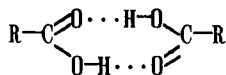
Все карбоновые кислоты хорошо растворимы в органических растворителях. Растворимость в воде зависит от величины органического радикала. Например, кислоты с 1–3 атомами углерода хорошо растворимы в воде, имеют острый характерный запах. С ростом длины цепи растворимость кислот в воде падает.

Т а б л и ц а III.11. Физические свойства и номенклатура карбоновых кислот

Формула	Название		Т.пл., °C	Т.кип., °C
	тривиальное	IUPAC		
HCOOH	Муравьиная	Метановая	8	101
CH_3COOH	Уксусная	Этановая	16,6	118
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропионовая	Пропановая	-22	141
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Масляная	Бутановая	-8	164
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изомасляная	2-Метилпропановая	-47	154,5
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Валериановая	Пентановая	-34	187
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изовалериановая	3-Метилбутановая	-37,6	177
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Капроновая	Гексановая	-4	206
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	Энантовая	Гептановая	-10	222
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Пальмитиновая	Гексадекановая	64	390
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Стеариновая	Октадекановая	70	360

Из табл. III.11 видна закономерность изменения температур кипения и плавления кислот, аналогичная изменениям в других гомологических рядах, а также влияния на эти характеристики строения углеводородного радикала. Отметим закономерность, имеющуюся у кислот с неразветвленным радикалом: кислоты с четным числом атомов углерода плавятся при более высокой температуре, чем предыдущий и последующий члены гомологического ряда (см. табл. III.11).

На физические свойства карбоновых кислот в значительной степени оказывает влияние ассоциация вследствие образования водородных связей (см. разд. II); так как связи O—H в кислотах сильно поляризованы, то водородные связи у кислот более прочные, чем, например, у спиртов. Установлено, что в твердом и жидком состоянии карбоновые кислоты существуют в основном в виде циклических димеров:



Влияние образования водородных связей на температуру кипения наглядно иллюстрирует табл. III.12.

Т а б л и ц а III.12. Температура кипения некоторых альдегидов, спиртов и карбоновых кислот

Число атомов углерода	Соединение	Т.кип., °С
1	$\text{H}-\text{C}=\text{O}$ альдегид $\quad \quad \quad \text{H}$	-21
	CH_3OH спирт	65
	$\text{H}-\text{C}=\text{O}$ кислота $\quad \quad \quad \text{OH}$	101
2	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ альдегид $\quad \quad \quad \text{H}$	21
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ спирт	79
	CH_3COOH кислота	118

Образованием водородных связей между молекулами кислот и воды объясняется и хорошая растворимость низших кислот в воде.

С п е к т р а л ь н ы е х а р а к т е р и с т и к и. В ИК-спектрах карбоновых кислот полосы поглощения, соответствующие группе $-\text{OH}$, лежат в области $2500-3300 \text{ см}^{-1}$. В области $1710-1740 \text{ см}^{-1}$ четко проявляется полоса, характерная для группы $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группировке.

Особенность спектров ПМР карбоновых кислот заключается в том, что сигнал протона карбоксильной группы лежит в очень слабом поле $\delta = 10-12 \text{ м.д.}$

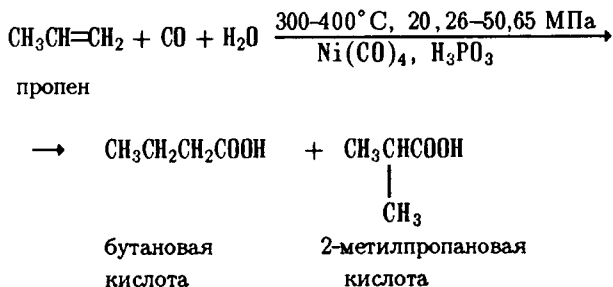
Методы получения

Некоторые химические реакции, приводящие к образованию карбоновых кислот, упоминались в рассмотренных ранее разделах; остано-

вмися на этих реакциях несколько подробнее, а также приведем некоторые другие способы создания в молекуле групп —COOH .

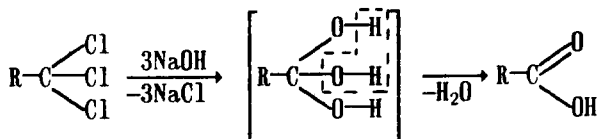
О к и с л е н и е у г л е в о д о р о д о в. Окисление предельных углеводородов воздухом или чистым кислородом — один из основных промышленных методов получения карбоновых кислот. Реакцию проводят в жидкой или паровой фазе при $150\text{—}500^\circ\text{C}$ под давлением $10,13\text{—}20,26$ МПа. В качестве катализаторов используют металлы, их оксиды, соли. В результате процесса обычно получают смеси кислот с радикалами различной длины.

О к с о с и н т е з. Для получения карбоновых кислот можно использовать оксосинтез. Так, из алкенов, оксида углерода и водяного пара получают смесь кислот нормального и изостроения, например:

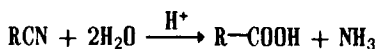


О к и с л е н и е п е р в и ч н ы х с п и р т о в и а л ь д е г и д о в. О получении карбоновых кислот из спиртов и альдегидов см. разд. III; 3 и 4.

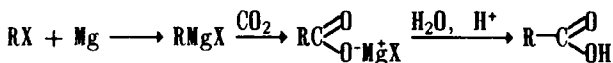
Г и д р о л и з т р и г а л о г е н о п р о и з в о д н ы х. Галогенопроизводные, у которых три атома галогена находятся у одного и того же атома углерода, при гидролизе в присутствии щелочи превращаются в карбоновые кислоты. Промежуточно образующийся трехатомный спирт, содержащий три гидроксильные группы у одного атома углерода, неустойчив и отщепляет воду с образованием карбоновой кислоты:



Г и д р о л и з н и т р и л о в. Нитрилы при нагревании с водными растворами кислот или щелочей превращаются в соответствующие карбоновые кислоты или их соли:

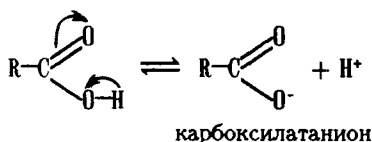


Синтез с использованием металлоорганических соединений (см. разд. III; 9). Метод позволяет вовлекать в реакцию широкий набор галогенопроизводных и получать карбоновые кислоты разнообразного строения:

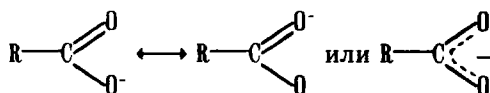


Химические свойства

Кислотность. В карбоксильной группе смещение π -электронов двойной связи карбонильной группы к атому кислорода вызывает смещение электронной плотности от водорода в группе $-\text{O}-\text{H}$, что облегчает его отрыв в виде протона:



По данным рентгеноструктурного анализа, обе связи $\text{C}-\text{O}$ в карбоксилатанионе одинаковы, т.е. отрицательный заряд не фиксирован на одном атоме кислорода, а делокализован по всей группе, что повышает стабильность аниона:



Количественно кислотность соединений выражается через константу диссоциации K_a (или через $\text{p}K_a$ — отрицательный логарифм K_a). Оценивая силу органических кислот по их K_a , можно сказать, что в целом карбоновые кислоты — слабые. В то же время нужно заметить, что на силу карбоновой кислоты значительное влияние оказывает природа радикала, связанного с карбоксильной группой. Введение в радикал, связанный с карбоксильной группой, электроноакцепторных

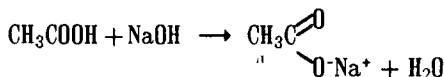
заместителей способствует дополнительной поляризации связи —O—H и, следовательно, облегчает диссоциацию, увеличивает силу кислоты (табл. III.13).

Т а б л и ц а III.13. Зависимость силы кислоты от строения радикала, связанного с карбоксильной группой

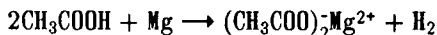
Кислота	pK_a *	Кислота	pK_a
HCOOH	3,8	Cl_2CHCOOH	1,3
CH_3COOH	4,8	Cl_3CCOOH	0,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4,8	$\text{O}_2\text{N—CH}_2\text{COOH}$	1,7
ClCH_2COOH	2,9	$\text{NC—CH}_2\text{COOH}$	2,5

*Чем меньше pK_a , тем сильнее кислота.

Карбоновые кислоты реагируют с металлами, их оксидами и гидроксидами, образуя соли, например:



уксусная кислота ацетат натрия
(натриевая соль уксусной кислоты)



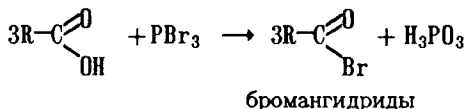
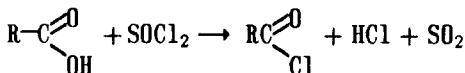
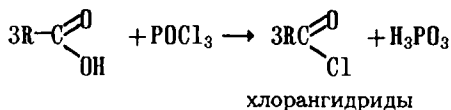
ацетат магния
(магниевая соль уксусной кислоты)

5.2. Получение и свойства галогенангидридов

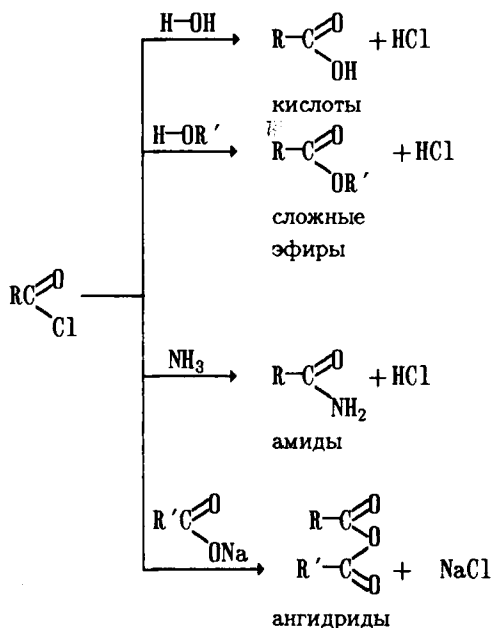
При действии на карбоновые кислоты галогенидов фосфора или серы гидроксил карбоксильной группы замещается на атом галогена. Образующиеся производные называют *галогенангидридами* соответствующих кислот. В зависимости от типа галогена различают хлор-, бром-, иод- и фторангидриды. Галогенангидридам можно давать различные

названия, например $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ — хлорангидрид уксусной кислоты, аце-

тилхлорид, этаноилхлорид:

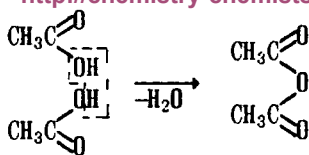


Галогенангидриды — чрезвычайно реакционноспособные вещества, их основной тип реакции — нуклеофильное замещение галогена на какие-либо атомы или группы атомов:



5.3. Получение и свойства ангидридов

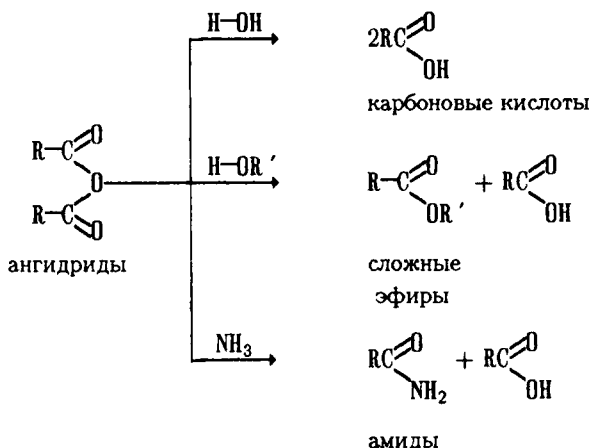
При действии сильных водоотнимающих средств, например P_2O_5 , в результате отщепления молекулы воды от двух молекул кислоты образуются соединения, называемые ангидридами кислот, например:



уксусная кислота ангидрид уксусной кислоты
(уксусный ангидрид)

Ангидриды кислот могут быть получены и взаимодействием хлорангидридов с солями карбоновых кислот.

Подобно галогенангидридам, ангидриды кислот легко вступают в реакции с соединениями, имеющими активный атом водорода:

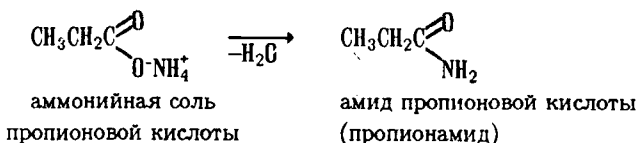


Как следует из схемы, ангидриды реагируют с разрывом связи —C—O— .

Галогенангидриды и ангидриды кислот называют ацилирующими средствами, так как с их помощью в соединения вводятся ацильные радикалы $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$ (например, при получении сложных эфиров из спиртов — O-ацилирование, при получении амидов из аминов — N-ацилирование).

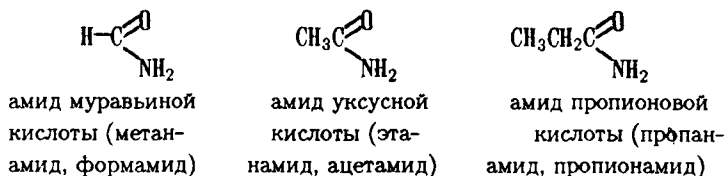
5.4. Получение и свойства амидов

При сухой перегонке аммонийных солей карбоновых кислот отщепляется вода и образуется амид кислоты, например:

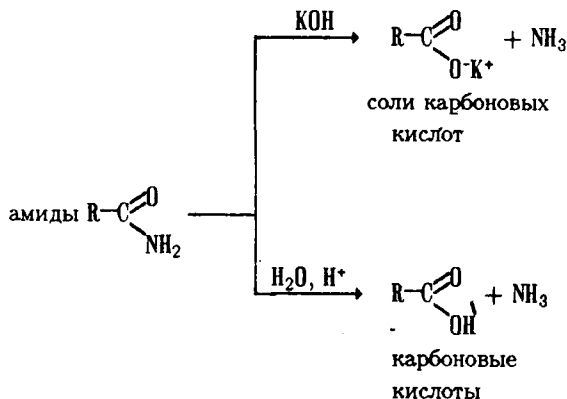


Амиды карбоновых кислот могут быть получены также реакцией хлорангидридов или ангидридов кислот с аммиаком.

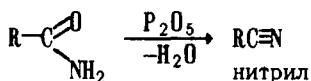
Называют амиды, исходя из названий соответствующих кислот. При этом по номенклатуре IUPAC в названии кислоты окончание "овая кислота" либо окончание "ил" в тривиальном названии ацильного радикала $\text{RCO}-$ заменяется на окончание "амид", например:



При кипячении с водными растворами кислот или щелочей амиды гидролизуются с образованием карбоновых кислот или их солей:



При взаимодействии амидов с сильными водоотнимающими средствами образуются нитрилы карбоновых кислот:



5.5. Получение и свойства нитрилов

Нитрилы получают, как правило, дегидратацией амидов либо действием цианидов металлов (NaCN , KCN , CuCN) на алкилгалогениды (см. разд. III; 2). Называют нитрилы, руководствуясь теми же принципами, что и при названии амидов, только слово "амид" заменяют на "нитрил", например:

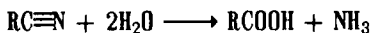


нитрил уксусной кислоты
(этаннитрил, ацетонитрил)

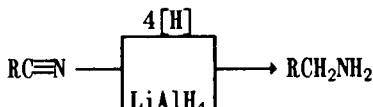


нитрил пропионовой кислоты
(пропаннитрил, пропионитрил)

Гидролиз нитрилов приводит к карбоновым кислотам:

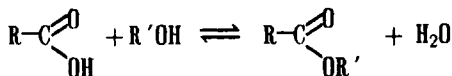


При восстановлении нитрилов (водород в момент выделения или LiAlH_4) или при каталитическом гидрировании с хорошими выходами образуются первичные амины:



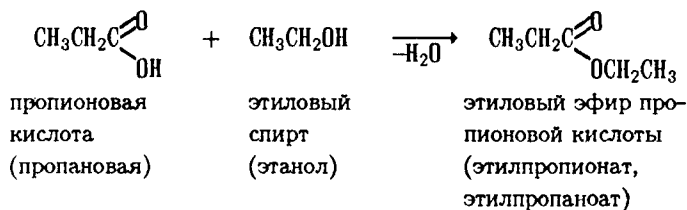
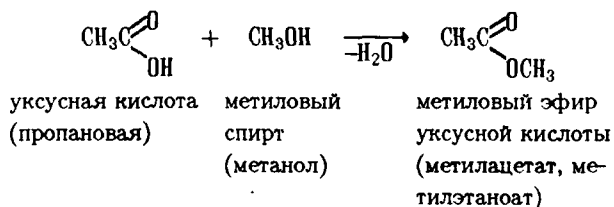
5.6. Получение и свойства сложных эфиров

В присутствии сильных кислот карбоновые кислоты реагируют со спиртами с образованием сложных эфиров — *реакция этерификации* (см. разд. III; 3):

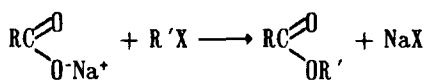


сложные эфиры

В названии сложного эфира отражено название исходных спиртов и кислот:

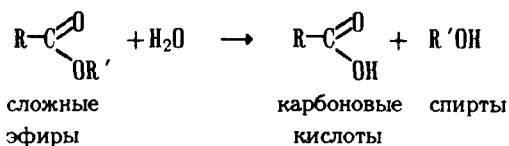


Сложные эфиры получают также реакцией ангидридов либо галогенангидридов кислот со спиртами или реакцией солей карбоновых кислот с алкилгалогенидами:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

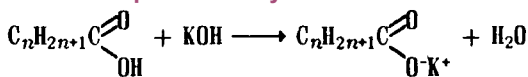
Под действием воды в кислой или щелочной средах сложные эфиры расщепляются (гидролизуются) с образованием карбоновых кислот и спиртов:



Реакцию гидролиза под действием щелочей называют также *омылением*.

5.7. Мыла

Высшие предельные (жирные) карбоновые кислоты в воде нерастворимы из-за наличия в молекуле большого углеводородного остатка, однако хорошо растворимы в растворах щелочей за счет образования солей:



Натриевые и калиевые соли высших предельных (жирных) карбоновых кислот многие столетия применяют в качестве *мыла*.

Важнейшие представители высших жирных кислот — пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты. Натриевые соли именно этих кислот — основная составная часть обычного твердого мыла, в состав которого могут входить и соли других жирных кислот с числом углеродных атомов 10—18. Калиевые соли указанных кислот — жидкие.

Мыла — это поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они состоят из гидрофобной части (углеводородная цепь) и гидрофильной части (группа COO^-). В процессе мойки гидрофобная часть растворяется в частичке грязи (жира), а гидрофильная — в воде. Таким образом, частицы грязи (жира) обволакиваются молекулами мыла. Такая мицелла удерживается во взвешенном состоянии, т.е. образуются устойчивые эмульсии или суспензии, которые и выводятся с поверхности отмываемого предмета (рис. 18).

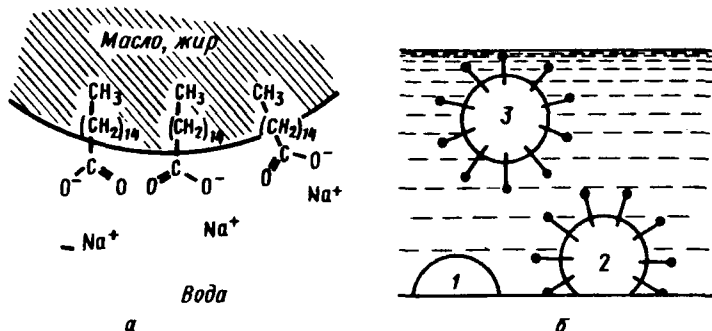


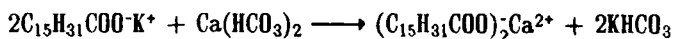
Рис. 18. Схема действия моющего вещества (мыла):

а — карбоксилатный конец молекулы мыла растворен в воде, углеводородный конец растворен в масле; б — 1 — частица грязи (жира) на очищаемой поверхности; 2 — адсорбция молекул мыла на частице; 3 — переход оторвавшейся частицы грязи в моющий раствор, образование эмульсии (суспензии)

Обычно мыла получают гидролизом (омылением) жиров либо из синтетических высших жирных кислот.

Мыла широко используют в текстильной промышленности при подготовке к отделке различных видов тканей. Например, при отмывке шерстяных тканей, при отварке шелка и целлюлозных волокон.

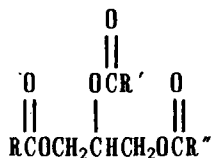
Следует отметить, что обычные мыла имеют плохую моющую способность в жесткой воде, так как натриевые и калиевые соли высших жирных кислот вступают в реакцию обмена с находящимися в воде кислыми карбонатами щелочно-земельных металлов (Ca, Mg, Ba):



Образующиеся соли кальция — плохо растворимы в воде, мыло не "мылится", не пенится, становится липким. Кроме того, в жесткой воде мыла частично гидролизуются, образуя свободные высшие кислоты и щелочи, которые способны разрушать некоторые виды волокон. С экономической точки зрения использование мыла в большом количестве для технических целей также нецелесообразно, так как мыловаренная промышленность потребляет для производства мыла огромное количество ценных пищевых жиров. Поэтому в последние годы вместо мыла в возрастающем объеме в технике используют синтетические моющие средства — детергенты (см. разд. III; 1.1).

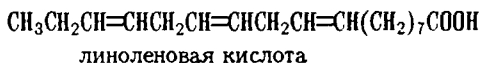
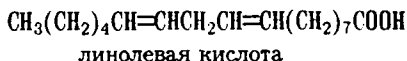
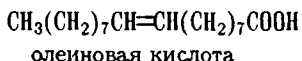
5.8. Жиры

Жиры представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта — глицерина и высших карбоновых кислот (триглицериды). Общая формула жиров:



Установлено, что в состав жиров природного происхождения входят несколько десятков различных предельных и непредельных кислот. Как правило, это кислоты с неразветвленной углеродной цепочкой, в которую входят от 3 до 26 атомов углерода. При этом обычно все три радикала (R, R' и R''), входящие в состав триглицерида, различны. Наиболее часто в состав жиров входят остатки пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$, $R = C_{15}H_{31}$) и стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$, $R = C_{17}H_{35}$) кислот. Из остатков кислот с ненасыщенной цепью наиболее часто встречаются остатки олеиновой ($C_{17}H_{33}COOH$, $R = C_{17}H_{33}$), линолевой ($C_{17}H_{31}COOH$, $R = C_{17}H_{31}$), линоленовой ($C_{17}H_{29}COOH$, $R = C_{17}H_{29}$) кислот. Последние три

кислоты содержат в цепи одну, две и три двойные связи соответственно:

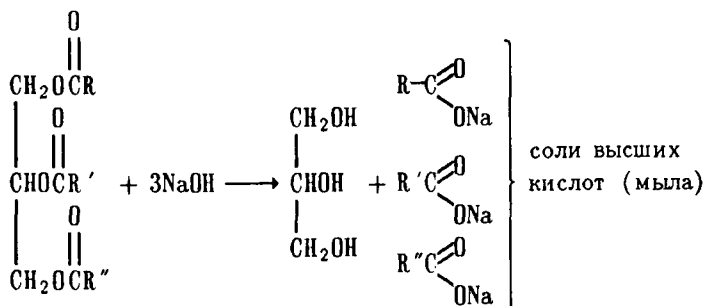


Жиры, в состав которых входят остатки предельных карбоновых кислот, как правило, твердые. В основном это жиры животного происхождения, их добывают из жировых тканей различных животных, из молока (баранье, говяжье, свиное сало; коровье масло).

Жиры, в состав которых входят остатки непредельных кислот, как правило, жидкие — это жиры растительного происхождения (их называют также маслами — подсолнечное, льняное, оливковое, хлопковое и др.). Добывают масла из семян и мякоти различных растений.

Роль жиров в жизнедеятельности человека трудно переоценить. Это ценнейшая составная часть пищи. В организме жиры выполняют различные функции, основная из которых — аккумуляция энергии. В организме человека поступающие с пищей жиры расщепляются на глицерин и карбоновые кислоты, из которых вновь синтезируются в организме специфические для него жиры. Интересно, что ряд кислот не может быть синтезирован организмом человека, они синтезируются только растениями и поэтому их называют **н е з а м е н и м ы м и** кислотами (например, линолевая и линоленовая).

В промышленности используют гидролиз жиров под действием щелочей, приводящий к глицерину и смеси солей жирных кислот (мыла):



Отметим, что жировосковые вещества относятся к числу характерных для шерстяных суровых тканей примесей и загрязнений, которые

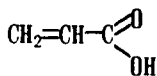
удаляют специальными операциями промывки. В качестве моющих средств используют мыло, детергенты, а также смеси нескольких моющих препаратов. В процессе промывки жиры, с одной стороны, удаляются в виде эмульсий, с другой — происходит их гидролиз и удаление в виде образующихся мыл.

5.9. Одноосновные непредельные кислоты

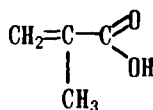
Одноосновные непредельные кислоты представляют собой карбоновые кислоты, в которых карбоксильная группа связана с непредельным радикалом (остатком алкена, алкадиена или алкина).

Номенклатура и изомерия

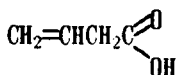
Для названия непредельных одноосновных кислот чаще используют тривиальные названия, хотя иногда удобнее пользоваться систематическими, например:



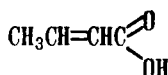
акриловая кислота,
пропеновая кислота



метакриловая кислота,
2-метилпроп-2-еновая кислота

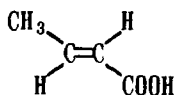


винилуксусная кислота,
бут-3-еновая кислота



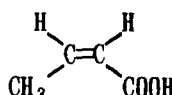
кротоновая кислота,
бут-2-еновая кислота

Приведенные примеры показывают, что изомерия одноосновных алкеновых кислот обусловлена изомерией углеродного скелета и положением двойной связи в цепи. Для ряда кислот этого типа, как и для алкенов, характерна также и *цис-транс*-изомерия (*E*, *Z*-изомерия):



транс-изомер
(*E*-изомер)

кротоновая кислота,
транс-бут-2-еновая кислота
(Т.пл. 72°С, Т.кип. 189°С)



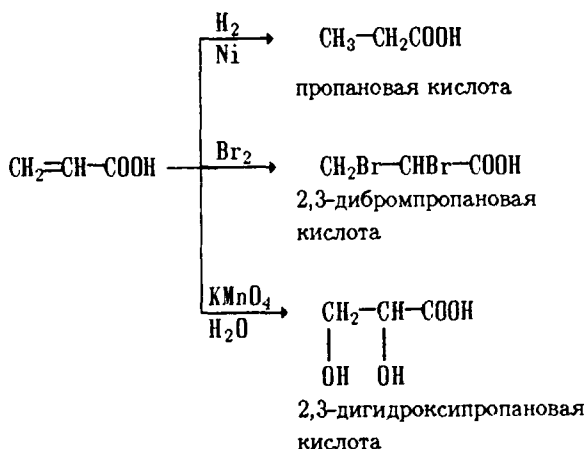
цис-изомер
(*Z*-изомер)

изокротоновая кислота,
цис-бут-2-еновая кислота
(Т.пл. 15,5°С, Т.кип. 172°С)

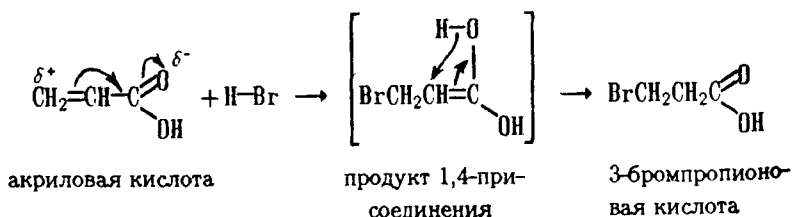
Химические свойства

Ненасыщенные карбоновые кислоты ведут себя как насыщенные карбоновые кислоты и как алкены. В то же время сочетание в молекуле карбоксильной группы и сопряженной двойной связи приводит к появлению определенных специфических свойств.

Алкеновые карбоновые кислоты образуют все обычные производные кислот (соли, галогенангидриды, ангидриды, эфиры и т.д.) и вступают практически во все реакции присоединения, свойственные алкенам, легко окисляются:

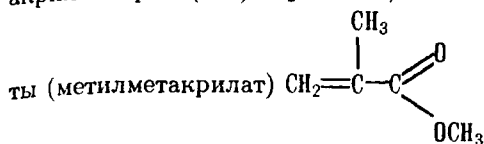


Однако присоединение несимметрично построенных реагентов (таких, как HBr, HCl, HI, H₂O) к алкеновым кислотам, у которых двойная связь расположена рядом с карбоксильной группой, проходит против правила Марковникова, с промежуточным образованием продукта 1,4-присоединения:

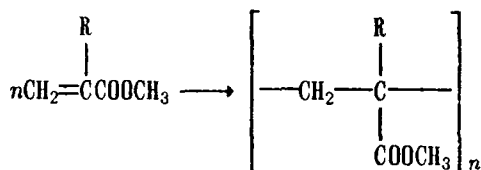


Акриловая $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ и метакриловая $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ кислоты относят к наиболее важным представителям

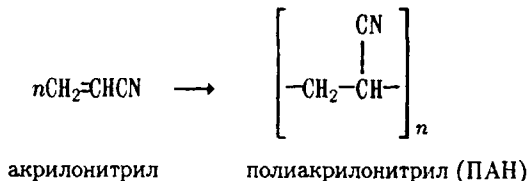
алкеновых карбоновых кислот Широко применяю их производные: метиловый эфир акриловой кислоты (метакрилат) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$, акрилонитрил (НАК) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, метиловый эфир метакриловой кислоты



Производные акриловой кислоты проявляют высокую склонность к полимеризации. Метилакрилат ($\text{R}=\text{H}$) и метилметакрилат ($\text{R}=\text{CH}_3$) легко полимеризуются, образуя прозрачные стекловидные полимеры, которые применяются при изготовлении органического стекла:

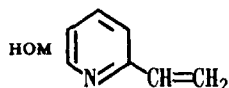


Акрилонитрил также легко образует полимеры с молекулярной массой 40 000—60 000:



Из полимеров или сополимеров акрилонитрила изготавливают полиакрилонитрильные волокна. К полиакрилонитрильным волокнам принято относить такие сополимеры, в которых содержание других мономеров доходит до 15%. Полиакрилонитрильные волокна достаточно устойчивы к действию сильных органических кислот и разбавленных растворов NaOH, стойки к действию окислителей. Для полиакрилонитрильных волокон характерны высокие термостойкость, устойчивость к свету и атмосферным воздействиям, причем по последним качествам они превосходят все натуральные и синтетические волокна. Назовем некоторые волокна, выпускаемые в настоящее время в мире, которые представляют собой сополимеры акрилонитрила с рядом мономеров:

акрилан — сополимер с винилацетатом $\text{CH}_2=\text{CHOC}(=\text{O})\text{CH}_3$ и 2-винилпириди-



креслан — сополимер с акриламидом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$

куртель — сополимер с метилметакрилатом и итаконовой кислотой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, нитрон — сополимер, состоящий из акрилонитрила



(92,5%), метакрилата (6%) и итаконовой кислоты (1,5%).

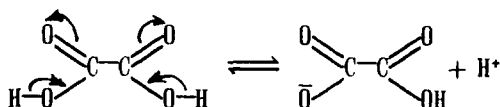
5.10. Предельные двухосновные кислоты

Предельные двухосновные кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы, связанные с алифатическим радикалом. Так же, как и в случае предельных одноосновных кислот, для названия отдельных представителей можно пользоваться тривиальной номенклатурой, которая отражает, как правило, происхождение кислоты, или номенклатурой IUPAC (табл. III.14).

Т а б л и ц а III.14. Номенклатура предельных двухосновных кислот

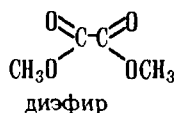
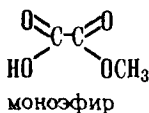
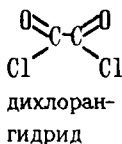
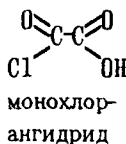
Формула	Название	
	тривиальное	IUPAC
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Щавелевая	Этандиовая
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Малоновая	Пропан-1,3-диовая
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Янтарная	Бутан-1,4-диовая
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Глутаровая	Пентан-1,5-диовая
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Адипиновая	Гексан-1,6-диовая

По химическим свойствам двухосновные кислоты подобны одноосновным. Можно отметить лишь большую кислотность первых членов ряда, обусловленную взаимным влиянием двух карбоксильных групп, являющихся мощными электроноакцепторами:



Приведем значения pK_a (показателей константы кислотности) первой ступени диссоциации для некоторых двухосновных кислот: $\text{HOOC}-\text{COOH}$ 1,23; $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{COOH}$ 2,80; $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 4,17; $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 4,34. Для сравнения напомним, что для уксусной кислоты pK_a равно 4,75, а для пропановой 4,87.

По мере удаления карбоксильных групп друг от друга их взаимное влияние ослабевает и сила кислоты падает. Поскольку двухосновные кислоты имеют две карбоксильные группы, могут быть получены два ряда производных кислот. Например, можно синтезировать моно- и дихлорангидрид, сложные моно- и диэфир и другие производные щавелевой кислоты:



Отдельные представители дикарбоновых кислот применяют в пищевой, парфюмерной, химической промышленности; в последние годы, например, адипиновую (гексан-1,6-диовая) кислоту используют для получения полиамидных смол и волокна "наylon" (см. разд. III; 7); в промышленности ее получают окислением циклогексанола азотной кислотой.

Наиболее важные термины и понятия

Ацил (ацильный радикал). Остаток кислоты, группа $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$.

Жиры. Триэфиры трехатомного спирта — глицерина и высших карбоновых кислот.

Карбоксилатанион. Анион, образующийся при диссоциации кислоты. Отрицательный заряд в указанном анионе делокализован по всей группе, что

может быть отражено следующей формулой: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \\ \vdots \end{array}$

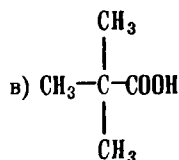
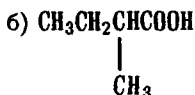
Мыла. Натриевые или калиевые соли высших жирных кислот.

Нитрон. Синтетическое волокно представляет собой сополимер акрилонитрила, метакрилата и итаконовой кислоты.

ПАВ. Поверхностно-активное вещество.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите по рациональной номенклатуре и номенклатуре IUPAC следующие соединения:



2. Какие карбоновые кислоты называются высшими жирными кислотами? Приведите примеры.

3. Напишите схемы реакций получения пропановой кислоты из: а) соответствующего трихлорпроизводного; б) альдегида; в) нитрила.

4. Какие карбоновые кислоты получаются при окислении следующих спиртов: а) бутан-1-ол; б) бутан-2-ол; в) гексан-2-ол.

5. Напишите следующие уравнения реакций: а) уксусная кислота + Na_2CO_3 ; б) пропановая кислота + CH_3OH (H_2SO_4); в) 2-метилбутановая кислота + PCl_5 ; г) бутановая кислота + NH_3 .

6. Напишите схемы реакций получения из пропановой кислоты: а) ангидрида; б) хлорангидрида; в) амида; г) этилового эфира.

7. Напишите уравнения реакций ангидрида пропановой кислоты с: а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; б) NH_3 ; в) H_2O .

8. Напишите уравнения реакций хлорангидрида бутановой кислоты с: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; б) H_2O ; в) NH_3 ; г) $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$.

9. Напишите схемы реакций: а) присоединение HCl к акриловой кислоте; б) взаимодействие акриловой кислоты с метанолом; в) полимеризация акрилонитрила и метилового эфира акриловой кислоты. Укажите практическое значение последних полимерных продуктов.

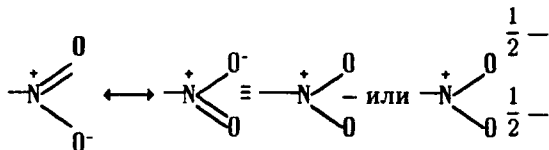
6. АЛИФАТИЧЕСКИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.1. Нитросоединения

К нитросоединениям относят класс органических веществ, содержащих нитрогруппу $-\text{NO}_2$. Физическими методами установлено, что в этой функциональной группе обе $\text{N}-\text{O}$ связи имеют одинаковую длину: 0,122 нм (для $\text{N}=\text{O}$ 0,115 нм, для $\text{N}-\text{O}$ 0,136 нм). Следовательно, изобра-

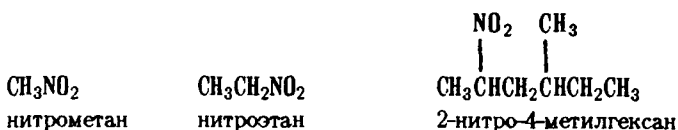
жая нитрогруппу в развернутом виде $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{array}$, нужно помнить,

что реальное распределение электронной плотности в этой группе следует выражать в виде гибрида двух резонансных структур:



Номенклатура и классификация

За основу названия нитроалканов берется название соответствующего предельного углеводорода; перед основной ставится слово "нитро" и цифра, показывающая положение нитрогруппы в основной цепи:



В соответствии с нахождением нитрогруппы у первичного, вторичного или третичного атомов углерода нитросоединения классифицируют на первичные, вторичные или третичные соответственно.

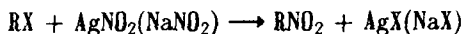
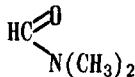
Методы получения

Нитрование углеводородов. Основной метод получения нитроалканов — реакция прямого нитрования алифатических углеводородов действием разбавленной азотной кислоты при повышен-

ной температуре (реакция Коновалова) либо азотной кислотой или N_2O_4 в газовой фазе (см. разд. III; 1.1).

Взаимодействие алкилгалогенидов с нитритами металлов. Нитроалканы образуются в результате S_N2 реакции алкилгалогенидов с нитритом серебра в неполярных растворителях (эфир, гексан) или с нитритом натрия в диметилформамиде

или в диметилсульфоксиде $(CH_3)_2SO_4$:

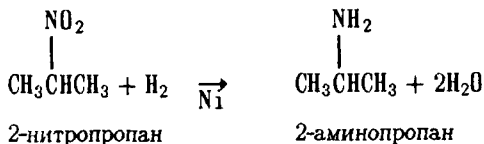


где $X = Cl, Br$.

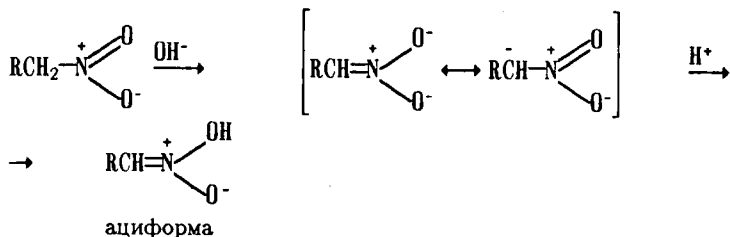
В ИК-спектрах нитроалканов имеются характеристические частоты при 1580 и 1375 cm^{-1} .

Химические свойства

Восстановление или гидрирование. При действии восстановителей ($LiAlH_4$, $NaBH_4$) или каталитическом гидрировании нитросоединения превращаются в первичные амины, например:

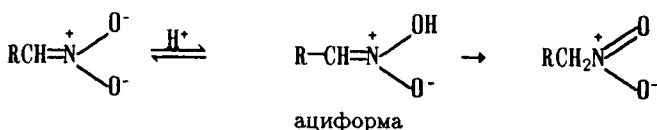


Действие щелочей (образование ациформы). Первичные и вторичные нитросоединения растворяются в водных щелочах с образованием солей, так как нитрогруппа, будучи сильным электроакцептором, оказывает сильное влияние на находящиеся рядом атомы. Следствие этого эффекта — повышенная подвижность атомов водорода у соседнего с нитрогруппой атома углерода. В щелочной среде первичные и вторичные нитросоединения способны таутомерно переходить в кислотную форму, так называемую аци-нитроформу:

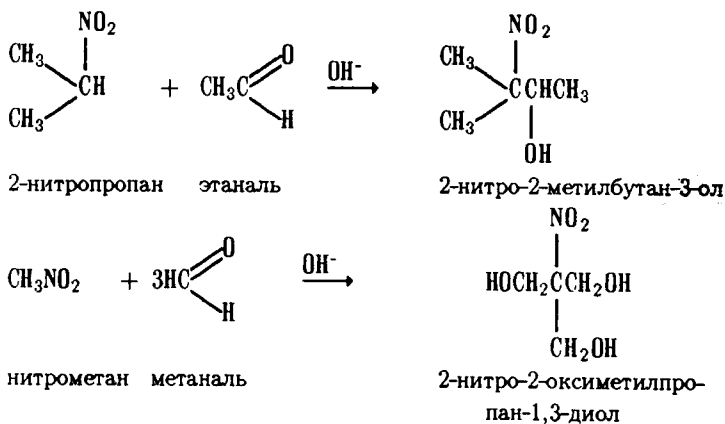


Нитросоединения относят к так называемым *псевдокислотам*, т.е. соединениям, которые, сами будучи нейтральными, способны образовывать соли.

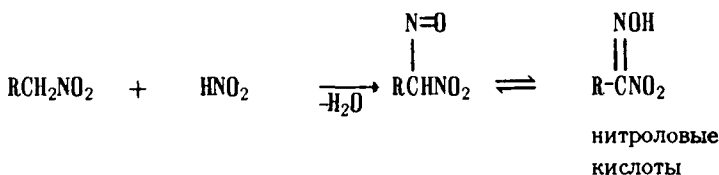
При подкислении солей нитросоединений вначале образуется ациформа нитросоединения, которая быстро превращается в стабильную истинную форму:



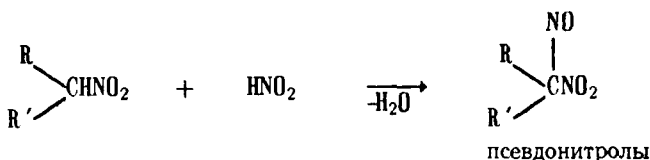
Реакции, связанные с подвижностью α -атомов водорода. Эти реакции характерны только для первичных и вторичных нитроалканов. В присутствии оснований нитроалканы конденсируются с альдегидами с образованием нитроспиртов (реакция Анри), например:



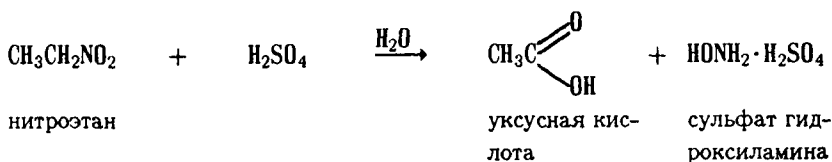
С азотистой кислотой первичные нитроалканы образуют нитроловые кислоты:



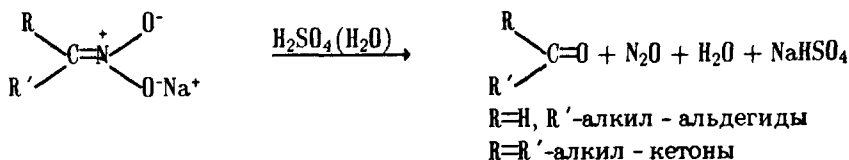
Вторичные нитросоединения при реакции с азотистой кислотой образуют псевдонитролы:



Реакции с минеральными кислотами. При нагревании первичных нитроалканов с минеральными кислотами образуются карбоновые кислоты и соли гидроксиламина, например:



При обработке солей первичных или вторичных нитросоединений разбавленными минеральными кислотами образуются альдегиды или кетоны соответственно (реакция Нэфа):

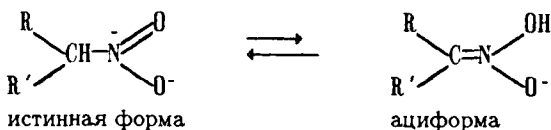


Нитросоединения используют в качестве растворителей, в синтезе различных классов органических соединений, взрывчатых веществ, биологически активных веществ.

Наиболее важные термины и понятия

Азри реакция. Синтез нитроспиртов из нитросоединений и альдегидов.

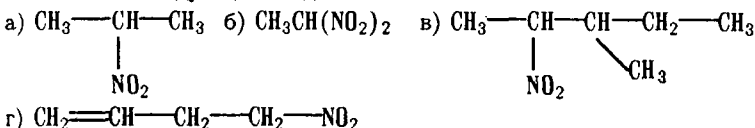
Ациформа нитросоединений. Одна из таутомерных форм первичных и вторичных нитросоединений:



Нэфа реакция. Получение альдегидов и кетонов при обработке солей нитросоединений разбавленными минеральными кислотами.

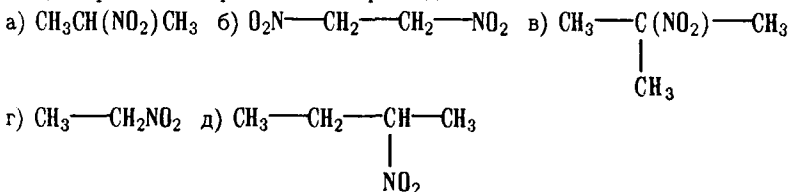
УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите следующие соединения:



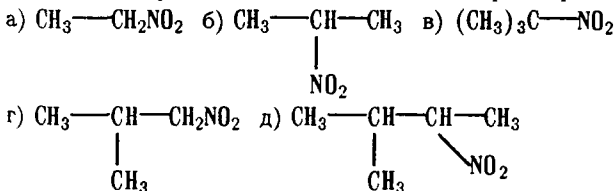
2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3-нитропентан; б) 2-нитро-4,4-диметилгексан; в) 4-нитропент-2-ен.

3. Из приведенных ниже структурных формул соединений выберите первичные, вторичные и третичные нитросоединения:

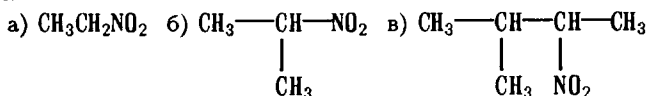


4. Напишите уравнения реакций получения 2-нитропропана из соответствующих; а) алкана; б) алкилгалогенида.

5. Какие из приведенных ниже соединений растворяются в щелочах:



6. Напишите уравнения реакций восстановления следующих нитросоединений:

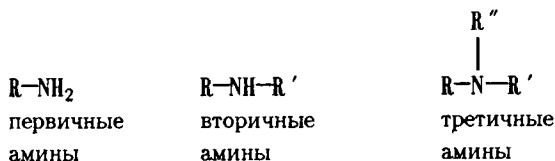


6.2. Алифатические амины

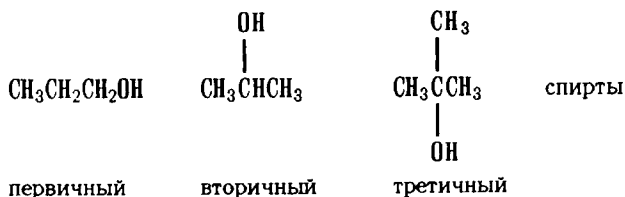
Амины — производные углеводородов, содержащие функциональные группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ или $-\text{NR}_2$, т.е. первичные, вторичные или третичные аминогруппы. Амины можно рассматривать и как производные аммиака, в котором один, два или все три атома водорода замещены на органические радикалы.

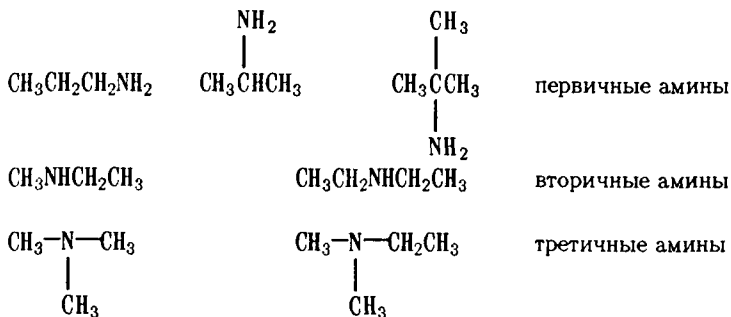
Классификация и номенклатура

В зависимости от числа углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, различают три группы аминов: если азот соединен с одним радикалом — первичные, с двумя — вторичные, с тремя — третичные амины:



Следует иметь в виду, что понятия первичный, вторичный, третичный в случае аминов отличаются от этих понятий в рядах большинства других производных. Например, первичными, вторичными и третичными спиртами считаются те, у которых гидроксильная группа находится у первичного, вторичного или третичного атома углерода соответственно. В случае аминов строение радикалов, связанных с аминогруппой, не имеет значения:

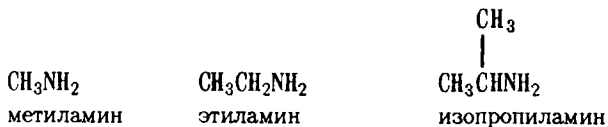




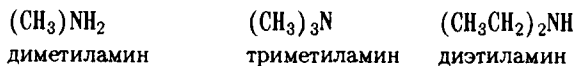
В ряду аминов существует еще один тип соединений, построенных по типу четвертичных солей аммония, имеющих формулу $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, например $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ — тетраметиламмоний хлорид.

В состав молекулы могут входить одна, две и более аминогрупп. В соответствии с этим различают моно-, ди-, три- и т.д. амины. Заметим, что, как и спирты, амины, содержащие две аминогруппы у одного и того же атома углерода, обычно неустойчивы.

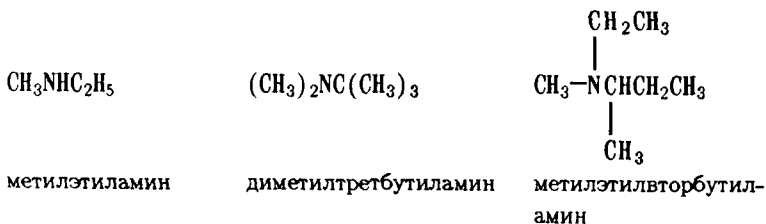
Название наиболее простых аминов образуется от названий алкильных групп, связанных с атомом азота, к которому добавляется слово "амин", причем название пишется в одно слово, например:



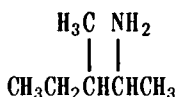
Вторичные и третичные амины с одинаковыми радикалами называют, исходя из названия и количества радикалов:



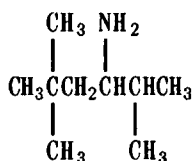
Если радикалы различны, то перечисляют названия радикалов и добавляют слово "амин":



Для первичных аминов при возникновении затруднений с названием органического радикала, используют номенклатуру IUPAC — за основу берут название углеводородного радикала соответствующего углеводорода. Если аминогруппа в соединении является единственной функциональной группой, то ее обозначают в названии окончанием "амин"; если в молекуле есть еще другие функциональные группы, то наличие аминогруппы обозначается приставкой "амино":



3-метил-2-пентан-амин



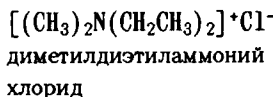
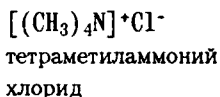
2,5,5-триметил-3-гексан-амин



3-аминопропан-1-ол

По указанным правилам называют ди- и полиамины: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ гексан-1,6-диамин(гексаметилендиамин).

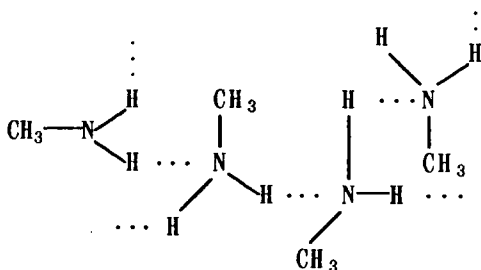
Четвертичные соли называют, исходя из названий радикалов:



Физические свойства

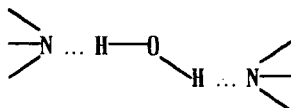
Одна из отличительных черт аминов — характерный, довольно неприятный аммиачный запах. Метиламин, диметиламин, триметиламин и этиламин в обычных условиях представляют собой газы, следующие члены гомологического ряда — жидкости, с закономерно возрастающими температурами кипения. Низшие амины хорошо растворимы в воде, но по мере увеличения органического радикала их растворимость в воде падает. Высшие амины — твердые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.

Первичные и вторичные амины ассоциированы за счет образования водородных связей:



Ассоциация приводит к заметному повышению температур кипения по сравнению с соединениями с той же молекулярной массой, но не образующих водородные связи (табл. III.15).

Хорошая растворимость в воде низших аминов обусловлена образованием водородных связей с молекулами воды:



Т а б л и ц а III.15. Физические свойства и радикальная номенклатура аминов

Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С
CH_3NH_2	Метиламин	-92	-7
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Диметиламин	-96	7
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Триметиламин	-124	4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Этиламин	-81	17
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	Диэтиламин	-51	56
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	Триэтиламин	-115	90
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_2$	n-Гексиламин	-19	133
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Этилендиамин	8,5	116,5
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Гексаметилендиамин	42	204,5

Спектральные характеристики. В ИК-спектрах аминов наиболее характеристичны полосы, обусловленные поглощением связи N—H. Эти полосы позволяют достаточно четко идентифицировать первичные или вторичные амины. Спектры первичных аминов имеют две полосы поглощения двух связей N—H: полосу асимметричного валентного колебания при 3490 см^{-1} и полосу симметричного валентного

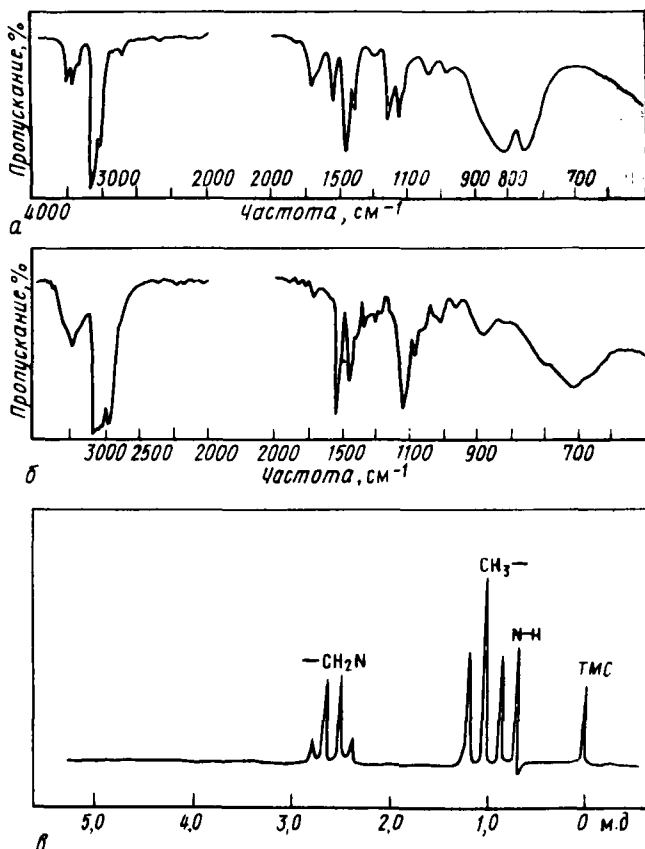


Рис. 19. ИК-спектры изопропиламина (а) и ди-*n*-пропиламина (б), спектр ПМР диэтиламина (в)

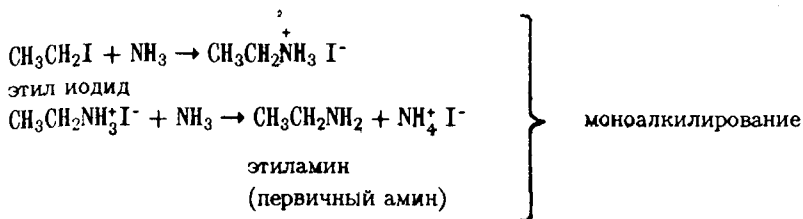
тного колебания $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 19, а). Вторичные амины имеют одну полосу в области $3450\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 19, б). Образование водородных связей вызывает сдвиг полос поглощения в область низких частот, однако менее сильно, чем в случае спиртов.

В спектрах ПМР первичные и вторичные амины обычно дают сигнал, обусловленный протоном, связанным с атомом азота в области $0,5\text{--}3,5 \text{ м.д.}$ (рис. 19, в).

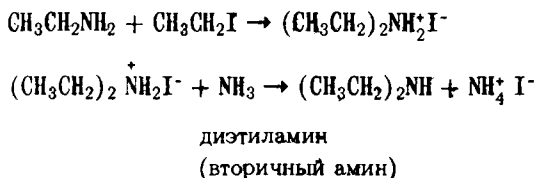
Методы получения

Аммонолиз и аминоллиз алкилгалогенидов. При реакции аммиака с алкилгалогенидами (аммонолиз) образуются

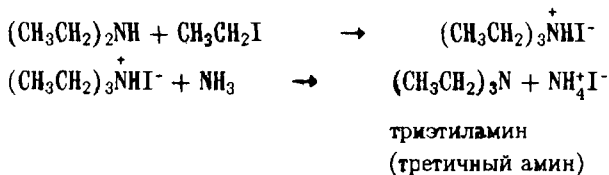
первичные алкиламины, причем первоначально образуется соль аммония, которая разлагается избытком аммиака:



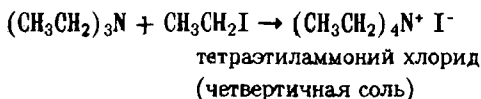
Первичный амин, будучи более сильным нуклеофилом, чем аммиак, вступает с ним в конкуренцию и реагирует со следующей молекулой алкилгалогенида (аминолиз). Образующаяся соль, как и в предыдущем случае, разлагается аммиаком:



Далее также реагирует вторичный амин (аминолиз):

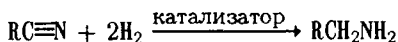


Третичный амин также способен вступать в реакцию с алкилгалогенидом, образуя четвертичную соль, которая уже не разлагается под действием аммиака:

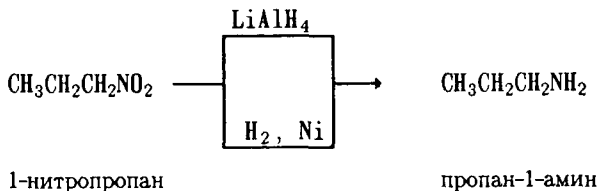


Таким образом, реакция приводит, как правило, к смеси первичного, вторичного, третичного аминов и соли, поэтому для получения первичных аминов обычно используют другие методы.

Восстановление нитрилов. Как уже упоминалось, восстановление нитрилов (см. разд. III; 5) приводит к первичным аминам с хорошими выходами:

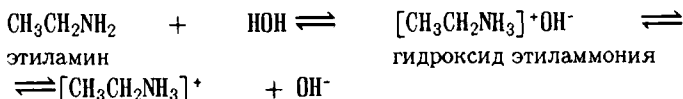


Восстановление нитросоединений. Под действием различных восстановителей ($\text{Sn} + \text{HCl}$, LiAlH_4 и др.) или гидрированием в присутствии катализаторов нитросоединения могут быть превращены в первичные амины:

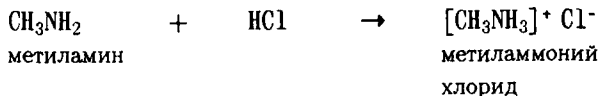


Химические свойства

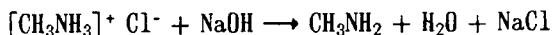
Основные и кислотные свойства. Водные растворы аминов (подобно растворам аммиака) имеют $\text{pH} > 7$ в результате связывания протона из воды и образования ионов OH^- :



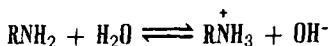
Подобно аммиаку, амины образуют соли с кислотами:



Соли аминов хорошо растворимы в воде и в отличие от аминов не имеют запаха. Щелочи как более сильные основания вытесняют амины из солей:



Основность аминов определяется легкостью, с которой амин отрывает протон от воды:



Константу равновесия этой реакции называют *константой основности* K_b :

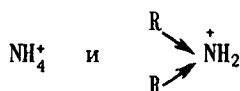
$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Чем больше константа K_b , тем выше основность амина:

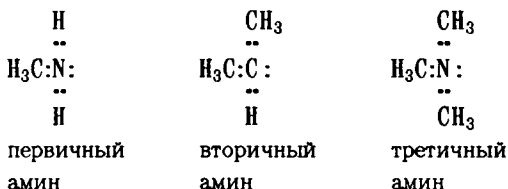
$$\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 & (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \\ K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} & K_b = 5,1 \cdot 10^{-4} & K_b = 10,0 \cdot 10^{-4} \end{array}$$

Из приведенных данных следует, что введение в молекулу аммиака алкильных радикалов вместо атомов водорода повышает основность аминов.

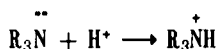
Этот эффект может быть объяснен большей стабилизацией катиона аммония (по сравнению, например, с NH_4^+) за счет электронодонорного эффекта алкильных групп:



С точки зрения электронной теории проявление аминами основных свойств может быть объяснено следующим образом: атом азота в аминах за счет трех валентных электронов образует три σ -связи с атомами углерода алкильных радикалов или с атомами водорода. При этом у атома азота остается свободная неподеленная, электронная пара:



За счет этой неподеленной пары атом азота может взаимодействовать с протоном, образуя положительно заряженный комплексный ион аммония:

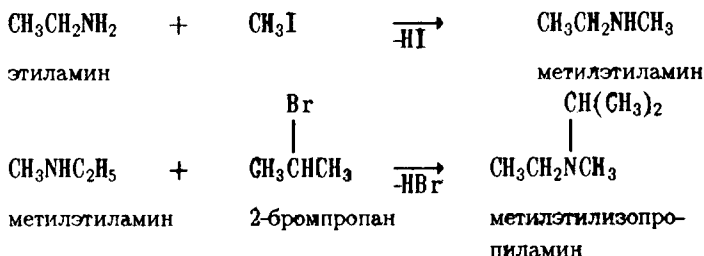


Первичные и вторичные амины могут вести себя и как кислоты правда, очень слабые. Они могут образовывать с сильными основаниями (например, со щелочными металлами) соли:

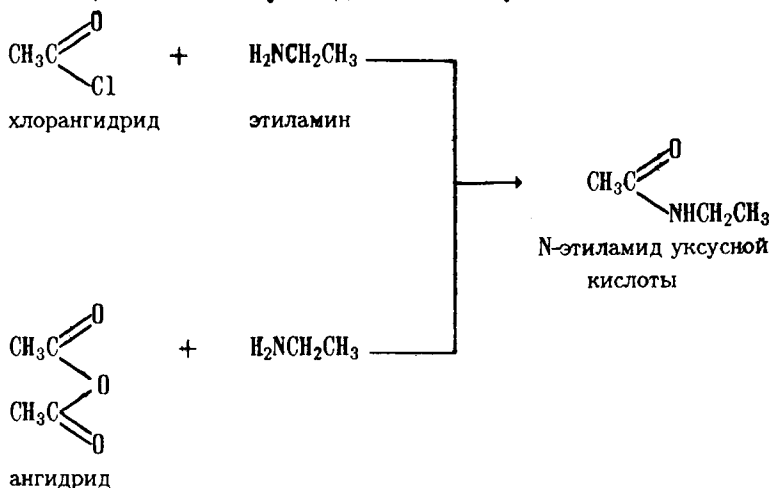


Алкилами́ды представляют собой сильные основные реагенты, которые широко применяют в органическом синтезе.

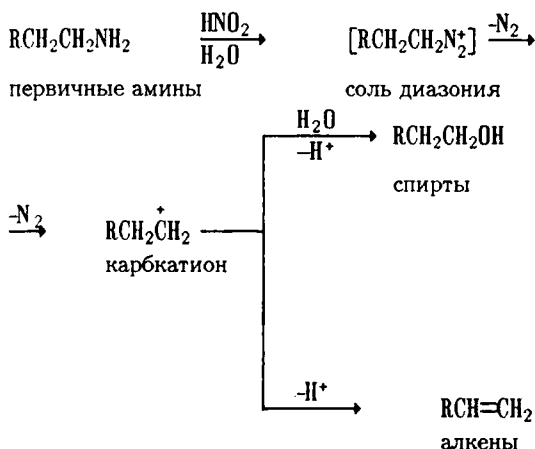
Алкилирование аминов. Эта реакция уже рассмотрена ранее как метод получения аминов. Здесь можно лишь указать, что этим методом возможно получать амины с различными радикалами у атома азота:



Ацилирование аминов (N-ацилирование). Первичные и вторичные амины могут реагировать с ангидридами или галогенангидридами кислот с замещением атома водорода в аминогруппе на ацильную группу. Образующиеся соединения представляют собой замещенные по азоту амиды соответствующих кислот:

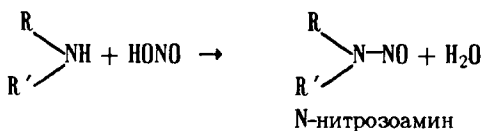


Реакции с азотистой кислотой. По своему отношению к действию азотистой кислоты первичные, вторичные и третичные амины резко различаются. При действии на первичные амины азотистой кислоты образуются неустойчивые соли диазония, разложение которых приводит к смеси разнообразных продуктов (спирты, эфиры, алкены и др.), например:



Характер и соотношение образующихся продуктов определяется природой радикала в исходном амине, а также условиями реакций.

Вторичные амины при действии азотистой кислоты превращаются в N-нитрозоамины, представляющие собой масла, окрашенные в желто-оранжевые цвета:



Следует иметь в виду, что многие N-нитрозоамины проявляют канцерогенность (способствуют образованию злокачественных опухолей).

Третичные амины дают с азотистой кислотой нестойкие соли, легко разлагающиеся водой с образованием гаммы продуктов.

Понятие о диаминах

Соединения, содержащие в молекуле две аминогруппы, называют *диаминами*.

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
этан-1,2-диамин,
этилендиамин

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$
гексан-1,6-диамин,
гексаметилендиамин

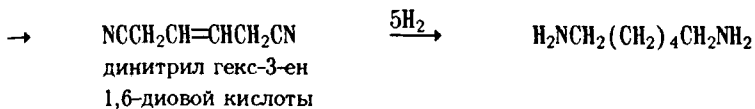
Приведенные примеры показывают принципы, в соответствии с которыми могут быть названы диамины. Для получения диаминов в основном используют те же методы, что и для моноаминов: например, восстановление соответствующих динитрилов или динитросоединений, взаимодействие аммиака с дигалогенидами.



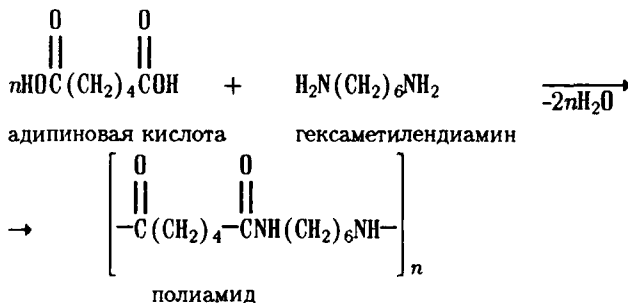
Диамины проявляют такие же химические свойства, как и моноамины, с той разницей, что в реакциях могут участвовать как одна, так и обе аминогруппы (диамины образуют соли при взаимодействии с кислотами, алкилируются, ацилируются и т.д.).

В последние десятилетия в промышленности широко используют гексаметилендиамин, его получают по одному из приведенных методов:





Гексаметилендиамин вступает в реакцию поликонденсации с адипиновой кислотой, образуя высокомолекулярное соединение — полиамид:



Из полиамида формируют нить, которую наматывают на бобину. При этом происходит растяжка нити и ориентация макромолекул полиамида параллельно друг другу, что повышает прочность нити. Полученное из данного полиамида волокно (найлон-6,6 или анид) используют для производства тканей, чулок, канатов. Из него изготавливают также высокопрочные пленки и трубы.

Наиболее важные термины и понятия

Аминолиз. Реакция, в процессе которой происходит расщепление связи под действием первичного или вторичного амина.

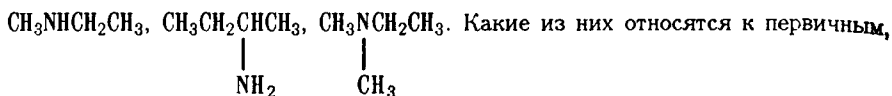
Аммонолиз. Реакция, в процессе которой происходит разрыв связи под действием аммиака.

N-Ацилирование. Введение ацильной группы к атому азота, например при реакции первичных или вторичных аминов с хлорангидридами кислот.

Найлон-6,6. Полиамид, полученный при поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Следующие соединения назовите по рациональной номенклатуре: CH_3NH_2 ,



2. Напишите структурные формулы следующих соединений: *отер*-бутиламин, метилизопропиламин, триэтиламин, этилизобутиламин.

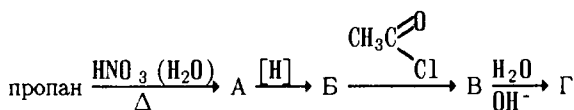
3. Напишите схемы реакций взаимодействия: а) метилэтиламина с HCl ; б) метиламина (1 и 2 моль) с H_2SO_4 ; в) триэтиламина с HBr . Назовите получающиеся продукты.

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия метилбромида с: а) CH_3NH_2 ; б) $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$; в) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$.

5. Получите пропиламин, исходя из: а) пропилбромида; б) 1-нитропропана.

6. Напишите схемы реакций этиламина с: а) хлорангидридом уксусной кислоты; б) ангидридом пропановой кислоты; в) HBr ; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

7. Напишите структурные формулы промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



7. Соединения со смешанными функциями

7.1. Аминокислоты

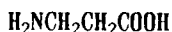
Аминокислоты — органические соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильные и аминогруппы. В общем виде строение аминокислоты можно выразить следующей формулой: $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$. Однако эта формула не отражает в полной мере все многообразие аминокислот, так как они могут содержать две и более карбоксильные, а также две и более аминогруппы.

Номенклатура и изомерия

Названия аминокислот определяются названием (тривиальным или систематическим) карбоновой кислоты с тем же числом атомов углерода. К этому названию добавляют приставку "амино". Относительное положение амино- и карбоксильной групп по IUPAC обозначается буквами греческого алфавита либо цифрами, например:



α-аминопропио-
вая, 2-амино-
пропановая



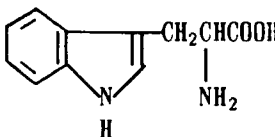
β-аминопропио-
вая, 3-аминопро-
пановая



γ-аминомасляная,
4-аминобутановая

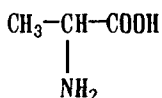
В практику биохимии и органической химии прочно вошли тривиальные названия аминокислот. В табл. III.16 в качестве примера приведены структурные формулы и триавиальные названия так называемых незаменимых аминокислот, которые не могут быть синтезированы в организме в результате биохимических превращений, и поэтому организм получает их исключительно с пищей.

Т а б л и ц а III.16 Незаменимые аминокислоты

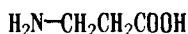
Формула	Название	Изоэлектрическая точка
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Лейцин	5,98
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Изолейцин	6,02
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лизин	9,74
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Метионин	5,75
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Фенилаланин	5,88
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Треонин	6,53
	Триптофан	5,88

Формула	Название	Изоэлектрическая точка
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Валин	5,97

Причины появления изомерии у аминокислот следующие: а) различное взаимное расположение карбоксильной и аминогрупп

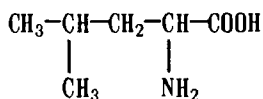


α -аминопропионовая
кислота

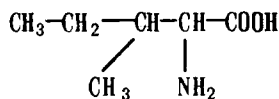


β -аминопропионовая
кислота

б) различное строение углеродного скелета

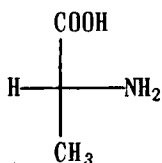


2-амино-4-метилвалериановая
кислота

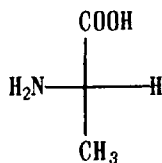


2-амино-3-метилвалериановая
кислота

в) наличие асимметричных атомов в молекуле



D(-)-аланин



L(+)-аланин

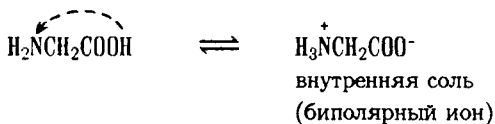
Из природных объектов выделено более 70 аминокислот, из которых только около 20 α -аминокислот, относящихся в основном к L-ряду, входят в молекулу белков живых организмов.

Физические свойства

Аминокислоты — кристаллические вещества, некоторые из них довольно плохо растворяются в органических растворителях, большинство — хорошо растворимы в воде. Аминокислоты имеют высокие температуры плавления и плавятся часто с разложением.

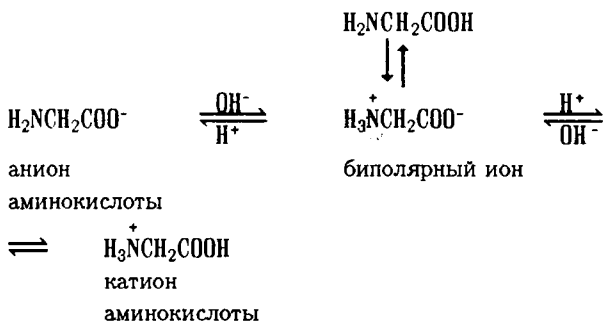
Биполярные ионы. Изоэлектрическая точка. Аминокислоты — амфотерные вещества, так как в состав их молекул входят как кислотная (карбоксильная) группа, так и основная (аминогруппа) функция.

В твердом состоянии аминокислоты находятся в виде внутренних солей, так называемых *биполярных ионов*, образующихся в результате внутримолекулярного переноса протона от карбоксильной группы к аминогруппе:



Образованием внутримолекулярных солей объясняется, в частности, высокая температура плавления аминокислот и их плохая растворимость в органических растворителях.

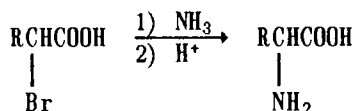
В кислых растворах NH_2 -группа аминокислоты протонируется, и кислота становится катионом, в щелочной среде карбоксильная группа кислоты депротонируется, и кислота превращается в анион:



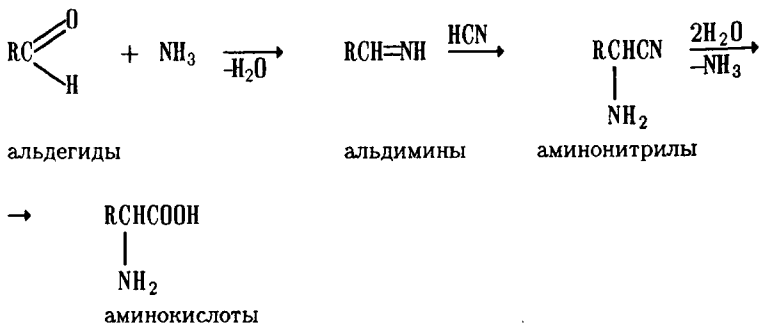
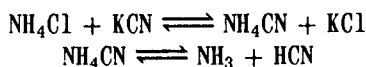
В соответствии с изложенным следовало бы ожидать, что pH водных растворов аминокислот будет равно 7, т.е. эти растворы будут электрически нейтральны. В действительности же каждая аминокислота будет находиться в растворе в виде биполярного иона при вполне определенном значении pH, несколько отличном от 7. Это обусловлено тем, что строение радикала конкретной кислоты влияет на силу кислотности карбоксильной группы и силу основности аминогруппы. Значение pH, при котором молекула аминокислоты находится в растворе в виде биполярного иона, называют *изоэлектрической точкой*. Изоэлектрические точки некоторых аминокислот приведены в табл. III.16.

Возрастающий интерес к аминокислотам привел к разработке ряда синтетических способов их получения, некоторые из которых имеют общий характер, другие используют для синтеза конкретных аминокислот. Рассмотрим наиболее общие подходы к синтезу аминокислот.

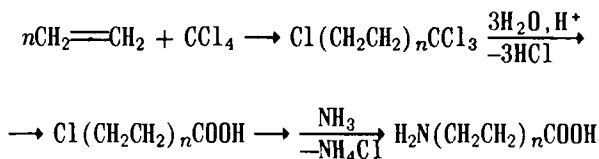
Синтез из галогензамещенных кислот. Метод заключается в действии аммиака на галогензамещенную кислоту; в результате реакции замещения (атома галогена) в молекулу вводится аминогруппа:



Синтез Штреккера—Зелинского. Метод Штреккера заключается в действии на альдегид (или кетон) смеси синильной кислоты и аммиака. Реакция, как установлено, протекает через стадию образования альдимины, к которому присоединяется цианистый водород с образованием аминонитрила. Образовавшийся аминонитрил гидролизуется далее в аминокислоту. Метод был усовершенствован Н.Д.Зелинским и Г.Л.Стадниковым, которые предложили действовать на карбонильное соединение смесью хлорида аммония и цианида калия, что гораздо удобнее в препаративном отношении. В результате реакции этих неорганических веществ между собой образуются аммиак и цианид водорода, вступающие в реакцию с карбонильными соединениями:



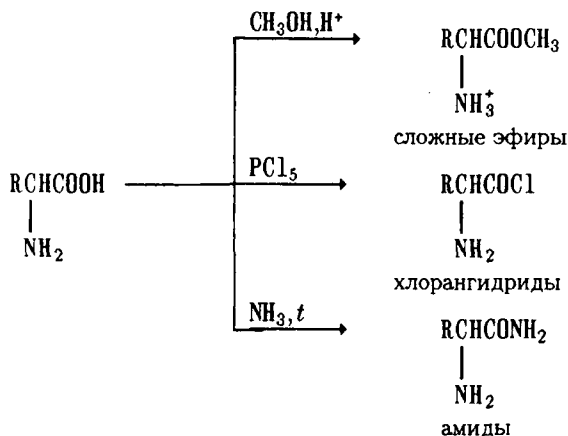
Синтез аминокислот, содержащих амино-группу в γ и более удаленном положении. Одним из удобных путей синтеза таких аминокислот является следующая последовательность реакций — теломеризация этилена с четыреххлористым углеродом, гидролиз трихлорметильной группы в теломере до карбоксильной и замена концевго атома хлора на аминогруппу:



Гидролиз белков. Важнейший источник аминокислот — природные белки. Гидролиз белка приводит к получению смеси различных аминокислот, остатки которых входили в состав этого белка. Выход аминокислот указанным способом зависит от эффективности использующихся методов разделения смеси аминокислот на индивидуальные соединения и их очистки.

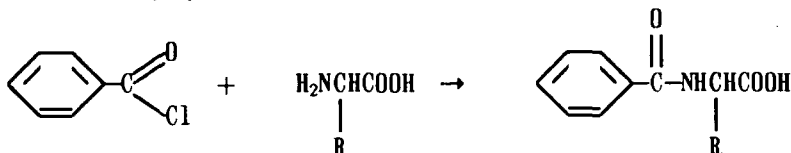
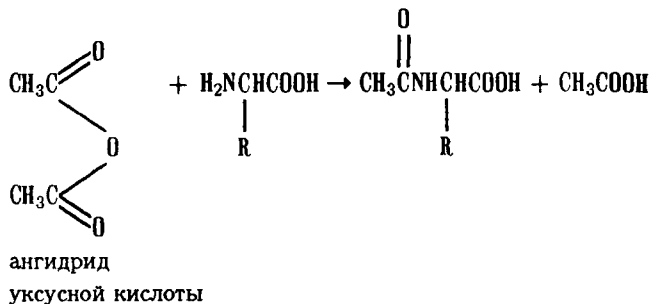
Химические свойства

Свойства аминокислот обусловлены их амфотерностью и аналогичны тем, которые проявляют амины и карбоновые кислоты. Приведем некоторые реакции аминокислот по карбоксильной группе (см. разд. III;5):



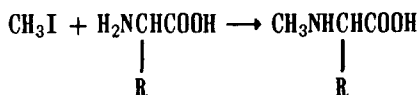
Аминокислоты способны вступать в реакции, характерные для аминов, например:

а) N-ацилирование:

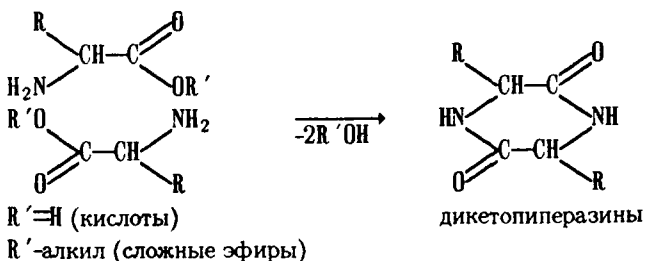


хлорангидрид бензойной
кислоты

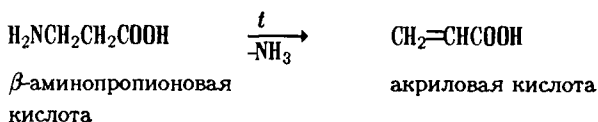
б) N-алкилирование (см. разд. III;6,2):



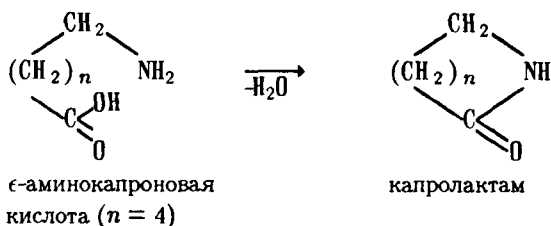
Рассмотрим некоторые реакции, обусловленные наличием в молекуле аминокислот карбоксильной и аминогруппы. Так, α-аминокислоты и более легко их сложные эфиры превращаются в циклические замещенные амиды — дикетопиперазины при нагревании:



β -Аминокислоты при нагревании легко отщепляют аммиак с образованием α , β -непредельных кислот:



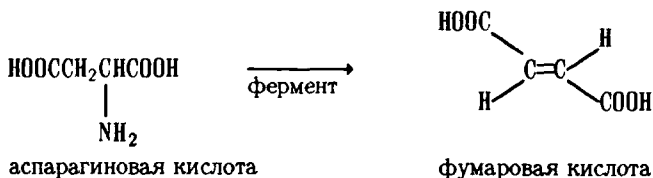
Аминокислоты, в которых аминогруппа находится в γ -, δ - или ϵ -положениях по отношению к карбоксильной группе, в результате внутримолекулярной циклизации легко образуют циклические амиды — лактамы:



Реакции аминокислот в живых организмах

Химические превращения простых аминокислот в клетках живого организма катализируются ферментами. Основные реакции аминокислот в клетке — дезаминирование, переаминирование и декарбоксилирование.

Примером реакции дезаминирования (т.е. реакции, сопровождающейся отщеплением аммиака) может служить превращение аспарагиновой кислоты в фумаровую:

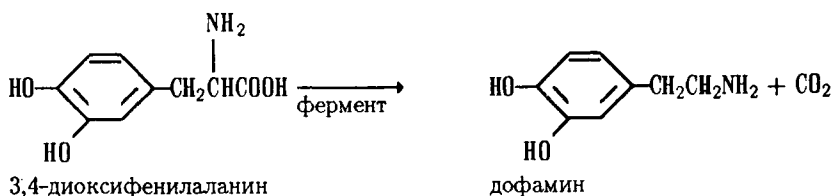


Реакции дезаминирования обеспечивают удаление из организма избытка аминокислот.

Реакция переаминирования представляет собой как бы перенос аминогруппы аминокислоты на молекулу другой кислоты, т.е. фактически является примером биосинтеза аминокислоты в организме:



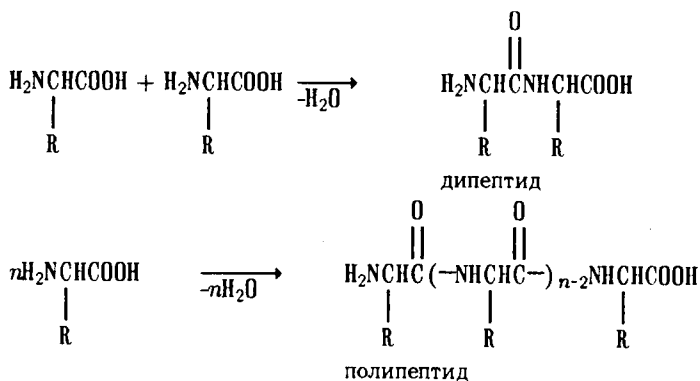
Реакция декарбоксилирования (удаление карбоксильной группы) приводит к образованию в организме некоторых важных в биологическом отношении аминов, например дофамина, предшественника адреналина:



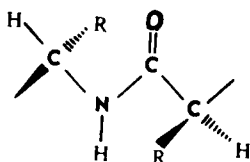
7.2. Пептиды

Полиамиды, состоящие из остатков α-аминокислот, называют *пептидами* или *полипептидами*.

Принцип образования пептидов ясен из схемы:

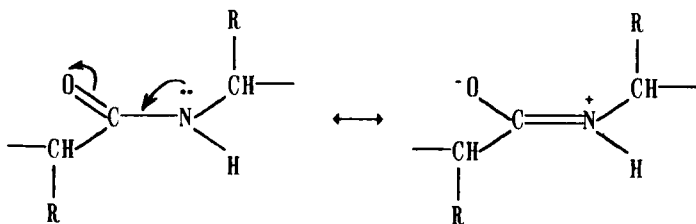


В таких полимерах амидную связь $\text{—NH—C}(=\text{O})\text{—}$ называют *пептидной*. Для пептидной связи характерно, что все атомы, расположенные непосредственно около нее, лежат в одной плоскости. Этот факт может быть объяснен теорией резонанса и является определяющим для пространственной структуры пептида:



(атомы, выделенные жирным шрифтом, расположены в плоскости листа).

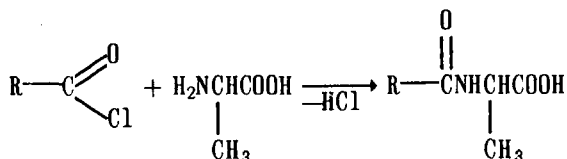
Для пептидной группы можно нарисовать следующие резонансные структуры:



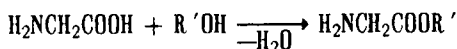
Из схемы видно, что связь между карбонильным атомом углерода и атомом азота имеет частично характер двойной связи, а следовательно, вращение вокруг пептидной связи затруднено.

В зависимости от числа аминокислотных остатков, входящих в состав молекулы, различают дипептиды, трипептиды, тетрапептиды и т.д.

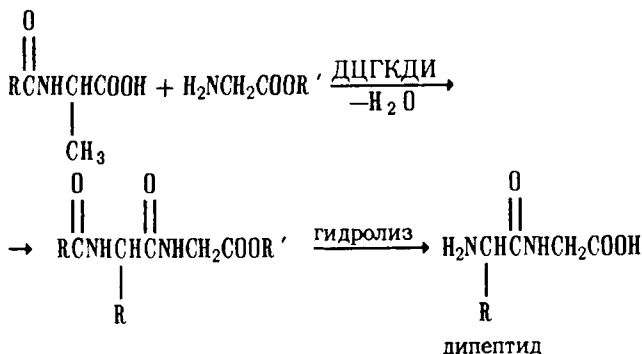
Разработаны и продолжают разрабатываться различные методы конденсации α -аминокислот в полипептиды, что связано с необходимостью синтеза природных белков. Принцип конденсации двух аминокислот в дипептид заключается в следующем. Чтобы избежать нежелательные побочные реакции, как правило, в одной аминокислоте обычно ацилируют аминогруппу:



в молекуле другой аминокислоты карбоксильную группу обычно этерифицируют:



Взаимодействие между этими производными аминокислот проводят в присутствии мощных водоотнимающих средств, например дициклогексилкарбодимида (ДЦГКДИ). На последней стадии гидролизом освобождают амино- и карбоксильные группы (снимают "защиту"):

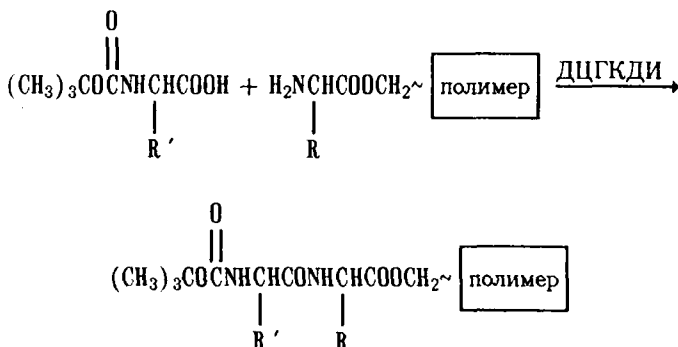


Представленная схема является классической в синтезе полипептидов. Однако получение этим способом полипептидов, состоящих из 100 и более остатков аминокислот, крайне трудоемко.

Р.Меррифилд (1960) предложил схему твердофазного синтеза пептидов, суть которого заключается в следующем. На первой стадии аминокислота за счет карбоксильной группы "закрепляется" на полимере:



Затем вводят в реакцию следующую аминокислоту, у которой амино-группа, естественно, защищена:



Затем снимают защиту (*трет*-бутоксикарбонильная группа

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ (\text{CH}_3)_3\text{COC}- \end{array}$), проводят нейтрализацию щелочью и полимер, теперь уже несущий дипептид со свободной аминогруппой $-\text{NH}_2$, готов к следующему этапу синтеза. На последней стадии полипептид освобождается от полимера. Преимущество данного метода заключается в том, что ни на одной стадии не требуется выделения и очистки образующихся полипептидов. Процесс может быть полностью автоматизирован: аминокислоты по специальной программе в необходимой последовательности вводятся в реакцию, автоматически вводятся также необходимые растворители для удаления побочных продуктов. Именно по такой методике синтезированы некоторые практически важные белки, например инсулин.

7.3. Белки

Белки — высокомолекулярные органические соединения с молекулярной массой более 5000, построенные из остатков α -аминокислот, связанных пептидными связями. Белки входят в состав всех животных и растительных организмов. В животных организмах белки содержатся во всех тканях (мышцы, хрящи, кровь, чешуя рыб, перья и т.д.).

В организме под влиянием ферментов поступившие с пищей белки расщепляются до α -аминокислот, которые используются для синтеза необходимых ему (специфических) белков. Для нормального функционирования организма необходимо поступление с пищей незаменимых аминокислот. Растения, являющиеся пищей для животных, синтезируют аминокислоты и белки из простейших неорганических веществ: углекислого газа (из воздуха), азота (из воздуха и почвы) и воды. Из почвы поступают и другие необходимые элементы (P, S, Fe и др.). Значение белков в природе трудно переоценить, так как они участвуют во всех процессах, связанных с жизнедеятельностью растений и животных.

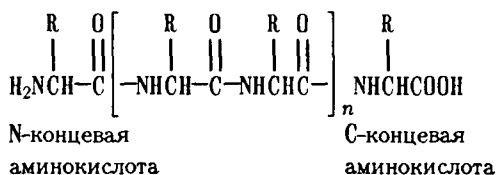
Состав и строение белков

В природе существует большое разнообразие белков, отличающихся составом, молекулярной массой, свойствами и биологической значимостью.

По существующей классификации различают простые белки — *протеины*, состоящие только из остатков α -аминокислот, и сложные белки — *протеиды*, кроме остатков α -аминокислот включающие остатки соединений других классов (углеводы, неорганические кислоты, гетероциклические соединения и др.).

Для понимания природы белков, их роли в процессах жизнедеятельности необходимо знание состава и строения белковых макромолекул. Рассматривая структуру белка, различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Первичная структура белка — это последовательность, в которой соединены остатки различных α -аминокислот в макромолекуле белка. Последовательность остатков α -аминокислот в макромолекуле строго индивидуальна для белков каждого организма. В общем виде полипептидная цепь белковой молекулы выглядит следующим образом:



где R — водород или различные радикалы.

На одном конце полипептидной цепи белка имеется остаток аминокислоты с незамещенной аминогруппой (N-концевая аминокислота); на другом — остаток аминокислоты, содержащий свободную карбоксильную группу, (C-концевая аминокислота).

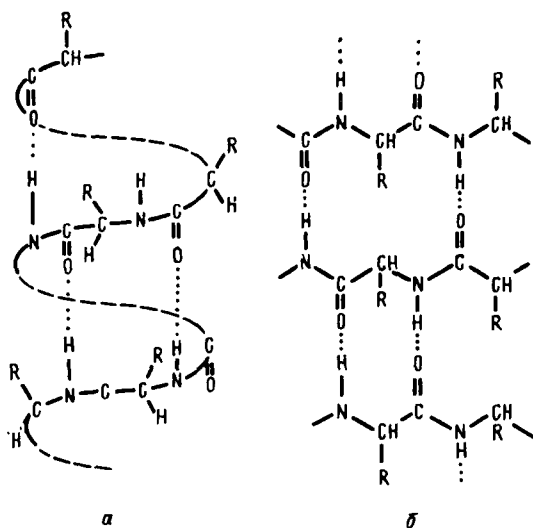


Рис. 20. Вторичная структура белка:

a — α-спиральная структура; *б* — складчатая β-структура

Вторичная структура белка обусловлена внутри- и межмолекулярными водородными связями. Образование водородных связей приводит к скручиванию полипептидных цепей в спирали. Наиболее устойчивой из различных форм спирали является правовращающая α-спираль. Водородные связи в этой спирали образуются между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода амидной группы одной и той же молекулы, разделенными тремя аминокислотными остатками (рис. 20, *a*). Ось спирали параллельна водо-

родным связям. Размеры полипептидной спирали постоянны. Шаг спирали составляет 0,15 нм. Один виток спирали включает 3,6 аминокислотных остатка, что соответствует линейному расстоянию вдоль оси спирали 0,54 нм.

Другой тип пространственной организации полипептидной цепи — складчатая β -структура, которая определяется образованием водородных связей между соседними полипептидными цепями (рис. 20, б). Итак, α -спиральная и складчатая β -структуры полипептидных цепей и есть вторичная структура белка.

α -спираль вторичной структуры

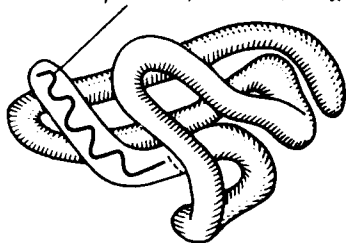


Рис. 21. Третичная структура белка

Однако пространственное строение белка более сложно, чем просто организация в α -спираль либо в складчатую β -структуру. Многочисленные взаимодействия функциональных групп молекул α -аминокислот приводят к сгибанию полипептидных нитей и спиралей в разнообразные по форме агрегаты и жгуты, клубки). Многочисленные изгибы полипептидной цепи обусловлены не только водородными связями между

амидными группами, но и образованием дисульфидных связей, а также ионных связей. В результате этих взаимодействий образуется третичная структура белка (рис. 21).

Установлено, что биологическая активность ряда белков обусловлена образованием некоторого макрокомплекса, состоящего из нескольких белковых единиц (субъединиц). Эти биологически активные комплексы и есть четвертичная структура белков.

Итак, белки представляют собой чрезвычайно сложные высокомолекулярные системы; установление их строения, а также получение белков синтетическим путем — труднейшая задача, выполнение которой стало возможно лишь в последние 2—3 десятилетия с появлением специального высокоэффективного оборудования и новейших экспериментальных методик. На примере белка инсулина — первого белка, строение которого было установлено, можно видеть, с какими трудностями встречаются исследователи, работающие в области химии белков. В молекулу инсулина входят остатки 51 α -аминокислоты. Исследование его строения продолжалось более пяти лет. Почти через десять лет был осуществлен синтез инсулина. Синтез проводился в течение трех лет и состоял почти из 230 последовательных реакций. Автоматизация процесса получения полипептидной цепи позволила значительно сократить время на непосредственный синтез. Так, при осуществлении

синтеза фермента рибонуклеазы, полипептидная цепь которого состоит из 124 аминокислотных остатков, автомат проделал 369 химических реакций, включающих 11 931 (!) стадию всего за три недели.

Свойства белков

Молекулярная масса белков колеблется в широких пределах — от десятков тысяч до миллионов единиц.

Белки существуют в различных агрегатных состояниях. Известны твердые аморфные или кристаллические, а также вазелино- или маслоподобного вида белки.

Все белковые вещества амфотерны. Как правило, различие в количестве кислотных и основных групп в молекуле белка, а также в степени ионизации этих групп приводит к тому, что у белка преобладают кислотные или основные свойства. Например, фиброин и кератин обладают кислотными свойствами. Белки как и аминокислоты имеют изоэлектрическую точку (состояние белка в изоэлектрической точке называют *изоэлектрически*) — это одна из основных характеристик белков.

Для белков характерно явление *денатурации*, т.е. разрушения хрупких связей, обуславливающих вторичную, третичную и четвертичную структуры под влиянием различных воздействий. Незатронутой остается лишь первичная структура. Денатурация может происходить при повышении температуры, изменении pH среды, облучении УФ-излучением, добавлении некоторых растворителей и растворов минеральных солей. В зависимости от степени нарушения структуры и от природы белка денатурация может быть обратимой (т.е. после снятия воздействия структура восстанавливается) или необратимой.

Отметим еще, что в зависимости от формы молекул белки делят на две группы — *фибриллярные* и *глобулярные*; белки, у которых отношение длины к ширине больше 10, относят к фибриллярным (кератин, фиброин), а у которых меньше 10, — к глобулярным (альбумины, глобулины).

Остановимся несколько подробнее на отдельных представителях природных белков.

Фиброин. Фибриллярный белок является основной составной частью коконовой нити тутового шелкопряда. Молекулярная масса фиброина 55 000—100 000. В состав полипептидной цепи фиброина включены практически остатки всех α -аминокислот, входящих в состав природных белков. Хотя первичная структура фиброина до конца

не установлена, в молекуле белка найдено высокое содержание глицина, аланина, серина и тирозина.

Фиброин нерастворим в воде и во многих органических растворителях. Легко растворим в кислотах (H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 , HCOOH), а также в медно-аммиачном, медно-глицериновом, медно-этилендиаминовом растворах. Действие щелочей, особенно при нагревании, приводит к гидролизу фиброина. К кислотам фиброин более устойчив, чем к щелочам. Фиброин чувствителен к действию окислителей. Наличие в структуре фиброина большого числа разнообразных групп дает возможность химической модификации шелкового волокна.

Кератин. Фибриллярный белок — основная составная часть шерстяного волокна. Молекулярная масса полипептидной цепи 60 000. Состав и строение кератина шерсти точно не установлены, однако известно, что в молекулу входят остатки аланина, глицина, валина, лейцина, лизина, цистина, глутаминовой кислоты и др. Характерная особенность строения кератина — повышенное содержание диамино- и дикарбоновых кислот, что приводит к возникновению поперечных связей ионного типа. Шерсть довольно устойчива к действию кислот, но разрушается под влиянием щелочей. При химических воздействиях на шерстяное волокно или ткань необходимо учитывать чувствительность кератина к действию окислителей, а также солей тяжелых металлов (Al, Fe, Cr, Sn и др.).

Коллаген. Фибриллярный белок — основная составная часть коллагеновых волокон соединительной ткани животных. По прочности на растяжение пучок коллагеновых волокон практически не уступает стальной проволоке. В состав коллагена входят остатки 20 различных α -аминокислот.

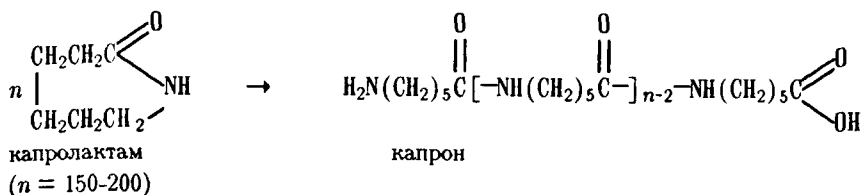
Как уже отмечалось, белки — важная составная часть пищи. Необходимо отметить, что уже несколько десятилетий ведутся работы по искусственному синтезу пищевых аминокислот и получению пищевых веществ из непищевого сырья.

Большие количества шерсти и шелка потребляются текстильной промышленностью, из шкур животных вырабатываются различные сорта кож. Из белковых веществ готовят различные сорта клея, желатину, пластические массы и др.

7.4. Полиамидные волокна

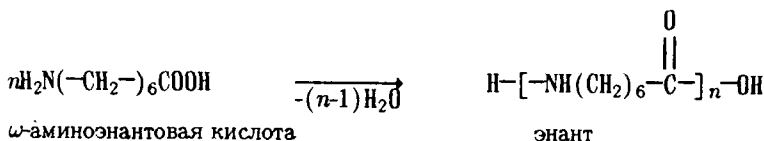
Полиамидные волокна получают из полиамидных смол, расплав которых пропускают через фильеры. Отметим наиболее широко используемые полиамидные волокна:

поликапрамидное волокно (капрон, перлон, силон, найлон 6), полимер получают полимеризацией капролактама (лактама ϵ -аминокапроновой кислоты):

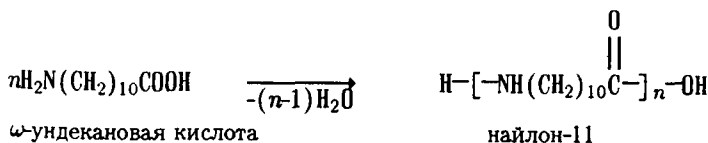


полигексаметиленадипинамидное волокно (найлон 6,6), получение и применение (см. разд. III;6.2).

полиэнантамидное волокно (энант, найлон 7), получают поликонденсацией ω -аминоэнантовой кислоты:



полиундеканамидное волокно (рильсан, ундекан, найлон 11), получают поликонденсацией ω -амиоундекановой кислоты:



Из приведенных формул полиамидных волокон следует, что они

напоминают полипептидные цепи белков. Однако между ними есть существенное отличие: в полипептидах пептидные группы разделены одним атомом углерода, а в молекулах полиамидов — четырьмя и более атомами. Это и определяет отличия свойств полиамидных волокон от натуральных (шерсть и шелк).

Полиамидные волокна характеризуются высокой степенью упорядоченности структуры и кристалличности. Для них характерны высокая прочность на разрыв, эластичность, устойчивость к истиранию. Причем по этому показателю они превосходят все известные натуральные и синтетические волокна.

Для полиамидных волокон характерна относительно высокая устойчивость к действию сильных минеральных кислот и особенно щелочей. Однако эти волокна обладают низкой термо- и светостойкостью, устойчивостью к действию микроорганизмов. К недостаткам изделий из полиамидных волокон следует отнести значительно пониженные (по сравнению с изделиями из натуральной шерсти и шелка) гигиенические качества.

Наиболее важные термины и понятия

Биполярный ион (в аминокислотах). Внутренняя соль, образовавшаяся в результате внутримолекулярного взаимодействия карбоксильной и аминогрупп.

Вторичная структура белка. α -Спиральная форма и нитевидная β -структура полипептидных цепей, образующиеся в результате действия соответственно внутримолекулярных или межмолекулярных водородных связей.

Глобулярные белки. Белки, молекулы которых имеют форму клубка.

Денатурация белков. Разрушение у белков каким-либо воздействием (жесткое излучение, нагрев, химическое воздействие) четвертичной, третичной и вторичной структур.

Пептид. В общем виде полиамид, построенный из остатков α -аминокислот. Различают дипептиды, трипептиды и полипептиды.

Первичная структура белка. Последовательность, в которой остатки α -аминокислот соединены в молекуле белка.

Третичная структура белка. Глобулярная или фибриллярная агрегация макромолекул белка.

Фибриллярные белки. Белки, молекулы которых имеют форму жгута.

Четвертичная структура белка. Биологические комплексы нескольких ассоциированных белков.

Штеккера-Зелинского синтез. Синтез аминокислот действием на альдегид аммонийхлорида и цианида натрия.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3-аминобутановая кислота; б) 4-амино-2-метилгексановая кислота; в) β -аминомасляная кислота; г) α -аминокапроновая кислота; д) дипептид на основе аминокислоты; е) трипептид на основе α -аминопропионовой кислоты.

2. Напишите формулы всех возможных изомерных аминокислот состава $C_4H_9NO_2$, содержащих первичную аминогруппу.

3. Напишите схемы реакций получения кислот (действием аммиака на галогенопроизводные кислот): а) аминокислота; б) β -аминомасляная кислота; в) 5-аминогексановая кислота.

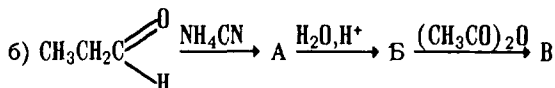
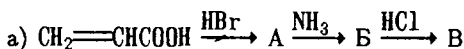
4. Какие аминокислоты можно получить по методу Н.Д.Зелинского из: а) пропаналя; б) бутан-2-она; в) 2-метилбутаналь?

5. Напишите уравнения следующих реакций: а) α -аминопропионовая кислота + NaOH; б) β -аминопропионовая кислота + CH_3Br ; в) 2-аминобутановая кислота + $C_2H_5OH(H^+)$.

6. Напишите уравнения реакций β -аминопропионовой кислоты со следующими веществами: а) HCl б) KOH; в) $(CH_3CO)_2O$; г) $CH_3OH(H^+)$.

7. Какие вещества образуются при нагревании следующих аминокислот: а) α - и γ -аминобутановая; б) 2-аминопропановая?

8. Напишите структурные формулы продуктов реакций в следующих схемах:



9. Напишите схемы следующих реакций: а) поликонденсация 7-аминогептановой кислоты; б) поликонденсация гексан-1,6-диовой кислоты и гекса-1,6-диамина. Назовите образующиеся полимеры.

10. Охарактеризуйте строение природных полипептидных волокон и их отношение к действию кислот, щелочей, растворителей.

7.5. Углеводы (Сахариды)

Название "углеводы" возникло в XIX в. при изучении химического состава природных сахаров, когда было обнаружено, что общая формула большинства из известных сахаров может быть представлена в виде $C_n(H_2O)_m$. Таким образом, формально природные сахара можно рассматривать как гидраты углерода, т.е. углеводы. С развитием химии этого класса соединений стало ясно, что не все соединения, имеющие подобное соотношение углерода, кислорода и водорода, по своим свойствам могут быть отнесены к углеводам, и наоборот, не все углеводы имеют указанное соотношение элементов. Так что название "углеводы" используют в силу традиции и в последнее время все чаще заменяют на термин "сахариды". К углеводам (сахаридам) относят особую группу полиоксиальдегидов (альдегидоспиртов), полиоксикетонов (кетоспиртов), а также некоторые продукты их превращений и конденсации.

Значение углеводов в жизнедеятельности живых организмов трудно переоценить. Наряду с жирами и белками, углеводы — одна из основных частей пищи человека и животных. Фрагменты молекул углеводов входят в состав нуклеотидов (см. разд. V;3), из которых построены нуклеиновые кислоты, ответственные за передачу наследственных признаков. Огромные объемы углеводосодержащего сырья перерабатываются в различных отраслях промышленности. Велико потребление углеводов в текстильной, целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей и химической промышленности.

Углеводы составляют основную массу органического вещества планеты (~80% сухого вещества растений).

Углеводы принято делить на моносахариды, олигосахариды, полисахариды.

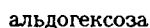
Моносахариды — углеводы, не подвергающиеся гидролизу с образованием более простых соединений, являются основной составной частью олигосахаридов и полисахаридов.

Олигосахариды — состоят из нескольких остатков молекул моносахаридов (как правило, в состав олигосахаарида входят от двух до десяти остатков молекул моносахаридов). По свойствам напоминают моносахариды. При гидролизе превращаются в моносахариды.

Полисахариды — высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из сотен и тысяч остатков молекул моносахаридов. По свойствам существенно отличаются от моносахаридов. Полный гидролиз полисахаридов приводит к моносахаридам.

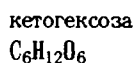
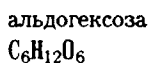
Моносахариды классифицируют по природе карбонильной группы и числу атомов углерода в молекуле.

Моносахариды делят на альдозы (содержат в молекуле альдегидную группу) и кетозы (содержат в молекуле кетонную группу). Альдозы и кетозы подразделяют на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы и октозы — соединения, содержащие три, четыре, пять, шесть семь и восемь атомов углерода соответственно, например:



В природе чаще встречаются гексозы и пентозы. Изомерия моносахаридов связана с положением карбонильной группы в углеродной цепи и наличием асимметрических атомов углерода (хиральных центров) в молекуле. Практически все моносахариды имеют неразветвленную углеродную цепь, которую нумеруют с конца, расположенного ближе к карбонильной группе.

Очевидно, что в альдозах карбонильная группа всегда находится у первого углеродного атома, в кетозах — как правило, в положении 2, т.е. альдозы и кетозы с одинаковым числом атомов углерода являются изомерами, например:

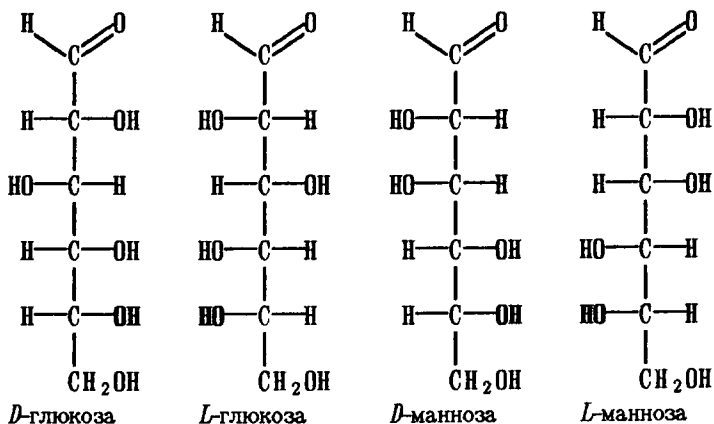


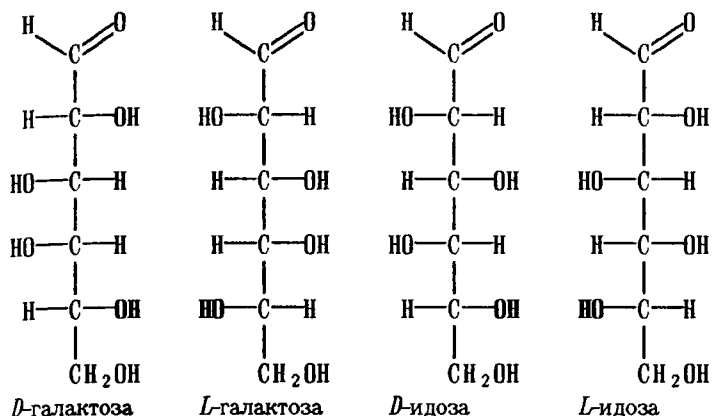
Как следует из приведенных формул, в молекуле альдогексозы имеется 4, а в молекуле кетогексозы 3 асимметрических атома углерода (обозначены звездочками). Итак, для альдогексоз будет 16, а для кетогексоз — 8 энантиомеров, т.е. соответственно 8 пар и 4 пары зеркальных изомеров.

Все 16 энантиомерных альдогексоз известны, при этом они либо выделены из природных источников, либо получены синтетически. Каждая из восьми альдогексоз имеет свое индивидуальное название: глюкоза, манноза, аллоза, альтроза, гулоза, галактоза, идоза и талоза. Энантиомеры в каждой паре имеют одно и то же название, но перед названием каждого из них ставят букву *D*; либо *L*, т.е. соединения соответственно относят к *D*- или *L*-ряду (см. разд. II).

Отметим, что при написании проекционных формул моносахаридов углеродную цепь пишут вертикально, при этом карбонильная группа (как главная) должна быть ближе к верхнему краю цепи. Принадлежность к *D*- или *L*-ряду определяется положением гидроксильной группы при асимметрическом атоме, наиболее удаленном от карбонильной группы (в приведенных формулах этот гидроксил выделен жирным шрифтом). Если гидроксильная группа обращена вправо, то изомер называют *D*-изомером, если влево — то *L*-изомером.

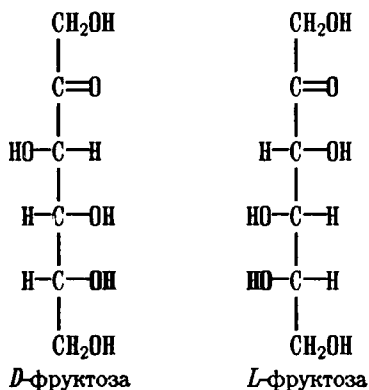
Приведем зеркальные изомеры некоторых альдогексоз:





Характерное для каждого энантиомера направление вращения плоскости поляризованного света обозначают знаками (+) и (—).

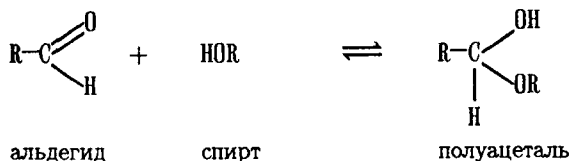
Из кетогексоз следует отметить фруктозу (плодовый сахар):



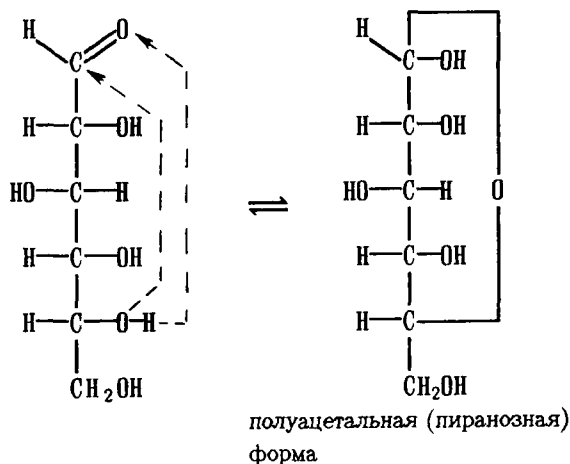
Как уже отмечалось, в случае кетогексозы должно быть 4 пары энантиомеров (зеркальных изомеров). Действительно, кроме *D*- и *L*-фруктозы существует еще три пары энантиомерных кетогексоз: *D*- и *L*-сорбоза, *D*- и *L*-тагатоza и *D*- и *L*-псикоза, отличающиеся различным расположением атомов водорода и гидроксильных групп.

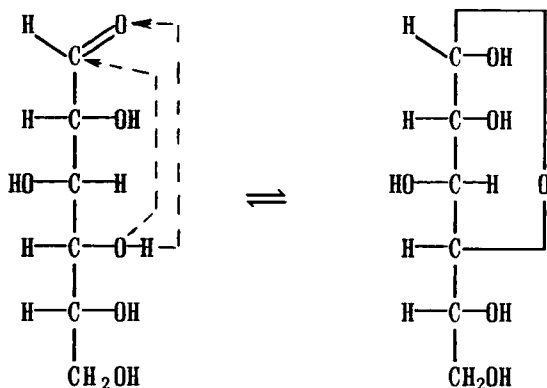
Циклические формы моносахаридов. На основе ряда химических свойств моносахаридов было сделано предположение о том, что полисахариды существуют в основном не в принятой линейной открытой форме, а в циклической форме, причем такой, в которой отсутствует карбонильная группа. Это предположение с развитием спектральных методов исследования было подтверждено.

Как же происходит образование циклической формы моносахарида? Вспомним, что одна из типичных реакций альдегидов — взаимодействие со спиртами с образованием полуацеталей (см. разд. III;4), легко распадающихся на альдегиды и спирты, а возникающий в результате присоединения (в полуацетали) гидроксил отличается повышенной реакционной способностью:




В линейных формах моносахаридов имеются одновременно как карбонильные группы, так и несколько гидроксильных групп. В результате внутримолекулярного взаимодействия между этими группами образуются полуацетали, имеющие циклическое строение. Например, для альдогексозы взаимодействие легче всего должно происходить за счет гидроксильных групп при четвертом и пятом атомах углерода, так как в этих случаях будут образовываться наиболее устойчивые пяти- и шестичленные циклы (см. разд. IV;1):






полуацетальная (фуранозная) форма

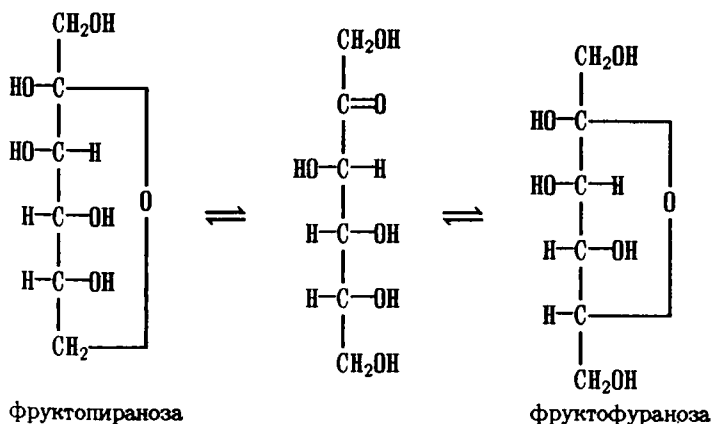
В приведенной форме записи цикл принято изображать так, чтобы атом кислорода находился справа от углеродной цепочки. Шестичленную циклическую полуацетальную форму называют *пиранозной формой*, так как по строению напоминает гетероциклическое соединение —

тетрагидропиран  O. Пятичленная циклическая полуацетальная

форма по строению напоминает тетрагидрофуран  O, ее называют

фуранозной формой. В случае глюкозы полуацетальную форму с шестичленным циклом называют *α-глюкопиранозой*, а с пятичленным — *α-глюкофуранозой*.

Кетозы также образуют пяти- или шестичленные циклы. Покажем это на примере фруктозы:

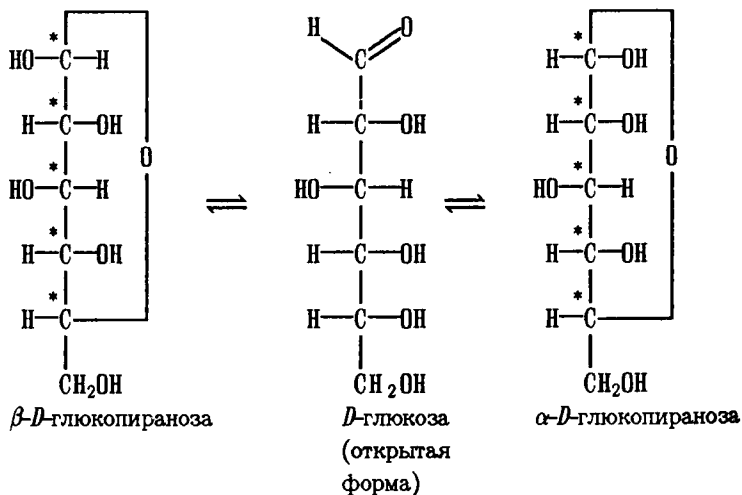


фруктопираноза

фруктофураноза

По аналогии с названиями, приведенными для глюкозы, циклические формы фруктозы называют *фруктофураноза* и *фруктопираноза*. Следует отметить, что преимущественно образуются шестичленные (пиранозные) формы альдогексоз, поскольку они более устойчивы, чем пятичленные. Для кетогексоз, наоборот, преимущественно образуются пятичленные (фуранозные) формы.

При образовании циклической структуры в молекуле моносахарида появляется еще один асимметрический атом углерода. Действительно, атом углерода, который входил в состав карбонильной группы; после замыкания цикла оказывается связанным с четырьмя различными заместителями. Таким образом, полуацетальная форма (как пиранозная, так и фуранозная) образуется из линейной формы в виде двух стереоизомеров с противоположным расположением гидроксила и атома водорода. Приведем полуацетальные формы *D*-глюкозы с шестичленным кольцом:



Изомер, в изображении которого полуацетальный гидроксид находится справа от углеродной цепочки, принято называть α -формой, а изомер с левосторонним положением гидроксила — β -формой. Заметим, что α - и β -формы не являются оптическими антиподами, так как имеют противоположное расположение групп лишь при одном асимметрическом атоме. При остальных асимметрических атомах расположение групп у них одинаково. Следовательно, α - и β -формы — диастереомеры (см. разд. II).

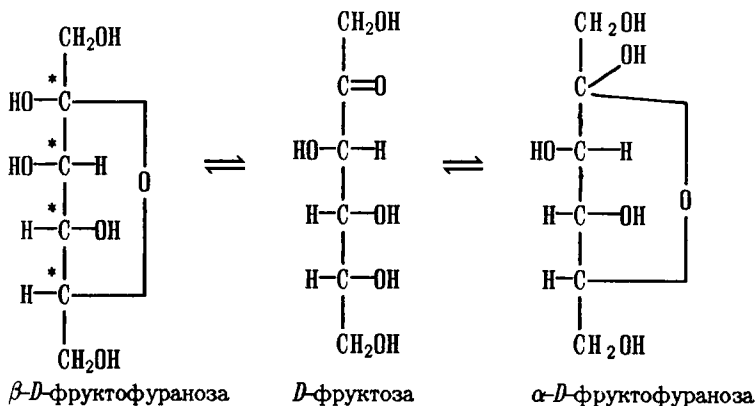
Асимметрический атом углерода, возникающий при образовании

циклической полуацетальной формы, называют также *аномерным* атомом углерода или *аномерным центром*. Соответственно, α - и β -формы моносахаридов называют α - и β -аномерами.

Поскольку α - и β -формы моносахаридов — диастереомеры, они отличаются по своим физико-химическим свойствам (температура плавления, растворимость и др.), но прежде всего углом вращения плоскости поляризованного света; например, α -D-глюкопираноза имеет удельное вращение $+112^\circ\text{C}$, а β -D-глюкопираноза $+19^\circ\text{C}$. Пятичленная форма D-глюкозы также существует в виде двух диастереомеров.

Таким образом, в циклической форме молекулы глюкозы имеется пять асимметрических атомов углерода, следовательно, глюкоза в циклической форме существует в виде 32 стереоизомеров.

Для кетогексозы — фруктозы также характерны циклические α - и β -формы, при этом новый асимметрический атом углерода возникает в положении 2:



У фруктозы в циклической форме имеется четыре асимметрических атома углерода, и, следовательно, для нее существует 16 стереоизомеров.

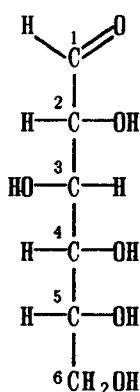
Введем еще одно определение: возникающий при образовании циклической формы полуацетальный гидроксил часто называют гликозидным (для глюкозы — глюкозидный) гидроксилом.

Перспективные формулы полуацетальных форм моносахаридов

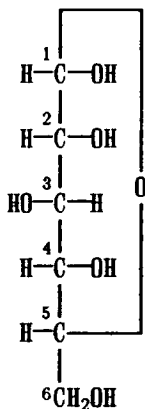
При рассмотрении приведенных циклических форм моносахаридов создается впечатление о неправильности шести- и пятичленных цик-

лов, что противоречит имеющимся данным о форме кольца и пространственном расположении атомов и групп относительно плоскости цикла.

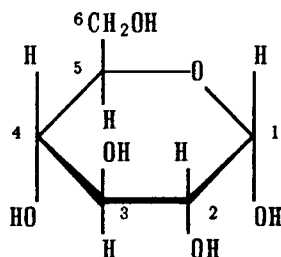
Более верно отражают реальное положение, так называемые перспективные формулы (формулы Хеурса), в которых атомы, образующие кольцо, располагают в одной, перспективной плоскости, а атомы и группы при асимметрических атомах углерода — сверху и снизу от плоскости цикла. Приведенные ниже формулы позволяют установить взаимосвязь между различными формами *D*-глюкозы и их изображениями.



I. Открытая форма
D-глюкозы



II. Циклическая форма
 α -*D*-глюкозы



III. Перспективная форма
 α -*D*-глюкозы

Из сравнения формул II и III следует, что те атомы и группы, которые в формуле II пишутся слева, в перспективной формуле III пишутся сверху от плоскости кольца, а группы, расположенные справа в формуле II, в формуле III оказываются под плоскостью кольца. Для упрощения атомы углерода в перспективных формулах не пишут.

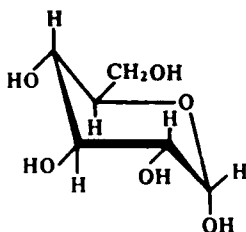
В таких формулах оксиметильную группу ($-\text{CH}_2\text{OH}$) пишут сверху над плоскостью кольца, а атом водорода, связанный с углеродом C^5 , под плоскостью кольца.

Таким образом, в перспективных формулах гликозидный гидроксил в α -форме находится под плоскостью, а в β -форме — над плоскостью кольца.

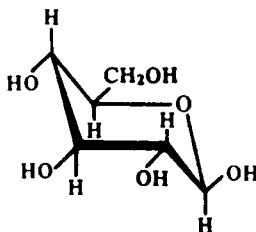
Следует отметить, что идеализированные плоские пяти- и шестичленные циклы формул Хеурса также только приблизительно отражают строение циклических форм моносахаридов. Согласно современным

представлениям наиболее близким к реальности будет изображение пиранозного цикла в виде кресла. В этом случае достигается самая ненапряженная, а значит, и наиболее энергически выгодная структура. (Подробнее о различных конформациях циклических структур см. разд. IV;1.)

D-Глюкопиранозы в форме кресла изображены ниже.



α -D-глюкопираноза



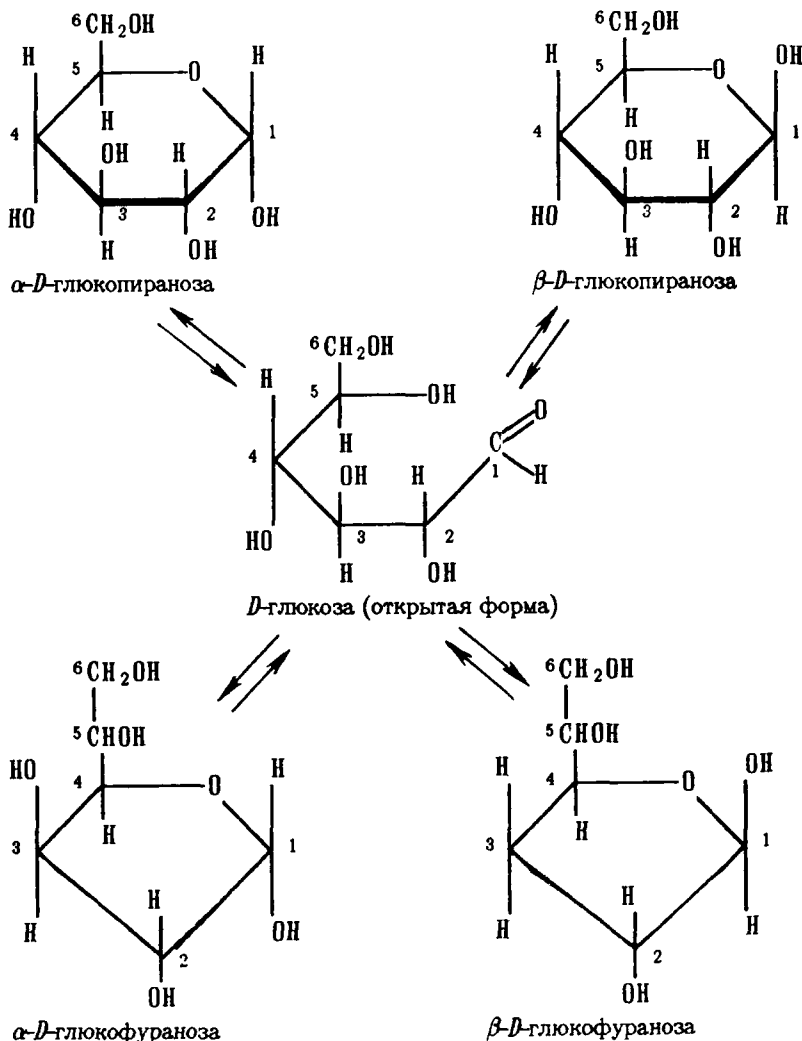
β -D-глюкопираноза

В кресловидной конформации гидроксильные группы (за исключением группы при первом углеродном атоме в α -форме) расположены экваториально. т.е. отталкивание между ними, определяющее в значительной степени напряжение структуры, минимально.

Таутомерия моносахаридов

Возникает вполне законный вопрос. В какой же форме в действительности существуют моносахариды? В кристаллическом состоянии моносахариды существуют в циклической форме. Например, для альдогексоз преимущественна пиранозная форма. Так, природная *D*-глюкоза находится в глюкопиранозной форме. При растворении под влиянием растворителя часть циклов молекулы моносахарида размыкается и переходит в открытую форму. При этом атом водорода гликозидного гидроксила переходит к атому кислорода мостика, и вновь образуется гидроксильная группа при атоме углерода, находящемся в положении 5. Атом кислорода гликозидного гидроксила после отрыва от него атома водорода связывается двойной связью с первым углеродным атомом, образуя вновь альдегидную группу. Затем часть молекул, перешедших в открытую форму, опять замыкается в цикл, при этом могут образовываться не только исходная шестичленная форма, но и ее аномер, а также α - и β -фуранозные формы. Образовавшиеся циклические формы затем вновь переходят в открытую и т.д. Через определенное время в растворе наступает подвижное (динамическое) равновесие

весие — состояние, при котором количество всех образующихся форм моносахарида остается постоянным. В этом состоянии глюкоза преимущественно находится в циклической пиранозной форме, незначительная часть молекул — в пятичленной циклической форме и лишь доли процента — в открытой форме. Например, для *D*-глюкозы содержание открытой формы составляет всего 0,024%. Изложенное может быть отражено следующей схемой:



Явление, при котором два или более изомера обратимо переходя

друг в друга, называют *таутомерией*. В данном случае речь идет о так называемой *кольчато-цепной таутомерии*. Пять изображенных ранее структур называют таутомерами.

Мутаротация

Процесс растворения моносахаридов в воде и связанное с этим явление таутомерии сопровождаются определенным оптическим эффектом. Так, если растворить в воде α -D-глюкопиранозу, то свежеприготовленный раствор при 20°C будет вращать плоскость поляризованного света на +112°C. Со временем это вращение будет уменьшаться до +52°C. В случае β -D-глюкопиранозы угол вращения плоскополяризованного света от первоначального значения +19°C также постепенно увеличится до +52°C.

Изменение угла вращения плоскости поляризованного света раствора сахаридов во времени называют *мутаротацией*.

Очевидно, что причиной мутаротации являются таутомерные превращения. Угол вращения плоскости поляризованного света свежеприготовленного раствора определяется взаимодействием со светом той полуацетальной формы моносахарида, которая была растворена. По мере превращения этой формы в другие таутомерные формы угол вращения плоскости поляризованного света раствором будет постепенно меняться, так как очевидно, что он будет определяться алгебраической суммой углов вращения каждой из таутомерных форм, а их концентрация меняется во времени. После установления динамического равновесия, т.е. состояния, когда концентрация всех таутомерных форм становится постоянной, угол вращения плоскости поляризованного света также приобретает некую постоянную величину.

Физические свойства

Моносахариды — кристаллические, бесцветные вещества, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде, в органических растворителях их растворимость значительно ниже. Как уже указывалось, растворы моносахаридов оптически активны.

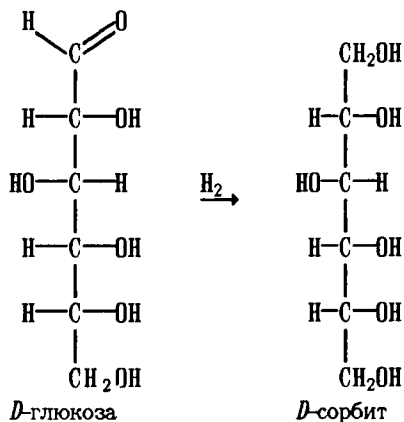
Химические свойства

Моносахариды — полифункциональные соединения со смешанными функциями. Их химические свойства определяются наличием в моле-

куле карбонильной группы, спиртовых гидроксильных групп и полуацетального гидроксила.

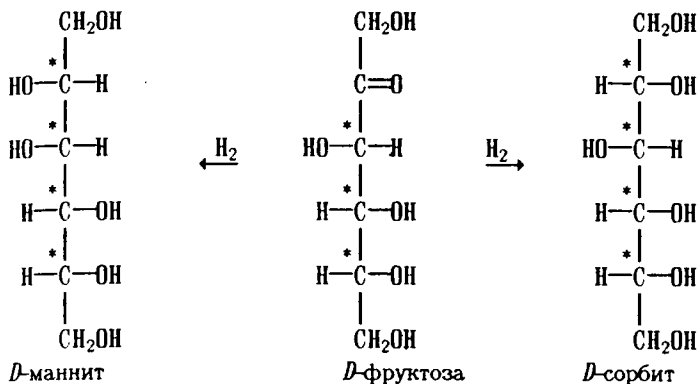
Поскольку в растворах моносахариды находятся в различных таутомерных формах, то в зависимости от того, какую функциональную группу будет атаковать реагент, в реакцию может вступать либо открытая, либо циклическая форма моносахарида. В результате реакции прореагировавшая форма, по-видимому, будет выводиться из равновесия, что потребует смещения равновесия в сторону образования этой формы. Таким образом, несмотря на сравнительно небольшое содержание в растворе, например, открытой формы, при достаточном количестве реагента моносахарид может весь прореагировать именно в этой форме.

Восстановление. При действии на моносахариды восстановителей в реакцию вступает карбонильная группа, которая превращается при этом в гидроксильную. Моносахариды в результате реакции превращаются в многоатомные спирты. Например, *D*-глюкоза дает при восстановлении шестиатомный спирт *D*-сорбит:



В качестве восстановителей могут быть использованы водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni), алюмогидрид лития LiAlH_4 , амальгама натрия; восстановление может быть проведено и электрохимически.

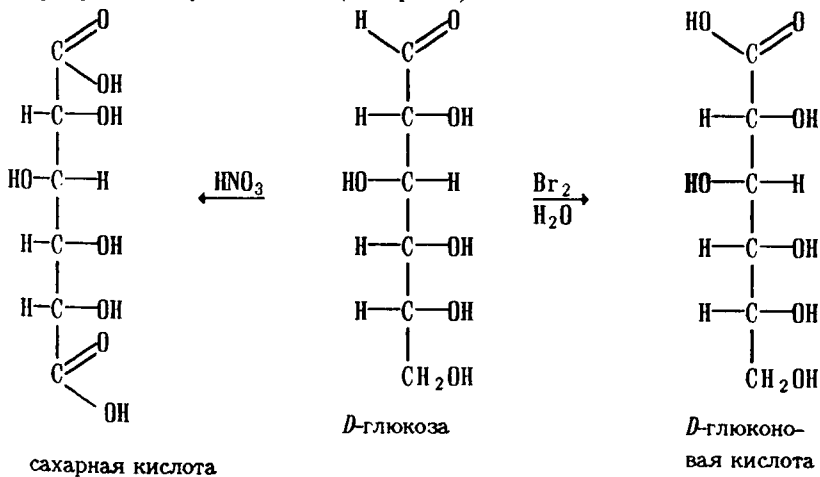
При восстановлении кетоз получается не один, а два изомерных спирта. Например, *D*-фруктоза превращается в *D*-сорбит и *D*-маннит:



Этот факт объясняется тем, что при восстановлении кетоз углерод карбонильной группы (которая находится не на конце цепи, как в альдозах) становится асимметрическим.

Многоатомные спирты, получающиеся при восстановлении гексоз и пентоз, называемые сахарными спиртами или сахароспиртами, используют на практике. Например, *D*-сорбит — исходное соединение в синтезе витамина С, его также используют как заменитель сахара в пище больных сахарным диабетом.

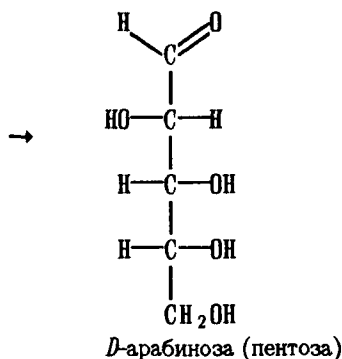
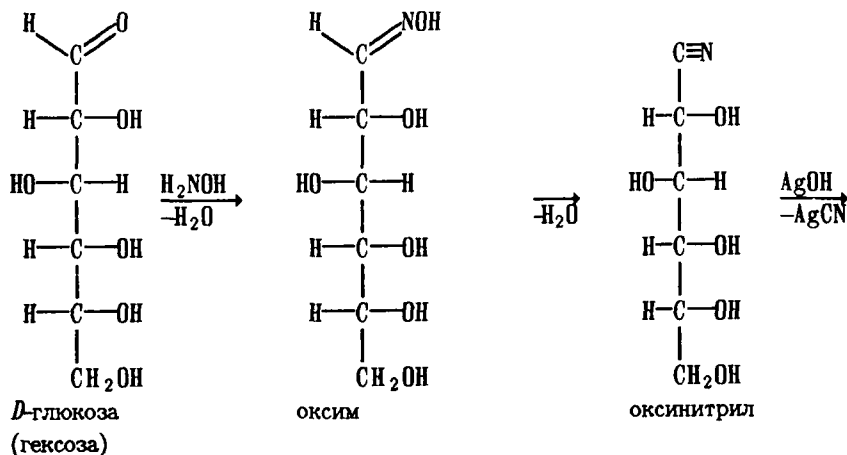
О к и с л е н и е. При окислении моносахаридов в зависимости от типа окислителя образуются различные продукты. При действии на альдозы слабых окислителей, например бромной воды, затрагивается только альдегидная группа и получаются одноосновные кислоты (альдоновые). При действии сильных окислителей, например HNO_3 , окисляется не только альдегидная группа, но и первичная спиртовая группа, и образуются двухосновные (сахарные) кислоты:



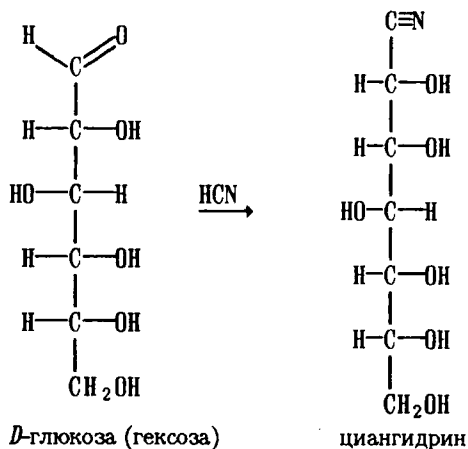
В случае кетоз при окислении происходит разрыв углерод-углеродных связей около карбонильной группы.

Интересно, что если для обычных карбонильных соединений реакция "серебряного зеркала" и взаимодействие с реактивом Фелинга наблюдается только для альдегидов, но не кетонов, то в случае моносахаридов эти качественные реакции характерны для альдоз и кетоз.

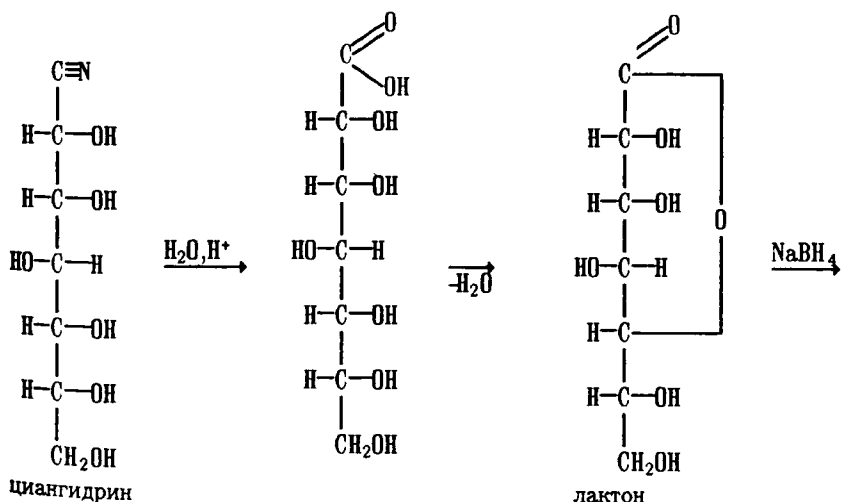
Реакция с гидроксиламином. При взаимодействии с гидроксиламином моносахариды образуют соответствующие оксимы, которые могут быть превращены в моносахариды с меньшим числом атомов углерода:

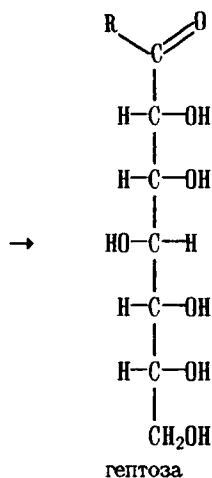


Реакция с синильной кислотой. Синильная кислота присоединяется к карбонильной группе моносахарида с образованием циангидрина:



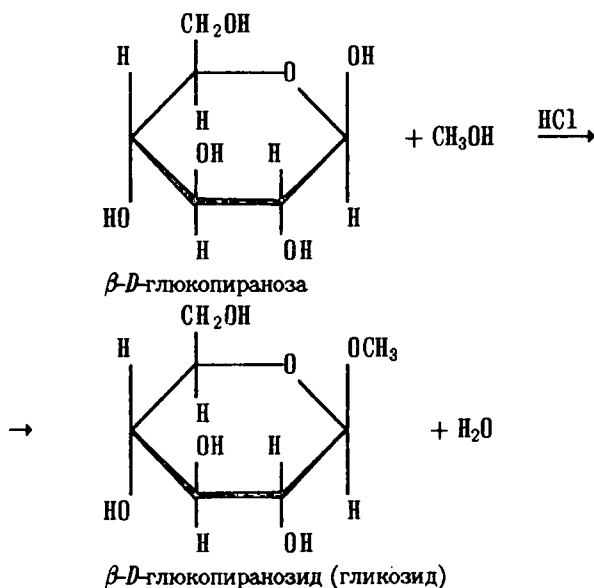
Образовавшийся циангидрин может быть введен в дальнейшие химические превращения, например, на его основе синтезируют моносахариды с увеличенной на один атом (по сравнению с исходной) углеродной цепочкой. Для этого циангидрин подвергают гидролизу и дегидратации, а образовавшийся цикл (лактон) восстанавливают до альдоз:





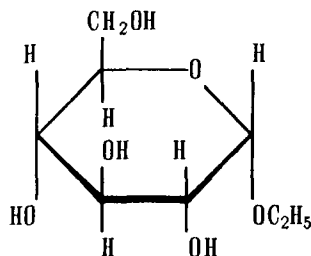
Реакция со спиртами. В приведенных реакциях моносахариды вступают во взаимодействие в открытой форме. Известны также превращения, которые обусловлены свойствами моносахаридов как циклических многоатомных спиртов. Особую роль при этом играет полуацетальный (гликозидный) гидроксил, отличающийся специфической, повышенной реакционной способностью.

При нагревании моносахаридов с низшими спиртами в присутствии сухого HCl атом водорода в гликозидном гидроксиле замещается на алкильный радикал с образованием простого эфира (гликозида):

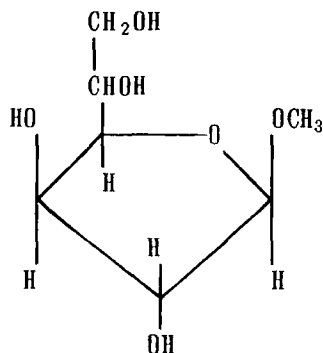


Остальные спиртовые гидроксилы в этих условиях во взаимодействие не вступают.

Производные моносахаридов с замещенным водородом гликозидного гидроксила называются *гликозидами*. В зависимости от того, из какой конкретной полуацетальной формы и какого спирта образован гликозид, строится и название гликозида, например:



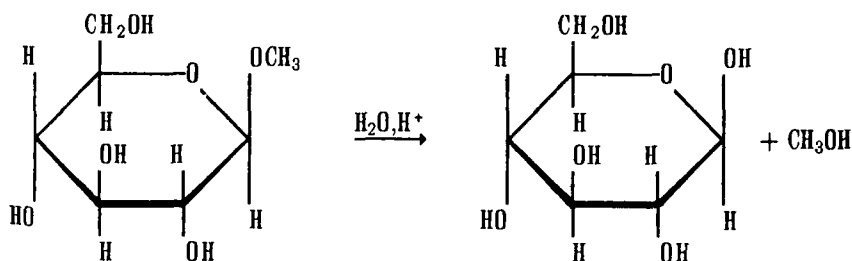
этил- α -D-глюкопиранозид



метил- β -D-глюкофуранозид

Заметим, что CH_3 —, C_2H_5 и вообще любой другой радикал, стоящий в этом положении, называют *аликоном* (несахарной частью).

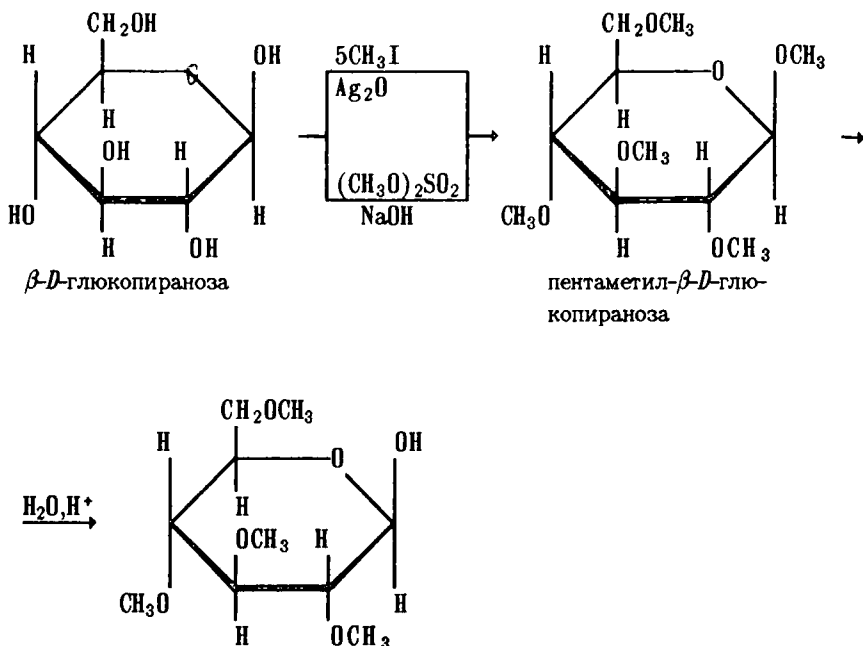
Действием воды в присутствии разбавленных минеральных кислот алкилгликозиды расщепляются на исходные компоненты, тогда как обычные простые эфиры в указанных условиях не гидролизуются:



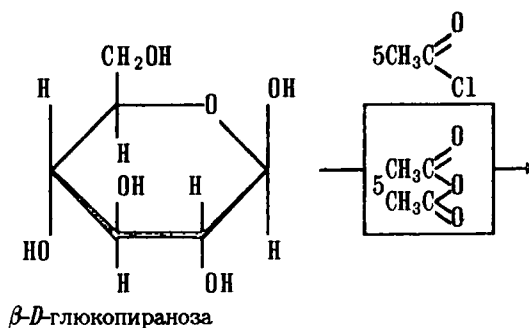
Поскольку в алкилгликозидах нет свободного полуацетального гидроксила, то, следовательно, невозможно и таутомерное превращение их в открытую форму.

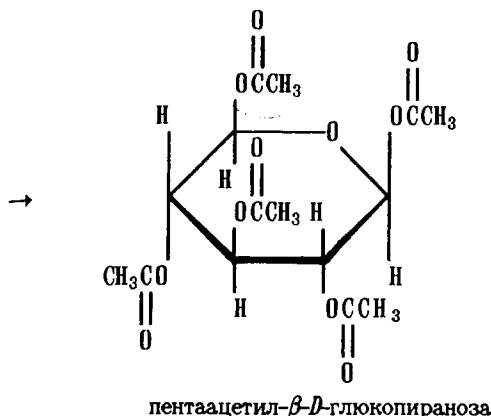
Образование простых эфиров. При действии на моносахариды алкилирующих реагентов, например метилиодида (в присутствии Ag_2O) или диметилсульфата (в присутствии щелочи), этерифицируются все гидроксильные группы.

Если затем подвергнуть кислому гидролизу полностью алкилированный моносахарид, то гидролизуется только гликозидная группировка, а остальные эфирные связи не затрагиваются:



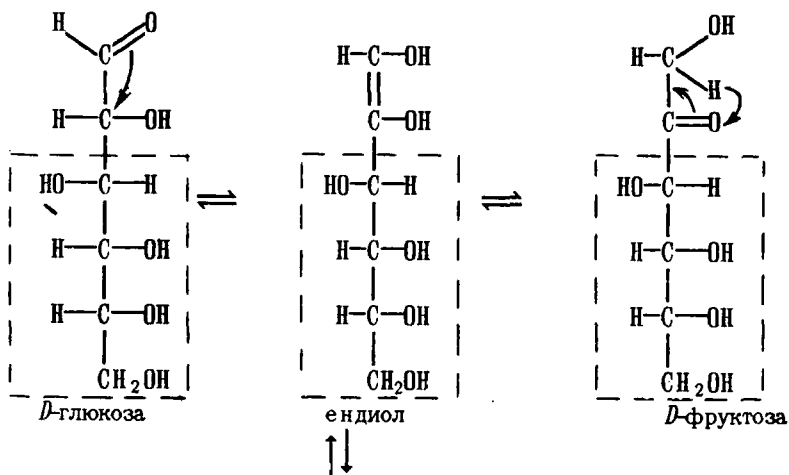
Образование сложных эфиров. При действии на моносахариды ангидридов или галогенангидридов карбоновых кислот образуются полные сложные эфиры:

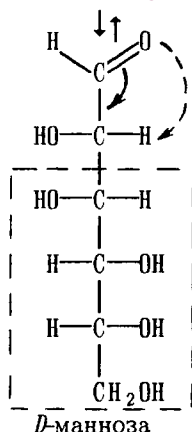




Ацетаты моносахаридов легко гидролизуются щелочами до исходных моносахаридов.

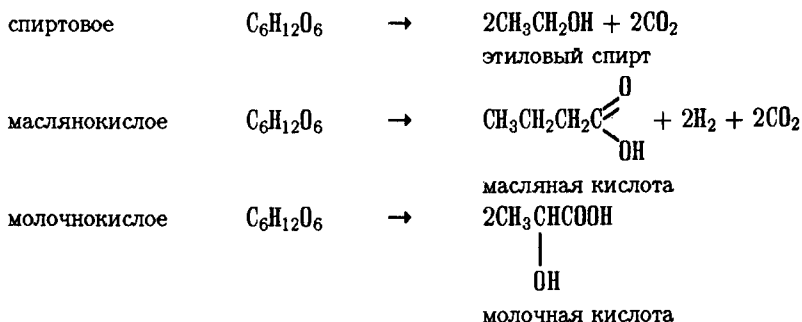
Действие щелочей (эпимеризация). При действии на моносахариды щелочей происходит их изомеризация в смесь моносахаридов, отличающихся конфигурацией при втором атоме углерода или строением групп при первом и втором атомах. Эту реакцию называют *эпимеризацией*, а указанные вещества — *эпимерами*. Например, если подействовать щелочью на D-глюкозу, D-маннозу либо D-фруктозу, то во всех случаях через некоторое время получится одинаковая смесь, состоящая из трех названных моносахаридов. Причина этого явления — образование под действием щелочи общего для глюкозы, маннозы и фруктозы так называемого *ендиола*, который может затем превращаться в любой из этих моносахаридов:





Пунктирным контуром отмечена неизменяющаяся в ходе реакции часть молекулы. Пунктирные стрелки показывают перемещения электронов и атомов, приводящие к образованию эндиола.

Брожение моносахаридов. Брожение — расщепление молекул сахаров под влиянием ферментов. Установлено, что различные виды микроорганизмов вызывают различные виды брожения, т.е. в ходе превращения получают различные продукты. По названию конечных продуктов реакции различают спиртовое, лимоннокислое, молочнокислое, маслянокислое и другие виды брожения:



7.5.2. Дисахариды

Дисахариды, состоящие из остатков двух молекул моносахаридов, встречаются в свободном виде в природе, например: лактоза — в молоке млекопитающих, сахароза — в фруктах. Дисахариды могут быть получены при частичном гидролизе полисахаридов, например мальтозу получают из крахмала, а целлобиозу — из целлюлозы.

Гидролиз самих дисахаридов под действием разбавленных кислот приводит к моносахаридам, которые входят в состав дисахаридов в циклической форме. Связь между остатками моносахаридов осуществляется за счет двух гидроксильных групп — по одной от каждой молекулы.

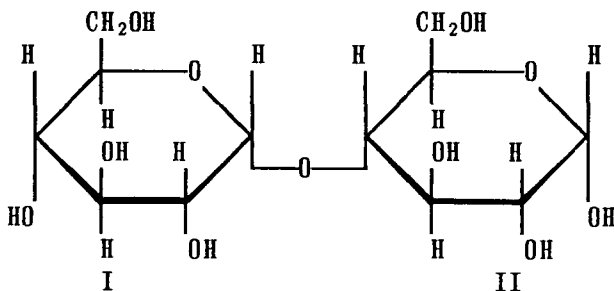
В зависимости от того, какие гидроксильные группы участвуют в образовании связи между остатками моносахаридов, все дисахариды делят на две группы. Если в образовании связи участвует гликозидный гидроксил одного моносахарида и негликозидный гидроксил другого моносахарида, то такую связь называют *гликозид-гликозой* (иногда моногликозидной), а образовавшийся дисахарид относят к *восстанавливающим* дисахаридам (гликозил — гликозы). Если в образовании дисахаридов участвуют гликозидные гидроксилы обоих моносахаридов, то это *гликозид-гликозидная* связь, а образовавшийся дисахарид относят к *невосстанавливающим* дисахаридам (гликозил-гликозиды).

В молекулу дисахаридов могут входить остатки как одинаковых, так и различных моносахаридов.

Восстанавливающие дисахариды (гликозил-гликозы)

Важнейшие представители этого типа дисахаридов — мальтоза (солодовый сахар) и целлобиоза.

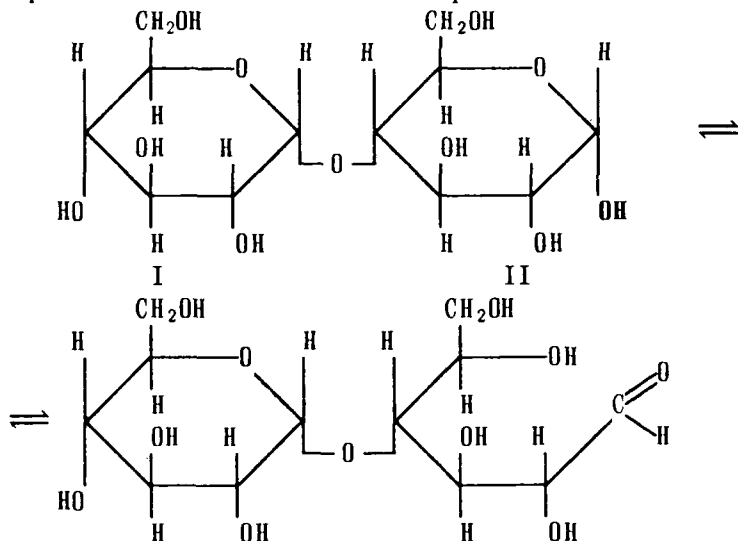
Мальтоза образуется при неполном гидролизе крахмала. Она состоит из двух остатков молекул *D*-глюкозы в α -пиранозной форме:



мальтоза

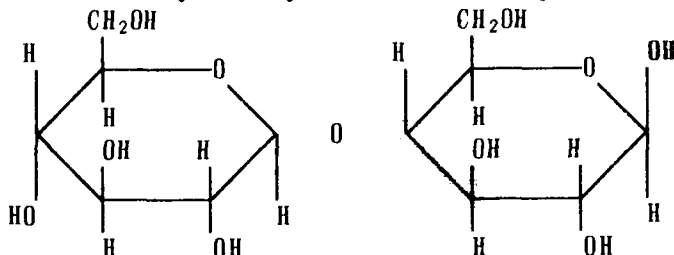
Связь между остатками молекул α -*D*-глюкозы в мальтозе осуществляется за счет гликозидного гидроксила одной молекулы (фрагмент I) и гидроксила при четвертом углеродном атоме другой молекулы (фрагмент II).

Таким образом, в остатке II моносахарида имеется свободная гликозидная группа (выделена жирным). В растворе этот моносахаридный остаток может таутомерно переходить из циклической формы в открытую. При этом его связь с остатком I сохраняется:



Возможность кольчато-цепной таутомерии одного из моносахаридных остатков определяет химические свойства мальтозы. Она, подобно моносахаридам, вступает в реакции карбонильных соединений: дает реакцию "серебряного зеркала", восстанавливает жидкость Фелинга. Эти реакции и определили название данной группы углеводов — восстанавливающие дисахариды. В то же время в циклической таутомерной форме мальтоза может реагировать со спиртами (по гликозидному гидроксилу) или с алкилгалогенидами (по всем гидроксилам). Для мальтозы характерно явление мутаротации.

Целлобиоза, образующаяся при неполном гидролизе целлюлозы, состоит из остатков двух молекул *D*-глюкозы в β -пиранозной форме:

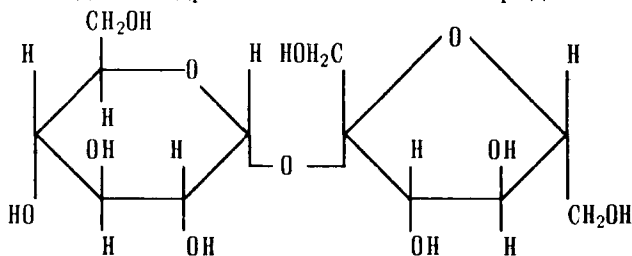


Так же, как и в молекуле мальтозы, в целлобиозе связь между

двумя остатками молекул β -D-глюкозы образована за счет гликозидного гидроксила одной молекулы и гидроксила при четвертом углеродном атоме другой молекулы. Поскольку в одном моносахаридном фрагменте остается свободный гликозидный гидроксил (выделен жирным шрифтом), целлобиоза, подобно мальтозе, проявляет способность к таутомерии, а следовательно, и химические свойства, аналогичные мальтозе.

Невосстанавливающие дисахариды (гликозил-гликозиды)

Один из наиболее важных и распространенных дисахаридов этого типа — сахароза (тростниковый, свекловичный сахар), которую выделяют из сахарного тростника или из сахарной свеклы, сахароза содержится также в других растениях. Она состоит из остатков D-глюкозы в α -пиранозной форме и молекулы D-фруктозы в β -фуранозной форме. Связь между этими остатками моносахаридов в сахарозе осуществляется за счет гликозидных гидроксильных групп обоих моносахаридов:



сахароза

Таким образом, в молекуле сахарозы отсутствует гликозидный гидроксил, циклические формы оказываются зафиксированными и ни одна из них не может таутомерно переходить в открытую форму.

Сахароза не проявляет свойств, характерных для карбонильных соединений: не дает реакции "серебряного зеркала" и не восстанавливает раствор жидкости Фелинга (отсюда название сахарозы и других аналогично построенных дисахаридов — невосстанавливающие). У сахарозы отсутствует мутаротация.

Гидролиз сахарозы действием разбавленных кислот или ферментов приводит к глюкозе и фруктозе. При этом образующаяся смесь глюкозы и фруктозы вращает плоскость поляризованного света влево (-40°), тогда как исходная сахароза вращает плоскость поляризации вправо ($+66^\circ$). Изменение угла вращения плоскости поляризации на противоположный в результате реакции называют *инверсией*. Полученную в результате гидролиза смесь равных количеств фруктозы и глюкозы называют инвертным сахаром (искусственным медом).

Кроме применения в качестве продукта питания (сахар) некоторые производные сахарозы используются в ряде промышленных отраслей. Например, сложные эфиры (ацетаты и бензоаты) — при изготовлении специальных сортов стекла, полимерных материалов, лаков, в качестве детергентов.

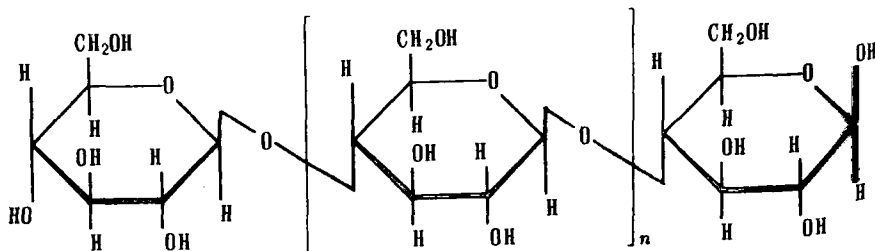
7.5.3. Полисахариды

Макромолекулы полисахаридов состоят из большого числа остатков молекул моносахаридов в циклической форме, связанных между собой кислородными мостиками. Связь между остатками молекул моносахаридов в природных полисахаридах осуществляется за счет гликозидного гидроксила одной молекулы и одного из спиртовых гидроксидов другой, т.е. они построены подобно восстанавливающим дисахаридам. Рассмотрим наиболее важные природные полисахариды: целлюлоза (клетчатка), крахмал, гликоген (животный крахмал).

Все указанные полисахариды состоят из регулярно повторяющихся звеньев *D*-глюкозы в циклической пиранозной форме. Поэтому состав большинства из них можно выразить общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_x$, где x — число моносахаридных остатков, входящих в состав макромолекулы, которое может составлять много тысяч.

Целлюлоза (клетчатка) является основной частью оболочек растительных клеток. Содержится в большом количестве в оболочках плодов и семян, входит в состав овощей, фруктов, круп и т.п. Древесина на 50—70% состоит из целлюлозы. Растительные волокна, например хлопковая вата, — практически чистая целлюлоза.

Молекула целлюлозы представляет собой цепь, состоящую из остатков *D*-глюкозы в β -пиранозной форме. Остатки *D*-глюкозы связаны между собой по моногликозидному типу связи: связь между остатками молекул *D*-глюкозы осуществляется за счет гликозидного гидроксила одной молекулы и гидроксила, стоящего у четвертого атома углерода другой молекулы. Строение макромолекулы целлюлозы может быть выражено следующей формулой:



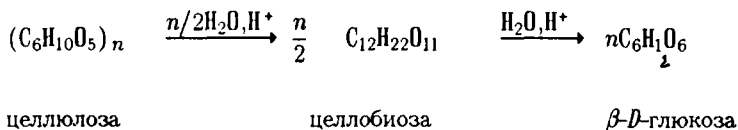
Имеющиеся данные о размерах макромолекул целлюлозы показывают, что эти размеры колеблются в довольно широких пределах. Например, вискозиметрические исследования медно-аммиачных растворов целлюлозы дают для хлопковых волокон степень полимеризации $n = 10\ 000$ и молекулярную массу — $1\ 600\ 000$, для целлюлозы льняных волокон $n = 36\ 000$ и молекулярную массу — $5\ 800\ 000$.

Целлюлоза нерастворима в органических растворителях (спирт, эфир, ацетон и др.), воде, водных растворах щелочей и разбавленных кислот. Растворима в реактиве Швейцера (раствор соли или гидроксида меди в концентрированном аммиаке), водном растворе $ZnCl_2$, концентрированных минеральных кислотах (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4).

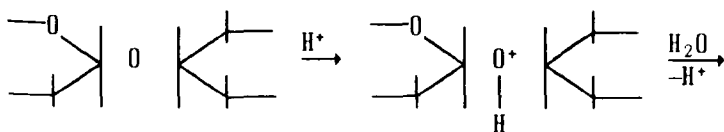
Целлюлоза — реакционноспособное соединение, местами атаки химических реагентов являются гидроксильные группы и кислородные мостики между остатками моносахаридов.

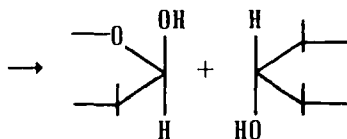
Целлюлоза имеет низкую термоустойчивость: начинает разрушаться уже при температуре порядка $100^\circ C$, при $170\text{--}180^\circ C$ происходит разрушение цепей макромолекул, обугливание, при температуре выше $400^\circ C$ происходит возгорание.

Действие растворов минеральных кислот при нагревании приводит к разрушению цепи — гидролизу, который можно остановить на промежуточной стадии, при этом в качестве продукта реакции получается дисахарид целлобиоза. Конечный продукт гидролиза — β -D-глюкоза:



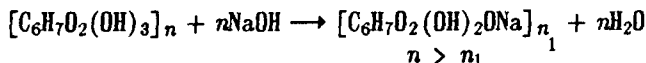
Этот процесс используют для получения технического этилового спирта из отходов деревообрабатывающего производства. Выделенную после гидролиза глюкозу сбраживают и получают в результате этанол. Наиболее легко гидролиз идет под действием азотной, соляной, серной кислот, несколько медленнее действует фосфорная. Химическая суть гидролиза макромолекулы целлюлозы под действием кислот заключается в протонировании по кислородному мостику и последующего разрыва связи между остатками глюкозы:





В зависимости от типа окислителя (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO_3 , O_2 воздуха) и его концентрации, а также от температуры процесса в целлюлозе проходят деструктивные изменения различной степени глубины. При этом может происходить окисление первичных гидроксильных групп до карбоксильных и вторичных — до карбонильных, окислительный разрыв пиранозного цикла, деструкция макромолекулы по гликозидным связям. Указанные процессы приводят к заметному ухудшению физико-механических показателей волокна. Например, сильно окисленная целлюлоза способна растворяться даже в растворе мыла.

Без доступа воздуха целлюлоза практически не подвергается действию разбавленных щелочей даже при температурах $100\text{--}130^\circ\text{C}$. Концентрированные щелочи, например NaOH , уже на холоде вызывают глубокие изменения целлюлозы. Можно считать установленным, что при действии щелочи на целлюлозу происходит замещение атомов водорода в части гидроксильных групп на атом натрия:

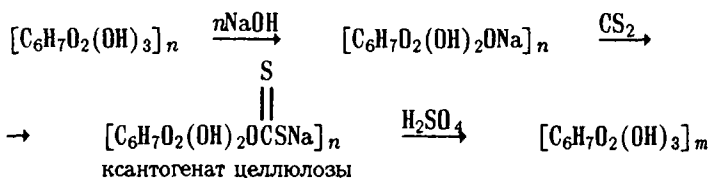


Образуется так называемая *алкалицеллюлоза* или *щелочная целлюлоза*, которая при обработке водой легко превращается в модифицированную целлюлозу, так называемую *гидратцеллюлозу*, по химическому составу не отличающуюся от исходной. Под действием щелочи в гидратцеллюлозе протекают структурные изменения, в частности, уменьшается n , что определяет изменения в свойствах волокна; оно набухает, лучше окрашивается. Если обработка щелочью проведена при натяжении, то ткань приобретает шелковистый блеск, одновременно повышается прочность. Этот процесс назван *мерсеризацией*.

Искусственные целлюлозные волокна

Сырьем для производства искусственных волокон является целлюлоза, получаемая из хлопка или древесины. В настоящее время производятся следующие волокна: вискозное, медно-аммиачное, ацетатное и триацетатное.

Вискозное волокно получают обработкой целлюлозы водным раствором NaOH , а затем сероуглеродом CS_2 . При этом получается так называемый ксантогенат целлюлозы, который затем растворяют в 4–6%-ном водном растворе NaOH , и после выдерживания образовавшуюся "вискозу" продавливают через фильеры в специальную ванну с раствором H_2SO_4 и некоторых солей:



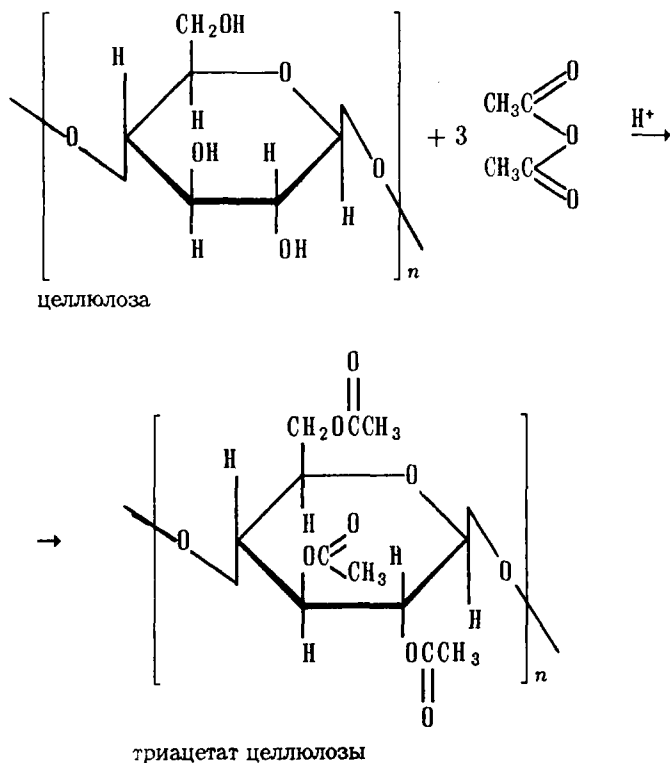
В ванне происходит образование нитей волокна. После нескольких последующих операций отделки (промывка, десульфирование, белиение и др.) получают вискозное волокно.

По составу вискозное волокно представляет собой гидратцеллюлозу. Следует отметить, что при мерсеризации хлопкового волокна не происходит существенного укорочения цепей макромолекул, в то время как в процессе получения вискозного волокна цепи значительно укорачиваются, степень полимеризации n снижается до 230–320. Вискозное волокно имеет более рыхлую структуру, более гигроскопично, сильнее набухает.

Вискозное волокно модифицируют путем привитой полимеризации. В качестве мономеров используют акрилонитрил, стирол, метилвинилпиридин и др. Модификация дает возможность значительно изменять в желаемом направлении свойства вискозного волокна, например повысить его устойчивость к действию солнечного света. В РФ например, выпускается волокно МТИЛОН — сополимер целлюлозы (60%) и акрилонитрила (40%), устойчивое к действию света и микроорганизмов и по внешнему виду напоминающее шерсть.

Медно-аммиачное волокно. Как уже отмечалось, целлюлоза хорошо растворяется в специальном растворителе, так называемом реактиве Швейцера, представляющем собой раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в концентрированном водном растворе аммиака. При выдавливании через фильеры медно-аммиачного раствора целлюлозы в подкисленную воду происходит образование шелковистых нитей. Образовавшееся волокно по химической природе также является гидратцеллюлозой и по свойствам приближается к вискозному волокну, differing от него более высокой прочностью как в сухом, так и во влажном состоянии.

Ацетатное волокно. При обработке целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии ледяной уксусной и серной кислот получают полный сложный эфир целлюлозы и уксусной кислоты — триацетат целлюлозы:



который подвергают частичному гидролизу:



Полученный диацетат целлюлозы растворяют в смеси ацетона и спирта и пропускают через фильтры, удаляют растворители, обдувая теплым воздухом. Таким образом получают нити ацетатного шелка. Ацетатное волокно отличается от вискозного более низкой

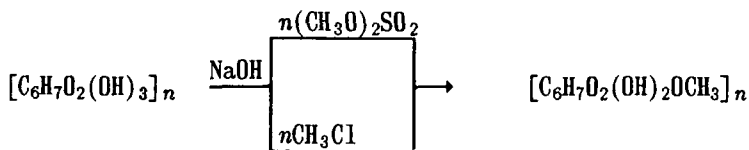
гигроскопичностью, меньшей набухаемостью, имеет более высокое эластичное удлинение, но менее прочно на разрыв и менее устойчиво к истиранию. Ацетатное волокно устойчиво к биологическим воздействиям, не повреждается молью, микроорганизмами. Будучи сложным эфиром, ацетатное волокно легко омыляется щелочами, переходя в гидратцеллюлозу, теряя при этом свои свойства. Ацетатное волокно термопластично, размягчение наступает при температуре выше 180°C и при 230°C волокно плавится с разложением.

Триацетатное волокно получают непосредственно из триацетилцеллюлозы, растворяя ее в метиленхлориде и продавливая раствор через фильеры в осадительную ванну. Отличающееся более низкой гигроскопичностью по сравнению с ацетатным волокном, триацетатное волокно более устойчиво к действию кислот, щелочей, окислителей, обладает высокой светостойкостью и электрическим сопротивлением, устойчивостью к биологическим воздействиям.

Ацетилцеллюлозу в больших количествах используют в производстве пластмасс, лаков, негорючей киноплёнки.

Некоторые простые и сложные эфиры целлюлозы. Кроме описанных эфиров практическое значение имеют и некоторые другие производные целлюлозы.

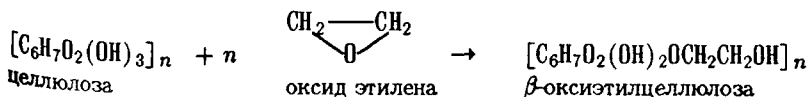
Целлюлоза, как многоатомный спирт, может образовывать простые эфиры. Например, действием таких метилирующих реагентов, как диметилсульфат, хлористый или иодистый метил, в присутствии щелочи получают метилцеллюлозу:

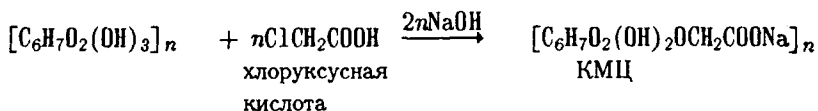


метилцеллюлоза

В зависимости от количества метилирующего реагента получают метилцеллюлозу с различной степенью замещения гидроксильных групп. Препараты метилцеллюлозы используют при отделке текстильных материалов в качестве аппретирующего и клеящего материала.

Действием на целлюлозу оксида этилена получают β-оксиэтилцеллюлозу, которую используют при шлихтовании, аппретировании, печатании тканей:

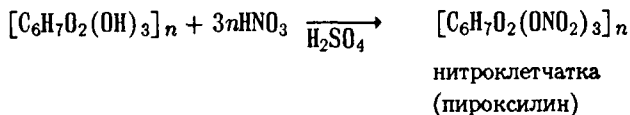




Степень этерификации регулируется условиями реакции. КМЦ используют также в качестве добавки к детергентам для повышения моющего эффекта.

Простые эфиры целлюлозы используют также для производства лаков, эмалей, клеев, обоев, специальных сортов бумаги и др.

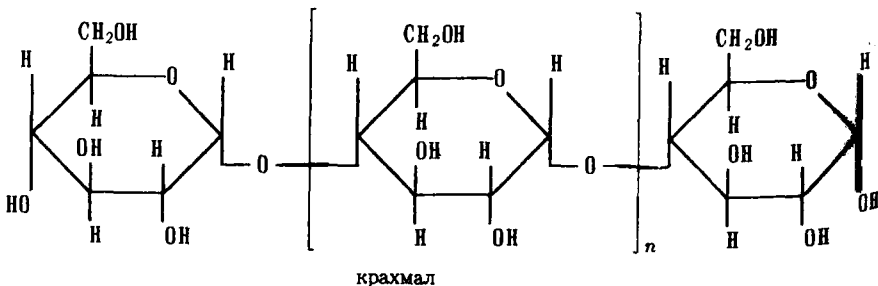
Обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот получают азотнокислые эфиры:



Могут быть получены продукты различной степени замещения — моно-, ди- и тринитраты целлюлозы. Нитраты целлюлозы используют при производстве бездымного пороха, нитролаков, нитрокрасок. Сама целлюлоза используется при производстве бумаги, картона, как конструкционный материал.

Наиболее распространенный в природе резервный полисахарид крахмал, является питательным веществом растений. Накапливается в зернах, плодах растений, клубнях картофеля и других корнеплодов.

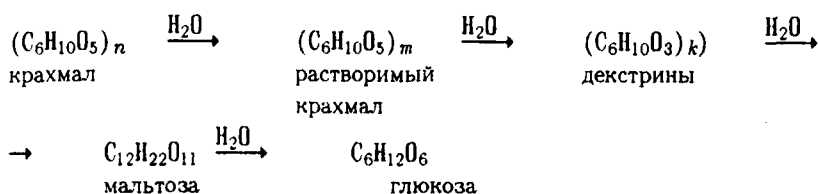
Крахмал — смесь высокомолекулярных соединений, состоящих из остатков *D*-глюкозы в α -пиранозной форме. Остатки α -*D*-глюкозы связаны между собой в крахмале по моногликозидному типу связи:



Обрабатывая крахмал горячей водой, можно разделить его на две части: более растворимую амилозу и амилопектин. Установлено, что амилоза состоит из неразветвленных макромолекул, степень полимеризации равна 200—1000 и молекулярная масса — от десятков до сотен тысяч. В отличие от амилозы молекулы амилопектина имеют боковые ответвления, молекулярная масса их достигает 1 000 000, а степень полимеризации составляет 500—6000.

Как и целлюлоза, крахмал нерастворим в обычных органических растворителях и холодной воде, в горячей воде образуется коллоидный раствор, так называемый крахмальный клейстер.

Гидролиз крахмала под действием разбавленных минеральных кислот или ферментов проходит ступенчато по схеме:



Декстрины — более простые полисахариды по сравнению с крахмалом. Лучше усваиваются живыми организмами. Образуются, например, при выпечке хлеба из крахмала муки (образование корки).

Будучи ценным питательным веществом, крахмал является составной частью таких продуктов, как хлебобулочные изделия, крупы, картофель и др. Крахмал используют при производстве спирта, ацетона, некоторых карбоновых кислот и т.д., а также как загуститель при отделке текстильных материалов. Находит применение в производстве клеев, бумаги, картона и др.

Учитывая высокую пищевую ценность крахмала, во многих странах проводятся исследования, направленные на его замену в ряде отраслей промышленности.

Наиболее важные термины и понятия

Ацетатное волокно. Искусственное волокно, получаемое из ацетилцеллюлозы.

Брожение. Ращепление молекул моносахаридов под влиянием ферментов. В зависимости от типа образующихся продуктов различают следующие виды брожения: спиртовое, молочно-кислое, масляно-кислое и т.д.

Вискозное волокно. Искусственное волокно, получаемое химической переработкой целлюлозы, включающей получение ксантогената целлюлозы.

Восстанавливающие дисахариды. Проявляют свойства восстановителей, дают характерные для альдегидов реакцию с реактивом Фелинга и реакцию "серебряного зеркала".

Гликозиды. Производные моносахаридов, в которых водород в полуацетальном гидроксиле замещен на радикал.

Гликозидный гидроксил. Гидроксил, возникающий при образовании циклической формы моносахарида.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Простой эфир целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa]_n$.

Мутаротация. Изменение угла вращения плоскости поляризованного света во времени.

Невосстанавливающие дисахариды. Не проявляют свойств восстановителей. Не реагируют с реактивом Фелинга и не дают реакцию "серебряного зеркала".

Нитроклетчатка (пироксилин). Тринитрат целлюлозы.

Таутомерия моносахаридов. Явление взаимного перехода открытой и циклических форм моносахарида в растворе.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) альдогексоза; б) кетопентоза; в) кетогептоза; г) альдотетроза. Обозначьте звездочками асимметрические атомы углерода в этих соединениях.

2. Напишите проекционные формулы всех стереоизомерных альдотетроз. Отметьте изомеры *D*- и *L*-рядов. Укажите пары оптических изомеров и диастереомеров.

3. Объясните явление кольчато-цепной таутомерии моносахаридов. Напишите формулы таутомеров для: а) альдогексозы; б) кетогексозы.

4. Сколько оптических изомеров существует для открытой и циклической форм *D*-глюкозы? Что такое α - и β -циклические формы моносахаридов?

5. В какой из таутомерных форм *D*-глюкоза будет реагировать с: а) $CH_3OH(H^+)$; б) водородом; в) $(CH_3CO)_2O$ (5 моль); г) реактивом Фелинга; д) $Br_2(H_2O)$? Напишите уравнения реакций.

6. В какой из таутомерных форм *D*-фруктоза будет реагировать с: а) HCN ; б) $C_2H_5OH(H^+)$; в) H_2 ? Напишите схемы реакций.

7. Напишите структурные формулы: а) метил- α -*D*-глюкопиранозид; б) метил- β -*D*-глюкофуранозид; в) этил- β -*D*-глюкопиранозид; г) метил- β -*D*-фруктофуранозид.

8. Предложите схемы превращения альдопентозы в альдогексозу и альдотетрозы в альдопентозу.

9. Предложите схему превращения альдогексозы в кетогексозу.

10. Напишите структурные формулы восстанавливающего и невосстанавливающего дисахаридов, построенных из остатков α -D-глюкозы.
11. Напишите схемы реакций целлюлозы с: а) раствором Фелинга; б) избытком уксусного ангидрида.
12. Напишите схему гидролиза сахарозы. Назовите образующиеся продукты.
13. Напишите схемы реакций мальтозы с: а) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}^+)$; б) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.
14. Какие реакции надо осуществить для получения вискозного волокна? Чем отличается (по химическому строению) вискозное волокно от ацетатного?
15. Напишите схемы реакций взаимодействия целлюлозы с: а) HNO_3 (конц.); б) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.
16. Напишите схему постадийного гидролиза крахмала. Какие из образующихся продуктов находят практическое применение? Где используется крахмал?

8. ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В предыдущих разделах были описаны структура, методы получения, физические и химические свойства, области применения углеводородов, а также их производных, в которых атом углерода связан с такими элементами ("органогенами"), как C, H, O, N, S, Cl, Br, I. По принятой классификации такие соединения называют органическими. Соединения, в которых атом углерода имеет связи с другими элементами периодической системы, называются *элементарноорганическими соединениями*. Большую группу элементарноорганических соединений составляют *металлоорганические соединения*, в которых имеется связь углерод — металл.

Устойчивые алкильные или арильные металлоорганические соединения характерны только для непереходных металлов. Переходные металлы образуют устойчивые металлоорганические соединения других типов.

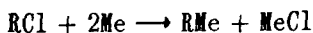
Ранее уже были рассмотрены органические соединения, в которых имелись атомы металлов, например соли карбоновых кислот, алкоголяты. Однако к металлоорганическим соединениям относят лишь такие производные, в которых атом углерода непосредственно связан с атомом металла. В зависимости от валентности металла и числа органических радикалов, связанных с ним, различают полные и смешанные металлоорганические соединения. Для одновалентных металлов возможны только полные металлоорганические соединения общей формулы R-Me (где Me — металл). Для двухвалентных металлов и металлов с более высокой валентностью возможны два типа соедине-

ний. Например, в случае двухвалентных металлов соединения, имеющие строение $R-Me-R$, т.е. в которых металл связан только с атомами углерода, называют полными металлорганическими соединениями, а соединения строения $RMeX$ (где X — галоген, остаток неорганического соединения) — смешанными металлорганическими соединениями.

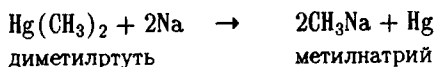
Как правило, металлорганические соединения обладают высокой реакционной способностью, благодаря чему их широко применяют в органической химии (как в лабораторной практике, так и в промышленном органическом синтезе). Характерной особенностью металлорганических соединений является то, что у них связь $C-Me$ полярна в большей или меньшей степени (в зависимости от электроотрицательности металла), но всегда электронное облако связи смещено в сторону атома углерода $\delta^- \leftarrow Me\delta^+$. Величина этого смещения определяет во многом реакционную способность металлорганического соединения. Поскольку органические соединения, содержащие металлы различных групп периодической системы, различаются по методам получения и химическим свойствам, каждая из групп этих соединений будет рассмотрена отдельно. Номенклатура металлорганических соединений имеет общие принципы. Для полных металлорганических соединений названия состоят из названия радикала и названия металла, например C_2H_5Na — этилнатрий, C_4H_9Li — бутиллитий, $(C_2H_5)_3Al$ — триэтилалюминий. Для смешанных металлорганических соединений название состоит из названия радикала, металла и галогена (или другого остатка), например C_2H_5MgBr — этилмагнийбромид, C_4H_9MgCl — бутилмагнийхлорид.

8.1. Органические соединения металлов I группы

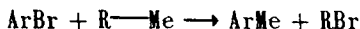
Простейшие органические соединения щелочных металлов могут быть получены реакцией щелочных металлов с алкил- и арилгалогенидами:



Образующееся металлорганическое соединение может вступить далее в реакцию с алкилгалогенидом (см. реакция Вюрца, разд. III;1.1), во избежание этого для синтеза используют другие методы. Например, получение через ртутьорганические соединения:



Для получения ароматических и гетероциклических производных натрия и лития часто используют обменную реакцию с соответствующими бромпроизводными:

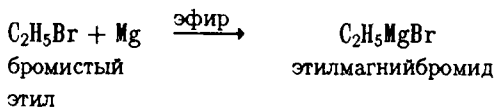


По своему агрегатному состоянию металлоорганические соединения первой группы могут быть как твердые (алкил- и арилнатрий, алкил- и арилкалий, метил-, этил- и ариллитий), так и жидкие (высшие алкильные производные лития) вещества. Их растворимость в органических растворителях весьма различна. Например, производные натрия и калия нерастворимы в органических растворителях, а производные лития хорошо растворимы. Обладая высокой реакционной способностью, эти соединения энергично реагируют с водой, спиртами, первичными и вторичными аминами.

Наиболее применимы на практике натрий- и литийорганические соединения. Их используют в органическом синтезе, в том числе и промышленном, для получения разнообразных органических производных. Алкильные производные натрия и лития используют как катализаторы полимеризации алкенов и алкадиенов (см. разд. III; 1.2). Причем при полимеризации, например, изопрена под влиянием литийорганических соединений образуется *цис*-полиизопрен, идентичный по строению натуральному каучуку.

8.2. Органические соединения металлов II группы

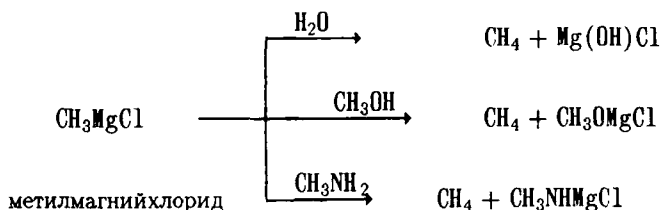
Среди органических производных металлов II группы наиболее значимы соединения магния, а именно смешанные соединения типа RMgX , так называемые "реактивы Гриньяра". Соединения этого типа получают при взаимодействии металлического магния с алкилгалогенидами в среде безводных растворителей (эфир, петролейный эфир, третичные амины), например:



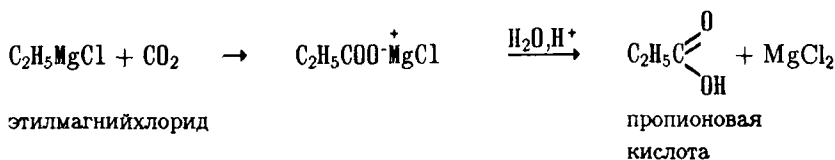
Реактивы Гриньяра — чрезвычайно активные реагенты. Соединения, содержащие активный водород (вода, спирт, аммиак, первичные и вторичные амины), реагируют с ними по схеме:



Например:

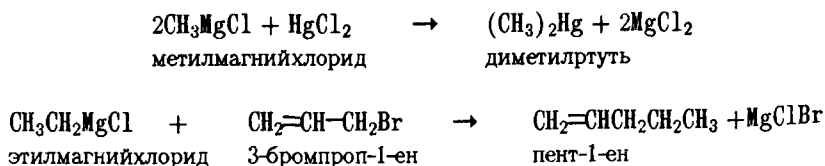


В синтетическом плане важна реакция с CO_2 , приводящая к карбоновым кислотам:



Реакция магнийорганических соединений с карбонильными соединениями представляет собой способ синтеза первичных (в случае формальдегида), вторичных или третичных (в случае других альдегидов или кетонов соответственно) спиртов (см. разд. III;3).

Реактивы Гриньяра могут быть использованы в синтезе других элементарноорганических соединений или в реакциях замещения атома галогена в галогенопроизводных на алкильные радикалы:

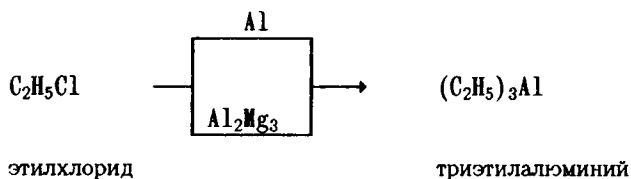


В настоящее время разработаны многочисленные реакции, в которых используют реактивы Гриньяра для получения соединений самых разнообразных типов.

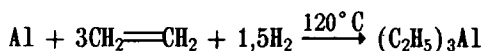
Определенное значение имеют также цинкорганические соединения. По реакционной способности они значительно уступают магнийорганическим соединениям, но могут быть использованы в синтезе кетонов, оксикислот.

8.3. Органические соединения металлов III группы

Из органических производных этой группы наибольший интерес представляют алюминийорганические соединения. Известны разнообразные типы органических производных алюминия, например RAlH_2 , R_2AlH , R_3Al , RAlCl_2 и т.д. Особое значение приобрели триалкильные производные алюминия R_3Al , в частности триэтилалюминий. Его можно синтезировать действием хлористого этила на алюминий или алюминий-магниевый сплав:



Наиболее широко используется метод, предложенный К.Циглером, заключающийся во взаимодействии этилена с водородом и мелко-раздробленным алюминием:



Триэтилалюминий используют в качестве одного из компонентов катализатора для полимеризации алкенов и диенов (см. разд. III;1.2).

8.4. Органические соединения элементов IV группы

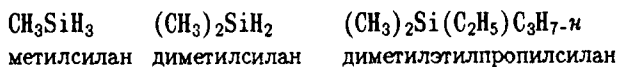
Среди элементорганических соединений IV группы особое место занимают кремнийорганические соединения. Кремний — ближайший аналог углерода, имеет такую же структуру внешнего электронного слоя. Валентность кремния, как и углерода, в большинстве соединений равна четырем. Однако кремний по сравнению с углеродом имеет меньшую электроотрицательность, и поэтому его связи с другими элементами более поляризованы. Этим объясняется тот факт, что структурно подобные соединения кремния и углерода по их реакционной способности и устойчивости связей к разнообразным воздействиям существенно различаются.

Энергия связи Si-Si на ~ 126 кДж меньше, чем энергия связи C-C ; энергия связи Si-H на ~ 84 кДж меньше, чем энергия связи C-H ; в то же время связь Si-O прочнее связи C-O более чем на 84 кДж. В отли-

чие от аналогично построенных соединений углерода кремнийорганические соединения со связями Si—H, Si—Cl, Si—Br, Si—I уже при температуре 20—30°C легко гидролизуются щелочами и кислотами. Кремний не способен образовывать такие длинные цепочки за счет связей Si—Si, как атом углерода, но сравнительно легко образует устойчивые высокомолекулярные соединения со связями Si—O.

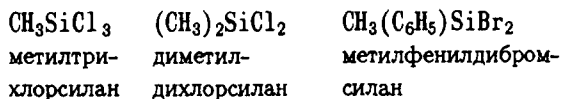
Принято рассматривать кремнийорганические соединения как производные силанов $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Рассмотрим основные классы кремнийорганических соединений.

Алкилсиланы $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$. Называют алкилсиланы, исходя из названий соответствующих радикалов:



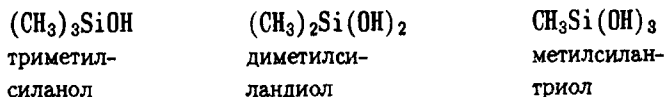
Алкилсиланы, содержащие связи Si—H, — малоустойчивые соединения: легко окисляются и гидролизуются, на воздухе самовозгораются.

Алкил (арил) галогенсиланы $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$:



Производные кремния, содержащие связи Si—галоген, легко гидролизуются даже влагой воздуха, с увеличением числа атомов галогена склонность к гидролизу возрастает.

Алкил (арил) оксисиланы (силанолы) $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$:



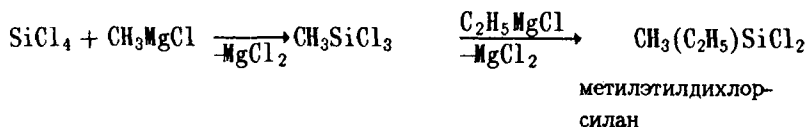
Силанолы — неустойчивые соединения, легко вступают в реакции конденсации и поликонденсации, сопровождающиеся отщеплением воды.

Кроме перечисленных классов кремнийорганических соединений применение находят также алкил (арил) силиламины (силазаны) $\text{R}_n\text{Si}(\text{NH}_2)_{4-n}$, эфиры ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OR})_4$, замещенные эфиры ортокремниевой кислоты $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$.

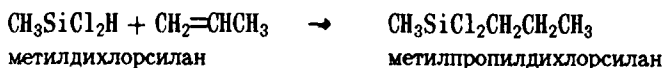
Способы получения кремнийорганических соединений

Прямой синтез. Так называют реакцию элементарного кремния с алкилгалогенидами в присутствии катализаторов при повышенных температурах. К недостаткам метода следует отнести образование смеси алкил (арил) галогенсиланов, выделение из которых индивидуальных соединений представляет довольно трудную задачу.

Синтез с помощью реактивов Гриньяра. Универсальный метод, который позволяет получить кремнийорганические соединения с различными (или одинаковыми) заместителями у атома кремния:



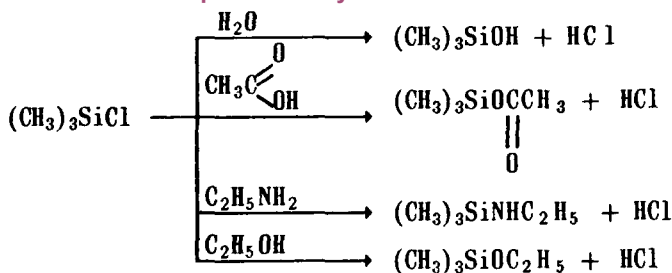
Присоединение силанов к ненасыщенным соединениям



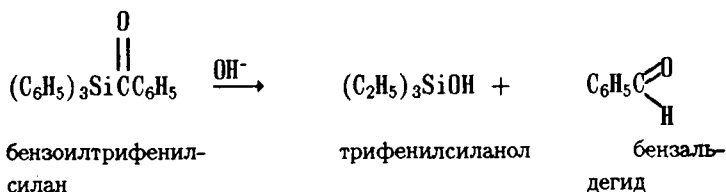
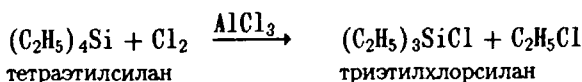
Реакцию присоединения инициируется органическими пероксидами, УФ-облучением, повышенными температурами (150—400°C). В этих реакциях широко используют катализаторы на основе платины.

Химические свойства кремнийорганических соединений

Замещение атомов галогена в галогенсиланах. Алкил(арил)галогенсиланы легко вступают в разнообразные реакции замещения:

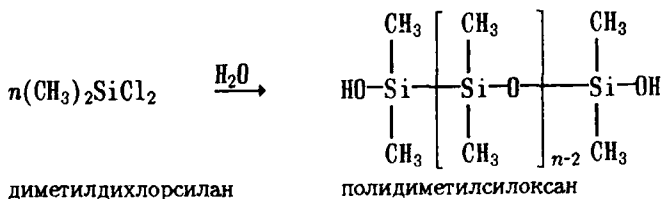
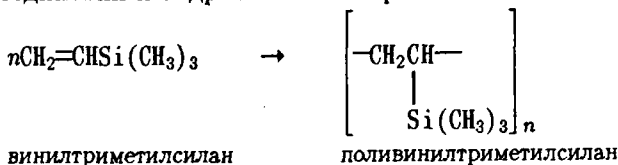


• Расщепление связей кремний-углерод. Связи Si—C способны расщепляться под действием как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов, например:



Высокомолекулярные кремнийорганические соединения

Основной способ получения высокомолекулярных кремнийорганических соединений — полимеризация непредельных кремнийорганических соединений и гидролиз полихлорсиланов:



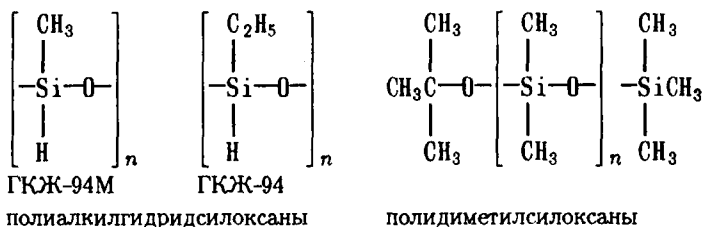
На практике широко используют продукты гидролиза алкил(арил)хлорсиланов, так называемые *полиорганосилоксаны* (силиконы). Свойства получаемых полиорганосилоксанов зависят от природы органических радикалов, молекулярной массы, характера молекулярной цепи и других факторов. Возможность получения полиорганосилоксанов с широким набором физико-химических свойств предопределило и разнообразие областей их практического использования. В промышленно развитых странах практически нет отраслей промышленности, где бы не использовались кремнийорганические материалы. Это — масла с малым давлением насыщенных паров и высокой подвижностью при отрицательных температурах; гидравлические жидкости, способные работать при температурах от -100 до $+300^{\circ}\text{C}$; герметики для электротехнического оборудования и радиоэлектронной аппаратуры с высокими электроизоляционными свойствами, работающие в условиях высокого вакуума и радиации, повышенной влажности и химических воздействий, обладающие высокой стойкостью к вибрациям, механическим и тепловым ударам.

Кремнийорганические каучуки и резины отличаются тепло- и морозостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами. Кремнийорганические соединения широко применяют в строительстве для повышения коррозионной стойкости и морозостойкости бетонов, придания гидрофобных свойств строительным материалам, повышения качества бетонов. Силиконовые покрытия применяют при производстве пищевых продуктов в хлебопекарной, мясной промышленности. Во многих областях медицины и фармации незаменимы кремнийорганические полимеры, они отличаются физиологической инертностью, высокой гидрофобностью, постоянством физико-химических характеристик в широком интервале температур.

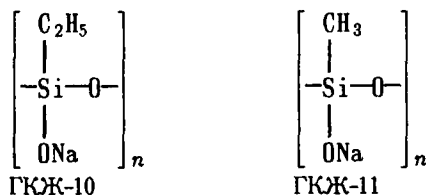
Полиорганосилоксаны в текстильной промышленности используют для отделки тканей из натуральных и синтетических волокон с целью придания им гидрофобных свойств, повышения упругоэластичных свойств и износоустойчивости. Органосилоксаны используют также для грязеотталкивающей отделки. Кремнийорганические соединения повышают гидрофобность, несминаемость и термостойкость нетканых материалов.

Для отделки тканей используют так называемые кремнийорганические жидкости — полиорганосилоксаны относительно небольшой (до 20 000—25 000) молекулярной массы. Кремнийорганические жидкости хорошо растворимы в органических растворителях, но нерастворимы в воде, устойчивы к действию разбавленных кислот и щелочей. Наиболее применимы полиалкилгидридсилоксаны (например, ГКЖ-94М и ГКЖ-94), полидиметилсилоксаны и др. В зависимости от типа обра-

батываемого текстильного материала можно использовать полиорганосилоксаны различного строения:

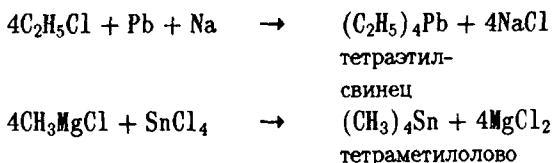


Кремнийорганические соединения используют также для стабилизации перекисных белящих растворов, увеличения количества фиксированного волокном красителя при крашении активными красителями. Для этих целей используются так называемые ГКЖ-10 и ГКЖ-11, имеющие следующее строение:



С помощью кремнийорганических высокомолекулярных соединений решается также задача гидрофобизации кожи, бумаги, картона.

Из других органических производных элементов IV группы можно отметить олово- и свинецорганические соединения. Обычные способы получения этих соединений — действие алкилгалогенидов на сплав свинца или олова с натрием или действие реактива Гриньяра на хлориды этих металлов:

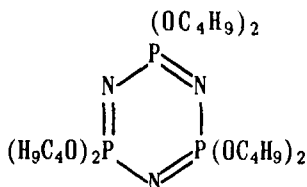


Тетраэтилсвинец в больших количествах применяют как антидетонатор в моторных топливах. Полученные на основе оловоорганических соединений полимерные композиции можно использовать для защиты текстильных материалов, древесины, бетона, металлов от плесневых грибов и микробов.

8.5. Элементарноорганические соединения V группы

Среди органических соединений V группы широко используют производные фосфора. Алкилфосфины RPH_2 , R_2PH , R_3P — обладают слабоосновными свойствами, их используют в качестве компонентов катализаторов в некоторых органических синтезах.

При окислении первичных фосфинов получают алкилфосфоновые кислоты $RPO(OH)_2$. Взаимодействие эфиров фосфористой кислоты с галогеналкилами приводит к эфирам фосфоновых кислот. Органические соединения фосфора, как правило, обладают ярко выраженной биологической активностью, что определяет области их применения, например, боевые отравляющие вещества, пестициды, некоторых фосфорорганических соединений используют в качестве антипиренов, т.е. веществ, придающих тканям огнестойкость. Среди фосфорорганических антипиренов наибольшего внимания заслуживают производные фосфонитрилхлорида $PNC l_2$, например гексабутокситрифосфазен



который вводится непосредственно в прядильный раствор. Огнезащищенные целлюлозные материалы могут быть получены химической модификацией, например этерификацией целлюлозы хлорангидридами фосфорсодержащих кислот или привитой полимеризацией различных фосфорсодержащих мономеров.

8.6. Металлорганические соединения переходных металлов

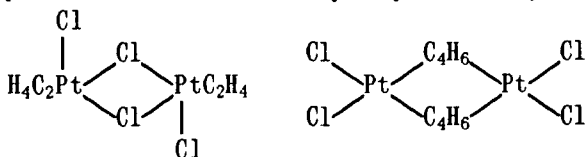
Как уже отмечалось, переходные металлы, как правило, не образуют прочных алкильных и арильных производных (исключение составляет платина). Неустойчивые алифатические и более устойчивые ароматические производные образуют Cu , Ag . Известен ряд устойчивых к действию влаги и кислот золотоорганических соединений. Основные типы металлорганических производных переходных металлов следующие: карбонилы металлов, металлоцены, металлоарены, алкеновые π -

комплексы. Остановимся кратко на характеристике каждой из названных групп.

Карбонилы металлов. Получают действием оксида углерода на металл или соль металла, как правило, под давлением и в присутствии восстановителя. Карбонилы металлов могут иметь различное строение, причем в состав молекулы могут входить один и более атомов металла, например: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Молекулы оксида углерода, входящие в состав карбониллов, легко обмениваются в различных реакциях на алкильные радикалы, галогены и др.

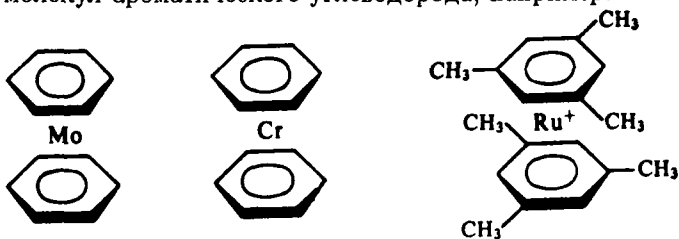
Карбонилы металлов применяют в разнообразных органических синтезах, используют как катализаторы.

π -Комплексы переходных металлов с алкенами и алкадиенами. Склонность к образованию π -комплексов с алкенами и алкадиенами проявляют такие элементы, как Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au. По современным представлениям, связь между атомом металла и алкеном осуществляется как за счет σ -, так и π -связей. Примерами указанных комплексов могут служить следующие:



В последние десятилетия большое внимание уделяется химии комплексных соединений переходных металлов, так как они являются уникальными катализаторами многих оригинальных синтезов, реакций полимеризации.

Металлоарены. Представляют собой π -комплексы переходных металлов с бензолом и другими ароматическими соединениями. Металлоарены имеют различное строение. Так, при нагревании галогенидов переходного металла в ароматическом углеводороде с AlCl_3 и алюминиевой пылью получают так называемые сэндвичеобразные соединения, в которых атом металла как бы зажат между двумя "крышками" молекул ароматического углеводорода, например:



Металлоцены. Действием реактива Гриньяра строения



на FeCl_3 Посон (1951), получил первый представитель

соединений ряда металлоценов — ферроцен, представляющий собой сэндвичеобразную структуру, в которой между двумя циклопентадиенильными кольцами (анионы) находится атом железа в двухвалентном состоянии:



ферроцен

Ферроцен обладает исключительной устойчивостью к нагреванию, не разлагается многими кислотами и щелочами. В химических превращениях ведет себя подобно ароматическим углеводородам.

В дальнейшем было установлено, что многие переходные металлы образуют подобные сэндвичеобразные молекулы с двумя, а некоторые элементы (уран, редкоземельные элементы) и с тремя циклопентадиенильными кольцами.

Практическое применение производных металлоценов разнообразно. Так, производные ферроцена используют в качестве лекарственных препаратов, инициаторов горения, пестицидов. Новой, перспективной областью применения ферроцена является создание на его основе бессеребряных светочувствительных материалов. Ферроцен в силу особенностей своего строения способен образовывать с электроакцепторами, например CBr_4 , так называемые комплексы с переносом заряда. Под действием света в засвеченных местах комплекс разлагается с образованием окрашенных продуктов, а с незасвеченных мест удаляется при нагревании (улетают компоненты комплекса). Если освещение производить через негатив, то можно легко получить изображение практически на любой поверхности (подложке): стекло, металл, керамика, бумага, пластик, разнообразные ткани. Процесс получения изображения состоит из трех операций. На подложку наносят светочувствительный слой, экспонируют и термопроявляют при $80\text{--}90^\circ\text{C}$. Процесс занимает 10—15 мин и не требует мокрых обработок, которые

необходимы при использовании галогенсеребряных светочувствительных материалов.

Перспективно использование указанных композиций для фотопечати на ткани. Ферроценовые композиции дают возможность нанести рисунок на ткань из любых волокон: натуральных, искусственных, синтетических. Причем, используя некоторые добавки, можно получать изображения различных цветов. Изображения, получаемые на основе ферроцена, отличаются высокой светостойкостью, устойчивостью к многократным стиркам.

Наиболее важные термины и понятия

Гриньяра реактив — органические соединения магния строения $RMgX$ (X — галоген, R — органический радикал).

Металлоарены — π -комплексы переходных металлов с бензолом и другими ароматическими соединениями.

Металлорганические соединения — соединения, в которых атом металла связан непосредственно с атомом углерода.

Металлоцены — комплексы металлов с циклопентадиенильными анионами.

Полиорганосилоксаны (силиконы) — высокомолекулярные кремнийорганические соединения, полученные гидролизом алкил(арил)хлорсиланов.

Элементорганические соединения — соединения, в которых атом углерода непосредственно связан с каким-либо элементом периодической системы (кроме органоенов).

УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие соединения называют элементорганическими, металлорганическими? Приведите примеры таких соединений.

2. Укажите некоторые области практического применения органических соединений металлов I, II, III групп периодической системы.

3. Укажите два основных способа получения высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Приведите уравнения соответствующих реакций.

4. Приведите примеры использования кремнийорганических соединений в отделке тканей.

5. Приведите примеры использования металлов I, II, III групп периодической системы в синтезе органических соединений.

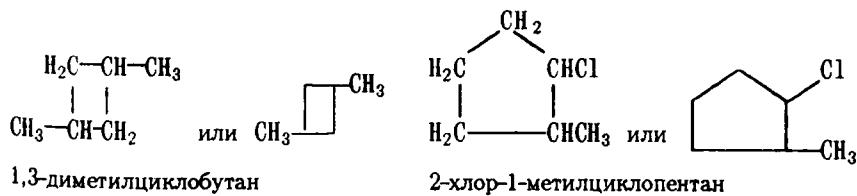
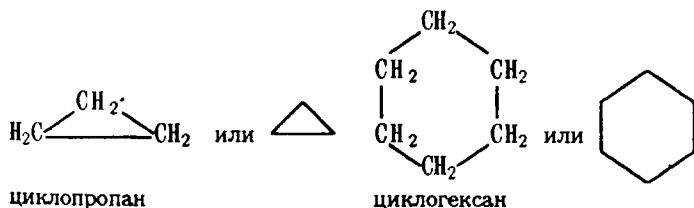
IV. КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

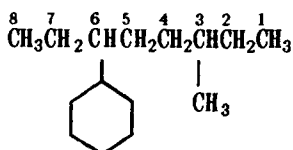
Алициклические соединения — это углеводороды, содержащие циклы, состоящие только из атомов углерода, и по свойствам, в большинстве своем похожие на соответствующие соединения алифатического ряда. Углеводороды этой группы органических соединений называют циклопарафинами, циклоалканами или цикланами. Алициклические углеводороды, выделяемые из нефти, часто называют нафтенами (от греч. "нафта" — нефть).

Номенклатура, изомерия, классификация

Названия циклоалканов строятся, так же как и соответствующих алканов с добавлением приставки "цикло":

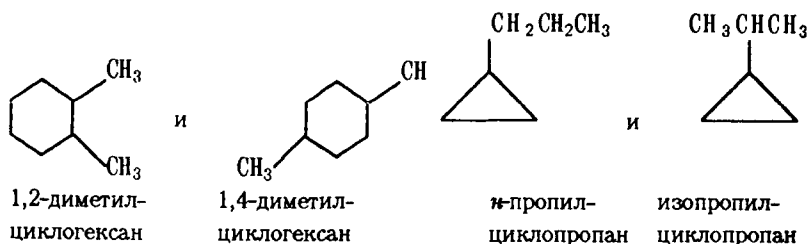
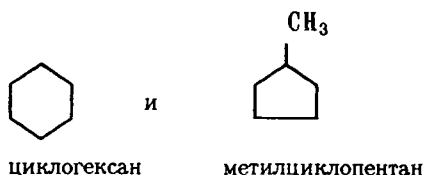


Если в цикле имеется алкильный заместитель с длинной цепью, то за основу названия берут эту цепь, а цикл называют, как радикал, — циклоалкил:

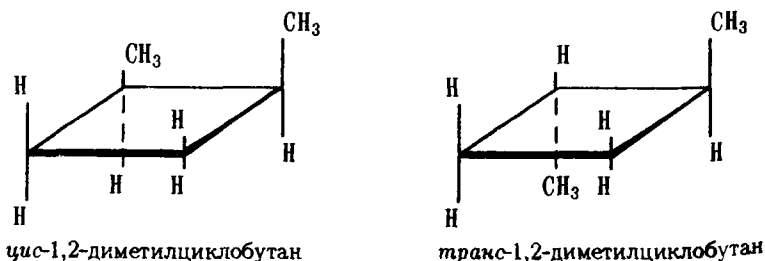


3-метил-6-циклогексилоктан

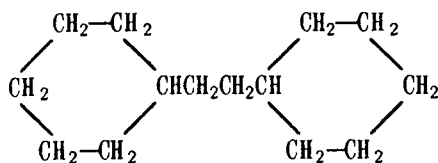
Изомерия алициклических соединений разнообразна. Изомеры могут различаться величиной цикла (например, циклогексан и метилциклопентан, общая формула C_6H_{12}), положением заместителей в цикле (например, 1,2-диметилциклогексан и 1,4-диметилциклогексан, общая формула C_8H_{16}), строением боковых цепей (например, *n*-пропилциклопропан и изопропилциклопропан, общая формула C_6H_{12}):



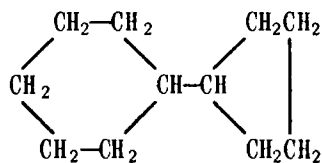
Для циклоалканов с плоским строением цикла возможна геометрическая (*цис-транс*) изомерия, так как в таких соединениях в обычных условиях невозможно вращение вокруг $C-C$ -связей цикла, например:



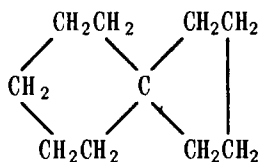
Существуют алициклические соединения, в составе молекул которых содержатся два и более циклов. В соединениях, содержащих два цикла, последние могут быть в различных взаимных положениях:



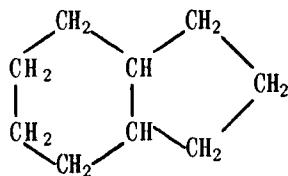
1,2-дициклогексилэтан



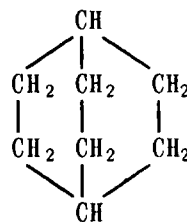
циклопентилциклогексан



спиро[4,5]декан



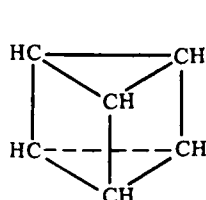
бицикло[4,3,0]нонан



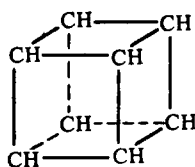
бицикло[2,2,2]октан

Большое внимание химиков привлекают так называемые полиэдры — многоядерные циклоалканы с высококонденсированными циклами.

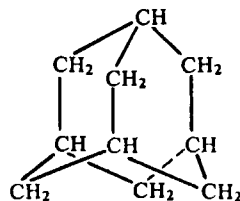
Среди этих цикланов следует отметить адамантан и его производные.



призман



кубан



адамантан

Напряженность циклов. Основы конформационного анализа

В конце XIX в. А. Байер на основе гипотезы Вант-Гоффа о тетраэдрической модели строения насыщенных органических соединений и имеющихся данных о свойствах цикланов выдвинул свою теорию напряжения в циклах. Основопологающие идеи этой теории были следующие: все циклы имеют плоское строение, а величина отклонения валентных углов в циклах от нормального валентного ($109^{\circ}28'$) является мерой напряженности цикла. Расчет этих отклонений можно сделать по формуле

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - \alpha}{2},$$

где α — угол отклонения каждой валентности; α — внутренний угол соответствующего правильного многоугольника.

Приведем отклонения, рассчитанные по этой формуле, для некоторых циклов:

циклопропан $+24^{\circ}44'$	циклопентан $-9^{\circ}33'$
циклобутан $+9^{\circ}44'$	циклооктан $-15^{\circ}51'$
циклопентан $+0^{\circ}44'$	циклодекан $-17^{\circ}16'$
циклогексан $-5^{\circ}16'$	циклопентадекан $-23^{\circ}16'$

Из этого Байер сделал вывод, что наиболее устойчивым должен быть циклопентан, а затем циклогексан, остальные циклы должны быть значительно менее устойчивыми. Однако теория Байера оказалась справедливой только для трехчленного и четырехчленного циклов. Несостоятельность теории Байера заключалась в том, что он считал все циклы плоскими. В действительности же, начиная с шестичленного, все циклы не имеют плоскостного строения.

Правильная количественная оценка степени напряженности (устойчивости) циклических систем была сделана на основе исследований теплот сгорания (являющихся мерой внутренней энергии соединений) соответствующих незамещенных циклоалканов. Результаты этих исследований показали, что циклогексан и циклы с числом атомов углерода 12 и более имеют теплоты сгорания такие же, как и n -алканы, т.е. в них отсутствует угловое напряжение. Теплоты сгорания для циклов с тремя и четырьмя атомами углерода свидетельствуют о существовании в этих циклах больших угловых напряжений; небольшое угловое напряжение имеется и в пятичленном цикле.

Кроме *углового напряжения* в органических, в том числе и в циклических, соединениях существуют и другие типы напряжений, повышающие внутреннюю энергию соединений.

При обосновании отсутствия свободного вращения вокруг σ -связи на примере этана (см. разд. III, 1.1) постулировалось возникновение сил *торсионного напряжения* в результате отталкивания электронных облаков связей при превращении заторможенных конформаций в заслоненные конформации. Этот тип напряжений характерен и для циклических систем.

Если у атомов углерода, связанных σ -связью, находятся атомы или группировки, занимающие большой объем в пространстве, то между ними может возникнуть взаимное отталкивание, увеличивающее энергию системы. Это так называемое *напряжение Ван-дер-Ваальса*, которое возникает при сближении двух атомов или группировок на расстояние, близкое к сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Четвертый тип напряжений — *трансаннулярное напряжение* — возникает в результате взаимодействия (ван-дер-ваальсового отталкивания) атомов или группировок, расположенных не у соседних атомов углерода кольца.

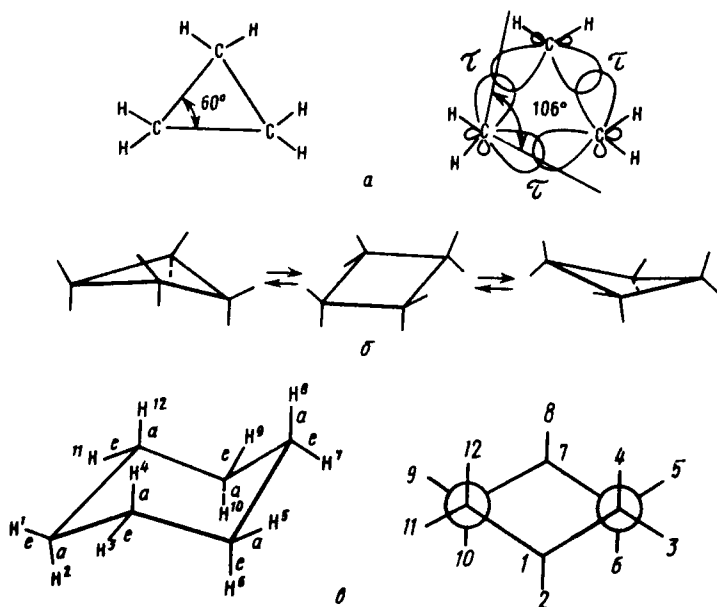


Рис. 22. Схема образования τ -связей в молекуле циклопропана (а), пространственное строение молекулы циклобутана (б), схема молекулы циклогексана в форме кресла и проекция Ньюмена этой формы циклогексана (в)

Возникает вопрос, как могут существовать циклопропан и его производные при таких больших отклонениях от нормального валентного

угла? Атомы углерода в циклопропане находятся в одной плоскости, и валентные углы должны быть равны 60° . Однако σ -связи между атомами углерода в циклопропане отличаются от обычных σ -связей, образующихся при перекрывании sp^3 -гибридизированных орбиталей. Это является следствием того, что максимальное перекрывание электронных облаков соседних атомов углерода в трехчленном цикле происходит над линией, соединяющей центры связывающихся атомов, и электронные облака принимают изогнутый вид. Образующиеся связи называют "банановыми" (или τ -связи), а угол между осями двух электронных облаков (валентный угол) увеличивается до 106° , что приводит к уменьшению напряжения (рис. 22, а). Энергетические характеристики τ -связей лежат между аналогичными характеристиками σ - и π -связей. Частичное угловое напряжение в циклобутане снимается существованием равновесия между плоской и изогнутыми формами (рис. 22, б).

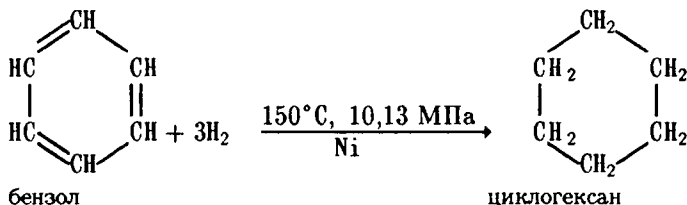
Для циклогексана существует одна конформация с минимумом энергии, которую называют формой "кресла" (рис. 22, в). Двенадцать атомов водорода циклогексана делят на две группы: шесть атомов находятся в аксиальном (полярном) положении (атомы 2, 4, 6, 8, 10, 12) — связи C—H (обозначены а) направлены три вверх и три вниз, параллельно оси симметрии третьего порядка; другие шесть атомов водорода находятся в экваториальном положении (атомы 1, 3, 5, 7, 9, 11) — связи C—H (обозначены е) направлены под углом $109^\circ 28'$ к шести другим связям C—H. В конформации "кресла" практически отсутствуют все ранее обсужденные типы напряжений: углы C—C—C все равны $109^\circ 28'$, отсутствуют ван-дер-ваальсовое и трансаннулярное напряжения; взглянув на проекцию Ньюмена, можно видеть, что в циклогексане все конформации заторможенные.

Если в циклогексане атом водорода заместить на более объемный заместитель, то его пространственное расположение (в аксиальном или экваториальном положении) будет влиять определенным образом на энергетическое состояние молекулы. Дело в том, что если заместитель располагается в аксиальном положении, то он находится ближе к соседним экваториальным атомам водорода (атомы H⁵ и H⁹) и к аксиальным атомам H⁴ и H¹², чем заместитель, расположенный в экваториальном положении к атомам водорода H⁵, H⁹ и H⁶, H¹⁰.

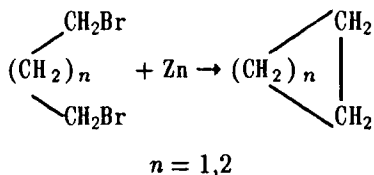
Энергетически более выгодной, а значит, и более устойчивой должна быть конформация, в которой заместитель располагается в экваториальном положении, так как в этой конформации взаимодействие несвязанных атомов и группировок будет наименьшим. Так, в случае метилциклогексана при комнатной температуре у 95% молекул метильная группа находится в экваториальном положении.

Методы получения

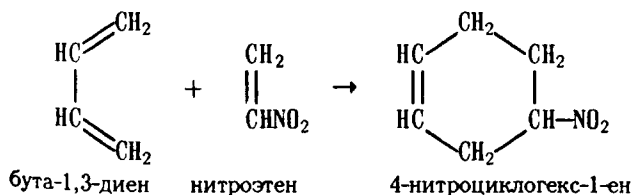
Основным природным источником циклоалканов с пятью и шестью атомами углерода в цикле является нефть. Циклогексан и его производные получают также гидрированием соответствующих ароматических соединений молекулярным водородом в присутствии катализаторов:



Синтетические методы получения циклоалканов основаны, как правило, на замыкании в цикл бифункциональных производных, содержащих функциональные группы на необходимом расстоянии друг от друга. Например, трех- и четырехчленные циклы могут быть получены из соответствующих дигалогенопроизводных:



Широко используется метод диенового синтеза для получения производных циклогексана, например:



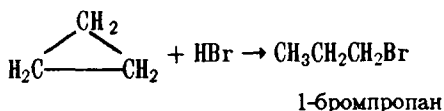
Химические свойства

Алициклические соединения с пятичленными и более циклами (насыщенные и ненасыщенные) и их производные по химическим

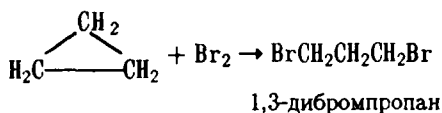
свойствам похожи на соответствующие ациклические соединения (см. разд. III;1.1).

Приведем некоторые примеры своеобразия поведения трехчленных (и в определенной степени четырехчленных) алициклических соединений в химических реакциях.

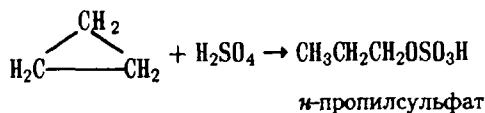
Реакция с бромистым водородом. Циклопропан при комнатной температуре реагирует с бромистым водородом, превращаясь в 1-бромпропан:



Реакция с бромом. При комнатной температуре циклопропан реагирует с бромом с раскрытием цикла, при этом образуется 1,3-дибромпропан:

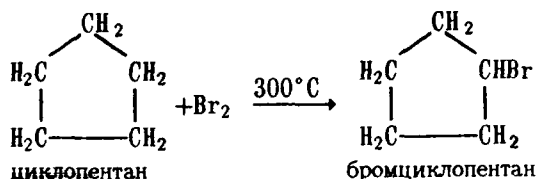


Реакция с серной кислотой. Цикл циклопропана раскрывается при взаимодействии с серной кислотой, при этом получается *n*-пропилсульфат (эфир серной кислоты и пропилового спирта):



Циклобутан взаимодействует с этими реагентами аналогично, но труднее, чем циклопропан.

Циклопентан и соединения с большими циклами при комнатной температуре с этими реагентами в аналогичных условиях не взаимодействуют; однако при 300°С циклопентан реагирует с бромом, образуя продукт замещения атома водорода:



Наиболее важные термины и понятия

Аксиальные связи — шесть связей в циклогексане (в форме кресла), направленных параллельно оси симметрии третьего порядка.

Банановые (τ) связи. Связи, образующиеся между атомами при неполном перекрывании sp^3 -орбиталей, направленные не вдоль междоузельной оси. Такие связи существуют в циклопропане.

Конформационный анализ. Область исследований, в которой изучают конформационные превращения, а также влияние конформационного состояния молекул на их химическое поведение.

Конформер. Одна из конформаций, обладающая минимумом энергии, например конформация "кресло" циклогексана.

Напряжение Ван-дер-Ваальса. Отталкивание атомов и (или) группировок, расположенных у соседних атомов, связанных σ -связью, приводящее к увеличению энергии системы.

Напряжение торсионное. Увеличение энергии молекулы, возникающее при переходе от заторможенной к заслоненной конформации. Этот тип напряжения называют также напряжением *заслоненных связей* или *напряжением Питцера*.

Напряжение трансаннулярное (напряжение Прелога). Увеличение энергии системы, вызываемое ван-дер-ваальсовым отталкиванием атомов и (или) группировок, находящихся у удаленных друг от друга атомов. Например, в кольцевых системах, содержащих 8—11 атомов углерода.

Напряжение угловое. Тип напряжения, приводящий к увеличению энергии молекулы, обусловленный отклонением валентных углов от нормального ($109^\circ 28'$).

Нафтенy. Циклоалканы, содержащие в циклах 5 или 6 атомов углерода, выделяемые из нефти.

Экваториальные связи. Шесть связей в циклогексане (в форме кресла), направленные под углом $109^\circ 28'$ к аксиальным связям.

2. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Традиционное название этой группы органических соединений — ароматические — сохранилось с тех времен, когда были получены и выделены первые такие соединения, действительно обладающие приятным запахом.

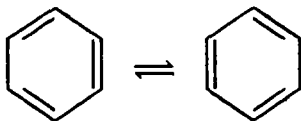
К ароматическим соединениям относят соединения, содержащие циклическую группировку из шести атомов углерода и обладающие комплексом специфических химических и физических свойств.

2.1. Углеводороды бензольного ряда

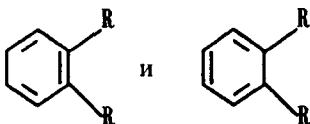
2.1.1. Строение бензола

Пожалуй, ни один вопрос по строению органических соединений не вызывал столь многочисленных споров и не имел столь различных точек зрения, как вопрос о строении бензола.

Согласно данным элементного анализа и определения молекулярной массы, бензол содержит шесть атомов углерода и шесть атомов водорода и имеет молекулярную массу 78. Не было единого мнения, как эти атомы соединены в молекуле. Конец спорам, казалось, положила гипотеза Ф. Кекуле (1865), предложившего считать, что бензол является равновесным гибридом двух альтернативных структур циклогекса-1,3,5-триена:



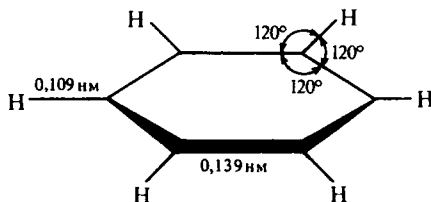
Однако, имелись и другие явные противоречия между предложенной структурой и свойствами бензола. Во-первых, согласно формуле Кекуле, для бензола, содержащего три двойные связи, должны быть характерны реакции присоединения. Однако бензол не обесцвечивал бромную воду и разбавленный щелочной водный раствор перманганата калия (что характерно для соединений, содержащих $\text{C}=\text{C}$ -связи). Бензол значительно более устойчив, чем олефины, к действию окислителей и высоким температурам. Особенно серьезным недостатком формулы Кекуле является то, что она предполагает существование двух изомеров для 1,2-дизамещенных бензолов, содержащих заместители у соседних атомов углерода кольца:



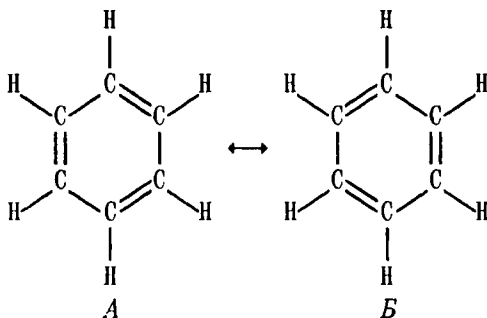
За все время изучения производных бензола такие изомеры обнаружены не были.

Усилиями крупнейших химиков нашего столетия была выработана общая теория, трактующая современное представление о строении бензола. Физическими методами установлено, что все атомы углерода и водорода в молекуле бензола лежат в одной плоскости; все $\text{C}-\text{C}$ связи кольца имеют одинаковую длину 0,139 нм (длина обычных σ -

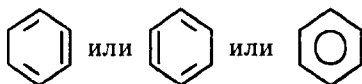
связей C—C равна $\sim 0,154$ нм, а длина обычных C=C-связей $\sim 0,134$ нм); длина C—H-связей равна $0,109$ нм; углы между связями C—C, между связями C—C и C—H равны 120° :



Как же следует изображать молекулу бензола, чтобы это изображение не противоречило обнаруженным физическими методами экспериментальным фактам и наглядно отображало специфику химического поведения бензола? Этим требованиям удовлетворяет изображение молекулы бензола в виде резонансного гибрида формул А и Б:



Нужно иметь в виду, что бензол состоит из молекул, соответствующих этим структурам. Изображение бензола в виде двух структур — мера вынужденная, так как наши способы изображения не способны выразить реальную структуру молекулы бензола. Для удобства бензол, его производные и другие бензоидные структуры изображают в виде одной из формул Кекуле. Для бензола и его производных вместо двух гибридных структур ароматическое кольцо можно рисовать в виде правильного шестиугольника, в который вписана окружность:



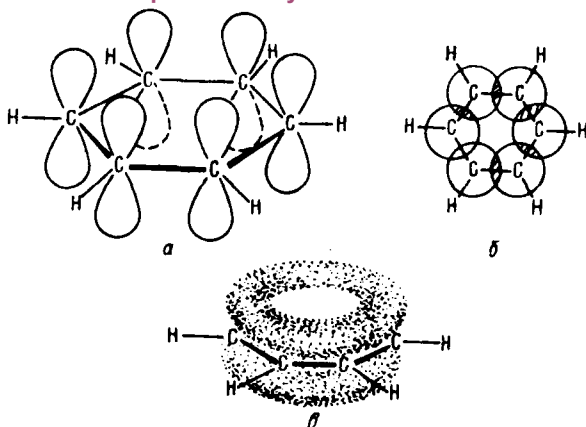


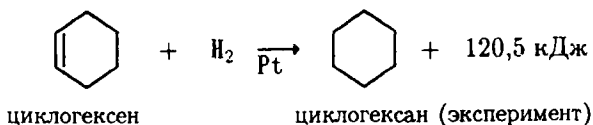
Рис. 23. Электронное строение бензола:

а - схема образования "скелета" молекулы бензола; б, в - образование π -электронной системы молекулы бензола в результате перекрывания негибризованных p -орбиталей

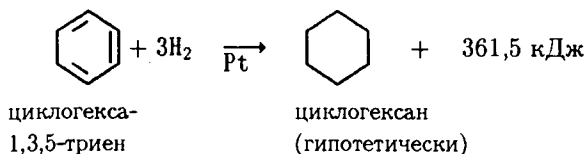
В бензоле каждый атом углерода связан с тремя другими атомами (с двумя атомами углерода и атомом водорода), следовательно, находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Все эти связи являются σ -связями. После образования связей с двумя атомами углерода и одним атомом водорода у каждого атома углерода остается по электрону на негибризованной p -орбитали, состоящей из двух одинаковых долей — над и под плоскостью кольца. Негибризованная p -орбиталь каждого атома углерода перекрывается с p -орбиталями двух соседних атомов углерода. Таким образом, образуется (рис. 23) два непрерывных кольцевых электронных облака (над и под плоскостью кольца) в виде тороидов ("бубликов"). В результате образуется единое электронное облако, плотность которого равномерно распределена по всему бензольному кольцу. Отсюда становится понятным равенство всех C—C связей в бензольном кольце. Это явление называют *делокализацией электронов*, в бензольном кольце она приводит к стабилизации молекулы.

Бензол по сравнению с гипотетическим циклогекса-1,3,5-триеном на 151 кДж/моль устойчивее.

Так, при гидрировании 1 моль циклогексена до циклогексана выделяется 120,5 кДж теплоты:



Следовательно, при гидрировании циклогекса-1,3,5-триена должно выделиться теплоты в 3 раза больше $120,5 \times 3 = 361,5$ кДж/моль:



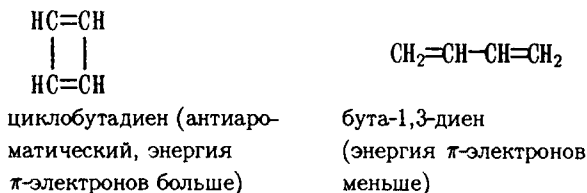
Однако при гидрировании бензола выделяется только 208,5 кДж/моль теплоты. Разницу между гипотетической и реальной энергией $361,5 - 208,5 = 153$ кДж/моль называют *энергией резонанса*, которая является по сути мерой термодинамической устойчивости бензола.

П р а в и л о Х ю к к е л я. Моноциклические соединения общей формулы $(\text{CH})_n$ с системой сопряженных двойных связей подразделяют на три группы в соответствии с уровнем энергии, содержащейся в циклических системах, по сравнению с энергией соответствующей (с тем же числом атомов углерода) нециклической сопряженной системой.

Согласно правилу Хюккеля к *ароматическим системам* (т.е. к системам с повышенной термодинамической устойчивостью) относят моноциклические карбоциклы (циклы, состоящие из атомов углерода), имеющие плоское строение и содержащие в замкнутой системе сопряжения $(4n + 2)\pi$ -электронов.

Для бензола $n = 1$, и он содержит шесть π -электронов, которые называют *ароматическим секстетом*. Энергия π -электронов бензола меньше энергии π -электронов соответствующей линейной структуры $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ гекса-1,3,5-триена.

Если энергия π -электронов циклической сопряженной системы больше энергии π -электронов соответствующей линейной системы, то такие соединения относят к *антиароматическим*. Например, сравним цикlobутadiен и бута-1,3-диен:



К третьей группе моноциклических сопряженных систем относят *неароматические соединения*, в которых энергия π -электронов одинаковая с энергией π -электронов соответствующих линейных систем.

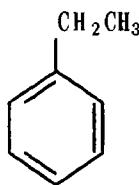
Ароматический характер бензольного кольца. Судя по формуле, бензол C_6H_6 — ненасыщенное соединение, и для него должны быть наиболее характерны реакции присоединения. Однако, как уже отмечалось, реакции электрофильного присоединения, характерные для ненасыщенных алифатических и алициклических соединений, в обычных условиях в случае бензола не идут. Так, гекс-1-ен и циклогексен быстро окисляются разбавленным водным раствором $KMnO_4$ и присоединяют бром без катализаторов в темноте. Бензол в аналогичных условиях с этими реагентами не взаимодействует. Для соединений ряда бензола характерны реакции электрофильного замещения атомов водорода, находящихся у бензольного кольца. Бензол и его производные, как правило, термически более устойчивы, чем соответствующие алифатические соединения. Ароматические соединения отличаются от алифатических и алициклических большая термодинамическая устойчивость (например, бензол на 153 кДж/моль более устойчив, чем гипотетический циклогекса-1,3,5-триен).

Особые свойства ароматических соединений, обусловленные спецификой их строения, отличающие их от свойств алифатических соединений, называют ароматическими свойствами или "ароматическим характером".

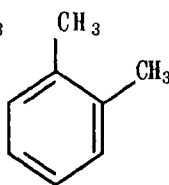
Номенклатура и изомерия

Первый гомолог бензола — толуол или метилбензол не имеет изомеров.

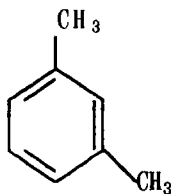
Следующий гомолог существует в виде четырех изомеров:



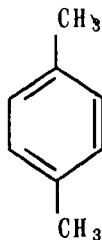
этилбензол



1,2-диметил-
бензол



1,3-диметил-
бензол

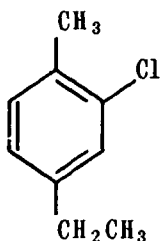


1,4-диметил-
бензол

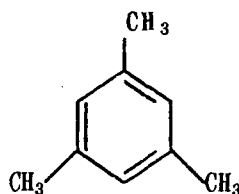
Соседние положения в бензольном кольце обычно называют *орто*-положениями и, например 1,2-диметилбензол называют *орто*-диметилбензолом или *о*-диметилбензолом. Обычно диметилбензолы называют ксилолами, поэтому *о*-диметилбензол чаще называют *о*-ксилолом.

Если два заместителя находятся в 1,3-положении, то их обычно называют *мета*-изомерами, например 1,3-диметилбензол — *мета*-диметилбензол, *мета*-ксилол, *м*-ксилол.

При наличии двух заместителей в 1,4-положении изомеры называют *п*-изомерами (например, 1,4-диметилбензол, *п*-диметилбензол, *п*-ксилол). Если в бензольном кольце более двух заместителей, их положение обычно указывают цифрами:

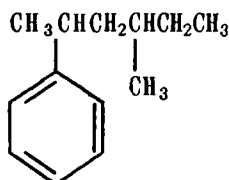


2-хлор-1-метил-4-этилбензол



1,3,5-триметилбензол (мезитилен)

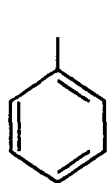
Если в бензольном кольце имеется длинный алкильный заместитель, то за основу названия берут этот заместитель, а остаток от бензола рассматривают как заместитель, его называют *фенил*:



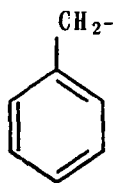
3-метил-5-фенилгексан

Общее название ароматических радикалов — *арил*, их обозначают *Ar*.

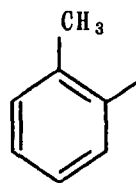
Радикалы от бензола и толуола:



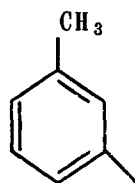
фенил



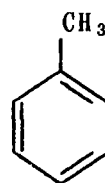
бензил



о-толил



м-толил



п-толил

Физические свойства

Ароматические углеводороды — жидкие или твердые вещества, плотность их меньше единицы, нерастворимы в воде, сами являются хорошими растворителями для многих органических соединений.

В табл. IV.1 приведены температуры кипения и плавления, а также плотности некоторых ароматических углеводородов ряда бензола.

Т а б л и ц а IV.1 Физические свойства ароматических углеводородов бензольного ряда

Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d_4^{20}
C_6H_6	Бензол	5,5	80	0,879
$C_6H_5CH_3$	Толуол	-95	111	0,866
$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	<i>n</i> -Пропилбензол	-99	159	0,862
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	Изопропилбензол (кумол)	-96	152	0,862
$C_6H_4(CH_3)_2-1,2$	<i>o</i> -Ксилол	-25	144	0,897
$C_6H_4(CH_3)_2-1,3$	<i>m</i> -Ксилол	-47	139	0,881
$C_6H_4(CH_3)_2-1,4$	<i>p</i> -Ксилол	13	138	0,854
$C_6H_3(CH_3)_3-1,3,5$	Мезитилен	-50	165	0,863
$C_6(CH_3)_6$	Гексаметилбензол	165	264	-
$C_6H_5CH=CH_2$	Стирол	-31	145	0,907

Спектральные характеристики. В ИК-спектрах углеводородов ряда бензола имеются характеристические частоты: в области $3080-3030\text{ см}^{-1}$ — валентные колебания связей C—H; в областях $1600, 1585, 1500$ и 1450 см^{-1} — четыре полосы — валентные колебания связей C=C кольца; в области $900-675\text{ см}^{-1}$ — внеплоскостные деформационные колебания связей C—H. Полосы в областях $1650-2000; 1225-950$ и ниже 900 см^{-1} проявляются в различных местах внутри этой области в зависимости от степени замещения в бензольном кольце и взаимного положения заместителей.

В УФ-спектрах ароматических углеводородов наблюдается две полосы: около 200 и 260 нм (наиболее характерная) (рис. 24, а).

Все протоны в бензоле имеют одинаковое окружение и одни и те же химические сдвиги. Поэтому в ПМР-спектре бензола имеется один сигнал в виде синглета при $7,37\text{ м.д.}$ Такой сильный сдвиг в слабое

поле (по сравнению с сигналом протонов $\text{C}=\text{H}$ в олефинах) объясняется тем, что при наложении внешнего магнитного поля возникает поток π -электронов вдоль кольца (кольцевой ток), который возбуждает собственное магнитное поле. Это магнитное поле усиливает наложенное магнитное поле. В результате протоны бензола дезэкранируются и резонируют при более низких значениях внешнего магнитного поля (сигнал в ПМР-спектре смещается в область более слабого поля), (рис. 24, б). Бензольное кольцо оказывает дезэкранирующее влияние и на соседние протоны в алкильных заместителях.

Протоны толуола (рис. 24, в) проявляются в более слабом поле (2,32 м.д.), чем протоны $\text{C}=\text{CH}_3$ в олефинах. Пять протонов бензольного кольца дают синглет при 7,17 м.д.

Методы получения

Получение из продуктов сухой перегонки (коксования) каменного угля. До 40-х годов нашего столетия основным источником ароматических соединений была каменноугольная смола, получаемая при коксовании каменного угля. При перегонке каменноугольной смолы получали многие соединения ароматического ряда (табл. IV.2).

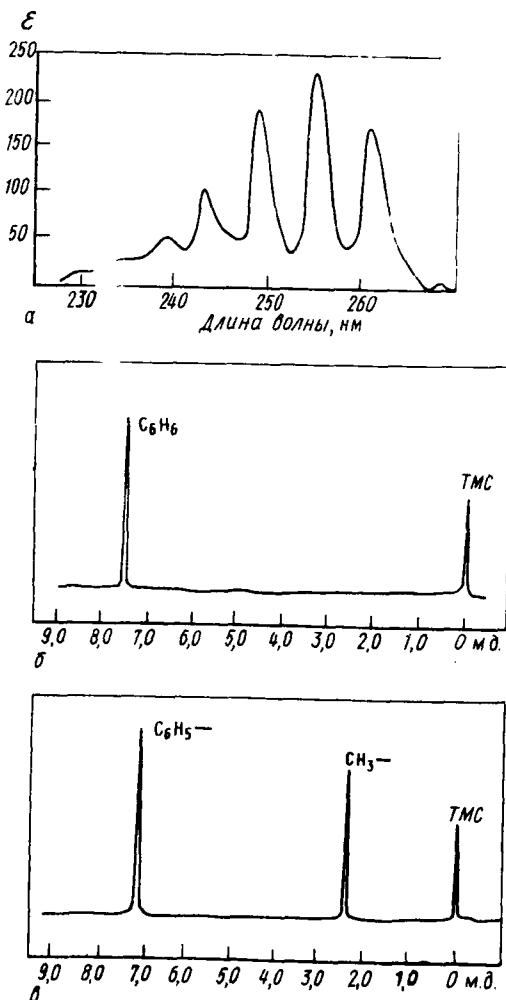


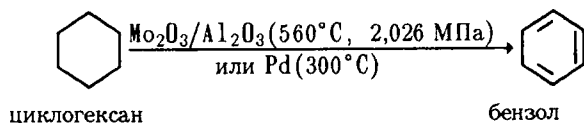
Рис. 24. Ультрафиолетовый спектр поглощения бензола в циклогексане (а); спектры ПМР бензола (б) и толуола (в)

Т а б л и ц а IV.2. Продукты перегонки каменноугольной смолы

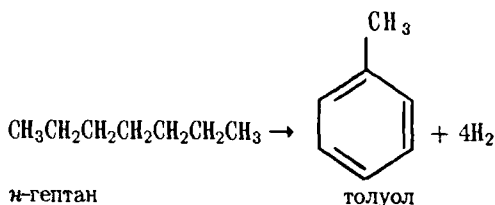
Название фракции	Т.кип., °С	Выход, %	Состав фракции
Легкое масло	До 180	0,5-2,0	Бензол, толуол, ксилолы
Среднее масло	180-240	12	Фенол, нафталин, крезолы (диметилфенолы)
Тяжелое масло	240-270	10	Нафталин и его производные
Антраценовое масло	270-360	20	Антрацен, фенантрен
Остаток (пек)		~60	

Получение из нефти. С середины XX в. центр тяжести производства ароматических соединений перемещается из коксохимической в нефтеперерабатывающую промышленность. В настоящее время соединения ароматического ряда получают значительно больше из нефти, чем из каменного угля. Часть ароматических соединений, получаемых из нефти, является продуктами ее первичной обработки. Однако основная часть этих соединений получается в результате химической переработки (ароматизации) нефти.

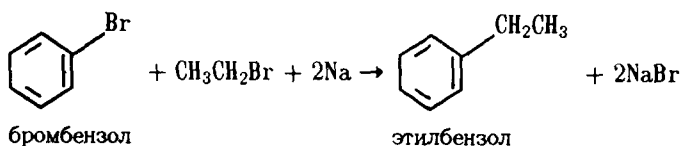
Дегидрирование шестичленных алициклических углеводородов. Каталитическое дегидрирование осуществляется пропусканием паров алициклических углеводородов над катализаторами при высоких температурах (Н.Д.Зелинский):



Дегидроциклизация алканов и алкенов. Алканы или алкены, содержащие не менее шести атомов углерода, могут быть превращены в соответствующие ароматические углеводороды при пропускании над катализаторами (например, платинированный уголь, оксид хрома) при 300–500°С (Б.А.Казанский, А.Ф.Платэ, В.Л.Молдавский):

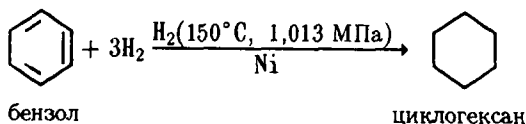


Синтез Вюрца — Фиттига. Это модификация описанной в разд. III; 1.1 реакции Вюрца, отличающаяся от нее тем, что, если в реакции Вюрца металлическим натрием действуют на алифатические галогенопроизводные, то в синтезе Вюрца—Фиттига металлическим натрием обрабатывают смесь алифатического и ароматического галогенопроизводных, например:

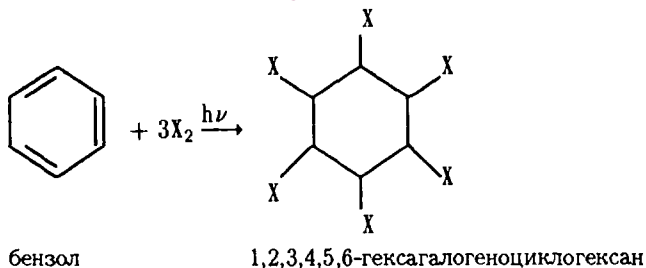


Химические свойства

Гидрирование (присоединение водорода). Бензол и его производные в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd) могут присоединять три молекулы водорода, превращаясь в циклогексан и его соответствующие производные:

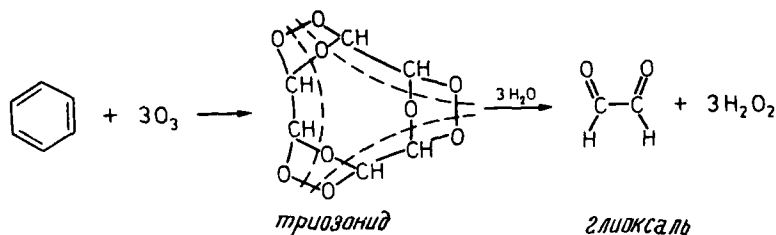


Присоединение хлора или брома. Бензол присоединяет три молекулы галогена по радикальному механизму (при освещении солнечным светом или ультрафиолетовыми лучами):



где $X = Cl, Br$.

Озонирование. Бензол при реакции с озоном образует триозонид, который при действии воды разлагается, превращаясь в диальдегид — глиоксаль:



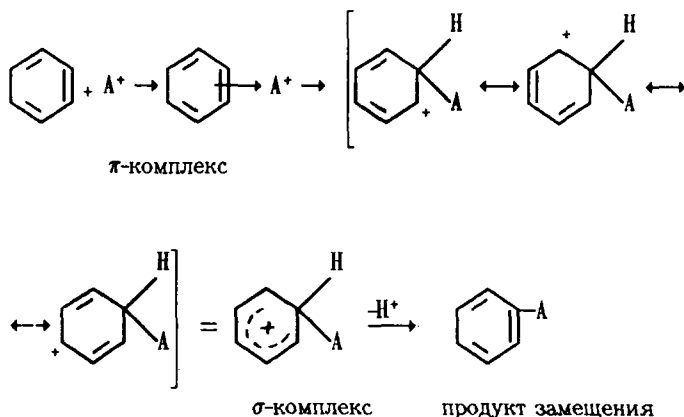
Реакции замещения. Если в бензольном кольце уже имеется заместитель, то реакционная способность этого производного бензола в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения будет определяться природой имеющегося заместителя, а место атаки вступающего заместителя — природой как имеющегося заместителя, так и атакующей частицы.

2.1.2. Реакции электрофильного замещения

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду хорошо изучены, в результате чего выработана общая точка зрения на механизм этих реакций.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду начинаются с атаки электрофильного реагента A^+ (катион, сильнополяризованная молекула) на π -электронную систему ароматического соединения. В результате быстро образуется слабый донорно-акцепторный π -комплекс, в котором в качестве донора выступает π -электронная система ароматического кольца, а в качестве акцептора — электрофильный реагент. Образовавшийся π -комплекс перегруппировывается в резо-

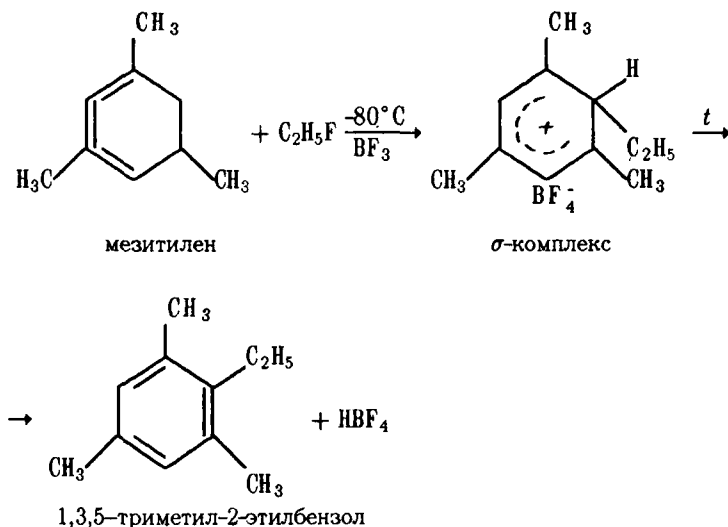
нансно стабилизированный σ -комплекс (аренониевый, в случае бензола — бензенониевый ион), в котором атом углерода, атакованный электрофильной частицей, находился в sp^3 -гибридизованном состоянии. Из σ -комплекса отщепляется протон с реароматизацией системы и образованием продукта замещения атома водорода бензольного кольца на электрофильный реагент:



σ -Комплекс — резонансно стабилизированная частица: положительный заряд в ней "распределен" на трех sp^2 -гибридизованных атомах углерода (на двух в *o*-положениях и на одном в *p*-положении к атому углерода в sp^3 -гибридизованном положении, где находится частица A); два sp^2 -гибридизованных атома углерода в мета-положениях не несут формального положительного заряда, но они имеют некоторый дефицит электронной плотности, находясь между соседними атомами углерода, заряженными положительно (в *o*- и *p*-положениях).

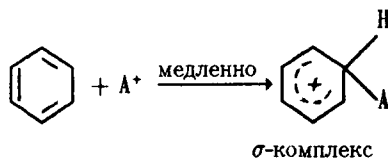
Изучение реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду, в том числе и с использованием кинетических методов, позволило установить, что это — двухстадийный процесс, в котором стадией, определяющей (лимитирующей) скорость реакции, является образование σ -комплекса.

Доказательство двухстадийности электрофильного замещения — возможность выделения σ -комплексов в свободном состоянии. Так, при взаимодействии мезитилена с фторэтаном в присутствии BF_3 при $-80^\circ C$ был выделен кристаллический σ -комплекс, который при нагревании превращается в нормальный продукт замещения:

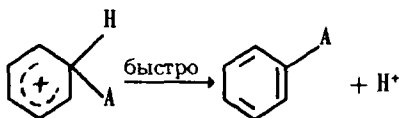


Доказательством того, что наиболее медленная (лимитирующая) стадия в реакции электрофильного замещения — образование σ -комплекса (одновременно это служит еще одним доказательством двухстадийности процесса) является отсутствие замедления реакции, т.е. (отсутствие изотопного кинетического эффекта) при замене H в бензольном кольце на D (дейтерий).

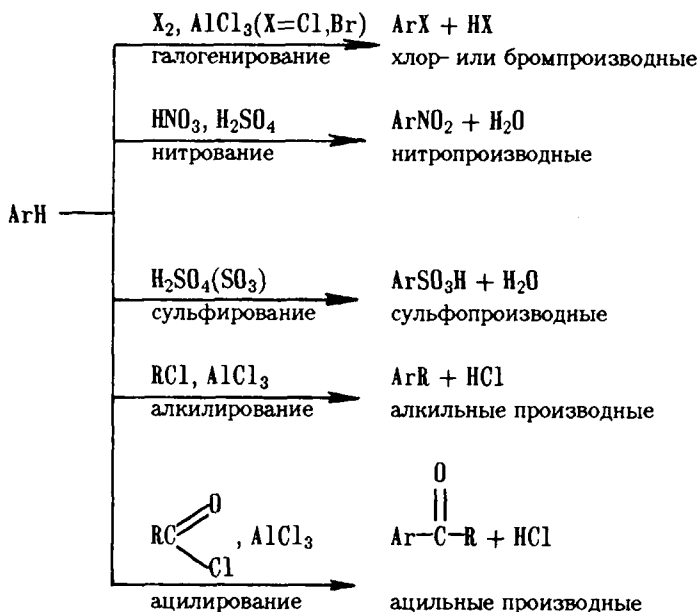
Следовательно, в реакциях электрофильного замещения первая стадия — наиболее медленная стадия образования σ -комплекса (образование π -комплекса не считается как отдельная стадия, так как этот очень быстрый и обратимый процесс может привести к замещению только в том случае, если он превратится в σ -комплекс):



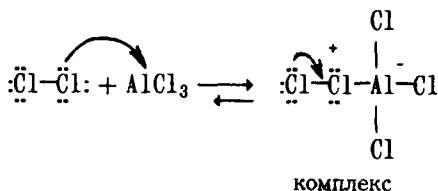
Превращение σ -комплекса в продукт замещения протекает с большей скоростью, чем первая стадия, поэтому скорость электрофильного замещения определяется первой стадией:



Рассмотрим наиболее важные реакции электрофильного замещения:

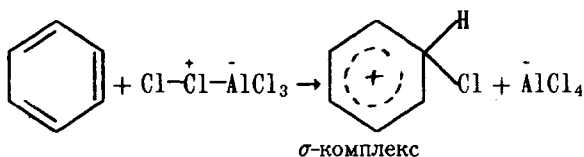


Г а л о г е н и р о в а н и е. Хлорирование и бромирование бензола в ядро можно осуществить только в присутствии кислот Льюиса, таких, как AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 . Наиболее часто для этой цели используют безводный хлорид алюминия. Роль катализатора состоит в образовании сильнополяризованного комплекса при взаимодействии с галогеном:

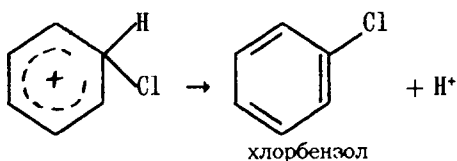


Крайний слева атом хлора в комплексе становится электрононена-

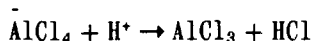
сыщенным в результате поляризации связи Cl—Cl и способным к взаимодействию с нуклеофильными реагентами (в данном случае с бензолом):



σ -Комплекс отщепляет протон и превращается в продукт замещения (хлорбензол):



Протон взаимодействует с AlCl_4^- с регенерацией хлорида алюминия, при этом выделяется хлористый водород:

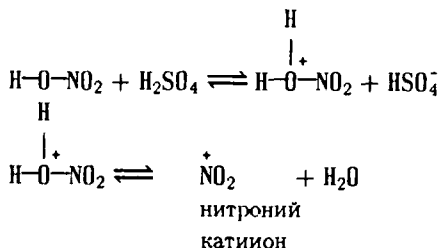


Из этого ясно, почему при галогенировании используют каталитические количества кислот Льюиса.

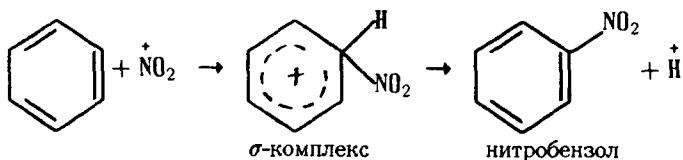
Прямое иодирование в ароматическом ядре не удастся вследствие малой реакционной способности иода в этих условиях. Прямое фторирование ароматических углеводородов протекает настолько энергично, что образуется сложная смесь продуктов, в которой целевые фторпроизводные содержатся в небольших количествах.

Н и т р о в а н и е. Бензол медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой. Скорость нитрования значительно возрастает, если реакцию нитрования проводить смесью концентрированных азотной и серной кислот (обычно в соотношении 1:2); эту смесь называют нитрующей.

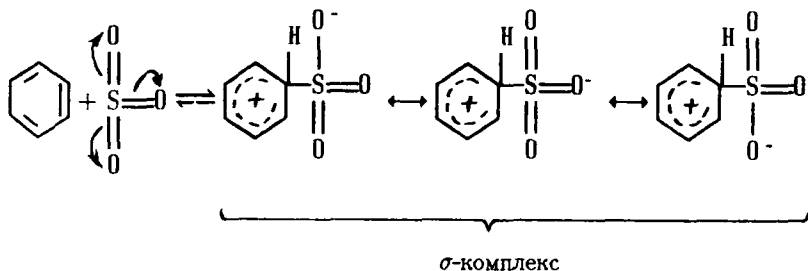
Дело в том, что серная кислота, как более сильная, протонирует азотную кислоту, а образовавшаяся протонированная частица разлагается на воду и активный электрофильный реагент — NO_2^+ -нитронийкатион (катион нитрония):



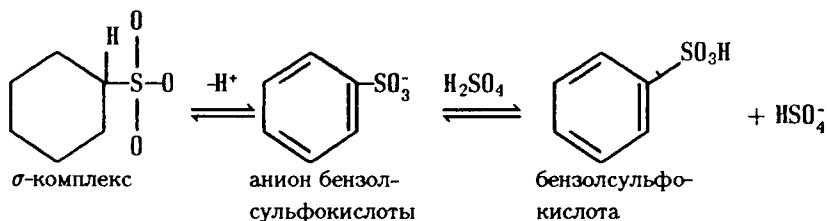
При взаимодействии нитронийкатиона с бензолом образуется σ -комплекс, который, отщепляя протон, реароматизуется с образованием продукта замещения нитробензола:



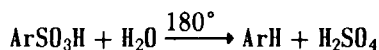
Сульфирование. Для введения сульфогруппы в бензольное кольцо используют дымящую серную кислоту, т.е. содержащую избыток серного ангидрида (SO_3). Электрофильным реагентом в реакции сульфирования является, очевидно, серный ангидрид, в котором сера становится электрофильным атомом (центром) в результате влияния электроноакцепторных атомов кислорода: при взаимодействии с бензолом образуется σ -комплекс с резонансно стабилизированной группировкой:



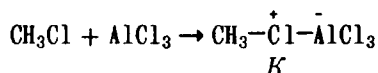
σ -Комплекс теряет протон, и образуется анион бензолсульфокислоты, который отрывает протон от серной кислоты, превращаясь в конечный продукт замещения — бензолсульфокислоту:



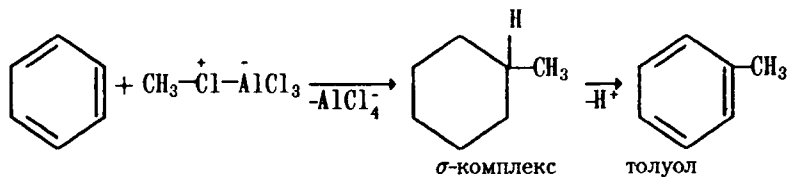
Реакция сульфирования обратима в отличие от других реакций электрофильного замещения, что подтверждается легким десульфированием ароматических сульфокислот при нагревании с перегретым паром:



А л к и л и р о в а н и е. Введение алкильных заместителей в бензольное кольцо можно осуществить реакцией Фриделя—Крафтса: взаимодействием ароматического соединения с алкилгалогенидами в присутствии безводного хлорида алюминия. При взаимодействии алкилгалогенидов с хлоридом алюминия образуется комплекс *K*, в котором связь углерод—галоген сильно поляризована, например:



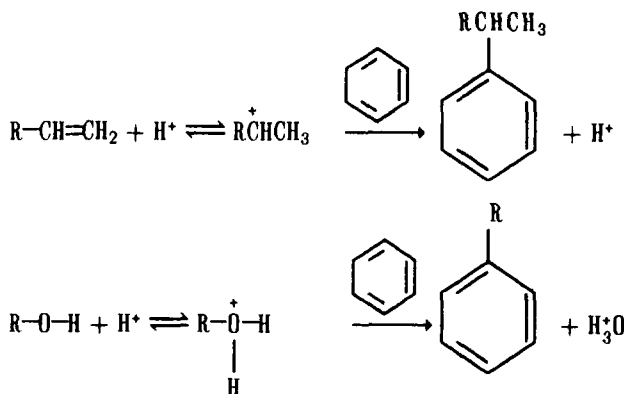
Комплекс *K* при реакции с бензольным кольцом образует σ -комплекс, который теряет протон и превращается в продукт алкилирования:



Протон взаимодействует с AlCl_4^- , и образуются HCl и AlCl_3 . Следовательно, в реакциях алкилирования по Фриделю — Крафтсу можно использовать каталитические количества AlCl_3 .

Алкилирование ароматических соединений можно проводить и другими соединениями, которые при реакции с сильными кислотами

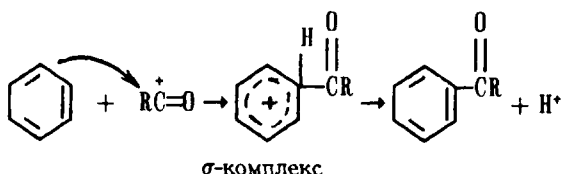
образуют электрофильные частицы — катионы. Обычно кроме алкилгалогенидов в реакциях алкилирования используют олефины или спирты в присутствии H_2SO_4 или H_3PO_4 :



Ацилирование. Ацилирование ароматических соединений по Фриделю — Крафтсу осуществляют действием хлорангидридов кислот (ацилгалогенидов) на ароматическое соединение в присутствии избытка безводного хлорида алюминия. Первая стадия реакции ацилирования — взаимодействие хлорида алюминия с ацилгалогенидом, приводящее к сильно поляризованному комплексу K , который расщепляется на AlCl_3 и ацилий-катион $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$:

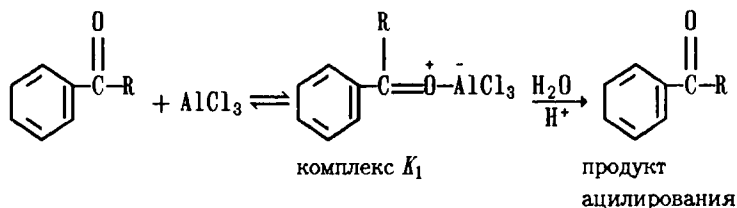


Электрофильный ацилий-катион атакует нуклеофильное бензольное кольцо с образованием σ -комплекса, который отщепляет протон, превращаясь в продукт ацилирования:



На этом процесс не завершается, так как продукт ацилирования

взаимодействует с хлоридом алюминия, образуя комплекс K_1 , из которого продукт ацилирования выделяют, обрабатывая реакционную смесь разбавленной соляной кислотой:



Образование комплекса K_1 — причина того, почему при ацилировании необходимо использовать больше, чем эквимолекулярные количества хлорида алюминия.

В реакции ацилирования вместо хлорангидридов кислот можно использовать ангидриды соответствующих кислот $(\text{RCO})_2\text{O}$.

**Влияние заместителей на реакционную способность
и ориентацию при электрофильном замещении в бензольном
кольце**

По характеру влияния на реакцию электрофильного замещения заместители, находящиеся в бензольном кольце, можно подразделить на три типа.

1. Заместители, активирующие бензольное кольцо, причем *о*- и *п*-положения активируются в большей степени, чем *м*-положение. Электрофильное замещение для соединений с такими заместителями протекает легче, чем с бензолом, а вступающий заместитель направляется в основном в *о*- и *п*-положения к уже имеющемуся заместителю. Это — *активирующее о-, п-ориентанты*: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCOCH}_3$, алкилы, арилы.

2. Заместители, дезактивирующие бензольное кольцо, причем в большей степени дезактивация проявляется в *м*-положениях и в *меньшей* степени в *о*- и *п*-положениях. Электрофильное замещение для соединений с такими заместителями протекает труднее, чем с бензолом, а вступающий заместитель направляется в основном *о*- и *п*-положения к уже имеющемуся заместителю. Это — *дезактивирующие о-, п-ориентанты*: галогены.

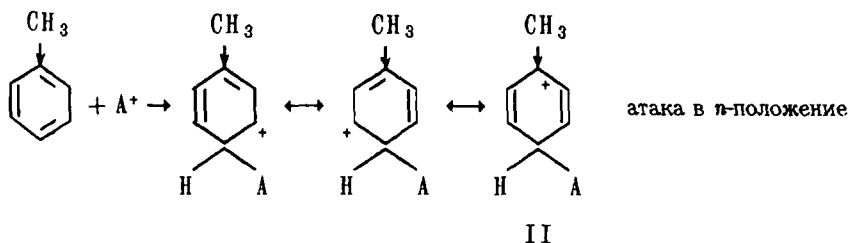
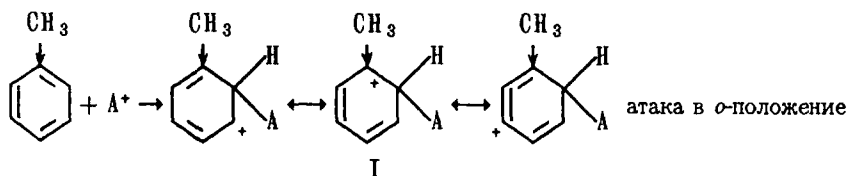
3. Заместители, дезактивирующие бензольное кольцо и особенно сильно в *о*- и *п*-положениях. Эти заместители затрудняют (по сравнению с бензолом) электрофильное замещение и направляют вступаю-

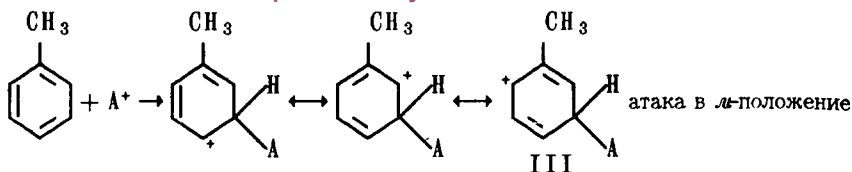
щий заместитель предпочтительно в *m*-положения. Это — дезактивирующие *m*-ориентанты: $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{CF}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

При объяснении влияния заместителей на скорость и направление реакции электрофильного замещения следует учитывать, что эти заместители могут взаимодействовать с электронным облаком бензольного кольца двояко: проявляя индуктивный эффект (положительный или отрицательный, $+I$ или $-I$) и (или) мезомерный эффект (положительный или отрицательный, $+M$ или $-M$). В целом, если имеющийся заместитель понижает электронную плотность в ядре, то он будет пассивировать бензольное кольцо, а если заместитель повышает электронную плотность в ядре, то будет активировать бензольное кольцо к электрофильной атаке.

Заместители, обладающие $+I$ -эффектом (например, алкильные радикалы), т.е. повышающие электронную плотность на остальной части молекулы, связанной с этим заместителем (например, на бензольном кольце), будут понижать положительный заряд, возникающий при атаке электрофильного реагента и образовании σ -комплекса (т.е. будет стабилизировать его), а атака электрофильного реагента будет облегчена и направлена в *o*- и *p*-положения. Это можно объяснить тем, что только при атаке электрофильного реагента *o*- и *p*-положения алкильный радикал будет в наибольшей степени делокализовать возникающий положительный заряд.

Рассмотрим резонансный гибрид возможных канонических форм σ -комплекса, образующегося при атаке на толуол электрофильного реагента A^+ в *o*-, *p*- или *m*-положения:

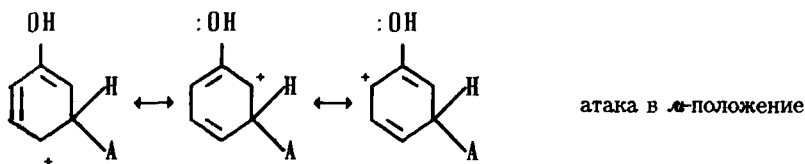
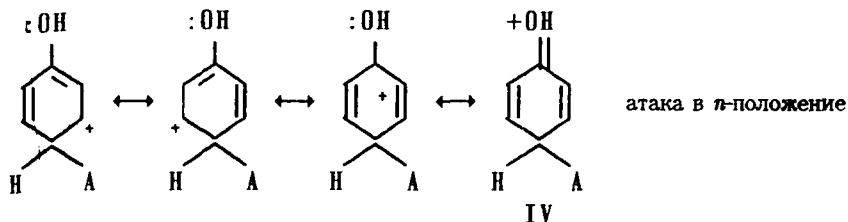
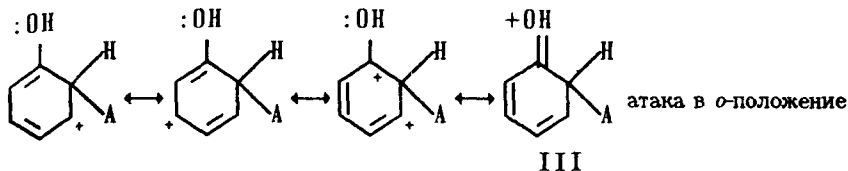




При определении стабильности образующихся катионов (и других промежуточных частиц — анионов, радикалов) следует иметь в виду следующие правила: а) чем больше можно написать возможных канонических форм (резонансных структур), тем более стабилизированным будет промежуточная частица (тем более вероятно протекание процесса в сторону образования этой частицы); б) если процесс может протекать по различным направлениям, а для этих направлений можно представить одинаковое число возможных канонических форм, то следует выяснить, нет ли других факторов, благоприятствующих протеканию процесса по какому-то избранному направлению.

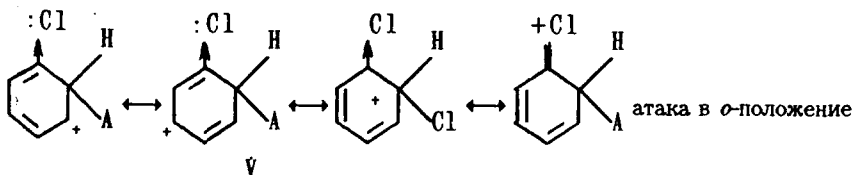
Как видно из схем, представляющих электрофильную атаку толуола по всем трем направлениям, во всех случаях можно изобразить по три возможные канонические формы. В случаях атаки по *о*- и *п*-положениям CH_3 -группа связана с атомом углерода, на котором возникает дефицит электронной плотности (структуры I и II), что приводит к большей стабилизации σ -комплекса за счет $(+I)$ -эффекта метильной группы. Этим можно объяснить, почему электрофильное замещение в алкилбензолах протекает предпочтительно в *о*- и *п*-положения.

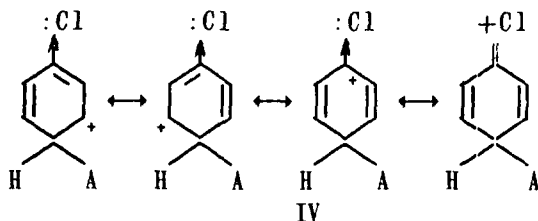
Для объяснения влияния на протекание реакции электрофильного замещения таких заместителей, как $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, NR_2 , $-\text{OR}$, $-\text{NHCOR}$, необходимо учитывать как индукционный, так и мезомерный эффект этих группировок. Действительно, все эти группы связаны с углеродным атомом бензольного кольца более электроотрицательными атомами (O или N), чем атом углерода. Поэтому с учетом только $(-I)$ -эффекта эти группы должны понижать электронную плотность на бензольном кольце и дезактивировать его к электрофильной атаке. Однако, эти группы относятся к активирующим *о*-, *п*-ориентантам. Дело в том, что между такими группами (точнее, между неподеленными электронными парами на N- или O-атомах этих групп) и электронной системой ароматического кольца возникает резонансное взаимодействие, т.е. $(+M)$ -эффект. В результате появляется возможность распределения положительного заряда по большим центрам (добавляется еще одна возможная каноническая форма) в случае атаки в *о*- или *п*-положение. Например, для фенола:



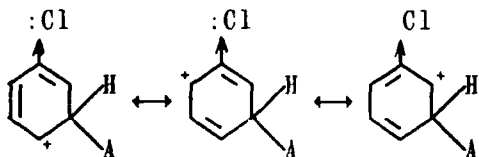
Дополнительные канонические формы III и IV делают ареновые ионы более стабильными при электрофильной атаке в *o*- и *p*-положения. Это и предопределяет предпочтительную электрофильную атаку в *o*- и *p*-положения. Следовательно, в случае заместителей $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOR}$ мезомерный (резонансный) эффект играет большую роль, чем индуктивный.

В случаях, когда заместителем является галоген, также возможно резонансное взаимодействие несвязанной электронной пары галогена с электронной системой ароматического кольца и появления дополнительных канонических форм V и VI при атаке электрофильных реагентов в *o*- и *p*-положениях. Следовательно, и в этих случаях положительный заряд аренового иона будет в большей степени делокализован при атаке электрофильного реагента в *o*- и *p*-положениях, чем при атаке в *meta*-положении. Например, для хлорбензола:





атака в *п*-положение



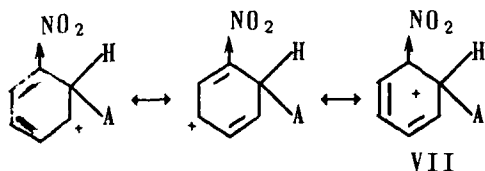
атака в *м*-положение

Следовательно, электрофильная атака в галогенобензолах будет направлена преимущественно в *о*- и *п*-положения. Однако такая атака будет протекать труднее, чем в случае бензола, что является следствием дезактивации в результате ($-I$)-эффекта галогена. Это можно объяснить тем, что резонансное взаимодействие неподеленной пары атома галогена с электронной системой бензольного кольца менее выражено из-за перекрывания электронных облаков электронов разных квантовых уровней ($2p$ -орбиталей атома углерода и $3p$ -орбиталей галогена). В результате влияние мезомерного эффекта в галогенобензолах меньше, чем в фенолах и аминопроизводных бензола (где перекрываются $2p$ -орбитали углерода и $2p$ -орбитали кислорода или азота).

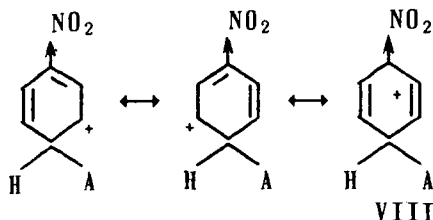
Таким образом, реакционная способность галогенобензолов в реакциях электрофильного замещения определяется индуктивным эффектом, а ориентация — резонансным (мезомерным) эффектом.

В производных бензола, содержащих заместители, проявляющие сильные электроноакцепторные свойства, т.е. ($-I$)-эффект, бензольное кольцо будет сильно дезактивировано в реакциях электрофильного замещения. Действительно, два положительных заряда (от заместителя и электрофильного реагента), возникающие в кольце, будут повышать свободную энергию переходного состояния, т.е. увеличивать энергию активации и, следовательно, затруднять электрофильную атаку.

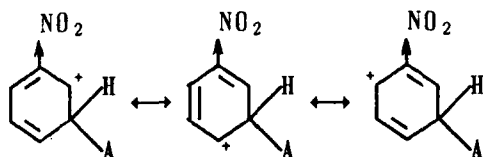
Для объяснения предпочтительности атаки электрофильного реагента в *м*-положение к таким заместителям рассмотрим возможные канонические формы при электрофильной атаке на нитробензол:



атака в *о*-положение



атака в *п*-положение



атака в *м*-положение

Хотя распределение положительного заряда одинаково во всех трех случаях (при электрофильной атаке в *о*-, *п*- и *м*-положения), при атаке в *о*- или *п*-положения возникает положительный заряд на атоме углерода, на котором уже имеется дефицит электронной плотности в результате проявления ($-I$)-эффекта нитрогруппы (канонические формы VII и VIII). Следовательно, арениевые ионы при атаке в *о*- и *п*-положения будут менее стабилизированы, чем при атаке в *м*-положение, т.е. *м*-положения будут наименее дезактивированы, чем *о*- и *п*-положения, и электрофильная атака в *м*-положения будет предпочтительна.

Необходимо иметь в виду, что независимо от природы имеющегося в бензольном кольце заместителя следует говорить об относительных скоростях замещения в *о*-, *п*- или *м*-положения и о предпочтительности образования тех или иных изомеров, так как в большинстве случаев образуются смеси всех трех изомеров в различных соотношениях. Данные табл. IV.3 иллюстрируют соотношение образующихся изомеров при нитровании различных замещенных бензолов.

Таблица IV.3. Соотношение образующихся изомеров при нитровании

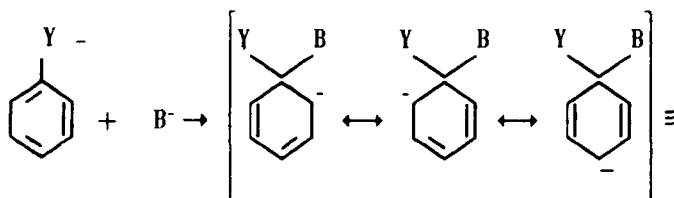


R	Ориентация, %		
	<i>орто</i>	<i>пара</i>	<i>мета</i>
CH ₃	58	38	4
C(CH ₃) ₃	12	79,5	8,5
Cl	29,6	68,9	0,9
I	38	60	2
NO ₂	6,4	0,3	93,2
COOH	19	1	80

2.1.3. Реакции нуклеофильного замещения

Реакции нуклеофильного замещения водорода в бензольном кольце маловероятны, так как в этих реакциях должен вытесняться гидрид-ион H⁻, который является сильным основанием. Нуклеофильное замещение других, уже имеющихся в ароматическом кольце заместителей идет чрезвычайно медленно. Однако существуют определенные активационные факторы, способствующие протеканию этих реакций.

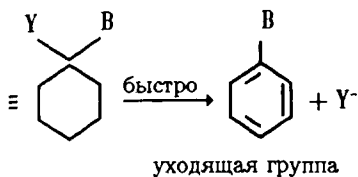
Из различных известных типов реакций нуклеофильного замещения рассмотрим только реакции, в которых отщепление уходящей группы активируется электроноакцепторными заместителями в *о*- и *п*-положениях к уходящей группе. Эти реакции протекают по биомолекулярному механизму S_NAr и включают образование промежуточных карбанионов. Эта стадия, как правило, наиболее медленная, т.е. определяющая скорость реакции. Вторая более быстрая стадия — отрыв уходящей группы.



субстрат реагент

(нуклеофил)

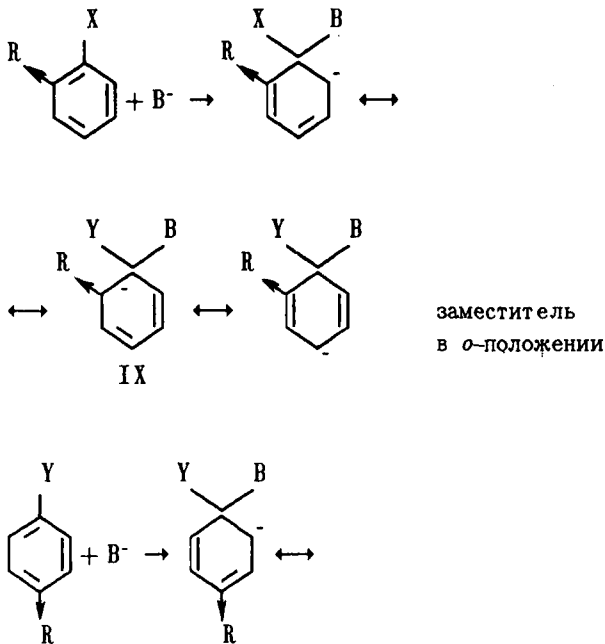
карбанион

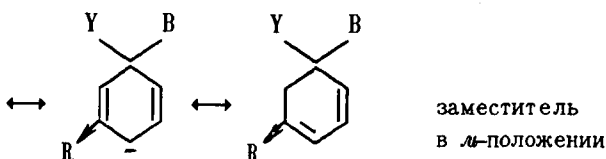
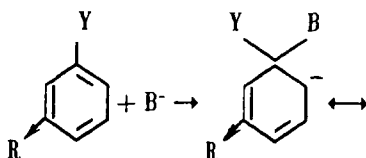
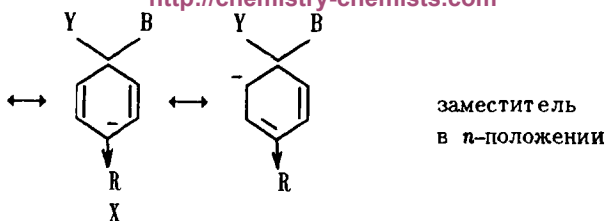


где $Y = Cl$; $B^- = OH^-$.

Как уже указывалось, эти реакции имеют низкую скорость, которая значительно повышается при наличии электроакцепторных заместителей в *o*- или *n*-положениях к уходящей группе. Причем этот эффект тем сильнее, чем больше электроакцепторных заместителей в *o*- и *n*-положениях. Электроакцепторные заместители в метоположениях к уходящей группе практически не оказывают влияние на реакцию нуклеофильного замещения.

Рассмотрение возможных канонических форм при атаке нуклеофильных реагентов позволяет объяснить, почему только электроакцепторные заместители *R*, находящиеся в *o*- и *n*-положениях, оказывают активирующее влияние на скорость реакции:

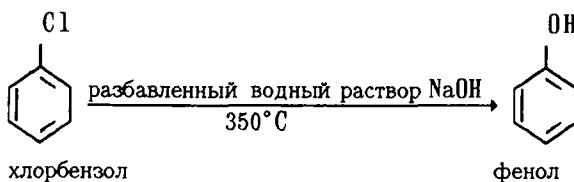


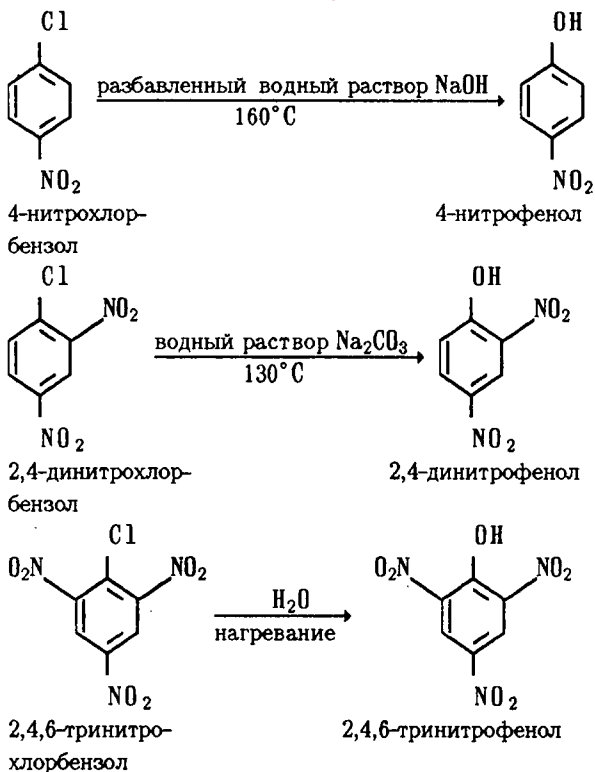


где Y и R — группы, содержащиеся в исходном соединении (субстрате).

Электроноакцепторная группа R понижает электронную плотность во всем ароматическом кольце. Однако ее действие сказывается наиболее сильно у соседнего с ней атома углерода. Следовательно, наиболее устойчивы канонические структуры IX и X, которые вносят наибольший вклад в гибридные анионы, делая их более стабильными. Из этого следует, что *о*- и *п*-изомеры (субстраты, содержащие Y и R в *о*- и *п*-положениях) будут реагировать с нуклеофильными реагентами быстрее, чем соответствующие *м*-изомеры.

Активирующее влияние электроноакцепторных заместителей в *о*- и *п*-положениях на реакцию нуклеофильного замещения в бензольном кольце можно проиллюстрировать реакцией замещения хлора на OH-группу:





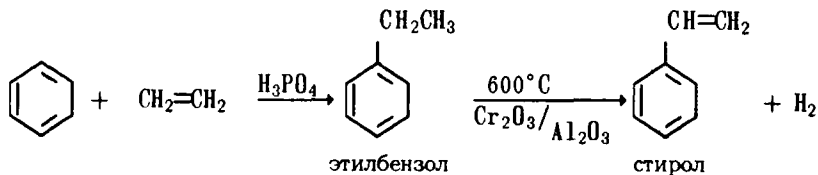
Отдельные представители и их практическое использование

Толуол, бесцветная жидкость с температурой кипения 110°C. Получают из продуктов сухой перегонки каменного угля или ароматизацией и дегидроциклизацией продуктов первичной переработки нефти. Используется как исходное соединение при производстве красителей и мощного взрывчатого вещества 2,4,6-тринитротолуола (тротил, тол).

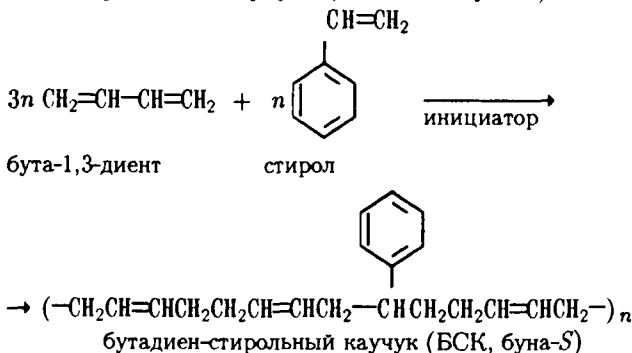
Ксилолы (*о*-, *м*-, *п*-диметилбензолы) получают из каменноугольной смолы в виде смеси всех трех изомеров. Используют для получения соответствующих дикарбоновых кислот — *о*- (фталевой), *м*- (изофталевой) или *п*- (терефталевой) кислот. Фталевые кислоты широко используют в синтезе высокомолекулярных соединений, в том числе полиэфирных волокон.

Стирол (винилбензол) — бесцветная жидкость с температурой кипения 145°C. В промышленности стирола получают в две стадии из бен-

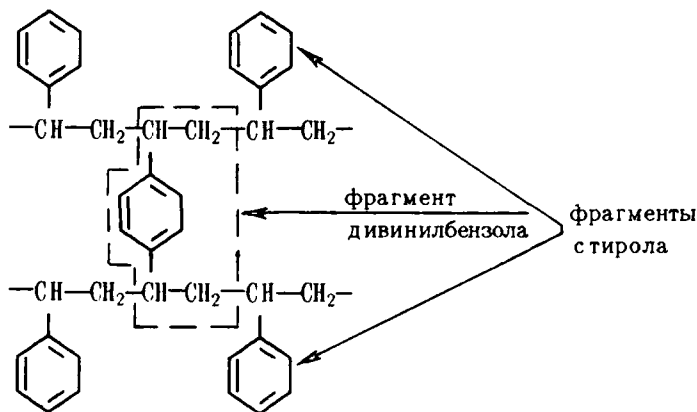
зола: алкилированием бензола этиленом и дегидрированием полученного таким образом этилбензола:



Стирол широко используют для получения высокомолекулярных соединений (полимеров и сополимеров). Так, сополимер, получаемый совместной свободнорадикальной полимеризацией (сополимеризацией) стирола и бутадиена в соотношении 1:3 используют для получения бутадиен-стирольного каучука (БСК или буна-S):



Важные сополимеры получены на основе стирола и 1,4-дивинилбензола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$:



Введением определенных группировок в такие полимеры получают производные, способные образовывать соли с неорганическими соединениями — ионообменные смолы. Сульфирование сополимеров стирола с 1,4-дивинилбензолом приводит к производным, содержащим SO_3H -группу в π -положении каждого бензольного кольца. Такие производные называют катионообменными смолами. Введением группировок $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ (вместо SO_3H) получают полимеры, относящиеся к анионообменным смолам.

Полимеры и сополимеры стирола используют в различных отраслях народного хозяйства. Сам полистирол используют как конструкционный материал для изготовления различных изделий. Бутадиен-стирольный каучук применяют при изготовлении резиновых изделий, для производства нетканых материалов.

Ионообменные смолы используют для выделения катионов и анионов из растворов (например, катионообменные смолы применяют для умягчения воды, удаления катионов Ca^{2+}).

Наиболее важные термины и понятия

Антиароматические соединения. Циклические соединения с сопряженными двойными связями, содержащие $4n$ π -электронов, энергия которых больше, чем у π -электронов соответствующих линейных соединений (с тем же числом атомов углерода и сопряженных двойных связей). Например, циклобутadiен.

Аренониевые ионы (σ -комплексы). Катионы, образующиеся на первой стадии при атаке электрофильных реагентов на π -электронную систему ароматических соединений. Если в качестве ароматического соединения выступает бензол, то катион называют бензенониевым ионом.

Ароматические соединения. Циклические соединения с сопряженными двойными связями, содержащие $4n + 2$ π -электронов, энергия π -электронов которых меньше, чем у соответствующих линейных соединений. Например, бензол и его производные.

Ароматизация. Процесс превращения шестичленных циклоалканов, циклоалкенов или циклодиенов в ароматические соединения.

Ароматический характер. Совокупность свойств органического соединения, отличающая их от алифатических и алициклических соединений.

Вюрца—Фиттига реакция. Метод введения алкильных радикалов в ароматическое кольцо, заключающийся во взаимодействии смеси ароматического и алифатического галогенопроизводного с металлическим натрием.

Дегидроциклизация. Процесс превращения алканов или алкенов в ароматические соединения.

Изотопный кинетический эффект. Изменение скорости реакции, протекающей с разрывом C—H-связи, при замене атома водорода на атом дейтерия.

Каноническая форма. Одна из резонансных структур гибридной частицы.

Катион ацилия (ацилий-катион) $R-\overset{+}{C}=O$. Частица, являющаяся реагентом в реакции электрофильного замещения — ацилировании.

Катион нитрония (нитроний-катион) NO_2^+ . Частица, являющаяся реагентом в реакции электрофильного замещения — нитровании.

м-Положение. Положение в бензольном кольце, находящееся через один атом углерода от места (углеродного атома) отсчета (1,3-положение).

Неароматические соединения. Циклические соединения с сопряженными двойными связями, энергия π -электронов которых такая же, как у соответствующих линейных соединений.

Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. Реакции ароматических соединений с нуклеофильными реагентами, в результате которых происходит замещение какого-либо заместителя, уже находящегося в ароматическом кольце, на нуклеофильный реагент.

Ориентанты о-, п-активирующие. Заместители (находящиеся в бензольном кольце), облегчающие реакцию электрофильного замещения и направляющие электрофильную атаку в о-, п-положения (например, $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$).

Ориентанты о-, п-дезактивирующие. Заместители, затрудняющие реакцию электрофильного замещения и направляющие электрофильную атаку в о-, п-положения (например, F, Cl, Br, I).

Ориентанты м-дезактивирующие. Заместители, затрудняющие реакцию электрофильного замещения и направляющие электрофильную атаку в м-положение (например, $-NO_2$, $-CN$, $-COOH$).

о-Положение. Положение в бензольном кольце, соседнее с атомом углерода от места (атома углерода) отсчета (1,2-положение).

п-Положение. Положение в бензольном кольце, находящееся через два атома углерода от места (атома углерода) отсчета (1,4-положение).

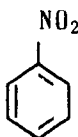
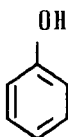
Фриделя—Крафтса реакция. Метод введения заместителей в ароматическое кольцо, заключающийся во взаимодействии ароматического соединения с галогенопроизводными, спиртами, олефинами или галогенангидридами карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса, например хлорида алюминия.

Хюккеля правило. Необходимые условия, при соблюдении которых соединение будет обладать ароматическим характером: циклическая плоская система сопряженных двойных связей, содержащая $4n + 2$ π -электронов, обладающая повышенной термодинамической устойчивостью.

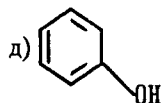
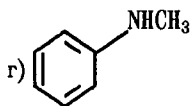
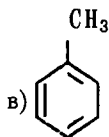
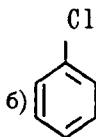
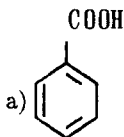
Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Реакции ароматических соединений с электрофильными реагентами, в результате которых происходит замещение атома водорода на электрофильный реагент.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы и назовите все изомерные: а) диэтилбензолы, б) триметилбензолы, в) метилдиэтилбензолы.
2. Напишите схемы следующих реакций: а) толуол + $\text{Br}_2 - (\text{AlBr}_3)$; б) толуол + Br_2 (нагревание, $h\nu$); в) *о*-ксилол + $\text{H}_2 (\text{Ni})$.
3. Напишите структурные формулы соединений, получающихся при окислении (под действием сильных окислителей) *о*-диметилбензола, этилбензола, *п*-изопропилтолуола, *м*-этилпропилбензола.
4. Напишите схемы реакций получения из бромбензола: этилбензола; *о*-диметилбензола (*о*-ксилола).
5. Напишите три различных способа получения этилбензола, исходя из бензола.
6. Приведенные соединения расположите в ряд по возрастанию скорости их нитрования:

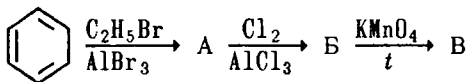


7. Напишите схемы реакций бромирования ($\text{Br}_2 + \text{AlBr}_3$) следующих соединений:



Какие из приведенных соединений вступают в реакцию электрофильного замещения легче, чем бензол, а какие труднее?

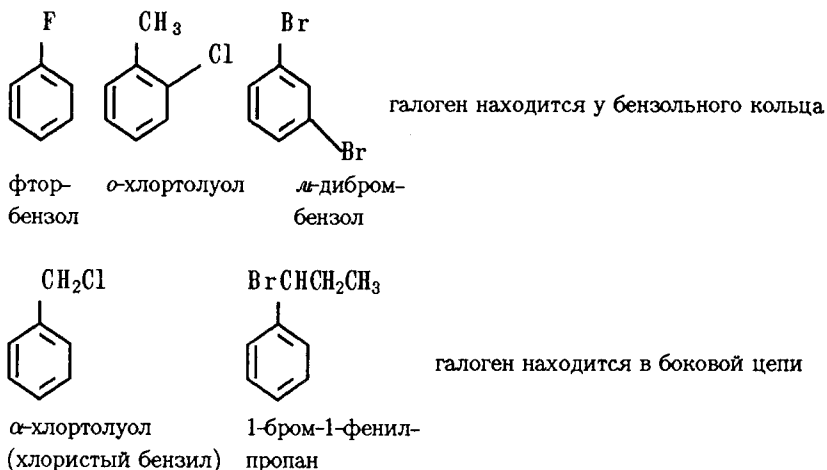
8. Напишите схемы реакций нитрования ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) следующих соединений: а) фенол; б) этилбензол; в) хлорбензол, г) нитробензол. Расположите приведенные соединения в ряд по возрастанию скорости реакции нитрования.
9. Напишите схему получения, исходя из бензола: а) *м*-нитрохлорбензола; б) *п*-бромбензосульфокислоты.
10. Напишите промежуточные и конечные продукты реакции в схеме:



2.2. Галогенопроизводные, нитропроизводные и сульфокислоты ряда бензола

2.2.1. Галогенопроизводные

По методам получения и свойствам галогенопроизводные ряда бензола можно разделить на две группы: 1) соединения, содержащие галоген у бензольного кольца и 2) соединения, у которых галоген находится в боковой цепи:



Физические свойства

Температуры плавления и кипения, а также плотности некоторых галогенопроизводных бензольного ряда приведены в табл. IV.4

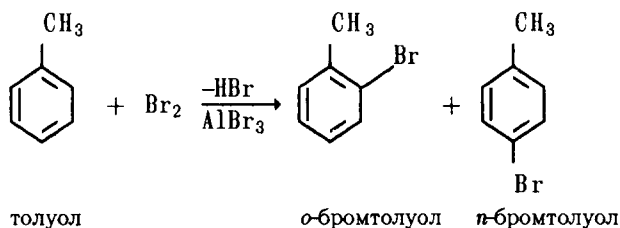
Т а б л и ц а IV.4. Физические свойства галогенопроизводных бензольного ряда

Формула	Название	Т.пл., °C	Т.кип., °C	d_4^{20}
C_6H_5F	Фторбензол	-42	85	1,025
C_6H_5Cl	Хлорбензол	-45	132	1,107
C_6H_5Br	Бромбензол	-31	155	1,499
C_6H_5I	Иодбензол	-31	189	1,832
$o-ClC_6H_4CH_3$	o-Хлортолуол	-34	159	1,082

Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d_4^{20}
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃	<i>m</i> -Хлортолуол	-48	162	1,073
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃	<i>p</i> -Хлортолуол	7,5	162	1,070
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	Хлористый бензил	-43	179	1,103
C ₆ H ₅ CHCl ₂	Хлористый бензиден (бензальхлорид)	-16	207	1,255
C ₆ H ₅ CCl ₃	Бензотрихлорид	-22	214	1,380

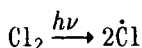
Методы получения

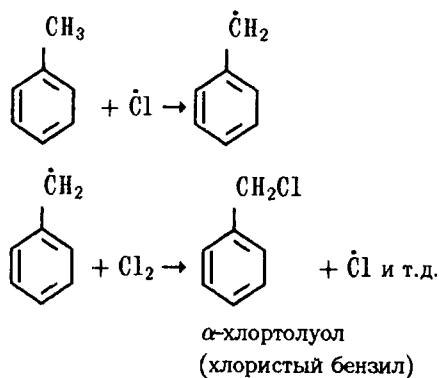
Галогенирование бензола и его производных. Как было показано (см. разд. III, 2), галогенирование в ядро углеводородов бензольного ряда осуществляется действием хлора или брома в присутствии кислот Льюиса:



Это — ионный процесс.

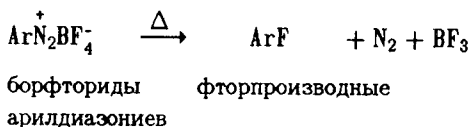
Введение галогена в боковую цепь алкилбензолов можно осуществить, действуя галогеном при нагревании и облучении ультрафиолетовым светом или в присутствии пероксидов. В этом случае реакция галогенирования протекает по радикальному цепному механизму:



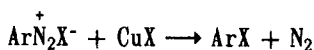


При избытке галогена все атомы водорода в CH_3 -группе толуола могут быть заменены на атомы галогена.

Получение и з с о л е й д и а з о н и я. Фторпроизводные ряда бензола можно получить при нагревании борфторидов арилдиазониев:

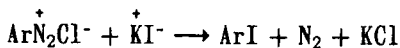


Для получения хлор- и бромпроизводных можно использовать реакцию солей арилдиазониев с соответствующими галогенидами меди:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Из солей арилдиазониев можно получить и иодпроизводные при обработке их иодидом калия:



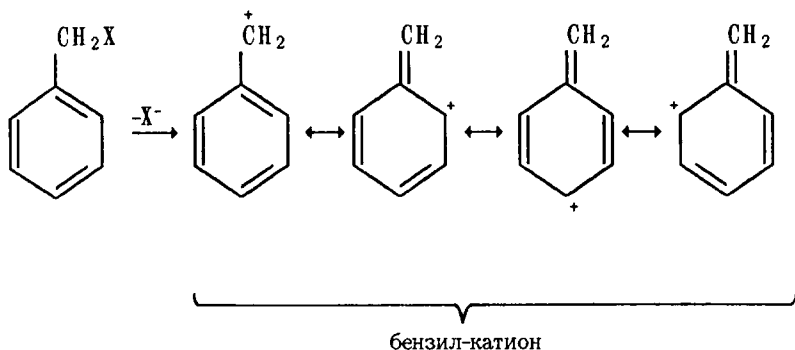
Подробнее о получении галогенопроизводных из солей арилдиазониев см. разд. IV, 2.5.

Химические свойства

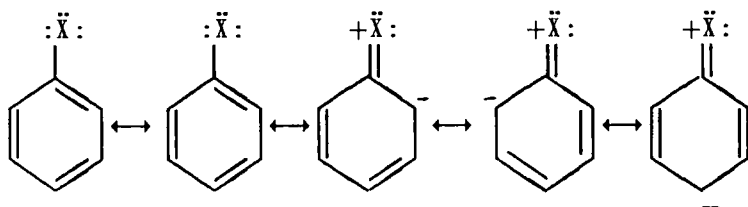
Галогенопроизводные, содержащие галоген в боковой цепи, ведут себя в химических реакциях аналогично алифатическим галогенопро-

изводным. Необходимо отметить, что бензилгалогениды $C_6H_5CH_2X$ более реакционноспособны в реакциях нуклеофильного замещения (механизм S_N1 и S_N2), чем галогенопроизводные алканов.

Повышенная реакционная способность бензилгалогенидов в реакциях S_N1 объясняется устойчивостью образующегося на первой стадии реакции бензил-катиона, стабилизированного делокализацией положительного заряда за счет резонанса возможных канонических форм:



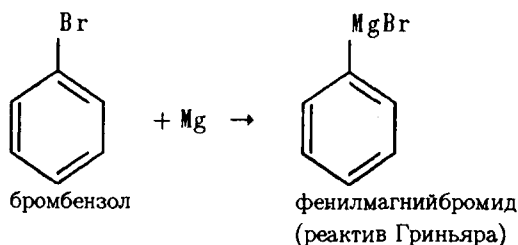
С другой стороны, галогенопроизводные, у которых галоген находится у бензольного кольца, проявляют низкую активность в реакциях нуклеофильного замещения. Такое необычное поведение арилгалогенидов ArX можно объяснить следующим образом. Рассмотрим резонансный гибрид возможных канонических форм фенилгалогенидов:



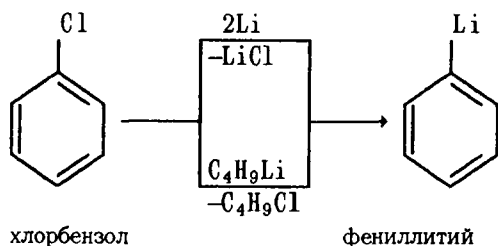
В резонансном гибриде вклад трех последних структур стабилизирует молекулу и ведет к увеличению кратности связи $C-X$, т.е. ее укорочению и упрочнению (углерод и галоген связаны более чем парой электронов). Действительно, физическими методами строго установлено, что в хлор- или бромалканах длины связей $C-Cl$ и $C-Br$ равны 0,177–0,180 и 0,191–0,192 нм соответственно, а в хлорбензоле или бромбензоле связи углерод – галоген равны 0,169 и 0,186 нм соответственно.

Несмотря на относительно малую реакционную способность в реакциях нуклеофильного замещения галогенопроизводных с галогеном у бензольного кольца, эти соединения могут быть использованы как исходные вещества в синтезах многих органических соединений.

Реакция с металлами. Галогенопроизводные легко вступают в реакцию с металлическим магнием в диэтиловом эфире с образованием реактивов Гриньяра:

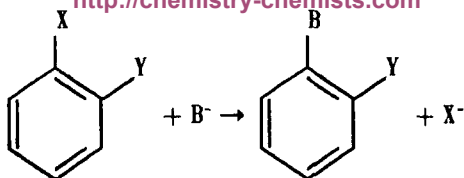


Реакцией галогенопроизводных (обычно хлорпроизводных) с металлическим литием или обменной реакцией с бутиллитием $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ получают литийарилы:



Нуклеофильное замещение галогена, стоящего у бензольного кольца. Как уже было отмечено (см. разд. IV; 2.1), фенилгалогениды $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ трудно вступают в реакции нуклеофильного замещения галогена; введение электроноакцепторных

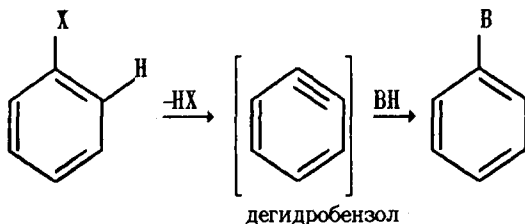
заместителей (например, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CR}$) в *о*- и (или) *п*-положения к галогену значительно активует такие галогенопроизводные в реакциях замещения. Галоген в таких соединениях может замещаться на различные группировки:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Y}: \text{NO}_2, \text{CN}, \text{SO}_3\text{H}, -\text{NR}_2^+, -\text{COOH}, -\text{COR}$; $\text{B}: \text{NH}_2, -\text{NHR}, \text{NR}_2, \text{OCH}_3, \text{CN}$.

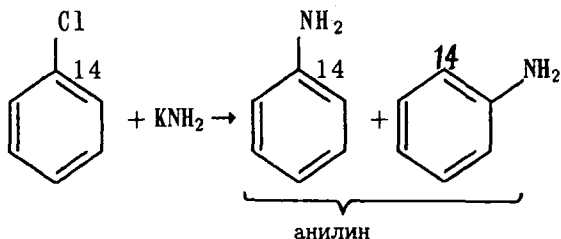
Такие реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду протекают по механизму $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (см. разд. IV; 2).

В отсутствие активирующих групп нуклеофильное замещение галогена в ArX может протекать только при действии сильных нуклеофилов. Однако эти реакции протекают по другому механизму, а именно по "ариновому" механизму, который включает стадию отщепления с образованием в качестве промежуточных соединений дегидробензола (бензина) или его производных и стадию присоединения:



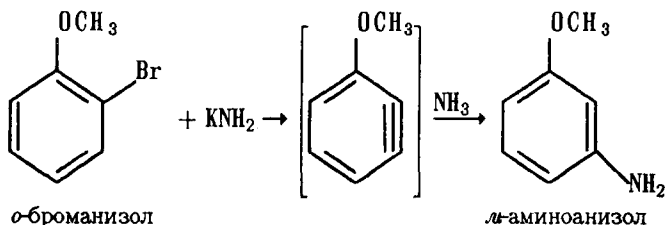
Протекание таких реакций через промежуточный дегидробензол (или его производные) подтверждается следующими фактами.

1. При обработке хлорбензола, содержащего изотоп углеродного атома ^{14}C , у которого находится атом хлора, амидом калия образуется продукт замещения — анилин, состоящий из смеси почти равных количеств изомеров, в которых NH_2 -группа находится у углерода, ранее содержащего атом хлора в исходном соединении, и в o -положении:



2. С соединениями (например, 1-хлор-2,6-диметилбензол), в которых невозможно отщепление галогеноводорода (в *о*-положениях к хлору отсутствуют атомы водорода), такая реакция не идет.

3. В некоторых реакциях нуклеофильного замещения нуклеофильный реагент вступает не в то положение, которое занимал галоген в исходном соединении (так называемые реакции *кин*-замещения). Например, при реакции *о*-броманизола с амидом калия в жидком аммиаке образуется *м*-аминоанизол в качестве единственного продукта реакции:

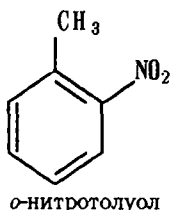
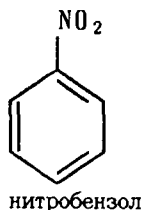


Галогенобензолы труднее вступают в реакции электрофильного замещения, чем бензол, а электрофильный реагент предпочтительно атакует галогенобензолы в *о*- или *п*-положениях по отношению к галогену (см. разд. IV; 2.1).

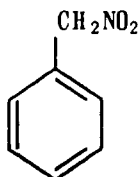
Галогенопроизводные бензольного ряда используются в синтезе ароматических аминов, химических средств защиты растений, в синтезе красителей.

2.2.2. Нитропроизводные

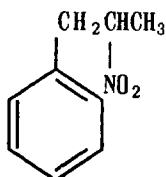
Среди нитропроизводных бензольного ряда можно выделить две группы соединений, различающихся свойствами и методами получения: производные, содержащие нитрогруппу у бензольного кольца, и производные, в которых нитрогруппа находится в боковой цепи:



нитрогруппа у
бензольного кольца



α -нитротолуол
(фенилнитрометан)



2-нитро-1-фе-
нилпропан

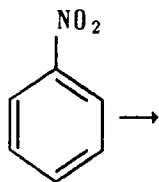
нитрогруппа в
боковой цепи

Физические свойства

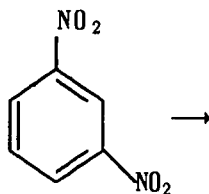
Нитропроизводные ряда бензола — жидкие или твердые вещества, нерастворимые в воде. Полинитросоединения — желтые кристаллические вещества. В ИК-спектрах нитропроизводных имеются интенсивные полосы поглощения в районах 1530—1560 и 1350—1380 см^{-1} , характеризующие наличие — NO_2 -группы.

Методы получения

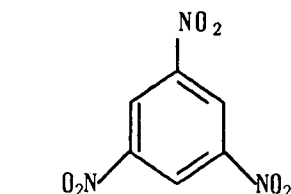
Нитрование бензола и его производных. Введение нитрогруппы в бензольное кольцо методом прямого нитрования действием нитрующих смесей (смеси концентрированных азотной и серной кислот) рассмотрено в разд. IV; 2.1. Дальнейшее нитрование — введение еще одной или двух нитрогрупп — необходимо проводить при температурах выше 100°C:



нитробензол

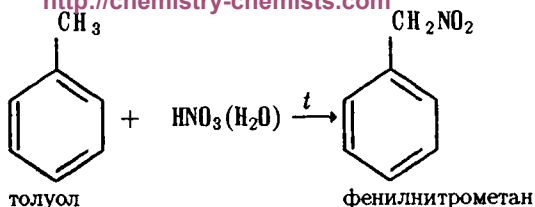


1,3-динитробензол



1,3,5-тринитробензол

Для введения нитрогруппы в боковую цепь используют метод Коновалова — нагревание ароматического соединения с разбавленной азотной кислотой:

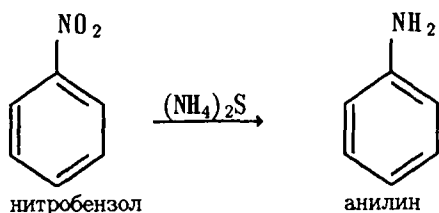


Химические свойства

Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи по химическим свойствам похожи на алифатические нитросоединения. Например, те из них, которые содержат атомы водорода у углеродного атома, несущего нитрогруппу, образуют соли при действии щелочей. Нитропроизводные, нитрогруппа которых находится у бензольного кольца, не образуют солей при действии щелочей.

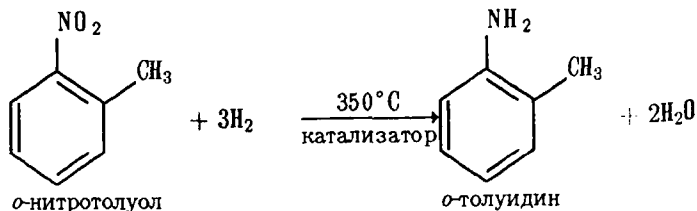
Нитробензол и его производные труднее, чем бензол и соответствующие производные, вступают в реакции электрофильного замещения, а электрофильные реагенты атакуют бензольное кольцо в *m*-положение по отношению к нитрогруппе.

Восстановление. Превращение нитробензола в соответствующий амин — анилин было открыто Н.Н.Зининым:



Эта реакция стала фундаментальным процессом анилиноокрасочной промышленности.

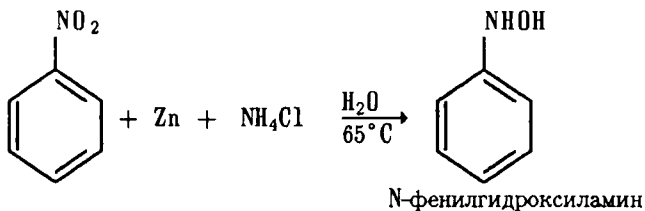
Восстановление ароматических нитросоединений промышленным способом осуществляют молекулярным водородом в присутствии катализаторов, например:



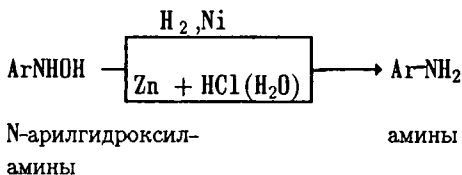
В лабораториях восстановление ароматических нитросоединений в амины проводят действием металла (Sn, Fe) в присутствии кислоты (HCl).

Приведенные примеры иллюстрируют только исходные и конечные соединения процесса восстановления нитросоединений в амины. При изучении реакций восстановления было установлено, что процесс значительно сложнее, чем это представлено в приведенных схемах. Оказалось, что, используя различные восстанавливающие агенты и изменяя pH среды, можно получить все промежуточные соединения, образующиеся при восстановлении нитросоединений.

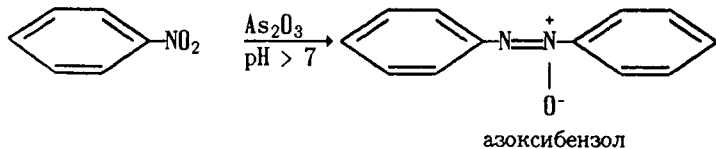
В нейтральных растворах при действии цинка в водном растворе хлорида аммония нитросоединения превращаются в производные гидроксилamina, например:



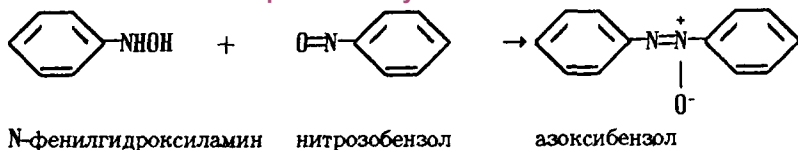
Арилгидроксиламины можно восстановить в амины каталитическим гидрированием или действием цинка в соляной кислоте:



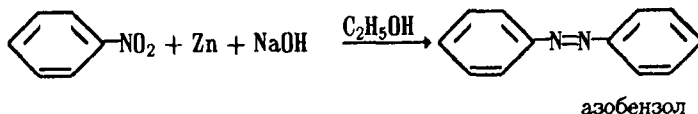
При действии оксида мышьяка в щелочной среде нитросоединения превращаются в азоксисоединения, например:



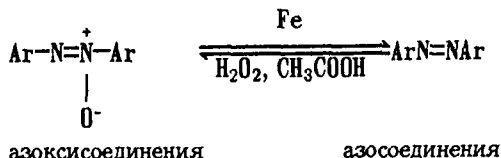
Очевидно, что азоксисоединения образуются в результате взаимодействия продуктов первых двух стадий восстановления N-арилгидроксиламинов и нитрозопроизводных (ArNO) в щелочной среде, например:



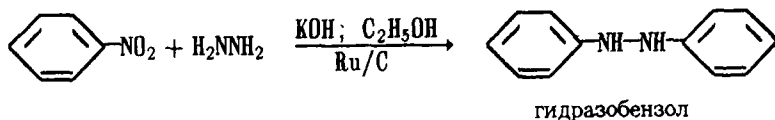
При восстановлении нитросоединений цинком в спиртовом растворе едкого натра образуются азосоединения, например:



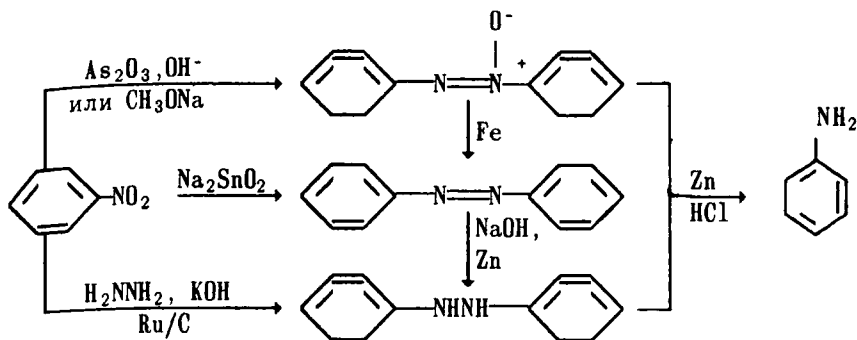
Азоксисоединения можно восстановить в азосоединения, а последние окислить в азоксисоединения:



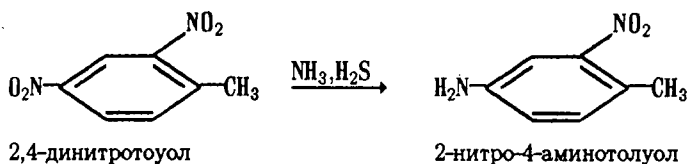
Продукты следующей стадии восстановления нитросоединений — гидразосоединения — образуются при обработке нитропроизводных гидразином (H_2NNH_2) в присутствии катализатора в щелочной среде, например:



Азоксисоединения, азосоединения и гидразосоединения можно восстановить до соответствующих аминов. Приведем общую схему реакций восстановления нитробензола:



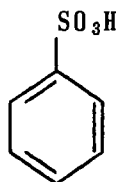
Своеобразным восстанавливающим агентом является сульфид аммония, образующийся в реакционной среде из аммиака и сероводорода. При использовании этого восстановителя появляется возможность восстановить одну нитрогруппу из двух, имеющих в соединении:



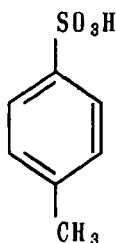
Нитросоединения бензольного ряда широко используют в органическом синтезе. Они являются одними из основных исходных соединений при получении азокрасителей, их используют также в синтезе биологически активных веществ.

2.2.3. Сульфокислоты

Рассмотрим только те сульфокислоты ряда бензола, в которых сульфогруппа SO_3H стоит непосредственно у бензольного ядра:



бензолсульфокислота



p-толуолсульфокислота

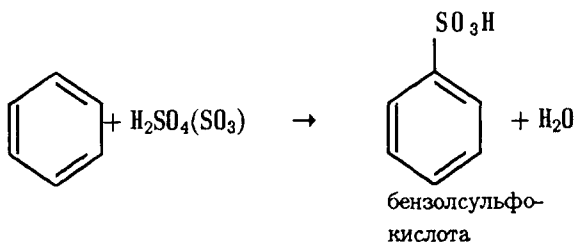
Сульфокислоты среди других производных бензола отличаются большей растворимостью в воде, при перегонке они разлагаются.

В ИК-спектрах сульфокислоты имеют характеристические полосы поглощения в области 1050 см^{-1} ($\text{S}=\text{O}$) и в области 900 см^{-1} ($\text{S}-\text{O}$).

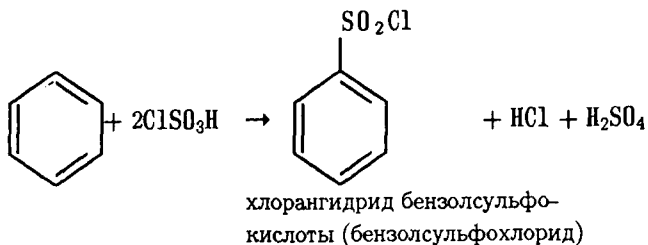
Сильный электроноакцепторный характер SO_3H -группы вызывает большое смещение химических сдвигов соседних протонов в сторону слабого поля (к большим значениям в шкале δ).

Методы получения

Общим методом получения сульфокислот ароматического ряда является реакция прямого сульфирования: действие дымящей серной кислоты на ароматические соединения (см. раздел IV; 2.1):



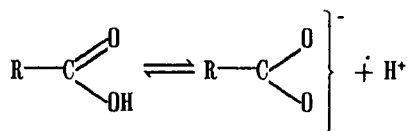
Хлорангидриды сульфокислот (сульфохлориды) получают взаимодействием ароматического соединения с хлорсульфоновой кислотой:



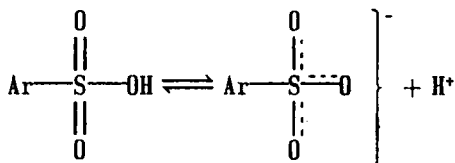
Химические свойства

Кислотность. Образование солей. Сульфокислоты бензольного ряда — более сильные кислоты, чем карбоновые

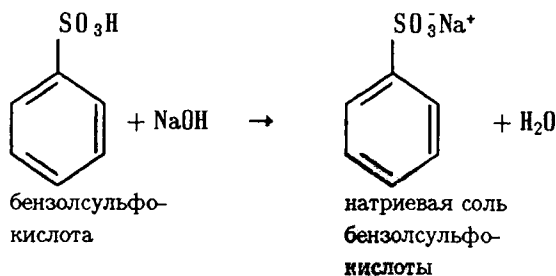
(сравнимы с H_2SO_4 и HClO_4). Известно (см. разд. III; 5), что кислотные свойства карбоновых кислот появляются в результате влияния ацильной группы $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$ на связанную с ней гидроксильную группу. Образующийся в результате этого анион стабилизируется за счет распределения отрицательного заряда между двумя атомами кислорода:



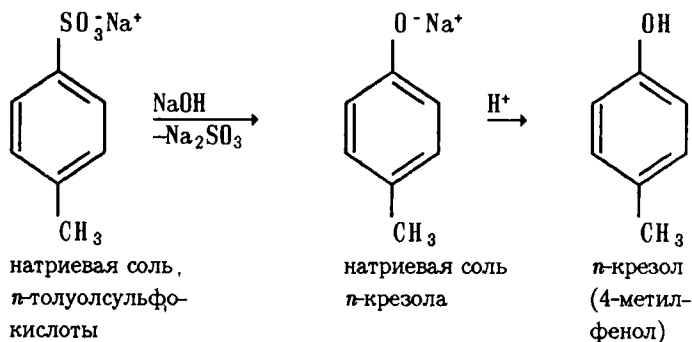
В сульфокислотах появление кислотных свойств связано с влиянием сульфогруппы. Повышенную (по сравнению с карбоновыми кислотами) кислотность сульфокислот можно объяснить частично тем, что в последних вместо атома углерода (в кислотной группировке) присутствует атом серы. Более существенным является то, что в сульфокислотах отрицательный заряд аниона, образующегося при диссоциации кислоты, распределяется между тремя атомами кислорода. Это ведет к большей стабилизации аниона и, следовательно, к большей степени диссоциации (т.е. к большей кислотности):



Как сильные кислоты сульфокислоты энергично реагируют со щелочами, образуя соли:

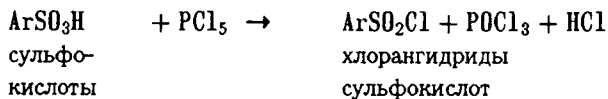


Щелочной плав. При сплавлении натриевых солей сульфокислот с твердым едким натром образуются натриевые соли фенолов, которые при обработке сильными кислотами превращаются в фенолы, например:

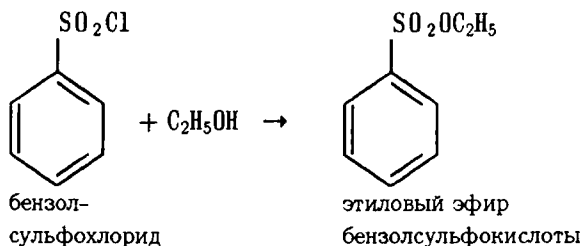


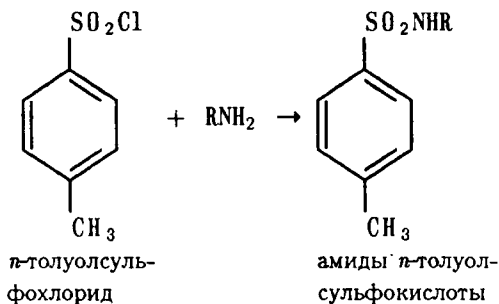
Синтез и превращения хлорангидридов сульфокислот. Как указывалось, прямой синтез хлорангидридов сульфокислот заключается в обработке ароматических соединений хлорсульфоновой кислотой.

Хлорангидриды сульфокислот можно получить взаимодействием сульфокислот с пятихлористым фосфором:



Хлорангидриды сульфокислот обычно используют в синтезе различных производных сульфокислот, так как из самих сульфокислот часто не удается получить эти производные. Так, при взаимодействии хлорангидридов сульфокислот со спиртами, аммиаком или аминами легко образуются эфиры или амиды сульфокислот:

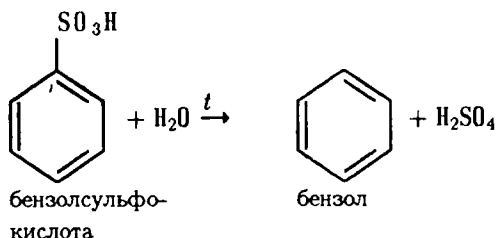




где R = H, алкил, арил.

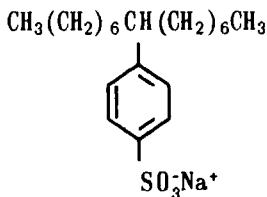
Многие из амидов сульфокислот используют в медицине под названием "сульфамидные препараты".

Десульфирование. При нагревании ароматических сульфокислот с разбавленной серной кислотой при 100—175°C происходит удаление сульфогруппы и регенерируется ароматическое соединение, из которого была получена сульфокислота, например:



Реакцию сульфирования используют в химии красителей. Сульфогруппы вводят в молекулы красителей для придания им растворимости в воде, что важно при промышленном использовании красителей.

Соли сульфокислот жирно-ароматического ряда используют в качестве моющих средств (детергенты). Большинство используемых в промышленности и в быту моющих средств содержат в молекуле ароматическое кольцо, замещенное сульфогруппой (в виде соли) и длинным алкильным радикалом; например:



Азосоединения. Соединения, содержащие группировку —N=N— , связанную с двумя органическими радикалами.

Азоксисоединения. Соединения, содержащие группировку $\text{—N=N}^+\text{—}$, связанную с двумя органическими радикалами.

$\begin{array}{c} + \\ \text{—N=N—} \\ | \\ \text{O}^- \end{array}$

ную с двумя органическими радикалами.

Арилгидроксилламины. Соединения, содержащие группировку —NHON— , связанную с ароматическим радикалом.

Ариновый механизм. Механизм реакций отщепления — присоединения, протекающих через промежуточное образование дегидробензола ("бензина").

Гидразосоединения. Соединения, содержащие группировку —NH—NH— , связанную с двумя ароматическими радикалами.

Дегидробензол (бензин). Высокореакционная промежуточная структура (циклогекса-1,3-диен-5-ин), образующаяся при обработке галогенобензолов сильными нуклеофильными реагентами.

Десульфирование. Реакция удаления сульфогруппы SO_3H из ароматических сульфокислот при нагревании их с разбавленной серной кислотой.

Детергенты. Моющие средства — например, соединения, содержащие ароматическое кольцо, замещенное сульфогруппой (в виде соли) и длинным алкильным радикалом.

Нитрующая смесь. Смесь концентрированных азотной и серной кислот, обычно используемая для введения нитрогрупп NO_2 в ароматические соединения.

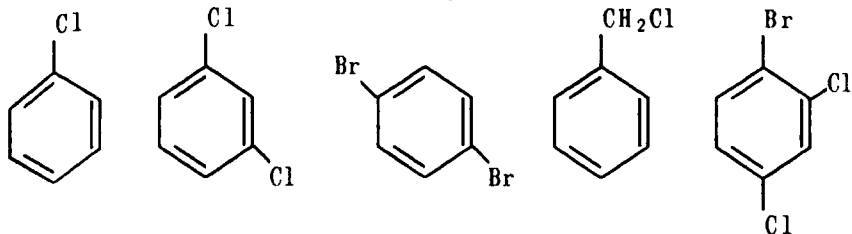
Реакция Зинина. Реакция восстановления нитробензола в анилин, открытая русским ученым Н.Н.Зининым, явившаяся фундаментальным вкладом в развитие анилинокрасочной промышленности.

Сульфамидные препараты. Амиды ароматических сульфокислот, используемые в качестве лекарственных препаратов.

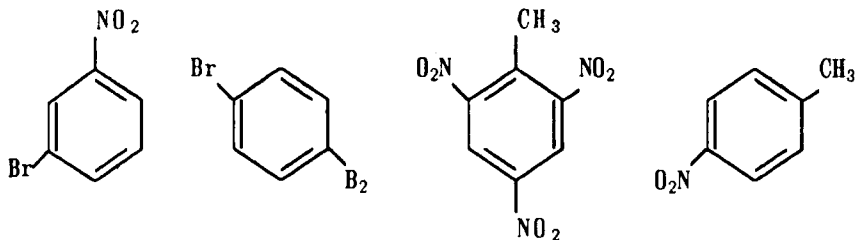
Щелочной плаз. Взаимодействие (сплавливание) солей сульфокислот с твердым едким натром (часто в смеси с едким кали) с целью получения (после подкисления реакционной массы) фенолов.

УПРАЖНЕНИЯ

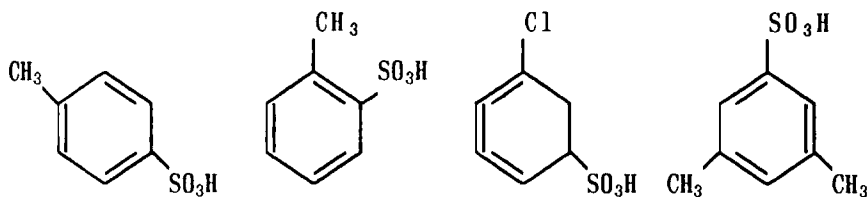
1. Назовите приведенные соединения:



2. Назовите приведенные соединения:



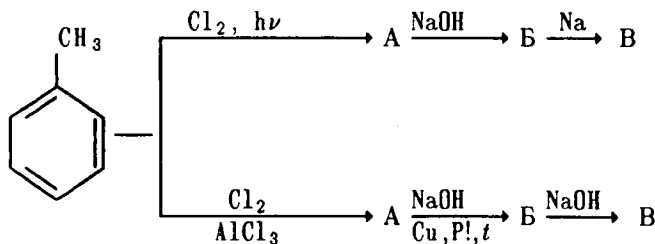
3. Назовите приведенные соединения:



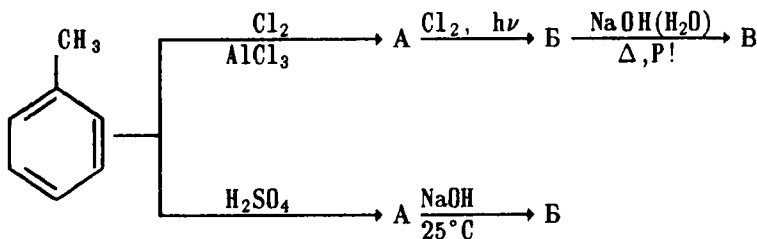
4. Исходя из толуола, получите: а) *n*-бромтолуол; б) бромистый бензил; в) трихлорметилбензол.

5. Исходя из бензола, получите: а) *m*-динитробензол; б) *m*-нитробензол-сульфокислоту; в) *p*-бромнитробензол; г) *m*-бензолдисульфокислоту.

6. Напишите промежуточные и конечные продукты в следующей схеме:



7. Напишите промежуточные и конечные продукты в следующей схеме:

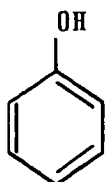


2.3. Фенолы

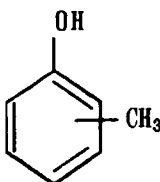
Фенолами называют органические соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с атомами углерода бензольного кольца. В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают одно-, двух-, трех- и многоатомные фенолы.

2.3.1. Одноатомные фенолы

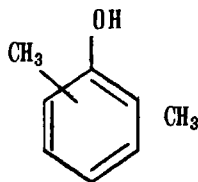
В названиях соединений этой группы веществ обычно используют как основу слово "фенол". Для некоторых производных фенола имеются тривиальные названия:



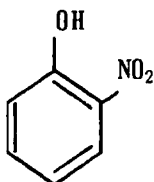
фенол
(оксифенол)



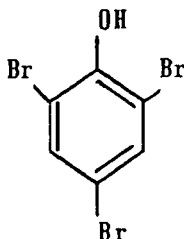
о-, м- или п-крезол (о-, м- или п-метилфенол)



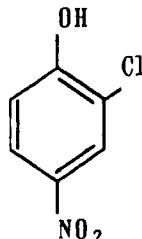
ксилолы
(диметилфенолы)



о-нитрофенол



2,4,6-трибромфенол



2-хлор-4-нитрофенол

В случае крезолов и ксиленолов мы впервые встречаемся с принятым в органической химии способом изображения нескольких изомеров одной формулой (если речь идет не о каком-то конкретном изомере, а вообще об этой группе соединений).

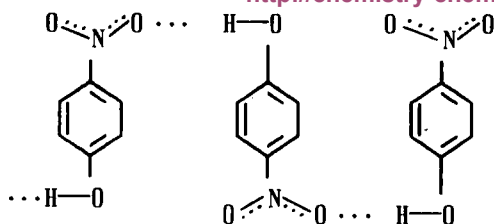
Физические свойства

Фенолы — жидкие или кристаллические вещества. Высокие температуры кипения фенолов — следствие образования межмолекулярных водородных связей. Для низших фенолов характерна заметная растворимость в воде в результате образования водородных связей с водой (табл. IV. 5).

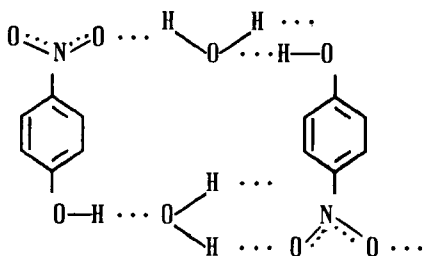
Т а б л и ц а IV. 5. Физические свойства фенолов

Формула	Соединение	Т.пл., °C	Т.кип., °C	Растворимость при 25°C, г/100 г H ₂ O
C ₆ H ₅ OH	Фенол	41	182	9,3
HO-C ₆ H ₄ -CH ₃ -2	o-Крезол	31	191	2,5
HO-C ₆ H ₄ -CH ₃ -3	m-Крезол	11	201	2,6
HO-C ₆ H ₄ -CH ₃ -4	p-Крезол	35	202	2,3
HO-C ₆ H ₄ -Cl-2	o-Хлорфенол	9	173	2,8
HO-C ₆ H ₄ -Cl-3	m-Хлорфенол	33	214	2,6
HO-C ₆ H ₄ -Cl-4	p-Хлорфенол	43	220	2,7
HO-C ₆ H ₄ -NO ₂ -2'	o-Нитрофенол	45	217	0,2
HO-C ₆ H ₄ -NO ₂ -3	m-Нитрофенол	96	194/70 мм	1,4
HO-C ₆ H ₄ -NO ₂ -4	p-Нитрофенол	114	Разлагается	1,7

При сравнении физических свойств изомерных нитрофенолов (см. табл. IV. 5) обращает на себя факт, что o-нитрофенол по свойствам значительно отличается от других изомеров. Так, o-изомер имеет более низкую температуру кипения и меньшую растворимость в воде, чем m- и p-изомер. Более высокие температуры кипения и лучшая растворимость в воде m- и p-нитрофенолов обусловлены способностью этих соединений образовывать межмолекулярные водородные связи между молекулами нитрофенолов и воды. По этой же причине m- и p-изомеры не перегоняются с паром:

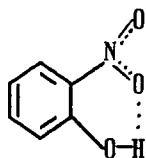


межмолекулярные водородные связи между молекулами *p*-нитрофенола



межмолекулярные водородные связи между *p*-нитрофенолом и водой

С другой стороны, расположение нитро- и гидроксильной групп в *o*-изомере благоприятно для образования внутримолекулярной водородной связи:



внутримолекулярная водородная связь в *o*-нитрофеноле

В результате *o*-нитрофенол не способен образовывать межмолекулярные водородные связи между молекулами нитрофенола или между нитрофенолом и водой, как в случае *m*- и *p*-изомера — именно поэтому *o*-изомер имеет более низкие температуры кипения и растворимость в воде (см. разд. II и III; 3).

Спектральные характеристики. ИК-Спектры фенолов имеют характерные широкие полосы валентных колебаний O—H-связи в области 3600—3200 см⁻¹ и широкие полосы валентных колебаний C—O-связи в области 1230 см⁻¹. В УФ-спектрах фенолов проявляется поглощение ароматического кольца в области 250 нм.

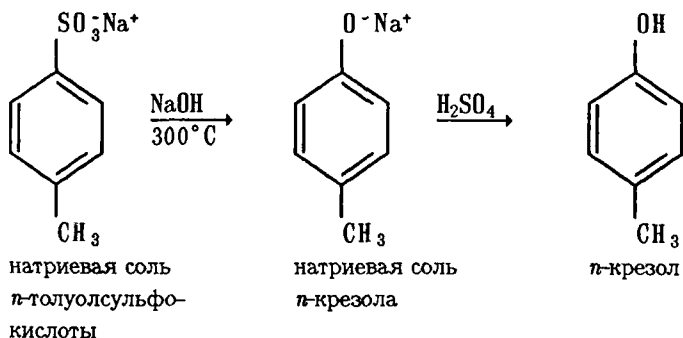
Положение сигналов протона группы OH у фенолов в спектрах ПМР непостоянно и может проявляться от 4 до 12 м.д. в зависимости от температуры, концентрации и природы растворителя. На химсдвиг существенно влияют водородные связи. Сигнал протонов, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей, особенно

сильно сдвинут в слабое поле (до 12 м.д. в шкале δ). Например, в случае фенола химсдвиг для протона гидроксильной группы равен 11 м.д., сигналы протонов бензольного кольца располагаются в области 6,65—7,32 м.д.

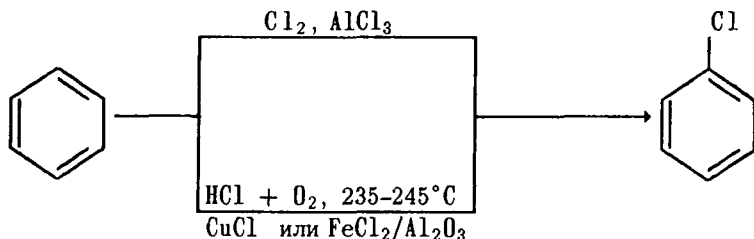
Методы получения

Фенол и крезолы (*о*-, *м*- и *п*-метилфенол) можно выделить из каменноугольной смолы. Однако потребности промышленности в феноле не могли быть удовлетворены теми количествами, которые выделялись из продуктов сухой перегонки каменного угля. Это послужило причиной поиска специальных методов синтеза фенола.

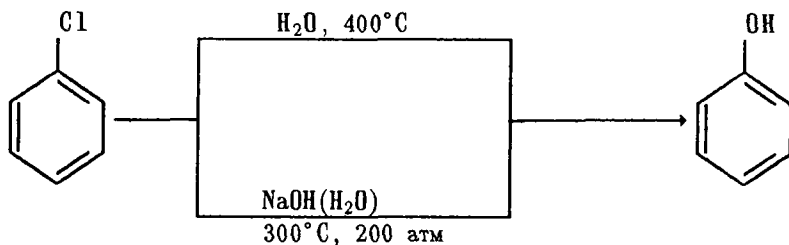
Получение из сульфокислот. Это наиболее старый и общий способ получения фенолов различного строения, который полностью не потерял своего значения до настоящего времени. Сульфокислоты, легко доступные прямым сульфированием ароматических соединений, сплавляют с твердым едким натром (часто в смеси с едким кали). Образующиеся в результате нуклеофильного замещения сульфогруппы соли фенолов обрабатывают кислотой, например:



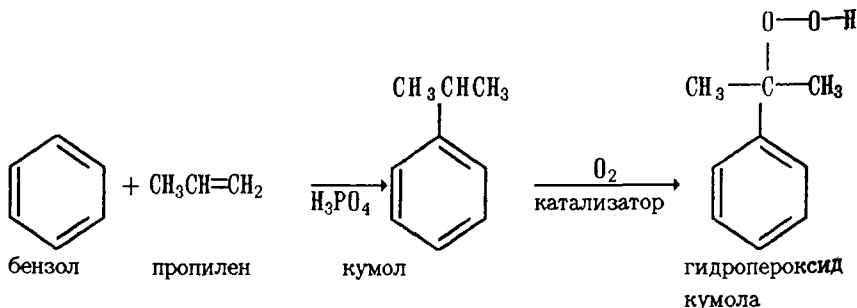
Из галогенопроизводных. Этот метод в основном используют для получения фенола из хлорбензола. Исходный хлорбензол получают прямым хлорированием бензола либо по методу Рашига высокотемпературным окислительным хлорированием бензола — действием соляной кислоты и кислорода в присутствии катализаторов:



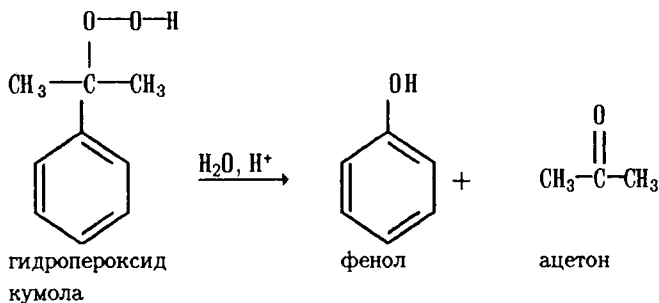
Образующийся хлорбензол гидролизуют водой над силикатным катализатором при 400°C либо разбавленным водным раствором едкого натра при нагревании до 300°C под давлением:



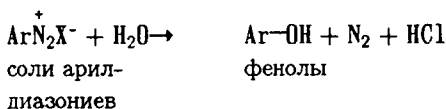
Получение из кумола (изопропил бензола). Этот метод наиболее эффективен, так как в результате получают два важнейших промышленных продукта — фенол и ацетон, а исходными веществами являются дешевые и доступные нефтехимические продукты — бензол и пропилен. Бензол алкилируют пропиленом в присутствии фосфорной кислоты, затем образующийся кумол (изопропилбензол) окисляют кислородом воздуха в присутствии катализаторов до гидропероксида кумола:



Гидропероксид кумола при обработке водным раствором кислоты превращаются в фенол и ацетон:



Из солей диазония. Удобным методом (в основном используется в лаборатории) получения фенолов является гидролиз солей диазония (см. разд. IV; 2.5):

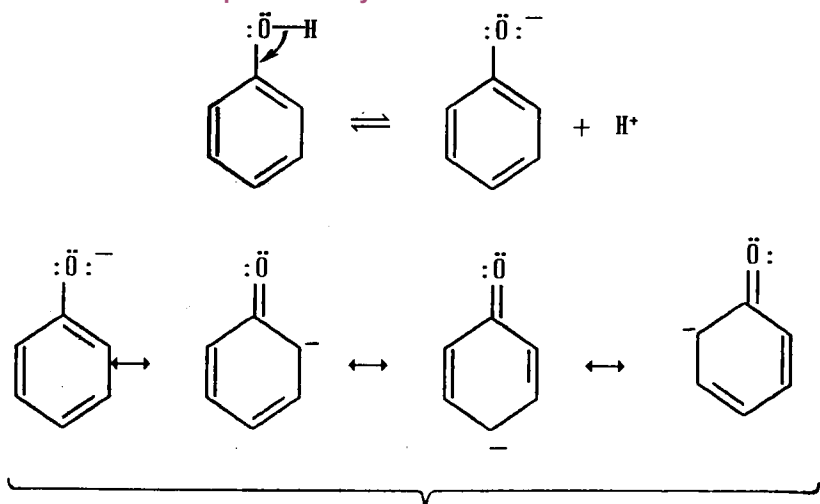


Химические свойства

Свойства фенолов обусловлены взаимным влиянием гидроксильной группы и ароматического кольца, связанных непосредственно друг с другом. Химические реакции фенолов можно разделить на три группы; это реакции с участием O-H-связи, с участием C-O-связи и с участием ароматического кольца.

Реакции с участием O-H-связи

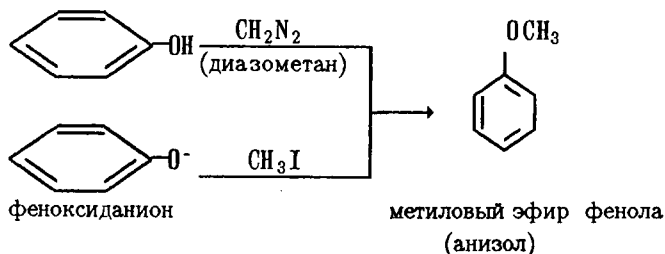
Кислотность. Фенолы образуют соли (феноляты) при действии водных растворов щелочей, тогда как для получения соответствующих производных (алкоголятов) из спиртов необходимо использовать металлы. Следовательно, фенолы обладают более выраженными кислотными свойствами, чем спирты. Это связано с тем, что в результате (+M)-эффекта электронная плотность смещена в сторону ароматического кольца от OH-группы, что облегчает отрыв протона. Этому процессу способствует и то, что анион, образующийся при диссоциации O-H-связи, стабилизирован в результате делокализации отрицательного заряда:



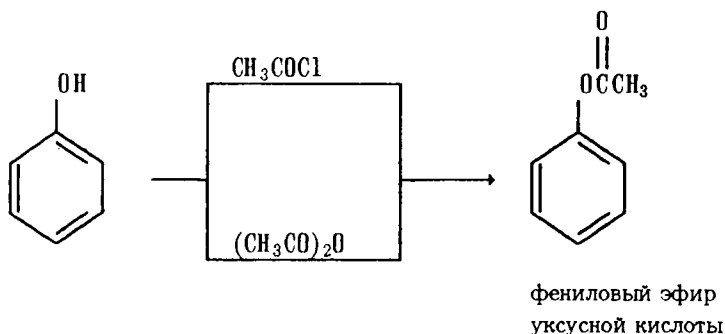
делокализация заряда в феноксиданионе

Введение электроноакцепторных заместителей (особенно в *o*- и (или) *p*-положения к НО-группе) увеличивает кислотность фенолов, так как электроноакцепторные заместители способствуют еще большему рассредоточению отрицательного заряда феноксиданиона (оттягивают на себя электронную плотность). Чем больше таких заместителей, тем выше кислотность фенолов. Например, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) почти такая же сильная кислота, как соляная кислота.

Образование простых эфиров. Простые эфиры фенолов можно получить реакцией фенолов с диазоалканами либо реакцией алкилирующих агентов (например, алкилгалогенидов) с феноксидионами (синтез Вильямсона):

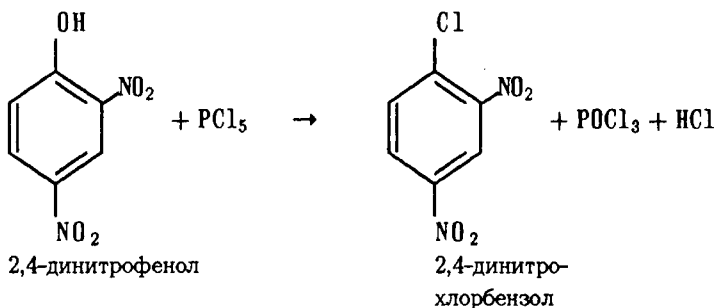


Образование сложных эфиров. При взаимодействии фенолов с хлорангидридами или ангидридами карбоновых кислот образуются сложные эфиры:



Реакции с участием С-О-связи

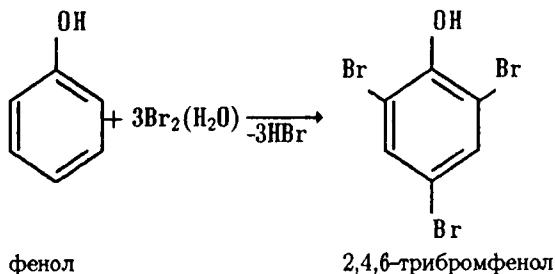
Такие реакции для фенолов встречаются редко, они протекают труднее, чем для спиртов. В качестве примера можно привести превращение 2,4-динитрофенола в 2,4-динитрохлорбензол при действии пятихлористого фосфора:



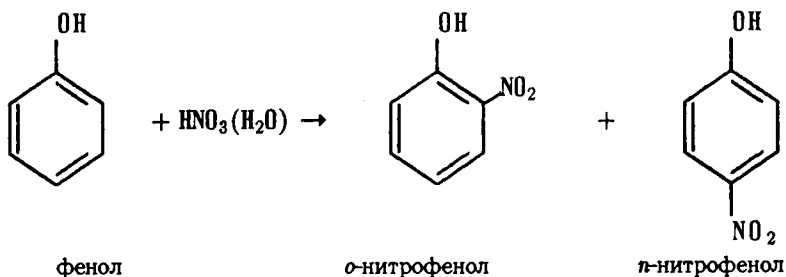
Реакции с участием ароматического кольца

Реакции электрофильного замещения. За счет (+M)-эффекта в фенолах и тем более в феноксиданионах (см. разд. IV; 2.1) реализуется повышенная электронная плотность на ароматическом кольце, что проявляется в повышенной активности таких систем в реакциях электрофильного замещения.

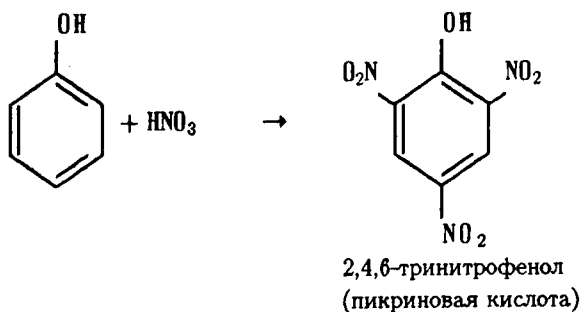
Легко протекает для фенолов реакция галогенирования. Например, фенол энергично реагирует с бромом в воде без катализаторов, образуя 2,4,6-трибромфенол:



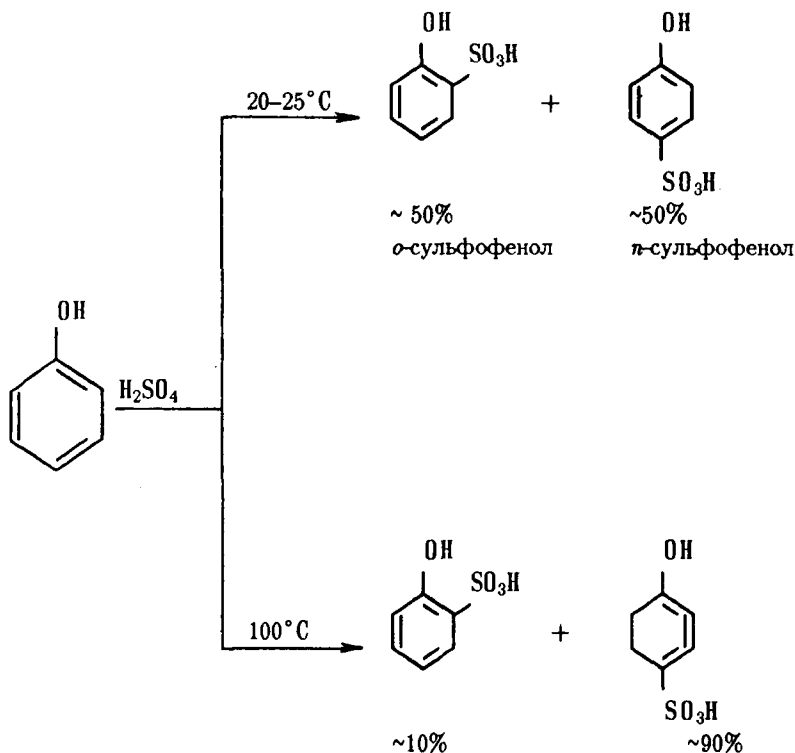
Нитрованием фенолов разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре можно получить продукты мононитрования:



При использовании в реакции нитрования концентрированной азотной кислоты можно ввести в молекулу фенола несколько нитрогрупп:



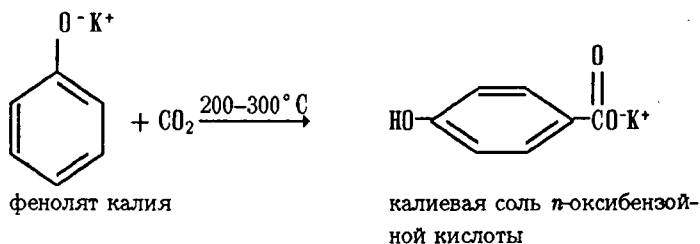
При сульфировании фенола немаловажен температурный режим реакции: при комнатной температуре образуется смесь примерно равных количеств *o*- и *p*-изомера, при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ преимущественно образуется *p*-изомер:



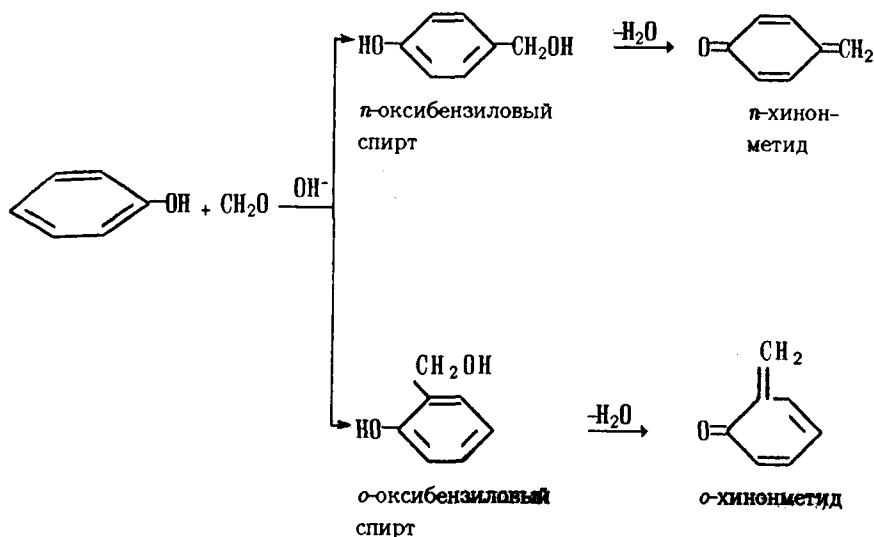
Объяснить этот факт можно, рассмотрев кинетику и термодинамику процесса сульфирования. При комнатной температуре реакция протекает под кинетическим контролем: скорости образования *o*- и *p*-изомера примерно равные, поэтому в процессе реакции образуются почти одинаковые количества обоих изомеров. Реакция сульфирования обратима и при повышенных температурах обратная реакция (десульфирования) начинает играть существенную роль. Так как *p*-изомер менее подвержен реакции десульфирования, при $\sim 100^\circ\text{C}$ происходит его накопление, а количество *o*-изомера уменьшается. Следовательно, при повышенных температурах реакция сульфирования протекает под термодинамическим контролем (преобладает равновесный процесс).

Фенолы легко вступают в реакцию азосочетания с солями диазония в слабощелочной среде (см. разд. IV; 2.5):

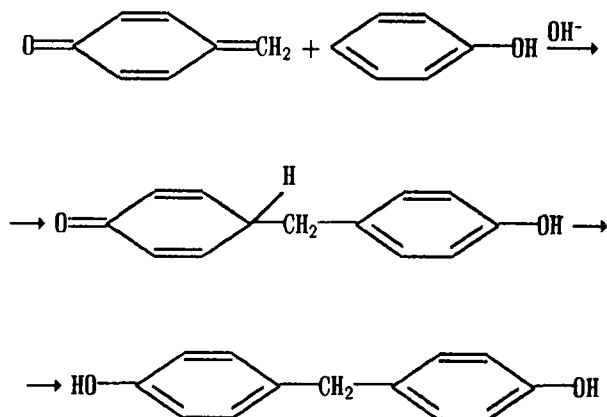
азосоединение

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{O}^- \text{Na}^+ & & \text{O} & & \text{O} \\
 | & & || & & || \\
 \text{C}_6\text{H}_5 & + \text{CO}_2 & \rightleftharpoons & \text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}^- \text{Na}^+ & \xrightarrow[4-7 \text{ атм}]{125^\circ \text{C}} & \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}^- \text{Na}^+ \\
 \text{фенолят натрия} & & \text{фенилкарбамат} & & \text{натриевая соль} \\
 & & \text{натрия} & & \text{салициловой} \\
 & & & & \text{кислоты}
 \end{array}$$


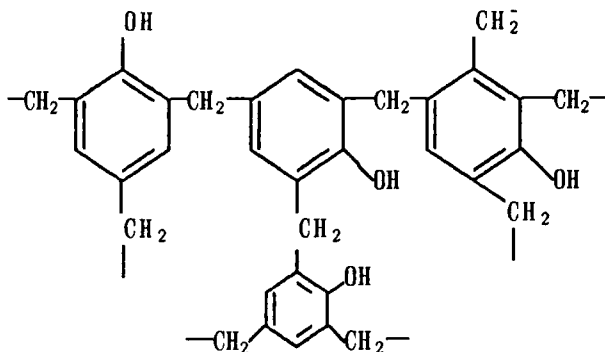
Рассмотрим упрощенную схему образования фенолформальдегидных смол в присутствии оснований. При взаимодействии фенола с формальдегидом образуются фенолоспирты, которые, отщепляя молекулу воды, превращаются в хинонметиды:



Дальнейшие превращения (присоединение фенола к хинонметиду) рассмотрим на примере *p*-изомера (для *o*-изомера превращения аналогичны):



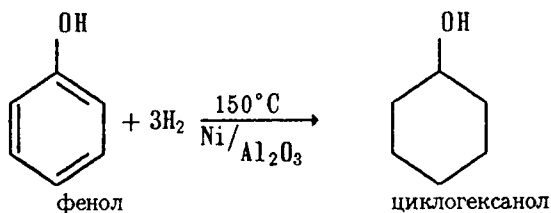
Аналогичные реакции могут протекать по всем свободным *o*- и *p*-положениям. В результате образуется трехмерная структура:



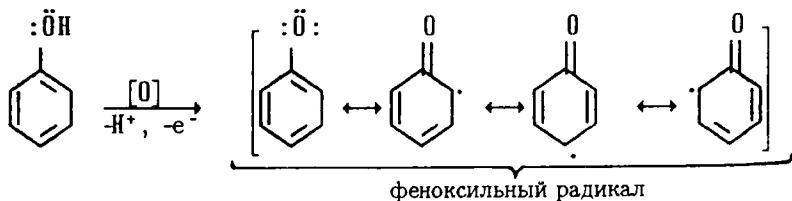
фрагмент фенолформальдегидной смолы (бакелит)

На основе фенола производятся и другие синтетические смолы. Например, фенолформальдегидные смолы на основе фенола используются в качестве электро- и теплоизоляционных материалов для изготовления изделий, применяющихся как в промышленности, так и в быту.

Восстановление. Большое значение имеет реакция восстановления фенола в циклогексанол, используемый в качестве сырья для получения исходных соединений в производстве полиамидных волокон (найлон-6 и найлон-6,6):

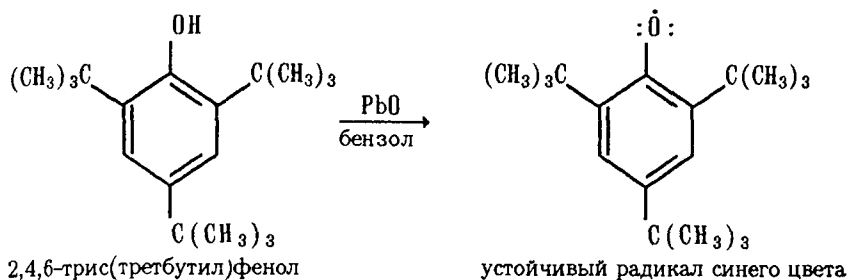


Окисление. Считается, что первая стадия многих процессов окисления фенолов — отрыв атома водорода от гидроксильной группы с образованием резонансностабилизированного свободного фенокисильного радикала:

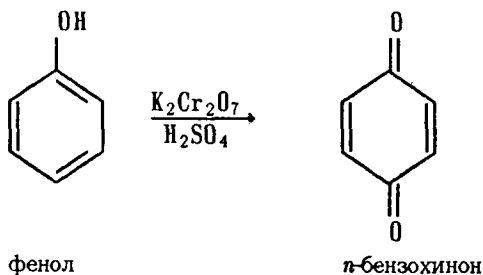


Дальнейшие превращения феноксильного радикала определяются

природой заместителей в бензольном кольце. Так, при окислении 2,4,6-трис(третбутил)фенола диоксидом свинца (PbO_2) в бензоле образуется устойчивый свободный радикал синего цвета:



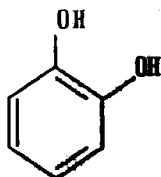
Окисление фенола хромовой кислотой приводит к *p*-бензохинону:



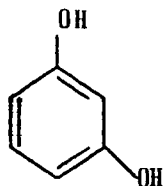
Получение фенола — один из самых многотоннажных производств промышленного органического синтеза. Это вызвано тем, что фенол используют в синтезе фенолформальдегидных смол и других пластических масс, полиамидных волокон, красителей, взрывчатых веществ, химических средств защиты растений, фармацевтических и бактерицидных препаратов и других важных народнохозяйственных продуктов.

2.3.2. Многоатомные фенолы

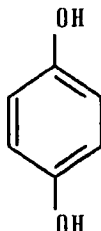
Из этой группы соединений кратко рассмотрим некоторые представители двух- и трехатомных фенолов. Для наиболее важных из них обычно используют тривиальные названия:



пирокатехин,
1,2-диоксибензол
(Т.пл. 104°С)

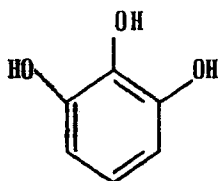


резорцин,
1,3-диоксибензол
(Т.пл. 110°С)

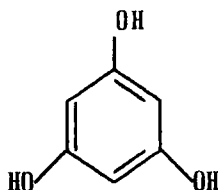


гидрохинон,
1,4-диоксибензол
(Т.пл. 173°С)

двухатомные фенолы



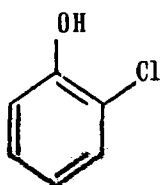
пирогаллол,
1,2,3-триоксибензол
(Т.пл. 219°С)



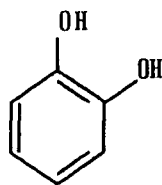
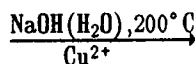
флороглюцин,
1,3,5-триоксибензол
(Т.пл. 133°С)

трехатомные фенолы

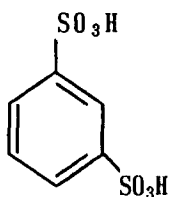
Для получения многоатомных фенолов можно использовать практически все методы получения одноатомных фенолов. Схематически изобразим только те методы получения двух- и трехатомных фенолов, которые используют в промышленности:



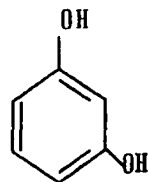
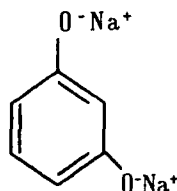
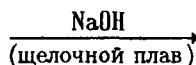
о-дихлорбензол



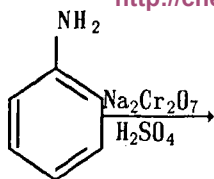
пирокатехин



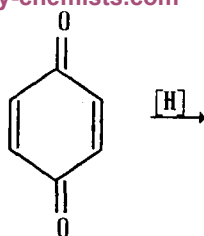
м-бензолди-
сульфокислота



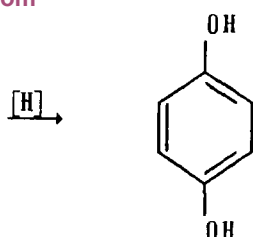
резорцин



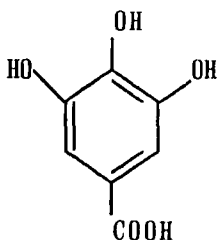
анилин



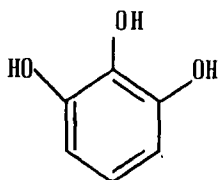
p-бензохинон



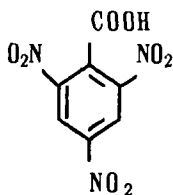
гидрохинон



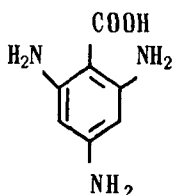
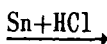
галловая кислота



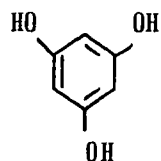
пирогаллол



2,4,6-тринитро-
бензойная кислота

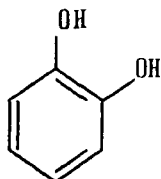


2,4,6-триамино-
бензойная кислота

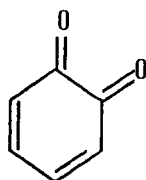


флороглюцин

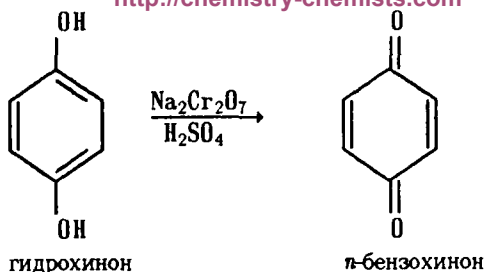
Накопление гидроксильных групп в молекуле фенолов способствует понижению их устойчивости к окислителям. Двухатомные фенолы со взаимным положением гидроксильных групп в *o*- или *p*-положениях легко окисляются до хинонов:



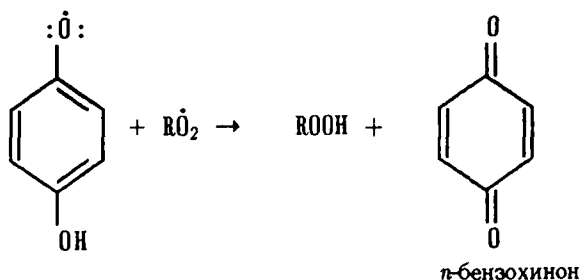
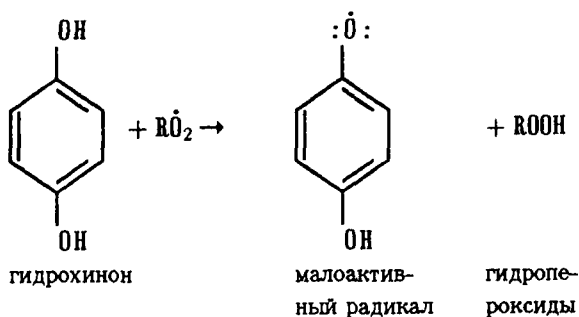
пирокатехин



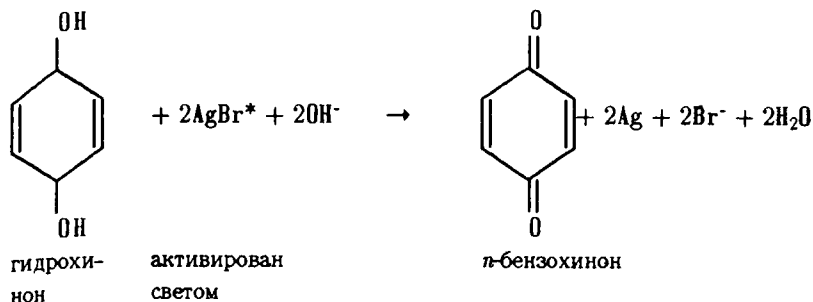
o-бензохинон



На легкой окисляемости многоатомных фенолов основано их использование в качестве антиокислителей (антиоксидантов), замедляющих окисление многих органических продуктов (стабилизация бензина, предохранение каучуков от старения, сохранение пищевых продуктов и др.). Антиокислительные свойства этих соединений объясняются их способностью превращать пероксидные радикалы RO_2^\bullet (инициаторы цепного процесса окисления) в частицы и молекулы, неспособные продолжать процесс окисления:



На легкой окисляемости гидрохинона и родственных ему по строению соединений основано их использование в фотографии в качестве проявителей (восстановителей галогенидов серебра), например:



Наличие в бензольном кольце многоатомных фенолов нескольких гидроксильных групп, особенно в *м*-положении друг к другу, обуславливает их высокую реакционную способность в реакциях электрофильного замещения.

Наиболее важные термины и понятия

Антиоксиданты. Соединения, замедляющие процессы окисления различных продуктов путем превращения инициаторов (пероксидных радикалов RO_2^\cdot) цепного процесса окисления в малоактивные частицы.

Бакелиты. Пластические массы, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом.

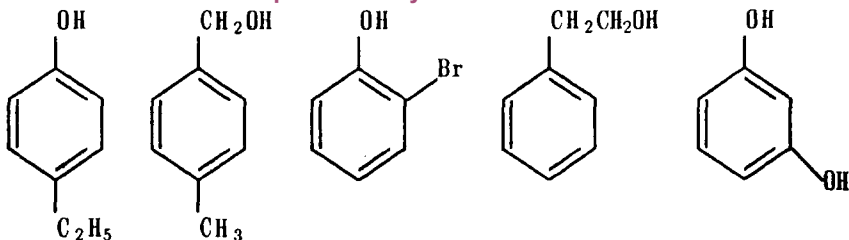
Кольбе реакция. Процесс получения салициловой (*о*-оксибензойной) кислоты при нагревании фенолята натрия с диоксидом углерода.

Рашига метод. Процесс получения фенола при высокотемпературном окислительном хлорировании бензола соляной кислотой в присутствии кислорода и гидролизе полученного таким образом хлорбензола.

Щелочной плаз. Реакция получения фенолов из ароматических сульфокислот при сплавлении последних с твердым едким натром.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие из следующих соединений относятся к фенолам, а какие к ароматическим спиртам? Назовите приведенные соединения.



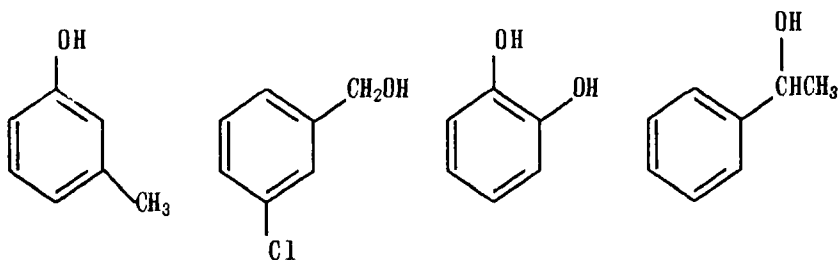
2. Напишите формулы следующих соединений: а) *m*-бромфенол; б) *n*-хлорбензиловый спирт; в) 3-хлорфенол; г) пирокатехин; д) *n*-крезол.

3. Напишите уравнения реакций и условия получения фенолов из: а) *n*-хлортолуола; б) *n*-толуолсульфонокислоты; в) *m*-нитробромбензола; г) *n*-изопропилтолуола.

4. Как исходя из бензола получить *m*-нитрофенол? Напишите уравнения реакций.

5. Напишите уравнения реакций *n*-крезола со следующими реагентами: а) Br_2 ; б) NaOH ; в) Na ; г) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

6. С какими из приведенных ниже соединений будет реагировать NaOH (водный раствор)? В каких случаях реакция практически идти не будет? Напишите уравнения реакций:



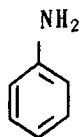
7. Исходя из бензола, получите *n*-нитрофенол и напишите для него реакции с: а) NaOH (водный раствор); а затем $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$; б) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

2.4. Ароматические амины

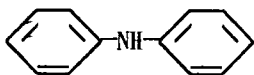
Ароматические амины — производные ароматических углеводородов, в которых атом (или атомы) водорода замещен на аминогруппы. Подобно алифатическим аминам, ароматические амины также можно рассматривать и как производные аммиака, в которых атомы водорода замещены на ароматические радикалы.

Как и в случае алифатических аминов, в зависимости от числа

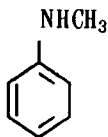
радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные ароматические амины. Причем в двух последних случаях в качестве второго или третьего радикалов у атома азота могут быть не только ароматические, но и алифатические остатки. Такие амины называют жирно-ароматическими. Приведем примеры ароматических и жирно-ароматических аминов:



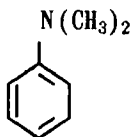
анилин
(фени-
ламин)



дифениламин

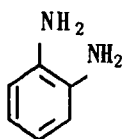


метилфени-
ламин
(N-метил-
анилин)

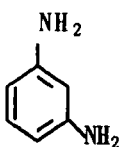


диметилфени-
ламин
(N,N-диметил-
анилин)

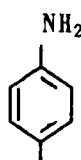
В ароматическом ядре может быть не одна, а две и более аминогрупп. Наиболее важны ароматические диамины:



o-фенилен-
диамин



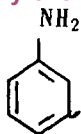
m-фенилен-
диамин



p-фениленди-
амин

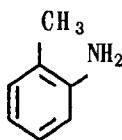
Номенклатура и изомерия

Многие наиболее распространенные амины называют по тривиальной номенклатуре. По систематической номенклатуре название образуется из названия радикала с добавлением окончания "амин" или из приставки "амино" и названия соответствующего углеводорода. Простейший ароматический амин традиционно называют по тривиальной номенклатуре анилин (от португ. *anil* — индиго). Приведем также его названия по систематической номенклатуре:

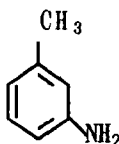


анилин (фениламин, аминобензол)

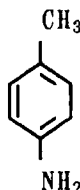
Для простейших гомологов анилина — производных толуола общеприняты тривиальные названия:



o-толуидин



m-толуидин



p-толуидин

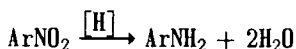
Физические свойства

Ароматические амины — высококипящие жидкости или кристаллические вещества с характерным неприятным запахом, плохо растворимы в воде, являются токсичными веществами. В табл. IV.6 приведены температуры плавления, температуры кипения и растворимость в воде некоторых ароматических аминов.

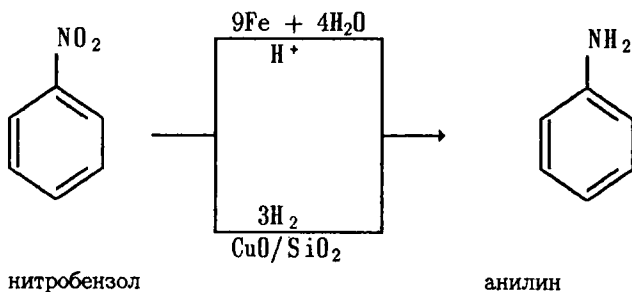
Т а б л и ц а IV.6 Номенклатура и физические свойства ароматических аминов

Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Раствори- мость, г/100 г H ₂ O
C ₆ H ₅ NH ₂	Анилин	-6	184	3,7
C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₅	Дифениламин	53	302	Нерастворим
(C ₆ H ₅) ₃ N	Трифениламин	127	365	Нерастворим
2-H ₃ CC ₆ H ₄ NH ₂	<i>o</i> -Толуидин	-28	200	1,7
2-CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	<i>o</i> -Анизидин	5	225	Слабо раство- рим
2-O ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂	<i>o</i> -Нитроанилин	71	284	0,1
2-H ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂	<i>o</i> -Фенилендиамин	104	252	3

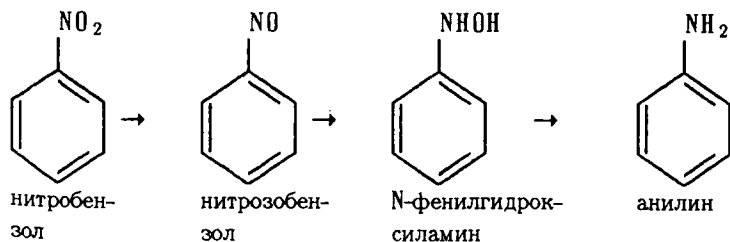
Восстановление ароматических нитросоединений. Общий способ получения ароматических аминов — восстановление соответствующих нитросоединений:



Таким путем Н.Н.Зинин (1842) впервые получил анилин действием сульфида аммония на нитробензол. В последующем на этой реакции были основаны фундаментальные процессы анилинокрасочной промышленности. В качестве восстановителей в реакции могут быть использованы различные реагенты [олово, железо (или цинк) и соляная кислота, железо и серная кислота, сероводород и сульфиды щелочных металлов (или аммония), гидросульфиды, цинк и щелочь и др.], на практике чаще используют железо в кислой среде или в присутствии FeCl_2 , а также каталитическое гидрирование при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ в присутствии некоторых металлов или их оксидов:



Интересно отметить, что в зависимости от условий реакции (рН среды, типа восстанавливающего агента) восстановление идет различными путями, при этом реакция проходит такую последовательность стадий:



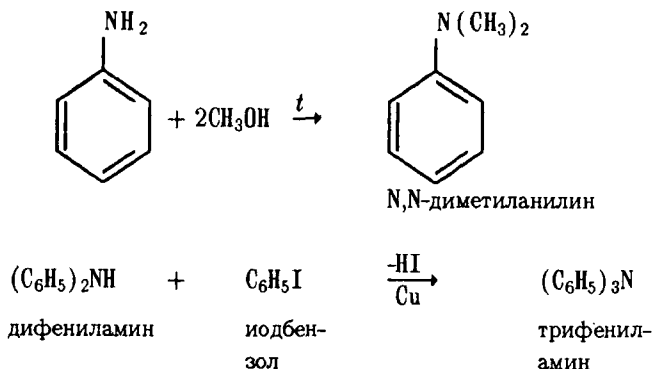
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{Cu}]{250-300^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$$

хлорбензоланилин

Nc1ccccc1.Nc1ccccc1.Cl>>Nc1ccc(cc1)-Nc2ccccc2

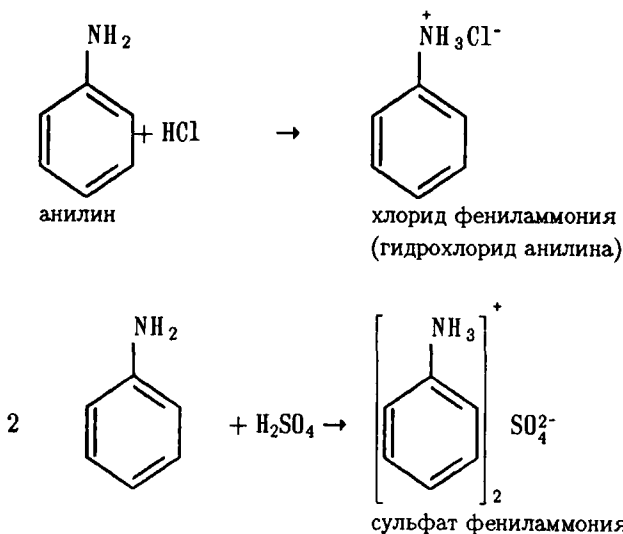
анилин гидрохлорид анилина дифениламин


Третичные ароматические амины получают, как правило, алкилированием или арилированием первичных или чаще вторичных ароматических аминов. Получить третичные чисто ароматические амины указанной реакцией удастся только, используя арилиодиды и медьсодержащие катализаторы:



Химические свойства

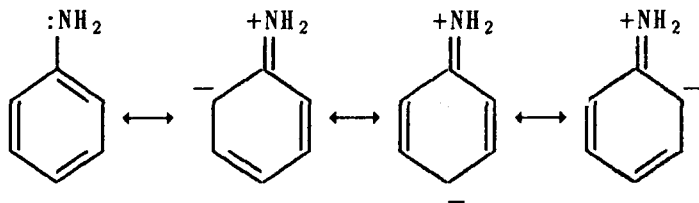
Основные свойства. Ароматические амины проявляют свойства оснований, образуя соли при взаимодействии с кислотами, например:



По сравнению с алифатическими или циклоалифатическими аминами ароматические амины являются более слабыми основаниями. Так, например, анилин в 10^6 раз слабее как основание по сравнению с циклогексиламином  NH_2 . Причина понижения основных

свойств у ароматических аминов заключается в следующем. В случае ароматических аминов свободная электронная пара азота вступает в сопряжение с π -электронной системой бензольного ядра, в результате чего электронная прочность на атоме азота понижается, тем самым понижается и доступность свободной электронной пары для атаки протоном.

В терминах теории резонанса это положение может быть отражено следующими граничными структурами (каноническими формами):



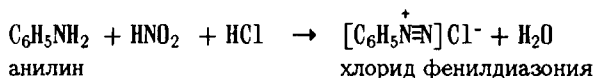
В результате делокализации неподеленной пары электронов в бензольном ядре появляется дополнительная энергия стабилизации 12,56 кДж/моль. При образовании соли, т.е. связи атом азота — протон, эта электронная пара будет локализована (фиксирована) на атоме азота, что приведет к потере указанной дополнительной энергии стабилизации, т.е. процесс солеобразования в данном случае должен быть затруднен.

В соответствии с изложенными представлениями о сопряжении свободной электронной пары с электронной системой бензола способность атома азота аминогруппы присоединять протон (образовывать соли) должна быть очень чувствительна к электронному влиянию заместителей в бензольном ядре. Заместители, способствующие делокализации электронной пары, будут еще больше понижать основность ароматических аминов. К таким заместителям относят, например, группы NO_2 , CN , COOR , обладающие электроноакцепторными свойствами. Причем положение такого заместителя относительно аминогруппы также заметно сказывается на основности амина. Так, например, *m*-нитроанилин в 90 раз слабее как основание, чем анилин, а *p*-нитроанилин — в 125 раз. Соответственно группы, обладающие электронодонорным эффектом, например алкильные заместители CH_3 —, C_2H_5 —, будут

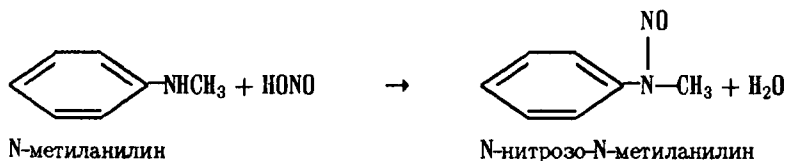
увеличивать основные свойства ароматических аминов. Еще одним фактором, существенно влияющим на основность ароматических аминов, является число ароматических радикалов, связанных с атомом азота. С увеличением числа таких радикалов возможность делокализации электронной пары азота возрастает и, следовательно, основность падает, причем значительно. Например, трифениламин практически не обладает основными свойствами и солей с кислотами не образует.

Реакция с азотистой кислотой. Реакция ароматических аминов с HNO_2 проходит различно для первичных, вторичных и третичных аминов.

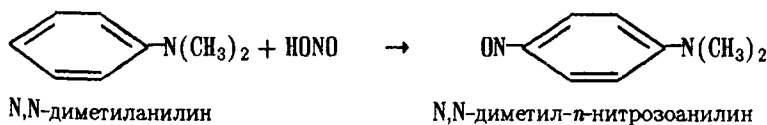
Реакцию с первичными аминами используют в синтезе красителей (см. разд. IV; 2.5). Действие HNO_2 на первичные ароматические амины в присутствии сильных кислот приводит к образованию солей диазония:



Вторичные ароматические амины реагируют с азотистой кислотой подобно алифатическим: происходит замещение атома водорода в аминогруппе на нитрозогруппу с образованием N-нитрозоаминов:



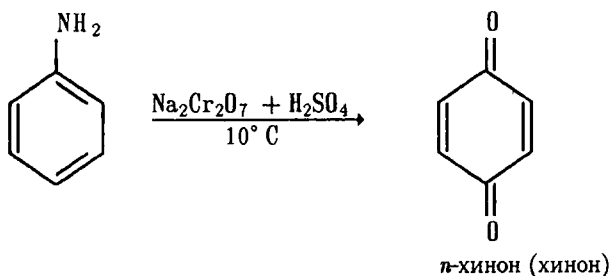
Действие азотистой кислоты на третичные ароматические амины приводит к замещению атома водорода на нитрозогруппу в *п*-положении относительно аминогруппы:



О к и с л е н и е. При действии на анилин таких окислителей, как $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, процесс окисления затрагивает и аминогруппу и атомы водорода бензольного ядра и приводит к интенсивно окрашенным продуктам, видимо, представляющим собой полиядерные азотсодержащие вещества, структура которых однозначно не установлена.

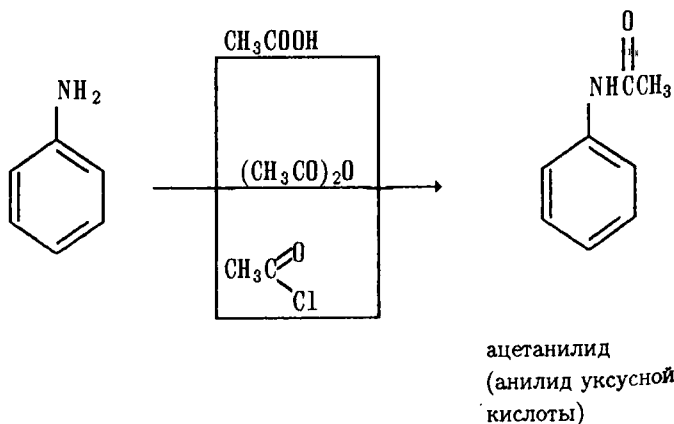
На реакции окисления аналина в указанных условиях основан процесс окислительного крашения. В ходе этого процесса ткань пропитывают раствором гидрохлорида аналина ($C_6H_5NH_2 \cdot HCl$) с различными добавками и затем обрабатывают окислителем (бихромат и хлорат натрия либо раствор бихромата калия в серной кислоте). После запарки ткань приобретает интенсивную черную окраску. При этом образуется краситель *анилиновый черный*, его структура точно не установлена, но, вероятно, он не является индивидуальным веществом.

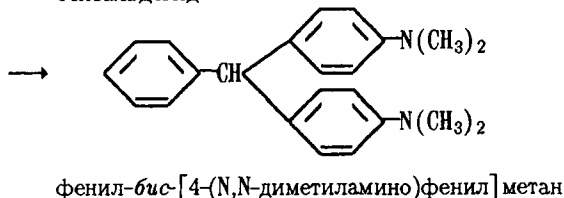
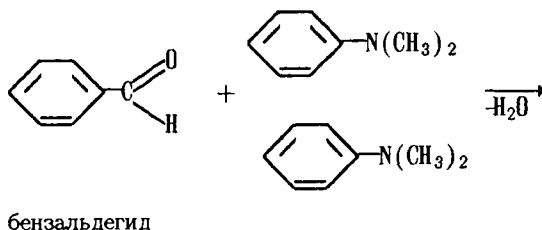
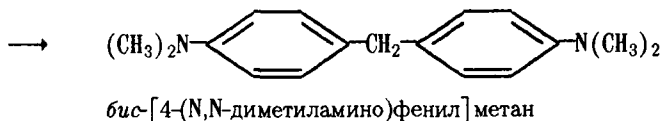
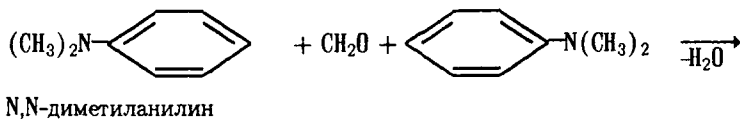
В определенных условиях анилин можно окислить до *p*-хинона:



Реакция алкилирования. Атомы водорода в аминогруппе ароматических аминов могут быть замещены на алкильные радикалы. Эти реакции, как уже отмечалось, являются способами получения вторичных и третичных аминов.

Реакция N-ацилирования. Атомы водорода в аминогруппе первичных и вторичных аминов могут быть замещены на ацильные радикалы $RCO-$. Получающиеся продукты называют анилидами кислот. Так, например, анилин превращается в ацетанилид действием уксусной кислоты, уксусного ангидрида или хлорангидрида уксусной кислоты:





Как видно из примеров, конденсация проходит в пара-положении относительно аминогруппы.

Значение ароматических аминов для синтеза красителей. Применение ароматических аминов в синтезе тех или иных типов красителей уже отмечалось или подробно будет рассмотрено в последующих главах. В целом, ароматические амины являются одним из основных видов сырья в промышленности, производящей красители. Так, при получении красителей широко используют анилин, *n*-нитроанилин, N-моно- и N, N-диметиламин. В производстве индиго применяют продукт алкилирования анилина хлоруксусной кислотой N-фенилглицин $C_6H_5NH-CH_2COOH$.

Однако следует иметь в виду, что некоторые ароматические амины обладают канцерогенностью, т.е. способны вызывать раковые заболевания. Так, например, широко использовавшийся до недавнего времени в синтезе красителей диамин-бензидин $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$

оказался мощным канцерогеном. Поэтому, несмотря на ряд положи-

тельных качеств, которыми обладают красители на основе бензидина, производство этих красителей постепенно сокращается.

Наиболее важные термины и понятия

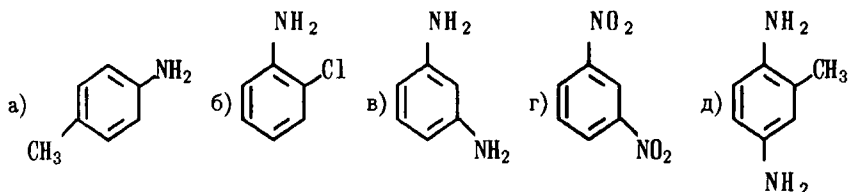
Анилиды. Продукты замещения атома водорода в аминогруппе ароматического амина на ацильный радикал, например $C_6H_5NHCOCH_3$.

N-Ацилирование. Замещение водорода в аминогруппах первичных или вторичных аминов на ацильный остаток.

Канцерогенность. Свойство соединения вызывать образование злокачественных опухолей.

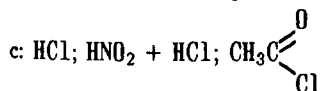
УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите известные вам способы получения *p*-толуидина, исходя из толуола.

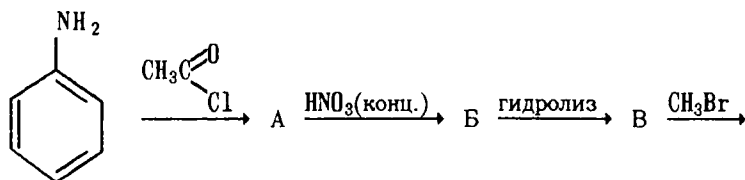
3. Исходя из хлорбензола, получите *p*-хлоранилин и напишите его реакции



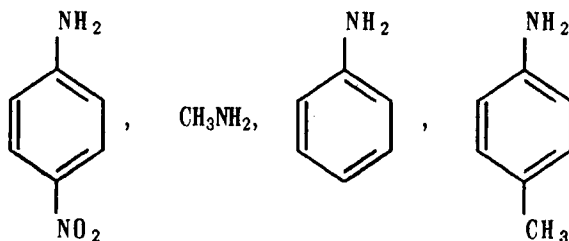
4. Напишите реакции взаимодействия с азотистой кислотой ($+HCl$): *p*-хлоранилина; *N*-метиланилина; *N,N*-диметиланилина.

5. Напишите реакции *m*-толуидина с H_2SO_4 (1 и 2 моль кислоты), $(CH_3CO)_2O$, C_2H_5Br , $HNO_2 + HCl$.

6. Напишите промежуточные и конечный продукты в следующей схеме:



7. Расположите приведенные соединения в ряд по возрастанию основности:



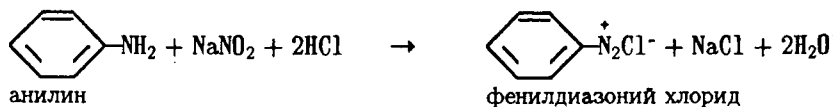
2.5. Диазо- и азосоединения

Диазосоединения ароматического ряда имеют общую формулу ArN_2^+X^- , где Ar — ароматический радикал; X^- — неорганический остаток; N_2 — группировка, связанная с ароматическим радикалом и неорганическим остатком.

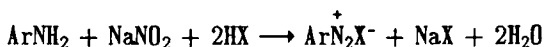
Азосоединения ароматического ряда имеют общую формулу $\text{ArN}=\text{NAr}'$, где Ar и Ar' — одинаковые или разные ароматические радикалы.

Получение и некоторые свойства

Диазосоединения получают обработкой первичных ароматических аминов водным раствором нитрита натрия в присутствии избытка сильной кислоты при $0-5^\circ\text{C}$, например:



В общем виде эту реакцию можно выразить следующей схемой:

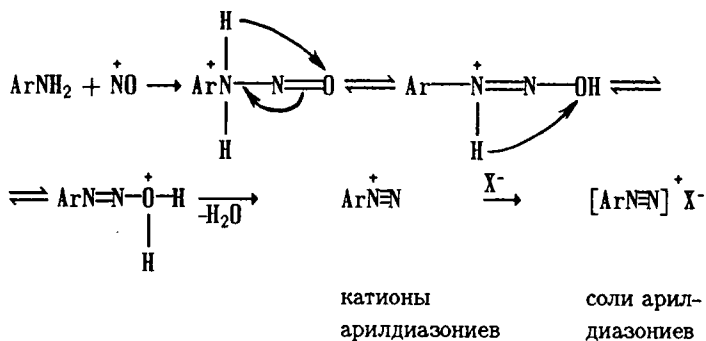
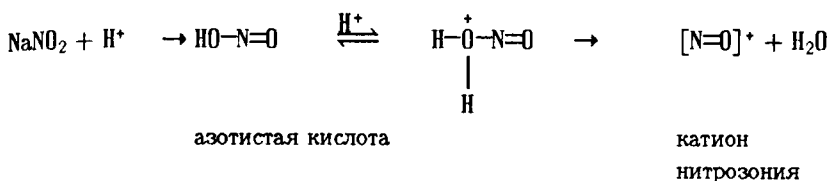


где Ar — ароматический радикал; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{HSO}_4, \text{NO}_3, \text{BF}_4$. Эту реакцию называют *реакцией диазотирования*.

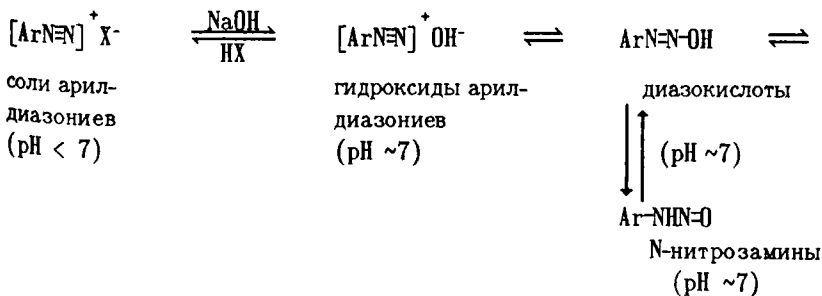
Фактически генератором электрофильного реагента — катиона

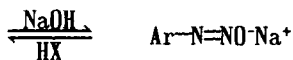
нитрозония NO^+ — является азотистая кислота HNO_2 (неустойчивое соединение, в свободном состоянии не существует). Поэтому азотистую кислоту получают из нитрита натрия действием сильной кислоты в водном растворе, и она сразу начинает процесс диазотирования. Такой процесс получения частицы (или соединения), которая сразу без выделения вступает в реакцию, называют получение *in situ*.

Образующиеся соли диазония неустойчивы и легко разрушаются водой, поэтому реакцию диазотирования проводят при низких температурах (0–10°C), а получающиеся диазосоединения, как правило, используют немедленно после получения. Простейший механизм реакции диазотирования можно представить следующим образом:



Диазосоединения при различных pH среды претерпевают следующие превращения:





диазотаты натрия
(pH > 7)

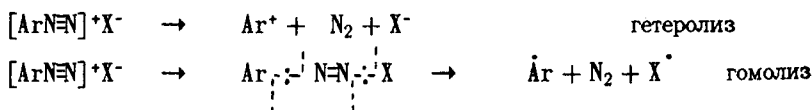
Соли арилдиазониев в большинстве своем растворимы в воде, водные растворы их имеют нейтральную реакцию. Сами соли — кристаллические соединения, обычно неустойчивые в сухом виде (могут разлагаться со взрывом). В связи с этим с солями арилдиазониев работают, как правило, в растворах и редко выделяют в чистом виде.

Соли арилдиазониев — высокореакционные вещества, на основе которых можно получить большое число органических соединений различных классов.

Реакции солей арилдиазониев подразделяют на две группы: реакции, протекающие с выделением азота (реакции замещения), и реакции, протекающие без выделения азота (в основном реакции сочетания и восстановления).

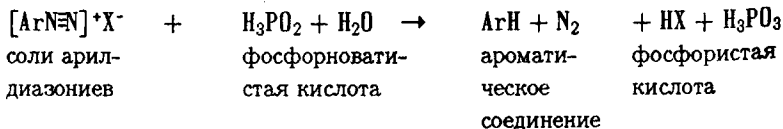
Реакции, протекающие с выделением азота

Многообразная реакционная способность солей арилдиазониев обусловлена возможностью распада этих соединений как гетеролитическим (гетеролиз), так и гомологическим (гомолиз) путем:



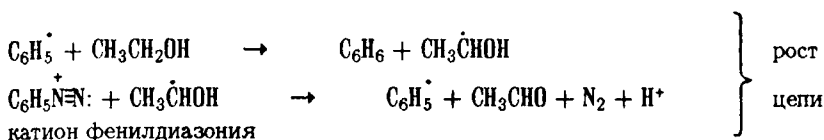
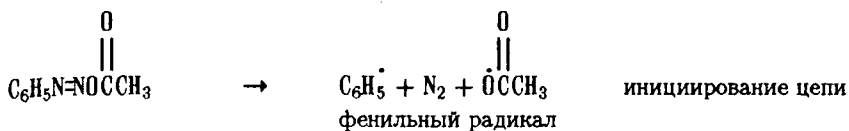
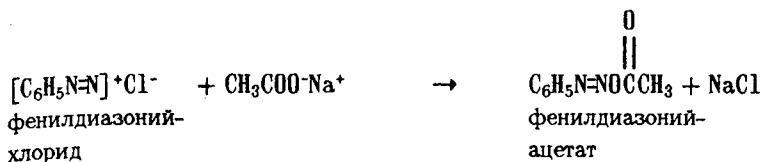
Все реакции, протекающие с выделением азота, являются фактически реакциями замещения диазогруппы на различные атомы или группы атомов.

З а м е щ е н и е д и а з о г р у п п ы н а в о д о р о д . Этот процесс можно осуществить, действуя на соли арилдиазониев восстановителями, такими, как станнит натрия или фосфорноватистая кислота:

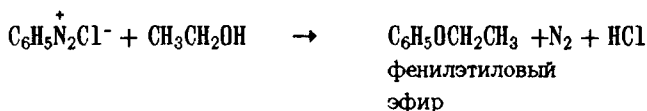


Замену диазогруппы на водород можно осуществить действием этилового спирта, для этого вначале нужно превратить соль арил-

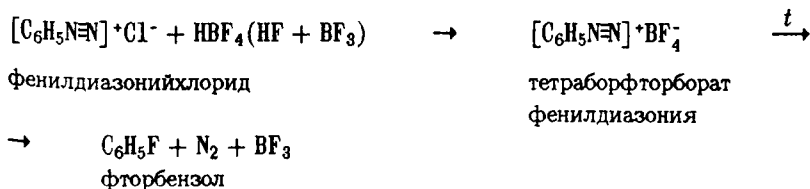
диазония в диазоацетат. Процесс протекает по цепному радикальному механизму:



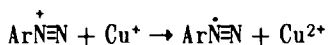
Реакция восстановления может сопровождаться побочным процессом — заменой диазогруппы на остаток спирта с образованием простого эфира:



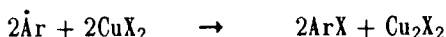
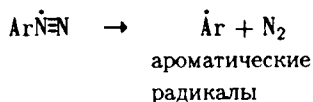
Замещение диазогруппы на галоген. На основе солей арилдиазониев разработан удобный способ получения ароматических фторпроизводных — *реакция Шилана*. Способ заключается в термическом разложении тетрафторборатов арилдиазониев (эти соли стабильны в чистом виде при обычных условиях), получаемых обработкой арилдиазонийхлоридов HF и BF₃:



Замену диазогруппы на хлор или бром можно осуществить либо *реакцией Зандмейера* (нагреванием солей арилдiazониев с однохлористой или однобромистой медью в присутствии соответствующей галогеноводородной кислоты), либо *реакцией Гаттермана* (нагреванием солей арилдiazониев с порошкообразной медью в присутствии соответствующего галогеноводорода). Вероятно, реакции протекают через промежуточное образование ароматических радикалов, сопровождающееся окислительно-восстановительными процессами с участием меди:

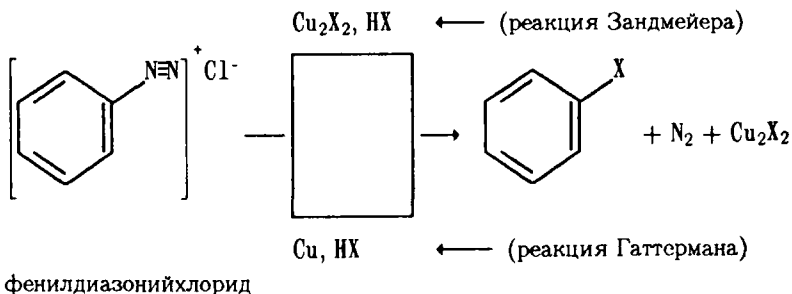


катионы
арилдiazониев

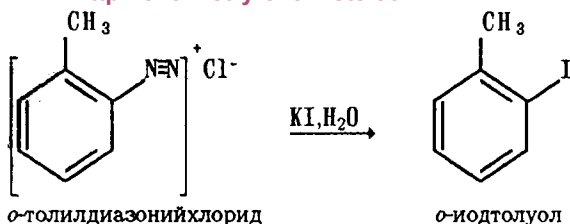


где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

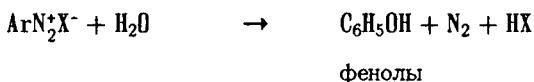
Например:



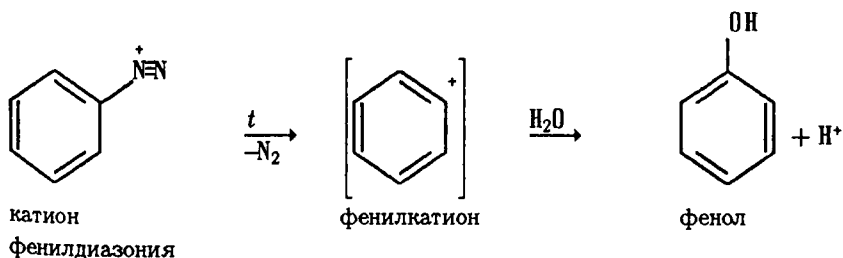
Для замещения диазогруппы на иод нет необходимости использовать медь или ее соли; иодпроизводные образуются при обработке солей арилдiazониев иодистоводородной кислотой (водным раствором KI):



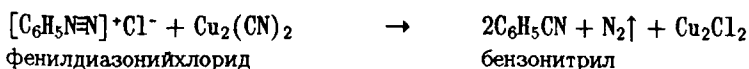
Замещение диазогруппы на гидроксильную группу. Соли арилдiazониев даже при 0—10°C медленно реагируют с водой, превращаясь в фенолы:



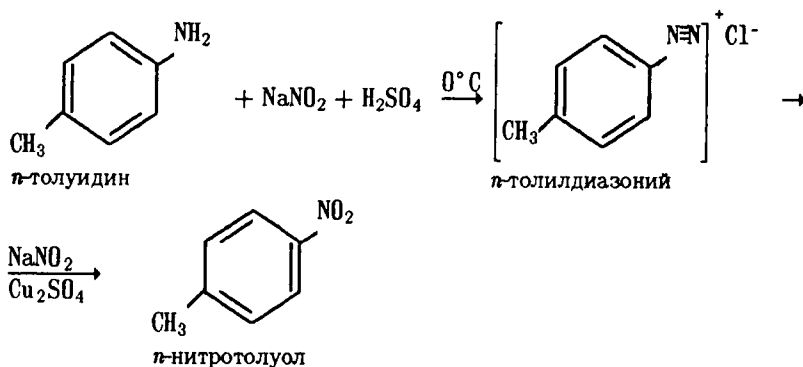
Поэтому растворы солей арилдiazониев следует использовать сразу после получения. Если поставлена задача получения фенола из соли арилдiazония, то следует проводить этот процесс таким образом, чтобы максимально избежать протекания побочных реакций. Фенолы можно получить из солей арилдiazониев с высокими выходами, если раствор соли сразу после получения прибавлять к большому объему кипящей разбавленной серной кислоты. Реакция протекает через образование ароматического катиона, например:



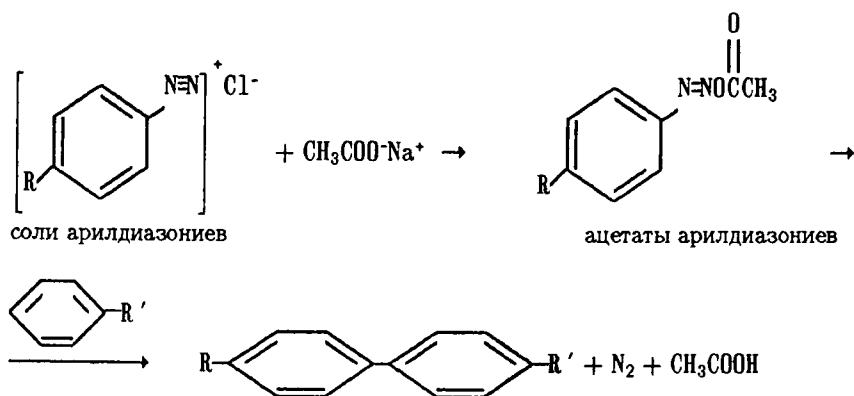
Замещение диазогруппы на циангруппу. Для превращения солей арилдiazониев в нитрилы ароматических кислот на соль арилдiazония действуют цианидом одновалентной меди. Реакцию следует проводить с нейтральными растворами солей арилдiazониев, чтобы избежать образования цианистого водорода (HCN) и, следовательно, потери цианида меди:



Замещение диазогруппы на нитрогруппу. При действии на соли арилдiazониев нитрита натрия в присутствии солей одновалентной меди происходит замена диазогруппы на NO_2 -группу и образуются ароматические нитросоединения:



Замена диазогруппы на арильный радикал (Ar). При взаимодействии солей арилдiazониев с ацетатом натрия образуются ацетаты арилдiazониев, которые при обработке ароматическими соединениями с неактивированным бензольным кольцом дают дифенил или его производные (диазогруппа замещается на радикал Ar), например:

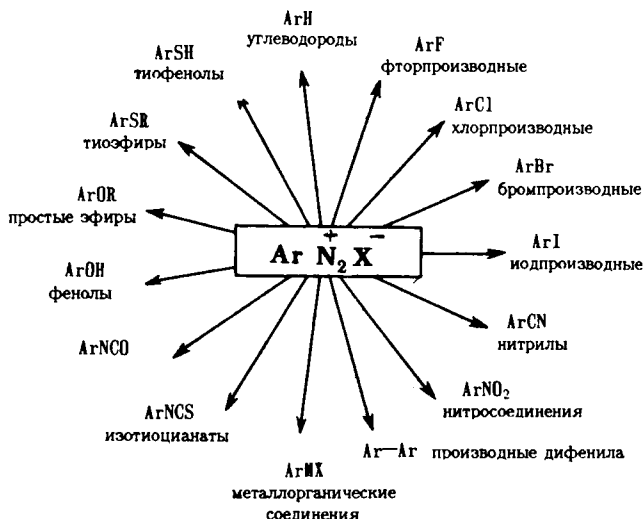


где $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, дифенил; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{NO}_2$, 4-нитро-4'-метилдифенил.

В производных дифенила и в других соединениях, содержащих два бензольных кольца, связанных углеродной цепочкой, например дифенилметан $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, имеющих заместители в обоих бензольных

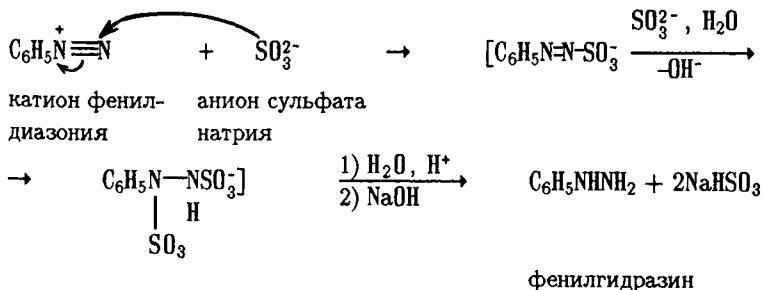
кольцах, заместители в одном кольце нумеруются просто цифрами (например, 1, 2, 3 и т.д.), а в другом кольце—цифрами, у которых вверху ставят штрих (например, 1', 2', 3' и т.д.).

На схеме показаны основные классы органических соединений, которые могут быть получены из солей арилдiazониев в реакциях, сопровождающихся выделением азота:



Реакции без выделения азота

Восстановление до арилгидразинов. Соли арилдiazониев превращаются в арилгидразины ArNHNH_2 при действии хлорида олова SnCl_2 или сульфита натрия Na_2SO_3 , например:



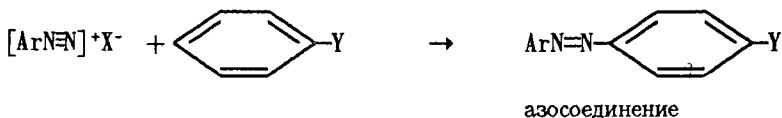
Две цифры над и под стрелкой — это способ более компактного изложения многостадийных процессов. Цифры обозначают последовательность использования реагентов. Например, в схеме, иллюстрирующей

рующей превращение катиона фенилдиазония в фенилгидразин, цифра 1 над стрелкой обозначает, что вначале в качестве реагента используют водный раствор кислоты, затем образующуюся соль фенилгидразина (не указана), не выделяя, обрабатывают едким натром (операция 2) для получения свободного фенилгидразина.

Азосочетание. Особый, в том числе и практический, интерес представляет реакция солей арилдиазониев с фенолами и ароматическими аминами. Эту реакцию называют *реакцией азосочетания* или *азосочетанием*.

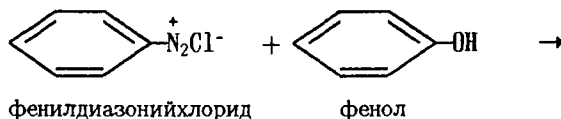
Катионы арилдиазониев $\text{ArN}^+\equiv\text{N}$ — относительно слабые электрофильные реагенты. Вследствие этого они способны вступать в реакцию электрофильного замещения только с ароматическими соединениями, ароматическое кольцо которых сильно активировано по отношению к электрофильной атаке (имеет повышенную электронную плотность). Способностью взаимодействовать с такими слабыми электрофильными реагентами, как катионы арилдиазониев, обладают только производные бензола, содержащие $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, NHCOR , или NR_2 -группы (т.е. фенолы и амины). Простые эфиры фенолов ArOR могут реагировать только с теми катионами арилдиазониев, в ароматическом кольце которых содержатся заместители, обладающие сильными электроноакцепторными свойствами (например, CN , NO_2). Такие заместители повышают положительный заряд на диазогруппе и, следовательно, электрофильность катиона диазония.

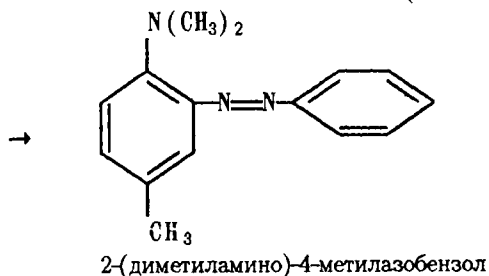
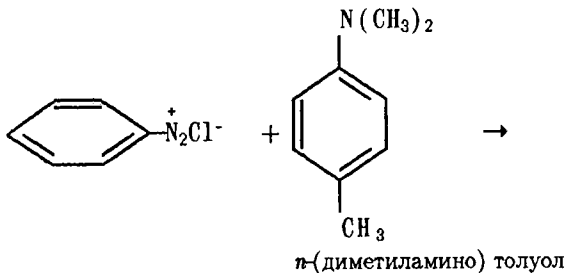
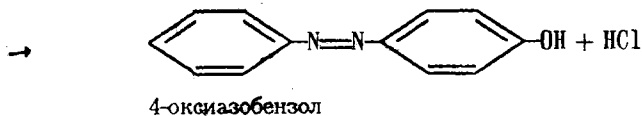
Реакцию азосочетания можно представить в общем виде схемой:



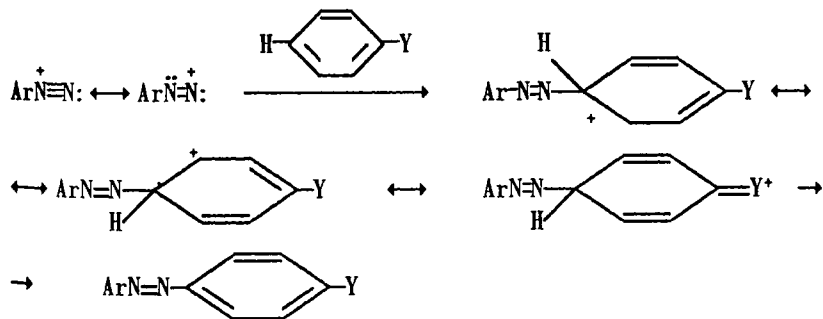
где $\text{Y} = \text{OH}$, NH_2 , NHR , NR_2 , NHCOR .

Электрофильный реагент (катион диазония) атакует всегда *п*-положение относительно активирующей группы Y . Если *п*-положение занято, то электрофильный реагент будет атаковать *о*-положение. Если все *о*- и *п*-положения замещены, то азосочетание не будет идти совсем:





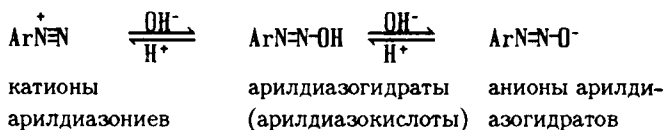
Механизм реакции азосочетания в упрощенном виде можно представить следующим образом:



Скорость азосочетания солей арилдiazониев с фенолами и ароматическими аминами сильно варьирует при изменении pH среды. Азосочетание с фенолами наиболее легко идет в слабощелочной среде, для сочетания с ароматическими аминами наиболее благоприятна слабокислая среда. Для объяснения такого протекания реакций азосочетания нужно вспомнить некоторые, уже упоминавшиеся данные о хими-

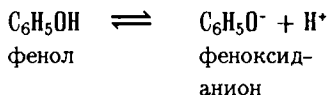
ческом поведении катионов арилдiazониев, фенолов и аминов при различных значениях pH.

Катионы арилдiazониев в средах с $\text{pH} > 7$ находятся в равновесии с диазогидратами и их анионами:



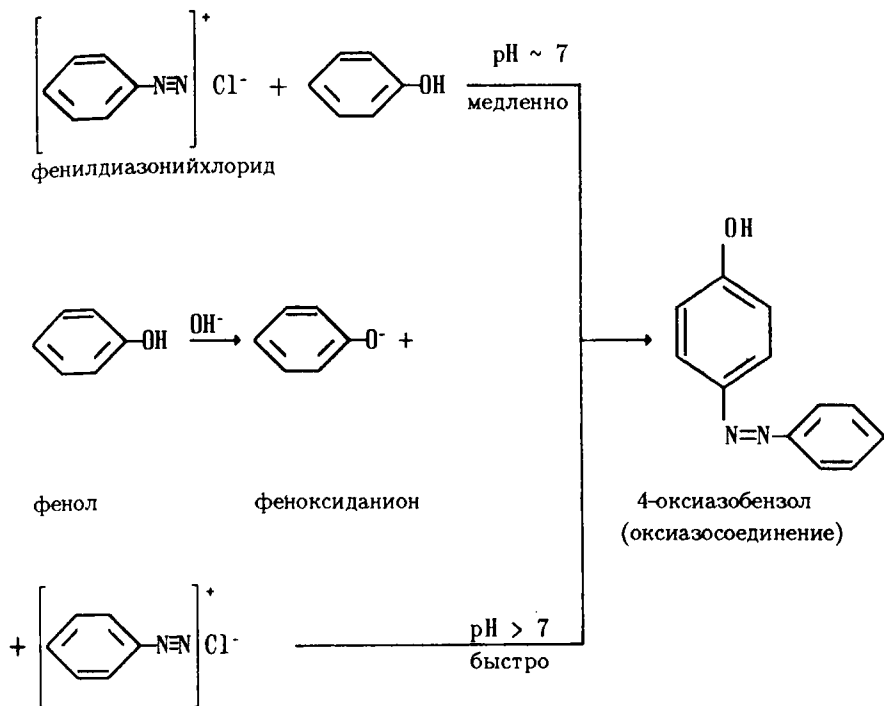
Если электрофильные катионы арилдiazониев вступают в реакцию азосочетания, то ни диазогидраты, ни их анионы не способны к азосочетанию.

Без учета других факторов из изложенного ранее можно сделать вывод, что для азосочетания необходима и благоприятна только сильнокислая среда. Однако экспериментальные данные противоречат такому заключению. Дело в том, что фенол при pH 7 в водном растворе находится в равновесии с феноксиданионом

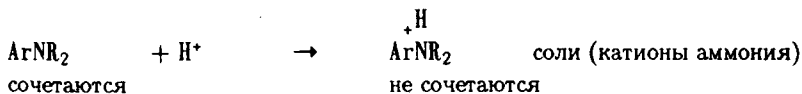


Заместитель O^- значительно в большей степени активирует бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения, чем HO -группа. В обычных условиях (pH 7) концентрация феноксиданиона низкая, поэтому фенол очень медленно вступает в реакцию азосочетания. При повышении кислотности среды концентрация феноксиданиона уменьшается и скорость азосочетания снижается. Соответственно щелочная среда должна способствовать повышению концентрации феноксиданиона и увеличению скорости азосочетания. Однако вспомним, что чем выше щелочность среды, тем ниже концентрация солей дiazония (катионов арилдiazониев) и выше концентрация диазогидратов и их солей, не способных к азосочетанию.

Таким образом, для успешного проведения азосочетания с фенолами реакцию нужно проводить при таких pH среды, чтобы концентрация феноксиданиона была бы достаточной для быстрого протекания азосочетания, а с другой стороны, чтобы и концентрация катионов арилдiazониев не была бы слишком низкой. Такие условия достигаются в слабощелочных средах (pH 9–10):

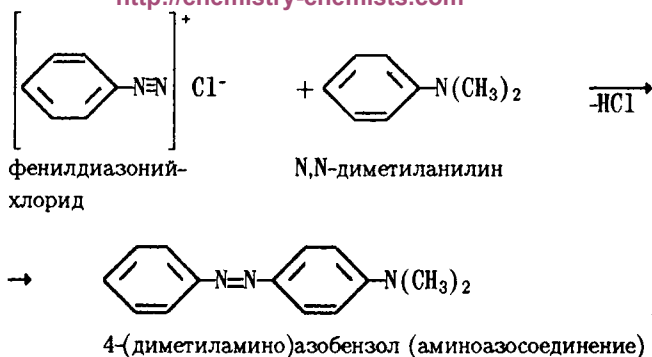


Ароматические амины при реакции с кислотами превращаются в четвертичные соли (ионы аммония), которые не способны вступать в реакцию азосочетания:



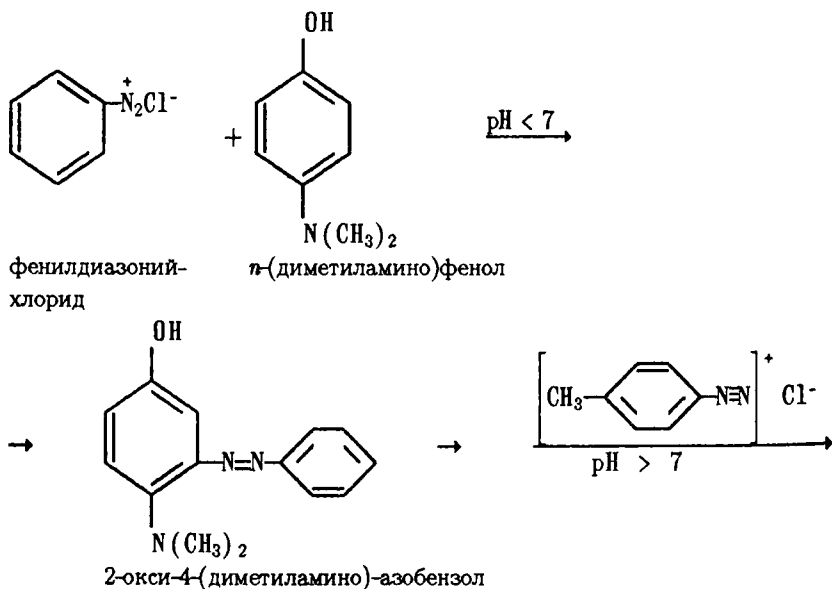
При повышении кислотности среды концентрация катионов аммония будет увеличиваться и, следовательно, будет уменьшаться скорость азосочетания.

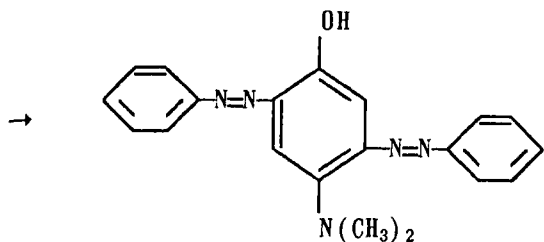
Таким образом, при азосочетании с ароматическими аминами среда не должна быть слишком кислой, чтобы концентрация катионов аммония не была высокой; в то же время среда не должна быть щелочной, чтобы концентрация катионов арилдиазониев была бы достаточной для нормального протекания азосочетания. В этих случаях наиболее благоприятна слабокислая среда:



Фенолы с большей скоростью вступают в реакцию азосочетания, чем ароматические амины. Это объясняется тем, что заместитель O^- в большей степени активирует бензольное кольцо к элетрофильной атаке, чем группы $-\text{NR}_2$.

Различные скорости азосочетания и наиболее благоприятные для них pH в случае фенолов и аминов позволяют селективно вводить в реакцию азосочетания соединения, содержащие оба таких заместителя с двумя различными солями арилдиазониев, например:

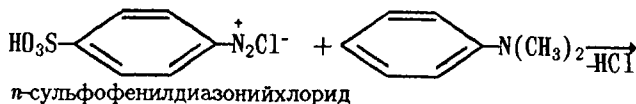
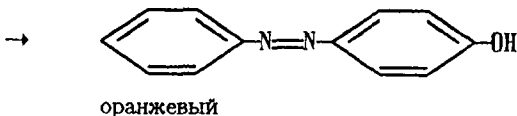
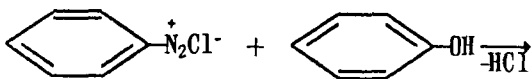
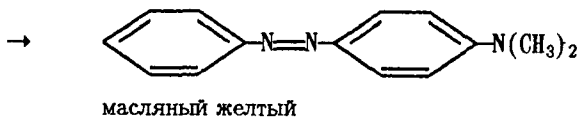
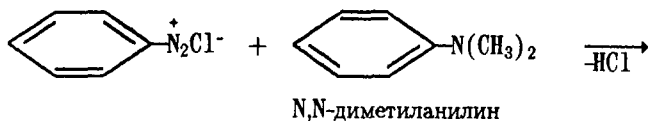


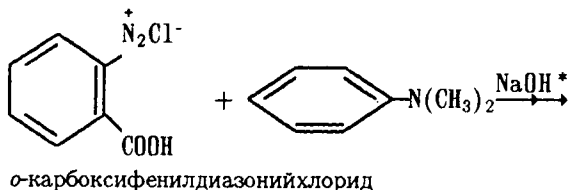
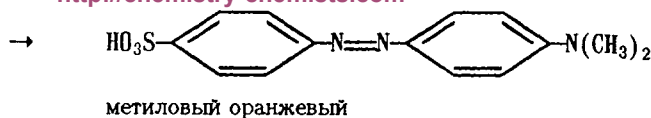


2,5-ди(фенилазо)-(4-диметиламино)фенол

Дiazосоединение, участвующее в реакции азосочетания, называют *дiazосоставляющей*, ароматические амины или фенолы, вводимые в реакцию азосочетания, *азосоставляющей*.

Число полученных азосоединений огромно, причем синтез новых соединений этого ряда продолжается. Неослабевающий интерес к азосоединениям объясняется тем, что среди них имеются соединения, окрашенные практически в любой цвет. Такая особенность азосоединений обусловила их использование в качестве красителей. Приведем примеры синтеза некоторых простых азокрасителей:



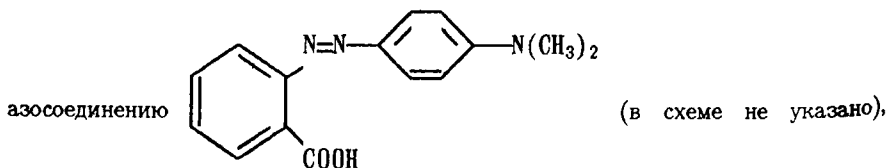


При использовании водной технологии крашения особое значение приобретает водорастворимость красителей. Для повышения растворимости в воде в молекулы азокрасителей вводят сульфогруппы (SO_3H), либо используя диазосоставляющие, содержащие HO_3S -группы, либо сульфируя азосоединения, в которых отсутствуют HO_3S -группы. Водорастворимость красителей можно повышать введением и некоторых других функциональных групп, например карбоксильной группы $-\text{COOH}$.

Основы теории цветности

Из всего спектра электромагнитного излучения глаз человека как

*В данном случае первая стрелка обозначает путь к продукту сочетания —



вторая стрелка обозначает путь превращения полученного азосоединения в собственно краситель (над второй стрелкой изображают реагент — в этом случае это NaOH).

ощущение света воспринимает очень узкий диапазон: от 760 до 400 нм — это видимая часть спектра. Воздействие фотонов на зрительный аппарат человека в этом диапазоне воспринимается как белый свет. При прохождении видимой части спектра через какое-либо вещество падающие лучи могут:

- а) полностью проходить (вещество неокрашено) или полностью отражаться (вещество выглядит белым);
- б) полностью поглощаться (вещество кажется черным);
- в) поглощаться в каком-то узком интервале видимой части спектра (спектральный цвет), а остальная часть падающего видимого света проходит через вещество или от него отражается (вещество кажется окрашенным).

В последнем случае видимый цвет называют **дополнительным спектральным**, так как **спектральный цвет + дополнительный цвет = белый цвет**.

В табл. IV. 7 приведены спектральные цвета и соответствующие им интервалы длин волн, а также дополнительные цвета.

Т а б л и ц а IV.7 Видимая часть спектра

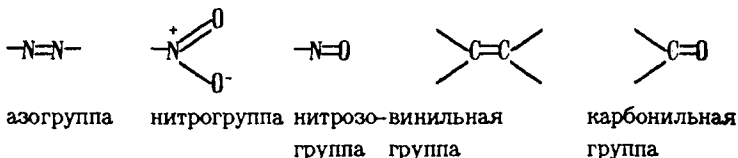
Спектральный цвет	Интервал длин волн, нм	Дополнительный цвет *
Фиолетовый	400-435	Зеленовато-желтый
Синий	435-480	Желтый
Голубой	480-490	Оранжевый
»	490-500	Красный
Зеленый	500-560	Пурпурный
Желтовато-зеленый	560-580	Фиолетовый
Желтый	580-595	Синий
Оранжевый	595-605	Голубой
☞ ← →	605-730	»
Пурпурный	730-760	Зеленый

*Сверху вниз — углубление цвета; снизу вверх — повышение цвета.

Те цвета, которые мы видим в обычных условиях, являются **дополнительными**, т.е. окраска окружающих нас предметов появляется (для нас) в результате избирательного поглощения этими объектами определенного диапазона электромагнитного излучения.

Первая базовая *хромофорно-ауксохромная* теория цветности сформулирована в конце XIX в. немецким ученым О.Виттом, который объединил и развил идеи А.М.Бутлерова, К.Гребе, К.Либермана и П.П.Алексеева. Основные положения этой теории следующие.

1. Чтобы вещество воспринималось окрашенным, оно должно содержать особые группировки атомов *хромофорные группы*, или *хромофоры* (от греч. "хрома" — цвет, "форео" — ношу). К хромофорам были отнесены группировки, содержащие двойные связи:

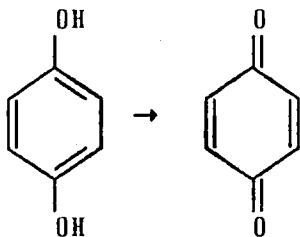


Соединения, содержащие такие группы, называют *хромогенами*. Эти соединения, как правило, не имеют интенсивной окраски и не обладают сродством к волокну, т.е. не являются красителями.

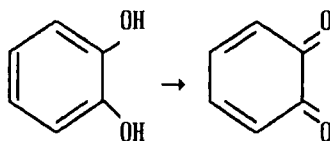
2. Чтобы окрашенные соединения обладали свойствами красителей, их молекулы должны содержать группировки, обеспечивающие сродство к волокну, а также усиливающие окраску. Такие группировки называют *ауксохромными группами* или *ауксохромами* (от греч. "ауксо" — помогаю, увеличиваю; "хрома" — цвет). К ауксохромным группам отнесены: аминогруппы —NH_2 , —NHR , —NR_2 ; гидроксильная группа —OH ; меркаптогруппы —SH , —SR .

Хромофорно-ауксохромная теория явилась основной для создания одной из классификаций красителей (по хроморфным группам), внесла существенный вклад в современную теорию цветности, способствовала выявлению закономерностей, связывающих окраску соединения с его строением. Однако эта теория связывала появление окраски органического соединения только с наличием в молекуле хромофорных и ауксохромных групп. Остальная часть молекулы (особенно системы сопряженных связей, ароматические кольца), а также взаимное влияние этих групп и остальной части молекулы практически не принималось во внимание.

Вскоре О.Армстронг и С.Нецкий сформулировали *хиноидную теорию цветности*, согласно которой появление окраски органического соединения является следствием перестройки ароматического ядра в хиноидное, например для бензольного кольца:

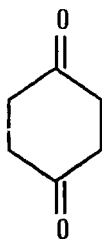


p-хиноидная структура

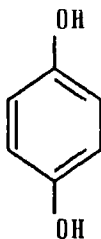


o-хиноидная структура

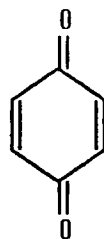
Для подтверждения правильности хиноидной теории ее сторонники приводили такой пример: ни соединения, содержащие только карбонильные группы (хромофоры), ни соединения, содержащие только гидроксильные группы (ауксохромы), не окрашены, а соединения с хиноидной структурой — окрашены. Например:



циклогексан-1,4-дион
(бесцветен)



гидрохинон
(бесцветен)



p-бензохинон
(желтый)

По мнению сторонников хиноидной теории, все окрашенные соединения должны иметь хиноидную структуру.

С современных позиций и в хромофорно-ауксохромной и в хиноидной теории имелось рациональное зерно. Ограниченность этих теорий состояла в том, что совершенно игнорировался вопрос о взаимодействии молекулы окрашенного соединения со светом, не рассматривались процессы, происходящие при таком взаимодействии.

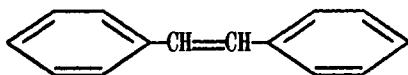
Основные идеи названных теорий цветности были обогащены в начале нашего столетия *осцилляционной теорией* отечественного ученого А.Е.Порай-Кошица, согласно которой изменение связей в облученной молекуле вызывается поглощением света.

Введение электронных представлений в органической химии создало основы для разработки современной *электронной теории цветности*, большой вклад в создание которой внесли работы В.А.Измайльского. Современная теория цветности органических соединений представляет собой критическое рассмотрение и развитие основной идеи

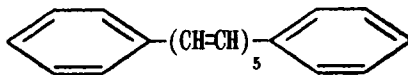
В.А.Измайльского, заключающейся в следующем: органическое соединение должно обладать определенным электронным состоянием для того, чтобы быть способным поглощать электромагнитное излучение в видимой области.

Если в молекуле органического соединения имеются только простые (ординарные) и изолированные (несопряженные) двойные связи, то независимо от их числа в молекуле соединение не будет поглощать в видимой части спектра. Если в соединении имеется система сопряженных двойных связей (открытых или циклических), то поглощение смещается в длинноволновую часть спектра, и чем длиннее система сопряженных двойных связей, тем больше смещение в длинноволновую область спектра. Смещение поглощения в длинноволновую часть спектра называют *батохромным сдвигом* (от греч. "батос" — глубина, "хрома" — цвет). Смещение поглощения в сторону менее длинных волн (в коротковолновую часть спектра) называют *гипсохромным сдвигом* (от греч. "гипос" — высота, "хрома" — цвет).

При батохромном сдвиге происходит углубление цвета (если поглощение происходит в видимой области спектра), при гипсохромном — повышение цвета, например:

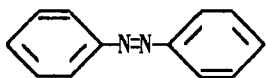


стильбен
(бесцветный, λ_{\max} 319 нм)

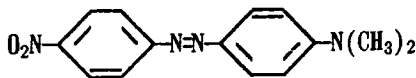


1,10-дифенилдека-1,3,5,7,9-пентаен (оранжевый, λ_{\max} 424 нм)

При введении в органические соединения, содержащие систему сопряженных двойных связей, поляризующих электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, которые смещают электронную плотность независимо от действия электромагнитного излучения, ведет к батохромному сдвигу (к углублению окраски) и увеличению степени поглощения. Особенно сильное влияние этих заместителей проявляется в тех случаях, когда на одном конце сопряженной системы имеется электроноакцепторный заместитель, а на другом конце этой системы — электронодонорный заместитель, например:



азобензол, λ_{\max} 323 нм



4-нитро-4'-(диметиламино)-азобензол λ_{\max} 478 нм

К хромоформным группам относят группировки атомов, поглощающих в близкой ультрафиолетовой области спектра (175—340 нм):

$\text{—C}\equiv\text{C—}$	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{—C=C—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{—C=C—} \end{array}$	—N=N—	$\begin{array}{c} \\ \text{—C=N—} \end{array}$
этиниль-алленовая группа	алленовая группа	винильная группа	азогруппа	иминогруппа
$\text{—C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N}^+ \\ \\ \text{O}^- \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
нитрильная группа	нитрогруппа	фенильная группа	карбонильная группа	карбоксильная группа

К аукохромым относят —OH , —NH_2 , —NHR , —NR_2 , —SH , —SR группы.

Современная теория цветности не выделяет хромоформные и аукохромы группы как независимые специфические группировки атомов, являющиеся причиной появления и усиления окраски органических соединений. И электроноакцепторы (многие из них хромофоры по Витту) и электронодоноры (как правило, аукохромы по Витту), оказывая поляризующее действие на π -электронную систему сопряженных двойных связей, благоприятствует появлению окраски органического соединения. Из этого следует, что не имеет смысла выделять те или иные группы, считая их непосредственной причиной появления или усиления окраски соединения. Необходимо рассматривать единую хромоформную систему. Взаимодействие всех фрагментов молекулы в такой единой системе и приводит к способности соединения взаимодействовать с электромагнитным излучением и поглощать излучение в той или иной части этого спектра.

Наиболее важные термины и понятия

Азокрасители. Ароматические окрашенные азосоединения, способные фиксироваться на волокне.

Азосоставляющая (вторая компонента). Фенол или ароматический амин, вводимый в реакцию азосочетания.

Азосочетания реакция. Реакция солей арилдиазониев с фенолами или ароматическими аминами, в результате которой образуются азосоединения.

Аукохромы группы (аукохромы). Группировки атомов, присутствие

которых в молекуле красителя способствует появлению окраски и углублению цвета. Например: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$.

Батохромный сдвиг. Смещение максимума (λ_{max}) поглощения света соединением в длинноволновую область спектра.

Видимая часть спектра. Часть спектра электромагнитного излучения 400—760 нм, которая воспринимается зрительным аппаратом человека.

Гаттермана реакция. Реакция замены диазогруппы на атомы хлора или брома в солях арилдиазониев при нагревании последних с порошкообразной медью в присутствии HCl или HBr .

Гипсохромный сдвиг. Смещение максимума поглощения света соединением в коротковолновую область спектра.

Диазосоставляющие (первая компонента). Соли арилдиазониев, вводимые в реакцию азосочетания.

Диазотирования реакция. Реакция первичных ароматических аминов с азотистой кислотой и избытком сильной неорганической кислоты, в результате которой образуются соли арилдиазониев.

Дополнительный цвет. Цвет, воспринимаемый глазом как действие всех световых лучей, за вычетом лучей, поглощенных предметом.

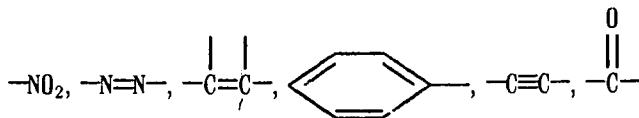
Зандмейера реакция. Реакция замены диазогруппы на атомы хлора или брома в солях арилдиазониев при нагревании последних с Cu_2Cl_2 или Cu_2Br_2 в присутствии хлористоводородной или бромистоводородной кислот.

Катион нитрозония. Электрофильная частица NO^+ , являющаяся, в частности, реагентом при образовании катионов арилдиазониев из первичных ароматических аминов.

Монохроматический цвет. Цвет, вызываемый в зрительном аппарате человека действием узкого интервала длин волн в видимой области света.

Спектральный цвет. Цвет, вызываемый действием на зрительный аппарат человека световых лучей узкого интервала длин волн (см. монохроматический цвет).

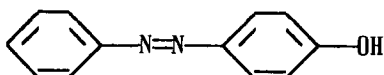
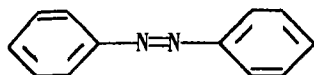
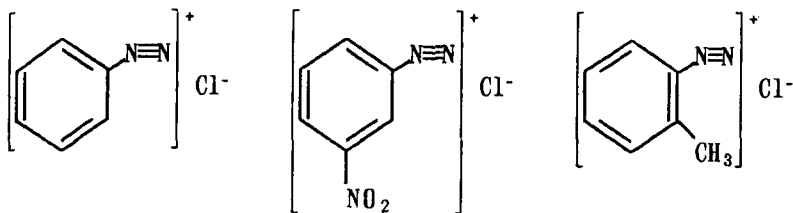
Хромофорные группы (хромофоры). Группировки атомов, присутствие которых в молекуле соединения способствует появлению окраски, например:



Шимана реакция. Реакция получения ароматических фторпроизводных нагреванием тетрафторборатов арилдиазониев.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите следующие соединения:



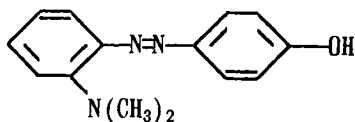
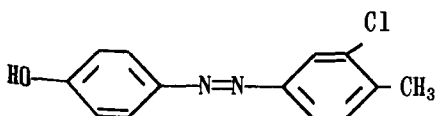
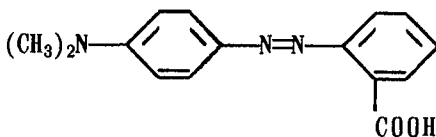
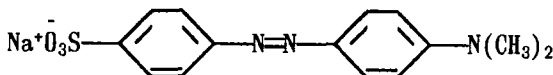
2. Напишите структурные формулы следующих соединений: *p*-аминоазобензол; *p*-нитрофенилдиазонийхлорид; 2,6-диметилфенилдиазонийхлорид.

3. Напишите уравнения реакций диазотирования: *p*-толуидина, *m*-хлоранилина, *m*-фенилендиамина.

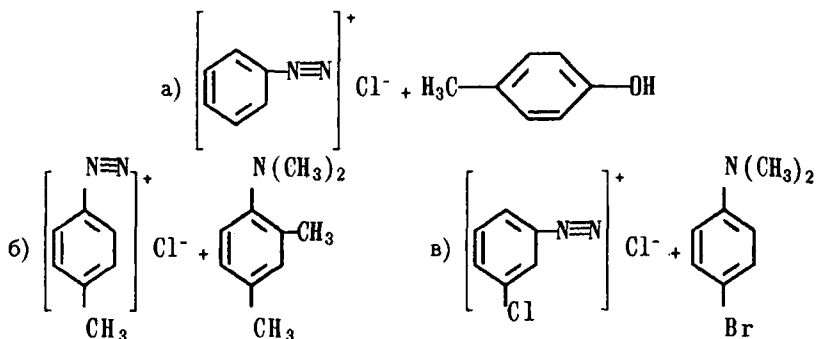
4. Из *m*-толуидина получите *m*-толилдиазонийхлорид и напишите для него реакции с H_2O , KBr (Cu_2Br_2), KCN ($\text{Cu}_2(\text{CN})_2$).

5. Исходя из *p*-толилдиазонийхлорида, получите: а) *p*-хлортолуол, б) *p*-крезол, в) *p*-иодтолуол, г) нитрил *p*-толуолбензойной кислоты.

6. Какие азо- и диазосоставляющие нужно использовать для получения следующих азокрасителей:



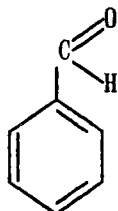
7. Напишите продукты следующих реакций:



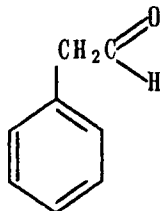
2.6. Ароматические альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты

2.6.1. Ароматические альдегиды и кетоны

В ароматических альдегидах альдегидная группа может быть связана или непосредственно с ароматическим радикалом (например, бензальдегид), или находится в боковой цепи (например, фенилуксусный альдегид):

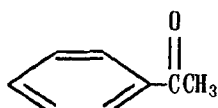


бензальдегид
(бензойный альдегид)

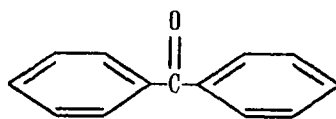


фенилуксусный
альдегид

Среди ароматических кетонов различают два типа соединений: а) жирно-ароматические кетоны, когда один из связанных с карбонильной группой радикалов ароматический (арил), а второй алифатический (алкил), например ацетофенон; б) чисто ароматические кетоны, когда оба радикала, связанные с карбонильной группой, ароматические, например бензофенон:



ацетофенон



бензофенон

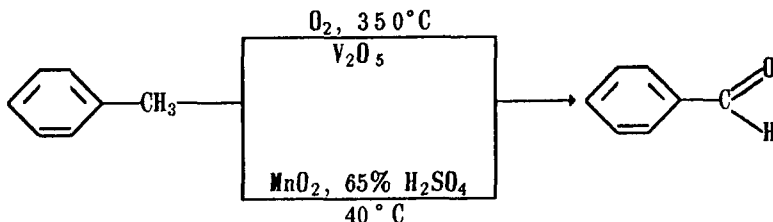
Обычно ароматические альдегиды называют по названию соответствующих им ароматических кислот. Ароматические кетоны чаще называют по рациональной номенклатуре, перечисляя радикалы, связанные с карбонильной группой, добавляя слово "кетон". Простейшие ароматические кетоны называют по особой номенклатуре с использованием окончания "фенон". Номенклатура, температуры кипения и плавления некоторых ароматических альдегидов и кетонов приведены в табл. IV.8.

Т а б л и ц а IV. 8. Номенклатура и физические свойства ароматических альдегидов и кетонов

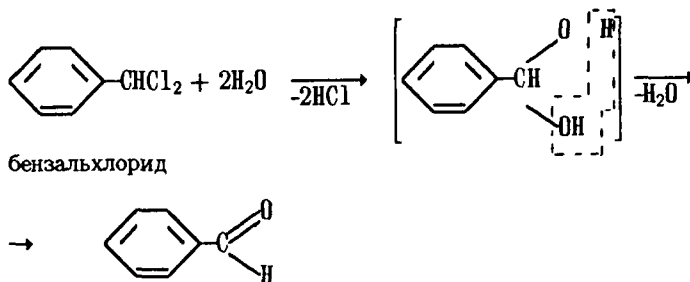
Формула	Номенклатура	Т.пл., °С	Т.кип., °С
	Бензойный альдегид (бензальдегид)	- 26	179
	п-Толуиловый альдегид	-	204
	Метилфенилкетон (ацетофенон)	20	202
	Этилфенилкетон (пропиофенон)	21	218
	Дифенилкетон (бензофенон)	48	306

Методы получения

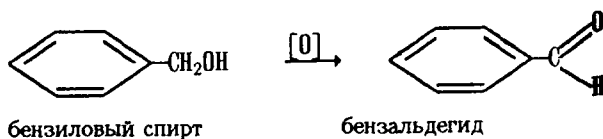
Окисление ароматических углеводов. Бензальдегид может быть получен окислением толуола в паровой фазе кислородом воздуха в присутствии катализаторов (например, пентаоксид ванадия) или окислением при 40°C диоксидом марганца в серной кислоте:

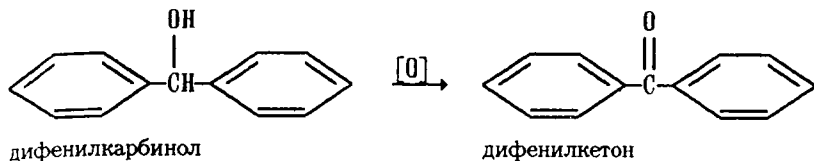


Гидролиз дигалогенопроизводных. Аналогично синтезу алифатических альдегидов ароматические альдегиды могут быть получены из соответствующих гем-дихлор (или бром) производных:

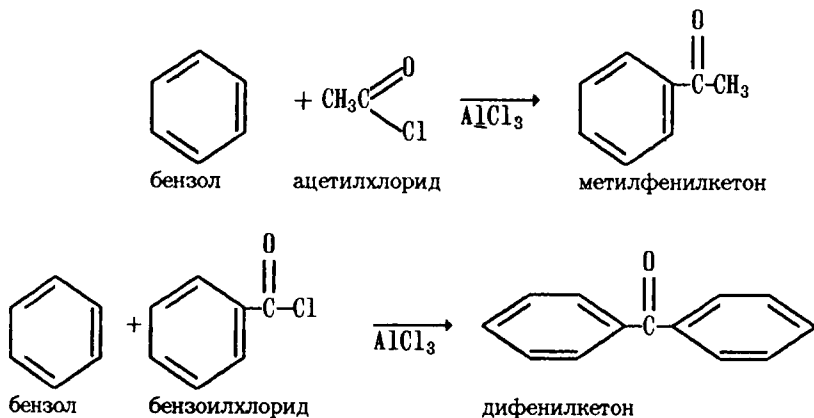


Окисление первичных и вторичных ароматических спиртов. Окисление соответствующих ароматических первичных спиртов приводит к альдегидам, вторичных — к кетонам:





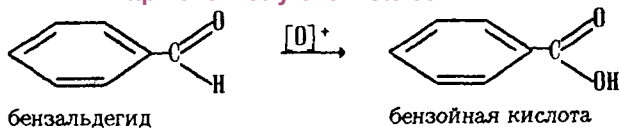
Реакция Фриделя — Крафтса. Ароматические кетоны обычно получают действием хлорангидридов кислот на ароматические углеводороды в присутствии $AlCl_3$ (см. разд. IV; 2.1):



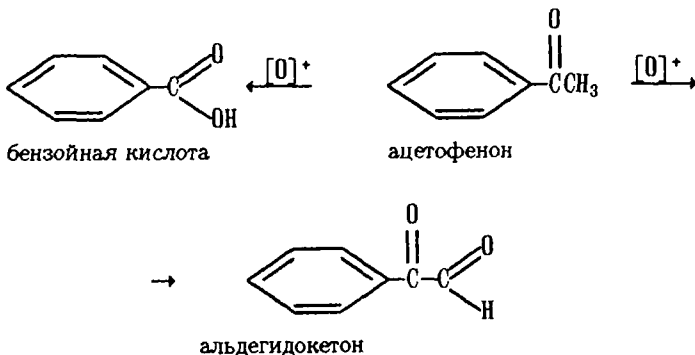
Химические свойства

Альдегиды, у которых карбонильная группа находится в боковой цепи, ведут себя в химических реакциях аналогично алифатическим альдегидам. Альдегиды с карбонильной группой, стоящей непосредственно у ароматического ядра, в большинстве реакций ведут себя также подобно алифатическим альдегидам. В то же время наличие бензольного ядра в ароматических альдегидах сказывается на химических свойствах этих альдегидов.

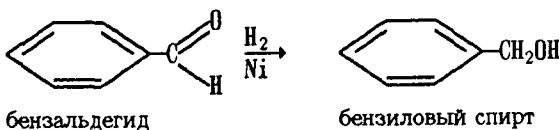
О к и с л е н и е. Ароматические альдегиды легко окисляются до соответствующих ароматических кислот под действием различных окислителей. Для таких альдегидов характерна реакция автоокисления (самопроизвольное окисление) под действием кислорода воздуха. Реакция окисления катализируется под действием света или в присутствии солей железа. Для ароматических альдегидов, как и для алифатических, характерна реакция "серебряного зеркала":



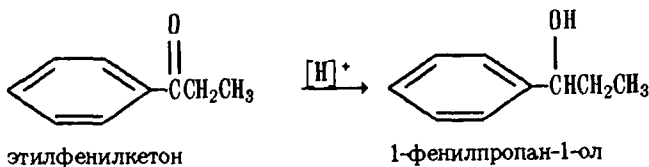
Жирно-ароматические кетоны также могут вступать в реакции окисления: при действии сильных окислителей они превращаются в ароматические кислоты, при использовании менее "жестких" окислителей можно получить α , β -дикарбонильные соединения:



Восстановление. Ароматические альдегиды легко восстанавливаются в присутствии катализаторов, превращаясь в первичные спирты:

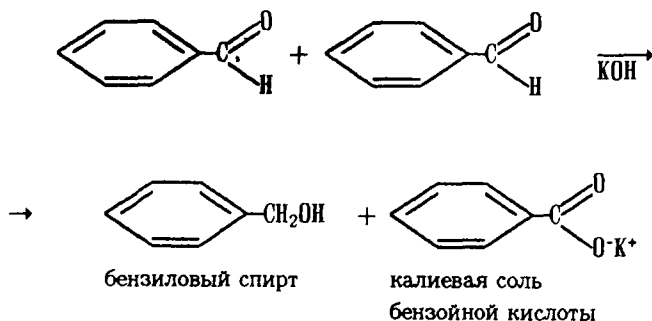


Ароматические кетоны при восстановлении образуют вторичные спирты:



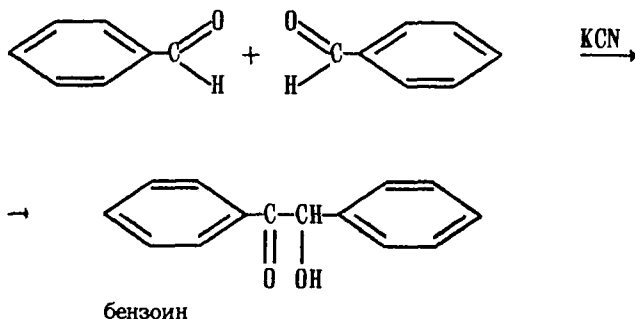
Реакция Канныцаро. Под действием концентрированных водных растворов щелочей ароматические альдегиды вступают в

межмолекулярную реакцию восстановления — окисления, в ходе которой одна молекула альдегида восстанавливается в спирт, а другая окисляется до кислоты:

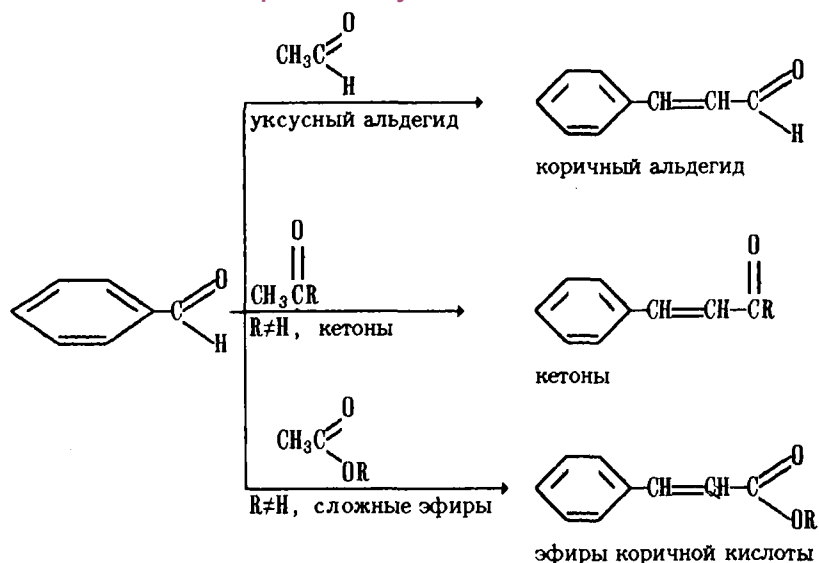


Реакции конденсации. Большое практическое значение имеют реакции конденсации ароматических альдегидов и кетонов.

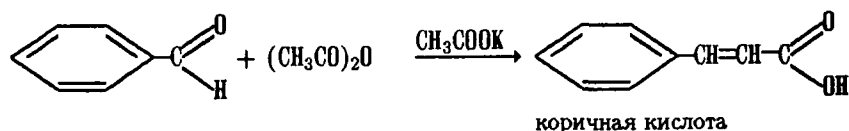
Бензоиновая конденсация. Реакция, специфическая для ароматических альдегидов и кетонов, протекает под влиянием солей синильной кислоты:



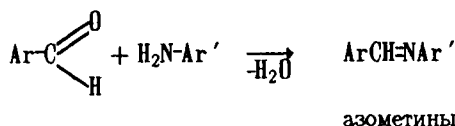
Конденсация Кляйзена. Заключается во взаимодействии ароматических альдегидов с альдегидами, кетонами или сложными эфирами, содержащими подвижные атомы водорода, в α -положении к карбонильной группе. Реакция приводит к ненасыщенным альдегидам, кетонам или сложным эфирам:



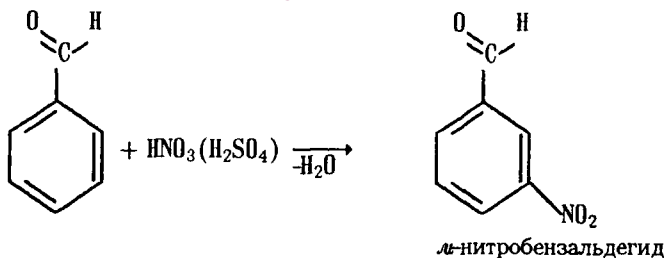
Реакция Перкина. Конденсация ароматических альдегидов с ангидридами кислот. Реакция приводит к ненасыщенным ароматическим кислотам:



Синтез азометинов. Ароматические альдегиды реагируют с первичными ароматическими аминами с образованием азометинов (оснований Шиффа):

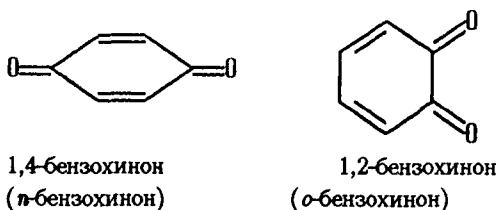


Электрофильное замещение. Как известно, карбонильная группа является дезактивирующим метаориентантом. Поэтому реакции электрофильного замещения идут в *м*-положения относительно карбонильной группы, например:



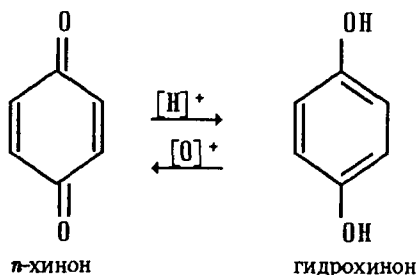
Понятие о хинонах

Хиноны — своеобразные соединения: ядро хинона не является ароматическим, имеется две карбонильные группы и две двойные связи. Эту группу соединений рассмотрим в данном разделе, так как по химическим свойствам хиноны тесно связаны с соединениями ароматического ряда:

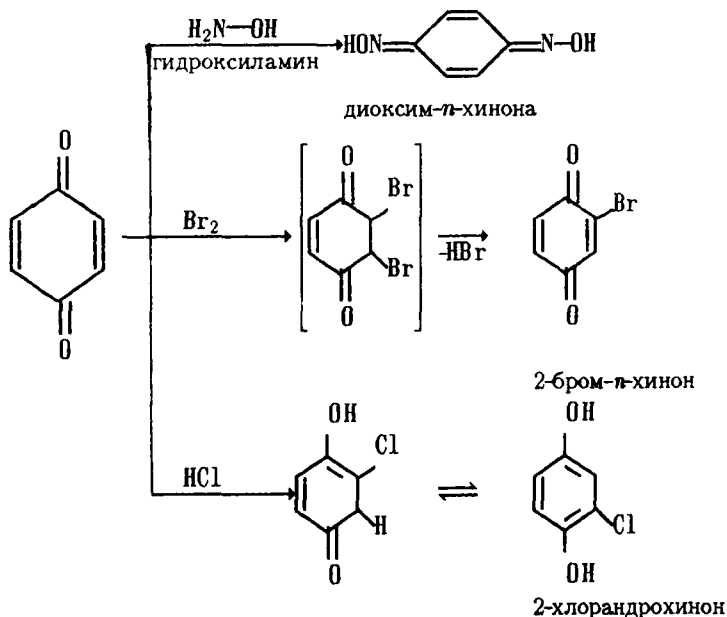


Хиноны — кристаллические, интенсивно окрашенные вещества, вступают в реакции, характерные как для кетонов, так и для ненасыщенных соединений. *p*-Бензохинон (чаще хинон) — сильный окислитель.

При восстановлении хиноны легко присоединяют два водорода и превращаются в ароматические соединения, например:



Окисление гидрохинона приводит снова к хинону. Приведем реакции, иллюстрирующие некоторые химические свойства хинонов:



Последняя реакция показывает, что хиноны ведут себя как соединения с сопряженной системой связей.

2.6.2. Ароматические карбоновые кислоты и их производные

К ароматическим карбоновым кислотам относят производные бензола, содержащие карбоксильные группы, непосредственно связанные с бензольным ядром.

Номенклатура и изомерия

В зависимости от числа карбоксильных групп ароматические карбоновые кислоты делятся на одно-, двух-, трех- и полиосновные. Для ароматических карбоновых кислот чаще используют тривиальные названия — производные от названия соответствующих ароматических углеводов.

В табл. IV. 9 приведены физические свойства и названия некоторых одно- и многоосновных ароматических кислот.

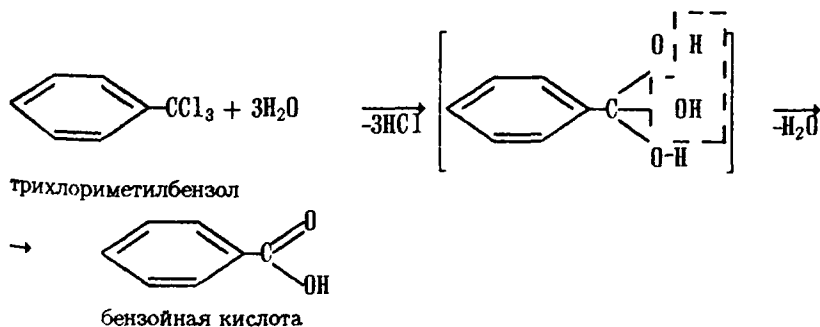
Т а б л и ц а IV. 9. Номенклатура и физические свойства ароматических карбоновых кислот

Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С	pK _a
C ₆ H ₅ COOH	Бензойная	122	249	4,17
o-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	o-Толуиловая	104	259	3,89
m-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	m-Толуиловая	111	263	4,28
p-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	p-Толуиловая	180	275	4,35
o-HOC ₆ H ₄ COOH	o-Оксибензойная (салициловая)	159	76(возг.)	2,97
p-ClC ₆ H ₄ COOH	p-Хлорбензойная	243	возг.	3,98
p-O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	p-Нитробензойная	242	возг.	3,41
o-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	o-Фталевая	206-208 (разл.)	191 (разл.)	-
m-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	m-Фталевая (изофталевая)	330	возг.	-
p-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	p-Фталевая (терефталевая)	возг.	возг.	-

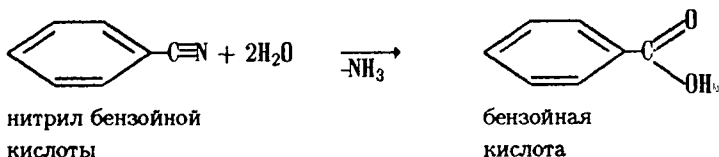
Методы получения

Некоторые способы получения ароматических карбоновых кислот аналогичны таковым для алифатических кислот, приведем примеры.

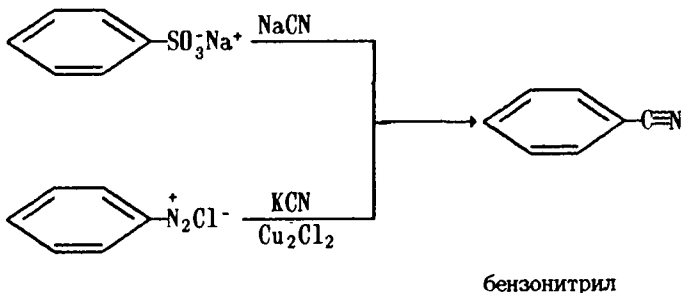
Гидролиз галогенпроизводных. Ароматические производные, содержащие в качестве заместителя трихлорметильную группу, могут быть превращены в соответствующие карбоновые кислоты гидролизом:



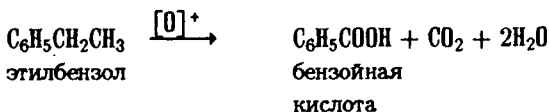
Гидролиз нитрилов. Гидролизом соответствующих нитрилов могут быть получены разнообразные ароматические кислоты, например:



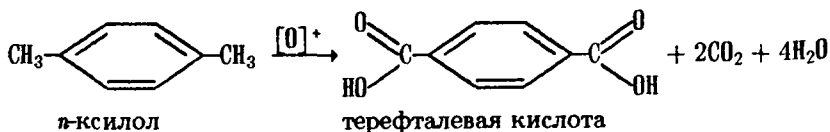
При этом сами ароматические нитрилы получают сплавлением солей сульфокислот с NaCN или из солей диазония:



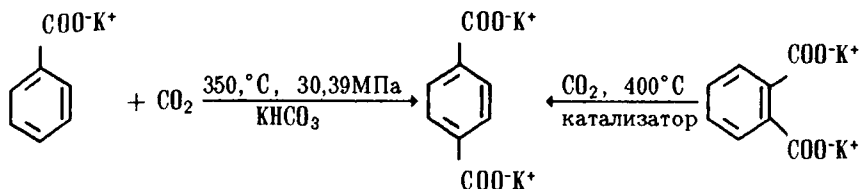
Окисление homologов бензола. Основная реакция получения ароматических кислот — окисление алкильных производных бензола. В процессе реакции алкильные группы окисляются до CO_2 и H_2O , за исключением звена алкильной цепи, находящейся у бензольного ядра, которое окисляется до карбоксильной группы:



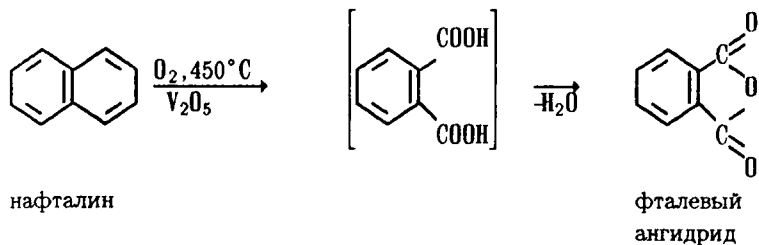
Если в исходной молекуле имеется два алкильных радикала, то получается двухосновная кислота:



Соль терефталевой кислоты можно получить из калиевых солей бензойной или фталевой кислот:



При окислении нафталина кислородом воздуха над V_2O_5 промежуточно образуется фталевая кислота, теряющая молекулу воды, превращаясь в ангидрид фталевой кислоты (фталевый ангидрид):



Химические свойства

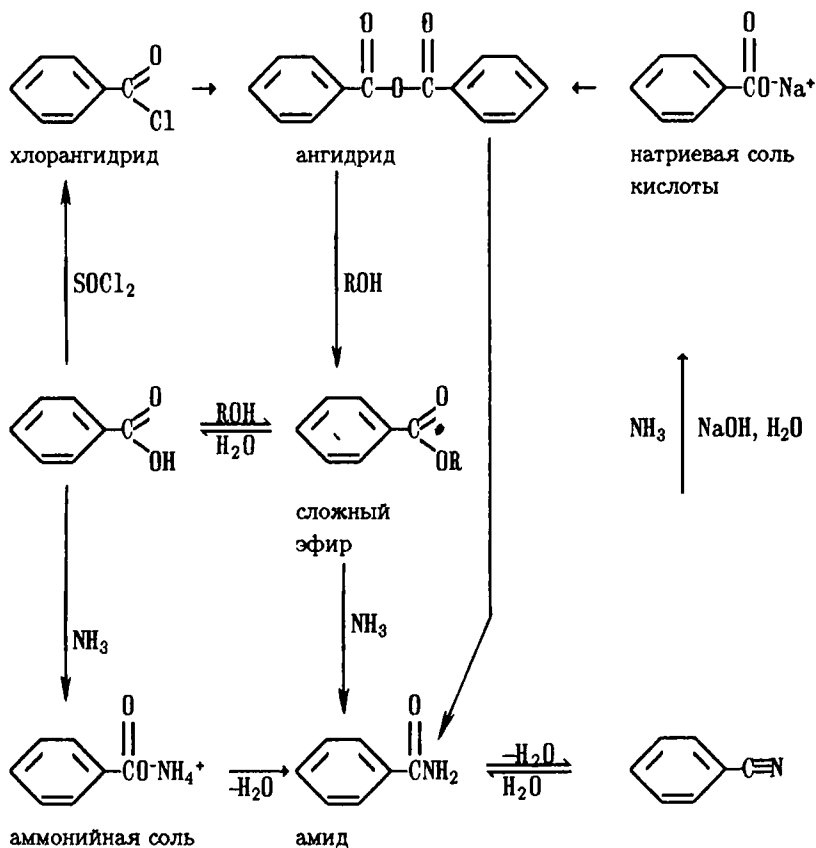
Ароматические кислоты проявляют практически такие же свойства, как и алифатические, однако влияние бензольного кольца обуславливает в некоторых случаях специфику их химического поведения.

Кислотные свойства. В целом ароматические карбоновые кислоты более сильные, чем алифатические (исключение составляет муравьиная кислота, которая сильнее ароматических кислот), что объясняется электроноакцепторным эффектом бензольного ядра. Поскольку различные по своей природе заместители могут нарушать равномерность распределения электронной плотности на бензольном кольце, сила ароматической кислоты будет существенно зависеть от числа, природы и относительного расположения заместителей в бензольном кольце. В табл. IV. 10 приведены значения pK_a некоторых ароматических карбоновых кислот.

Т а б л и ц а IV. 10. Значение pK_a замещенных бензойных кислот

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
$o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2,94	$o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2,17
$n\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	3,99	$n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	3,43
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4,09	$o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2,98
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4,58	$n\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4,58

Образование производных ароматических карбоновых кислот. Как уже отмечалось, ароматические карбоновые кислоты в химическом отношении подобны алифатическим. При действии соответствующих реагентов те и другие образуют аналогичные ряды производных. Проведем схему синтеза и взаимных превращений некоторых производных ароматических карбоновых кислот на примере бензойной кислоты:



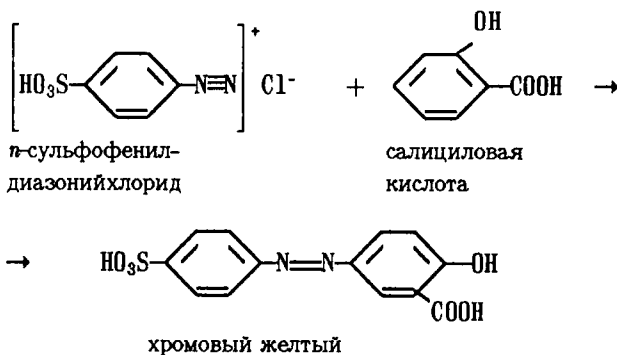
Имеется ряд особенностей в химическом поведении ароматических кислот. Так, наличие заместителей в *о*-положении относительно карбоксильной группы снижает скорость этерификации вследствие стерических затруднений. Если в обоих *о*-положениях имеются такие группы [например, третбутильные $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$], то этерификация, как правило, вообще не идет.

2.6.3. Ароматические оксикислоты (фенолоксикислоты)

Ароматические оксикислоты содержат одновременно карбоксильную и оксигруппы, связанные с бензольным ядром. Из монооксикарбоновых ароматических кислот наибольшее значение имеет *о*-оксисбензойная кислота (салициловая кислота), получаемая по методу Кольте — Шмитта действием CO_2 на фенолят натрия (см. разд. IV, 2.3).

Производные салициловой кислоты применяют в качестве лекарственных препаратов. Ацетат салициловой кислоты (ацетилсалициловая кислота $\text{o-HOOC}_6\text{H}_4\text{OOCCH}_3$, или аспирин) применяют как жаропонижающее средство, а фениловый эфир салициловой кислоты $\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$ под названием сасол используют как желудочно-кишечное средство.

Салициловую кислоту достаточно широко применяют в синтезе красителей, где ее используют как азосоставляющую компоненту, например:



Получающийся моноазокраситель используют далее для образования комплексов, например с солями хрома. Полученные хромсодержащие красители (хромовые красители) дают устойчивые ко всем видам физико-химических воздействий окраски.

Из триоксикарбоновых кислот ароматического ряда отметим гал-

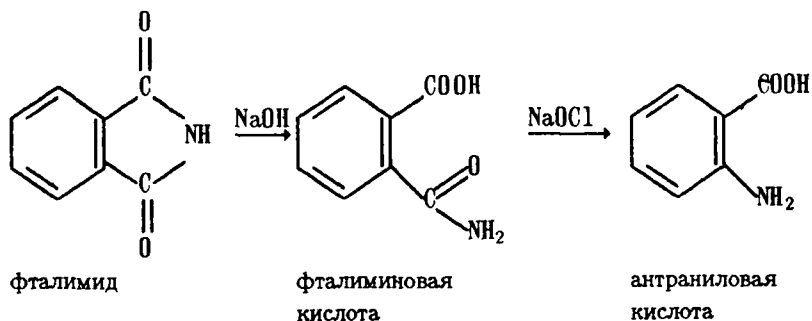
ловую кислоту $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$, которая в свободном виде, а также

в виде глюкозидов широко распространена в природе: входит в состав дубовой коры, листьев чая, чернильных орешков, кофе и т.д. Одни из наиболее важных производных галловой кислоты — танины, представляющие собой смесь эфиров глюкозы с галловой и дигал-

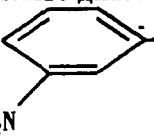
ловой кислотами. Танины используют при протравном крашении, а также при дублении кож.

2.6.4. Ароматические аминокислоты

Среди ароматических аминокислот, содержащих amino- и карбоксильную группы в ядре, наибольшее значение имеет *o*-аминобензойная (антраниловая) кислота. Антраниловую кислоту получают из производного фталевой кислоты — фталимида действием гипохлорита натрия в щелочном растворе:

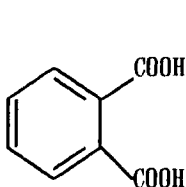


Антраниловую кислоту используют в качестве промежуточного продукта в синтезе тиондигоидных красителей, а также при получении ряда азокрасителей в качестве диазосоставляющей.

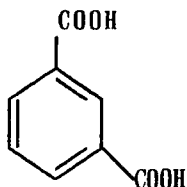
m-Аминобензойную кислоту  также применяют в синтезе красителей.

2.6.5. Двухосновные ароматические карбоновые кислоты

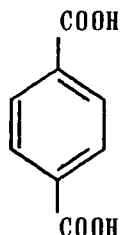
Известны три простейшие двухосновные ароматические карбоновые кислоты:



фталевая
кислота



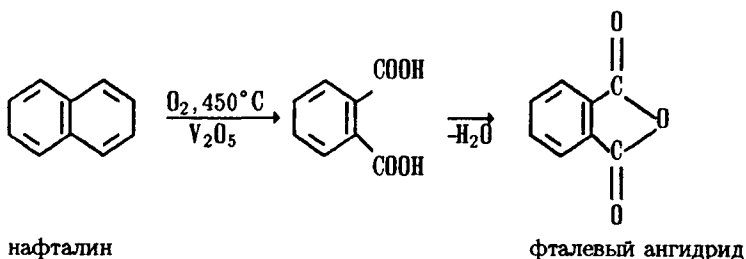
изофталевая
кислота



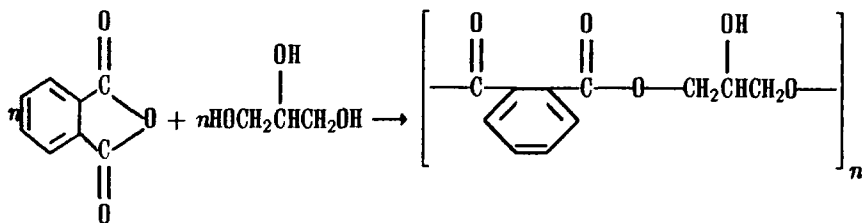
терефталевая
кислота

Все три кислоты получают окислением соответствующих производных бензола. Существуют и специальные методы получения (некоторые из них уже упомянуты).

Фталевую кислоту в основном используют в виде ангидрида, который может быть получен окислением нафталина:



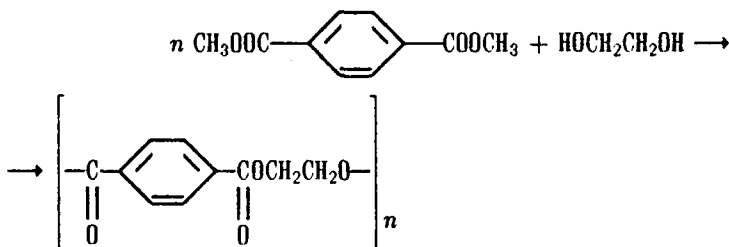
Фталевый ангидрид используют для получения фталимида, эфиров фталевой кислоты (применяют в качестве пластификаторов для синтетических полимеров или как репелленты, например, диметилвый эфир фталевой кислоты, диметилфталат). Конденсацией глицерина с фталевым ангидридом получают полимерный продукт, так называемую полиэфирную смолу — глифтал:



Образовавшийся полимер за счет свободных гидроксильных групп

может вступать в дальнейшие реакции, образуя сшитый, неплавкий полимер. Фталевый ангидрид также применяют в синтезе так называемых фталейновых красителей.

Взаимодействием метилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем получают полиэтилентерефталат:



из которого формируется синтетическое полимерное волокно (лавсан, дакрон, терилен).

Полиэтилентерефталат отличается высокой термостойкостью, а также устойчив к действию низких температур. Лавсан устойчив к действию микроорганизмов, не повреждается молью. Обладает хорошей светостойкостью, уступает по этому показателю только полиакрилонитрильному волокну. Ткани из лавсанового волокна по внешнему виду напоминают шерсть, но гораздо прочнее. Из лавсана изготавливают также канаты, рыболовные сети, брезент и т.д.

Наиболее важные термины и понятия

Бензoiновая конденсация. Конденсация двух молекул ароматических альдегидов в присутствии солей синильной кислоты, приводящая к α -оксикетонам (бензoiнам).

Канниццаро реакция. Окислительно-восстановительная реакция ароматических альдегидов, при которой одна молекула альдегида окисляется до кислоты, а другая восстанавливается в спирт.

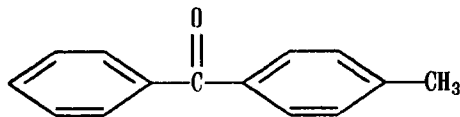
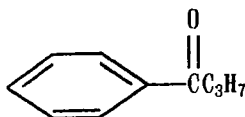
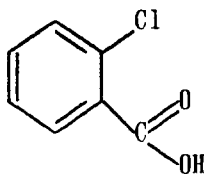
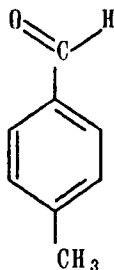
Кляйзена конденсация. Реакция ароматических альдегидов, приводящая к ненасыщенным ароматическим альдегидам, кетонам или сложным эфирам.

Лавсан (терилен, дакрон). Полиэфирное волокно, получаемое поликонденсацией метилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем.

Перкина реакция. Реакция ароматических альдегидов с ангидридами кислот, приводящая к ненасыщенным ароматическим кислотам.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений: *p*-хлорбензойный альдегид; *p*-нитробензальдегид; *o*-метоксибензальдегид; фенил-*m*-толилкетон; *n*-бутилфенилкетон.

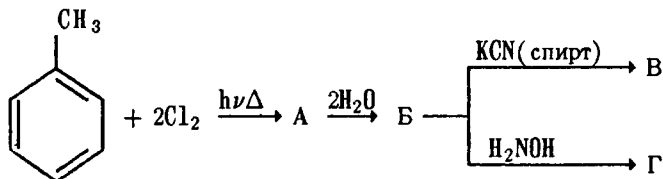
3. Напишите схемы реакций получения *p*-хлорбензойного альдегида из соответствующего спирта и гидролизом соответствующего дигалогенированного производного.

4. Напишите схемы реакций получения ароматических кетонов: а) из бензола и хлорангидрида пропановой кислоты; б) из толуола и хлорангидрида уксусной кислоты. Назовите полученные кетоны.

5. Напишите схемы реакций *p*-толуилового альдегида с: HCN, PCl₅, H₂NOH.

6. Как *o*-толуиловый альдегид будет реагировать с: HCN, NaHSO₃, Ag(NH₃)₂OH, H₂NOH?

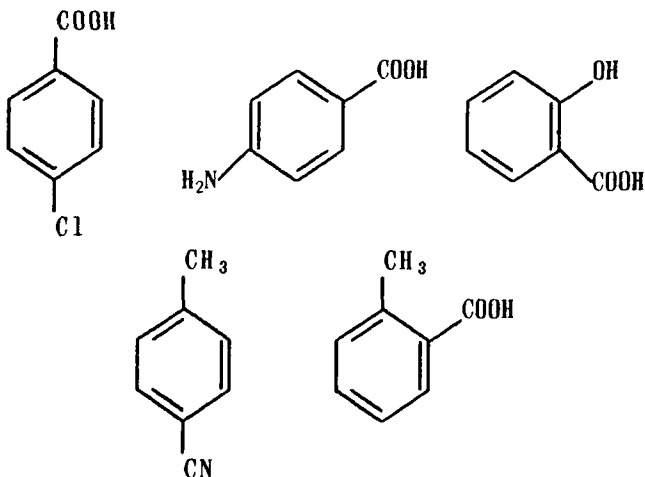
7. Напишите формулы промежуточных и конечного соединений в схеме:



8. Какое соединение образуется при действии концентрированного раствора щелочи на смесь бензальдегида и ацетона?

9. Напишите схемы реакций конденсации *p*-толуилового альдегида с пропаналем, уксусным ангидридом, ацетоном.

10. Назовите следующие соединения:



11. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *p*-нитробензойная кислота; б) фталевая кислота; в) терефталевая кислота; г) хлорангидрид бензойной кислоты; д) *m*-толуиловая кислота.

12. Получите *p*-нитробензойную кислоту гидролизом соответствующих тригалогенопроизводного, нитрила, окислением соответствующего производного бензола.

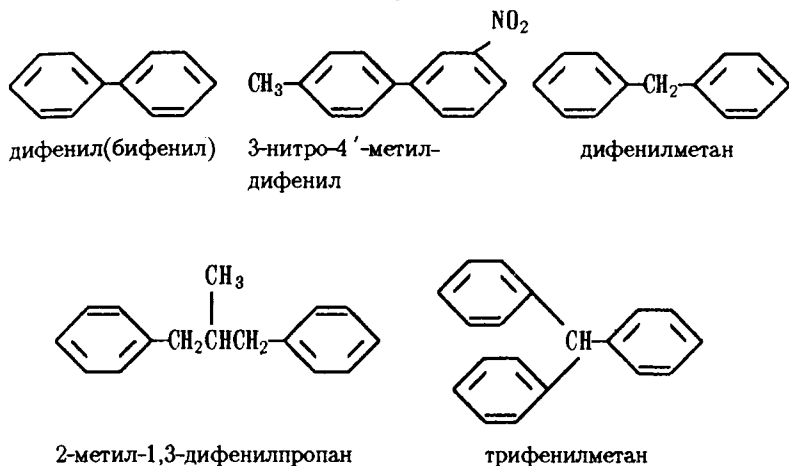
13. Исходя из *m*-бромэтилбензола получите *m*-бромбензойную кислоту и напишите схемы ее реакций с: NaOH , PCl_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{H}^+)$.

2.7. Многоядерные ароматические соединения

Многоядерные ароматические соединения разделяют на соединения с неконденсированными бензольными ядрами и на соединения с конденсированными бензольными ядрами.

2.7.1. Многоядерные ароматические соединения с неконденсированными бензольными ядрами

Эту группу веществ подразделяют на соединения, в которых бензольные ядра непосредственно связаны между собой простой (ординарной) углерод-углеродной связью, и на соединения, бензольные ядра которых разделены цепочкой из одного или нескольких углеродных атомов, например:



Физические свойства

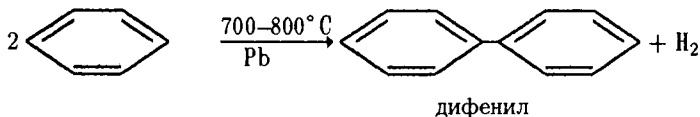
В табл. IV. 11 приведены температуры плавления и кипения некоторых многоядерных ароматических соединений с неконденсированными бензольными ядрами.

Т а б л и ц а IV. 11. Физические свойства многоядерных ароматических соединений с неконденсированными бензольными ядрами

Формула	Название	Т.кип., °С	Т.пл., °С
$C_6H_5-C_6H_5$	Дифенил	255	70
$C_6H_5CH_2C_6H_5$	Дифенилметан	263	26
$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	1,2-Дифенилэтан	284	52
$C_6H_5CH=CHC_6H_5$	<i>транс</i> -1,2-Дифенилэтилен (стильбен)	307	124
$(C_6H_5)_2C=CH_2$	1,1-Дифенилэтилен	277	9
$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$	Дифенилацетилен (толан)	300	62,5
$(C_6H_5)_3CH$	Трифенилметан	360	93
$n-H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2-n$	4,4'-Диаминодифенил (бензидин)	401	127
$(C_6H_5)_3COH$	Трифенилкарбинол	-	162,5

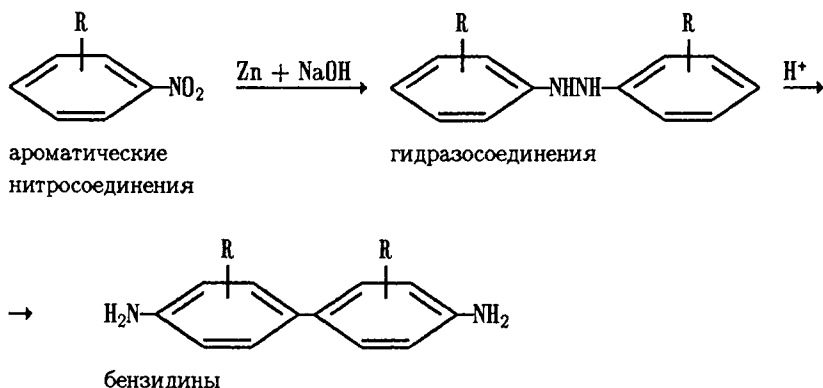
Группа дифенила

Д и ф е н и л (б и ф е н и л). Содержится в каменноугольной смоле. Получают, пропуская пары бензола через расплавленный свинец:

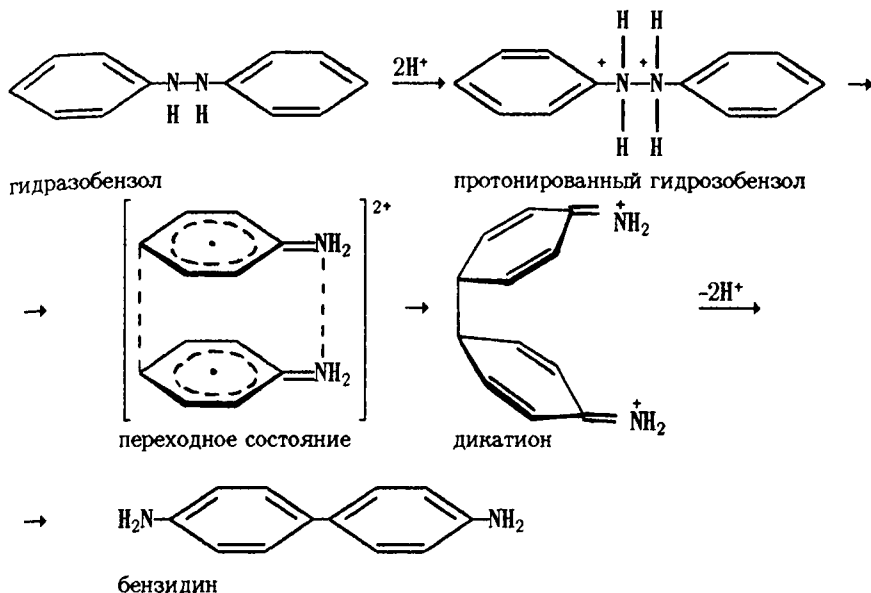


Реакции электрофильного замещения идут *n*-(4)- и *o*-(2)-положения по отношению к связи между бензольными ядрами. Дифенил используют как высококипящий теплоноситель для обогрева промышленных реакторов.

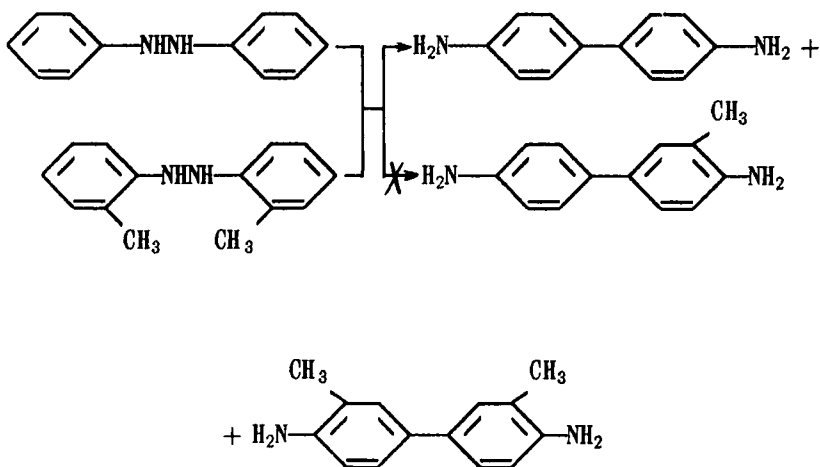
Б е н з и д и н (4,4' - д и а м и н о д и ф е н и л). Бензидин и его симметричные производные получают в промышленности перегруппировкой соответствующих гидразосоединений, синтезируемых восстановлением ароматических нитросоединений, в присутствии минеральных кислот, например:



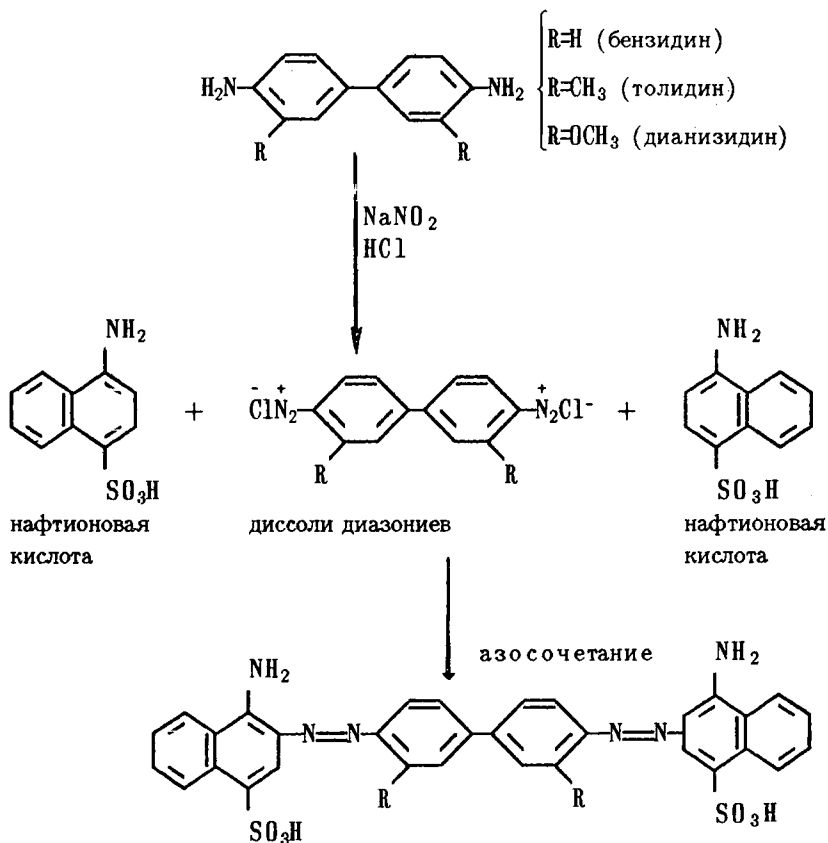
Когда исходят из нитробензола ($\text{R}=\text{H}$), то получают сам бензидин. Поэтому такую перегруппировку называют *бензидиновой*. Протекание этой перегруппировки можно объяснить следующим образом: в протонированном гидразобензоле происходит перераспределение электронной плотности с образованием связи между *n*-положениями и разрывом связи между атомами азота в переходном состоянии, после чего возникающий дикатион выбрасывает 2 протона, превращаясь в бензидин:



Бензидиновая перегруппировка — внутримолекулярная. Это было строго доказано тем, что при совместной перегруппировке двух различных гидразосоединений образуются только два соответствующих симметричных соединения и не образуется несимметричное (смешанное) соединение:

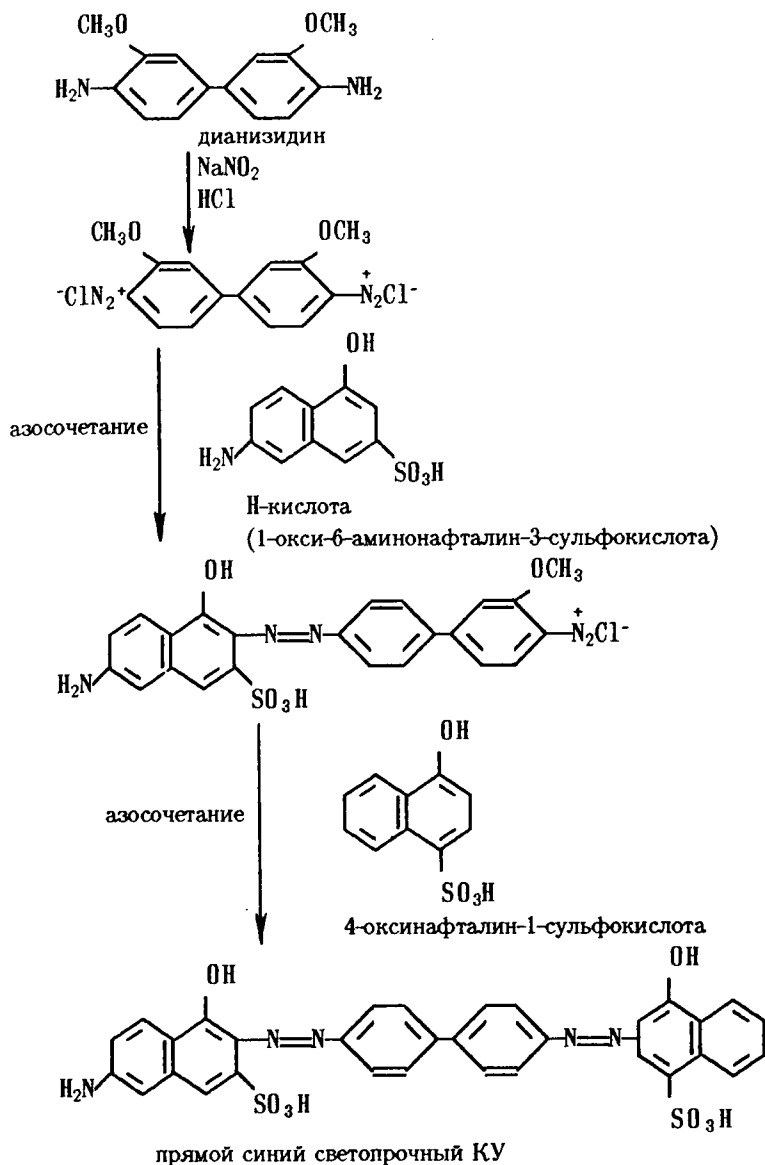


На основе бензидина и его производных было синтезировано большое число дисазокрасителей широкой цветовой гаммы, обладающих, как правило, глубокой окраской. При обработке бензидина или его производных азотистой кислотой ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_2$) обе аминогруппы диазотируются и образуются диссоли арилдiazониев, которые легко вступают в реакцию азосочетания с образованием дисазокрасителей. Приведем схему синтеза некоторых дисазокрасителей:



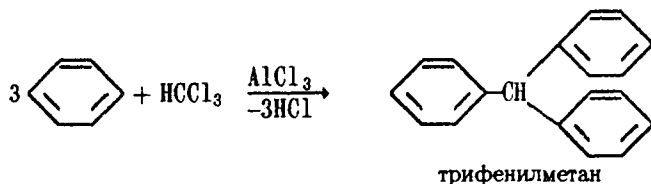
где $\text{R}=\text{H}$, конго красный, $\text{R}=\text{CH}_3$, бензопурпурин 4Б; $\text{R}=\text{OCH}_3$, бензопурпурин 10Б.

Диссоли арилдiazониев, образующиеся при диазотировании бензидина или его производных, можно последовательно сочетать с двумя различными азосоставляющими и таким образом получать несимметричные дисазокрасители:



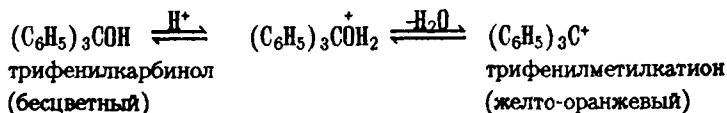
Получаемые таким путем дисазокрасители обладают многими ценными свойствами, однако их производство сокращается. Это связано с тем, что сам бензидин и некоторые его производные обладают канцерогенностью (способностью вызывать образование злокачественных опухолей).

Трифенилметан $(C_6H_5)_3CH$. Обычный способ получения — взаимодействие бензола с хлороформом в присутствии хлорида алюминия:

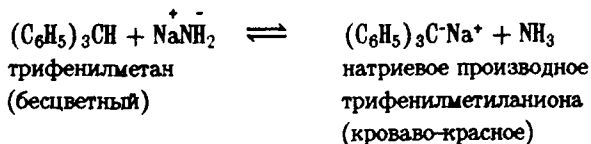


Трифенилметан и его производные могут вступать как в ионные, так и в радикальные реакции. Это объясняется тем, что промежуточно образующиеся ионы (катионы и анионы) или радикалы стабилизируются за счет делокализации положительного или отрицательного заряда (в случае ионов) или неспаренного электрона (в случае радикалов) с участием π -электронных систем трех бензольных ядер.

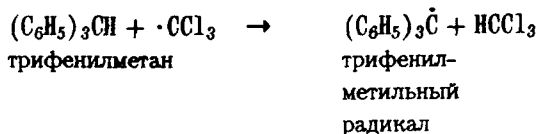
При растворении триарилкарбинолов Ar_3COH в сильных кислотах образуются окрашенные устойчивые карбокатионы, например:



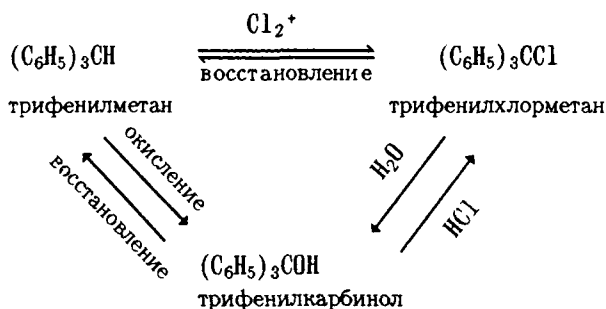
Устойчивые карбанионы образуются при обработке триарилметанов Ar_3CH сильными основаниями, например:



При взаимодействии трифенилметана с радикалом $\cdot CCl_3$ образуется трифенилметильный радикал:

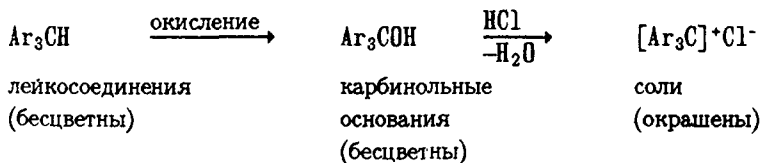


Взаимные превращения триарилметанов Ar_3CH , их хлорпроизводных Ar_3CCl и спиртов Ar_3COH можно видеть из следующей схемы:



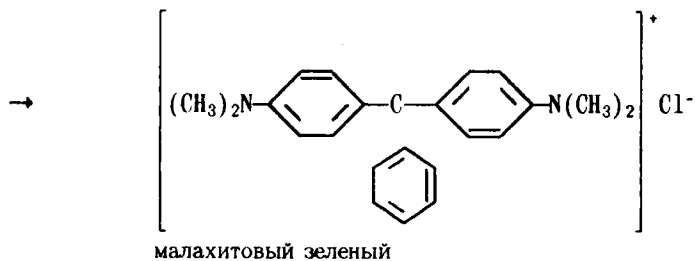
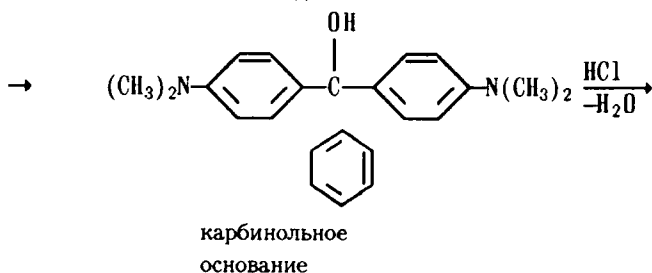
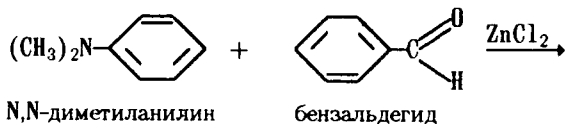
Красители трифенилметанового ряда

n-Окси- и *n*-аминопроизводные трифенилметана являются лейко-основаниями (лейкосоединениями) красителей. Это бесцветные вещества, при окислении превращающиеся в соответствующие также бесцветные производные трифенилкарбинола — карбинольные основания, которые при обработке сильными кислотами (обычно соляной) образуют ионно-построенные окрашенные соединения — красители:

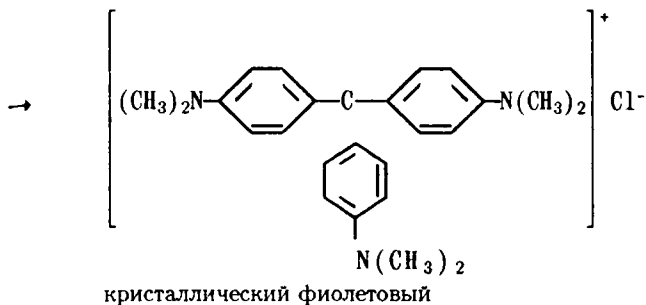


В триарилметановых красителях положительный заряд делокализован (распределен) по всей хромофорной системе, в которую входит и атом углерода, связанный с тремя ароматическими радикалами.

Рассмотрим синтез одного из триарилметановых красителей — малахитового зеленого. При реакции *N,N*-диметиланилина с бензальдегидом в присутствии хлористого цинка (или серной кислоты) образуется 4-(*N,N*-диметиламино) дифенилкарбинол, который реагирует со второй молекулой *N,N*-диметиланилина, превращаясь в соответствующее лейко-соединение. Последнее легко окисляется оксидом свинца в карбинольное основание, которое при действии соляной кислоты превращается в краситель:



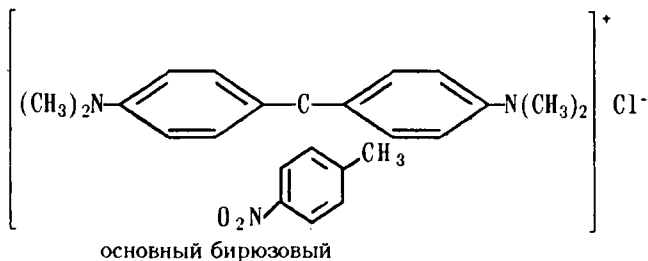
Из N, N-диметиланилина и кетона Михлера — 4,4'-бис(N,N-диметиламино)дифенилкетона получают краситель кристаллический фиолетовый:

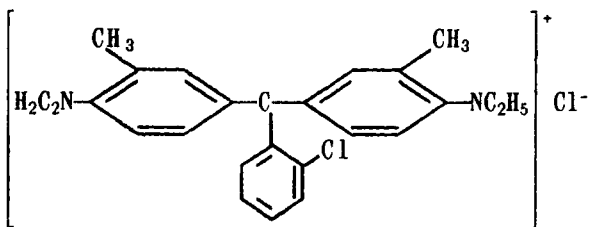


При окислении смеси анилина, *o*- и *p*-толуидина нитробензолом в присутствии FeCl_3 образуется смесь парарозанилина и его моно- и диметилзамещенных, которую называют фуксином.

Триарилметановые красители в основном дают чистые и яркие окраски. Однако их в настоящее время не используют для окрашивания изделий из хлопковых, шерстяных или шелковых волокон, так как окраски на этих волокнах имеют низкую устойчивость к свету. Эти красители можно использовать для окраски полиакрилонитрильных волокон, бумаги, дерева. Триарилметановые красители не очень устойчивы к стирке. Это объясняется тем, что они являются солями слабых оснований и сильных кислот (кроме соляной кислоты при получении этих красителей используют серную, щавелевую и некоторые другие кислоты), и при действии воды они гидролизуются с образованием бесцветных оснований.

Большей устойчивостью обладают триарилметановые красители, содержащие заместители в *o*-положениях к центральному атому углерода. Примерами таких красителей могут служить основной бирюзовый и основной голубой 3:

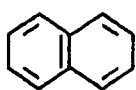




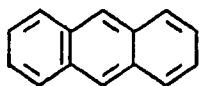
основной голубой 3

2.7.2. Многоядерные ароматические соединения с конденсированными бензольными ядрами (нафталин, антрацен, антрахинон)

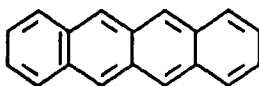
Соединениями с конденсированными бензольными ядрами (ароматическими конденсированными соединениями) называют соединения, содержащие два атома углерода, общие (узловые) для двух ядер. Конденсация ядер может быть линейной (такие соединения относят к группе аценов) или угловой (ангулярной) — такие соединения относят к группе фенов:



нафталин

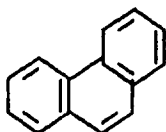


антрацен



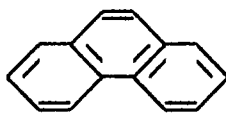
нафтацен

} ацены

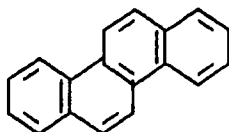


фенантрен

или



хризен

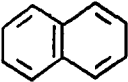
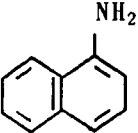
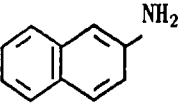
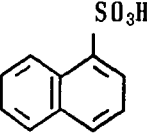
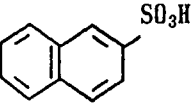
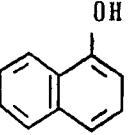
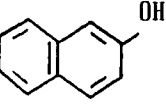


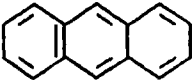
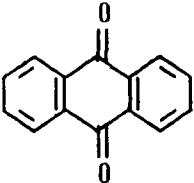
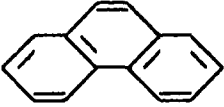
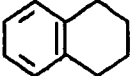
} фены

Физические свойства

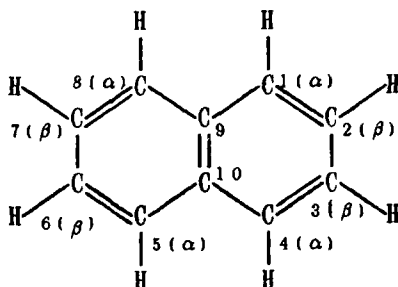
В табл. IV. 12 приведены температуры плавления и температуры кипения некоторых многоядерных ароматических соединений.

Т а б л и ц а IV. 12. Номенклатура и физические свойства
многоядерных ароматических соединений

Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С
	Нафталин	80	218
	α -Нафтиламин (1-амино- нафталин)	50	301
	β -Нафтиламин (2-амино- нафталин)	113	294
	Нафталин-1-сульфокислота	90	-
	Нафталин-2-сульфокислота	91	-
	α -Нафтол (1-гидрокси- нафталин)	96	280
	β -Нафтол (2-гидрокси- нафталин)	122	286

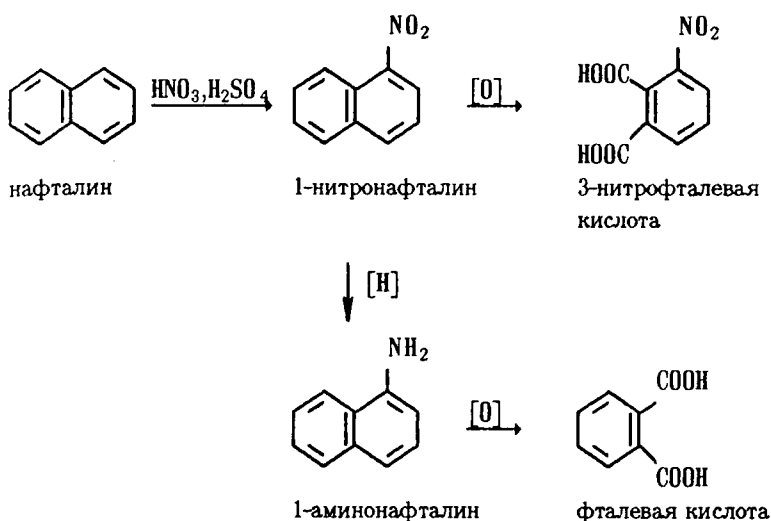
Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С
	Антрацен	217	354
	9,10-Антрахинон	286	380
	Фенантрен	101	340
	Тетралин (1,2,3,4-тетрагидранафталин)	-30	208

Нафталин



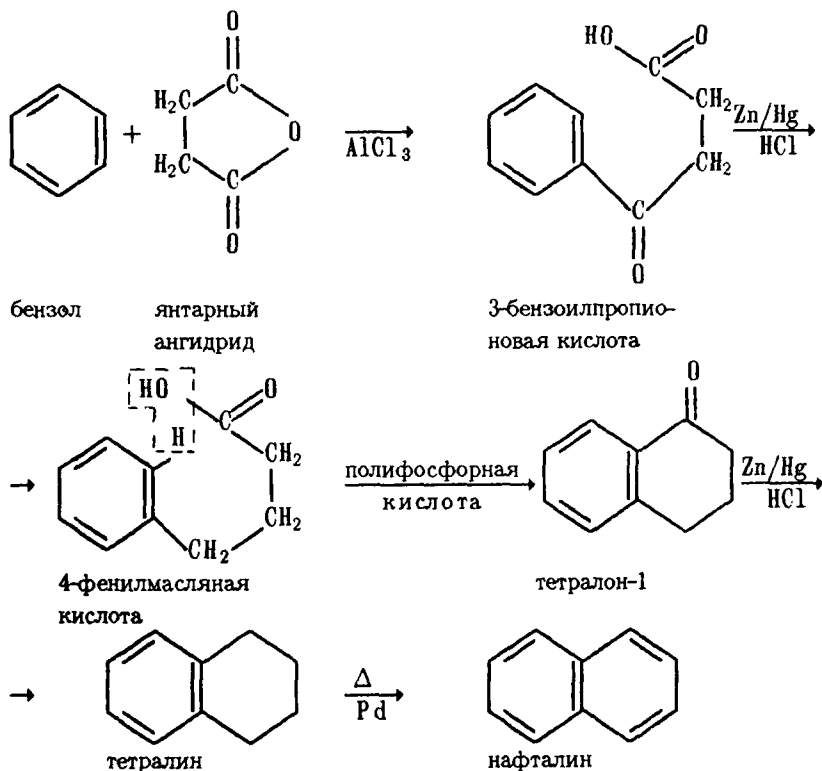
Для монозамещенных производных нафталина существует по два изомера, которые обозначают цифрами 1 и 2 либо греческими буквами α и β соответственно. Узловые атомы углерода не обозначают цифрами или буквами.

Строение нафталина. Наличие в нафталине двух конденсированных колец было установлено еще в прошлом веке следующей совокупностью реакций:

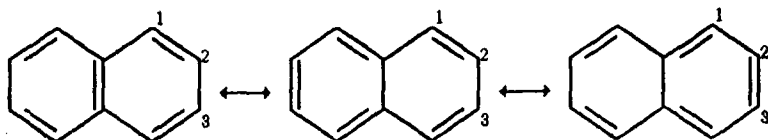


Окисление — реакция электрофильная, поэтому в случае 1-нитронафталина окислитель атакует наиболее активное к электрофильному реагенту (окислителю) незамещенное ядро (в другом ядре имеется электроноакцепторная NO_2 -группа, пассивирующая ядро по отношению к электрофильной атаке), в результате образуется 3-нитрофталева кислота. При окислении 1-аминонафталина окислитель атакует ядро, содержащее NH_2 -группу, активирующую бензольное ядро по отношению к электрофильной реакции окисления, образуя фталевую кислоту.

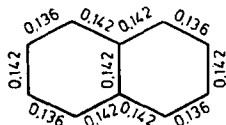
Подтверждением бициклического конденсированного строения молекулы нафталина являются многочисленные синтезы нафталиновой системы из бензола или его производных. Например, синтез нафталина из бензола (синтез Хеуорса): 3-бензоилпропионовая кислота, синтезированная из бензола и янтарного ангидрида, при восстановлении амальгамой цинка превращена в 4-фенилпропионовую кислоту, которая действием полифосфорной кислоты циклизована в тетралон-1, восстановленный до тетралина, а последний дегидрирован в нафталин нагреванием в присутствии палладия:



Для нафталина можно изобразить три канонические формы:



Считая, что все три формы "равноправны", можно прийти к выводу, что связь 1—2 должна иметь на 2/3 характер двойной и на 1/3 характер ординарной (простой) связи, а связь 2—3 — на 1/3 двойной и на 2/3 ординарной связи. Следовательно, связь 1—2 должна быть короче связи 2—3. Корректное измерение длин $C-C$ -связей с помощью рентгеноструктурного анализа показало, что в нафталине, действительно длины связей 1—2 и 2—3 различны, это указывает на неравномерное распределение электронной плотности в молекуле (длина связей в нм):



Атомы углерода в нафталине имеют sp^2 -гибридизацию, поэтому все атомы углерода и водорода находятся в одной плоскости, т.е. вся система имеет плоскостное строение. Атомы углерода образуют два цикла, имеющих два общих (узловых) атома углерода. Каждый из атомов углерода поставляет три из четырех валентных электронов на связывание с тремя соседними атомами σ -связями. 10 π -Электронов, не участвующих в образовании σ -связей (по одному от каждого атома углерода) и находящихся на негибридизованных p -орбиталях, оси которых перпендикулярны плоскости молекулы, взаимно перекрываются с образованием общих π -электронных облаков в виде объемных "восьмерок", расположенных над и под плоскостью, в которой лежит молекула нафталина (рис. 25).

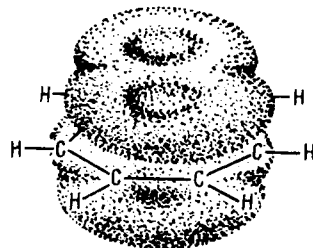
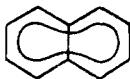


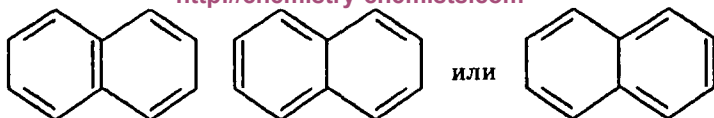
Рис. 25. Схема электронного строения молекулы нафталина

Нафталин удовлетворяет правилу Хюккеля, поскольку имеет плоскостное строение циклической системы, делокализованную систему 10 π -электронов ($4n + 2$ при $n = 2$) в сопряженной циклической системе связей. Следовательно, нафталин — ароматическое соединение.

Нафталин более правильно изображать в виде формул Кекуле, а не в виде двух шестиугольников с кружком внутри каждого цикла (как в бензоле). Кружком схематически изображают только 6 π -электронную систему, а в нафталине формально в каждом кольце имеется 5 π -электронов. Если нужно подчеркнуть наличие в нафталине общего электронного облака, более правильно изображать бициклическую систему нафталина следующим образом:



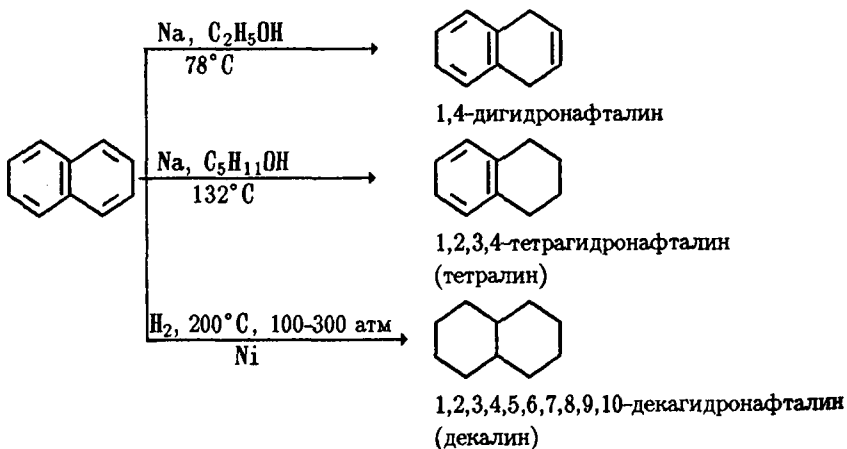
а в большинстве случаев используют формулы Кекуле:



Химические свойства

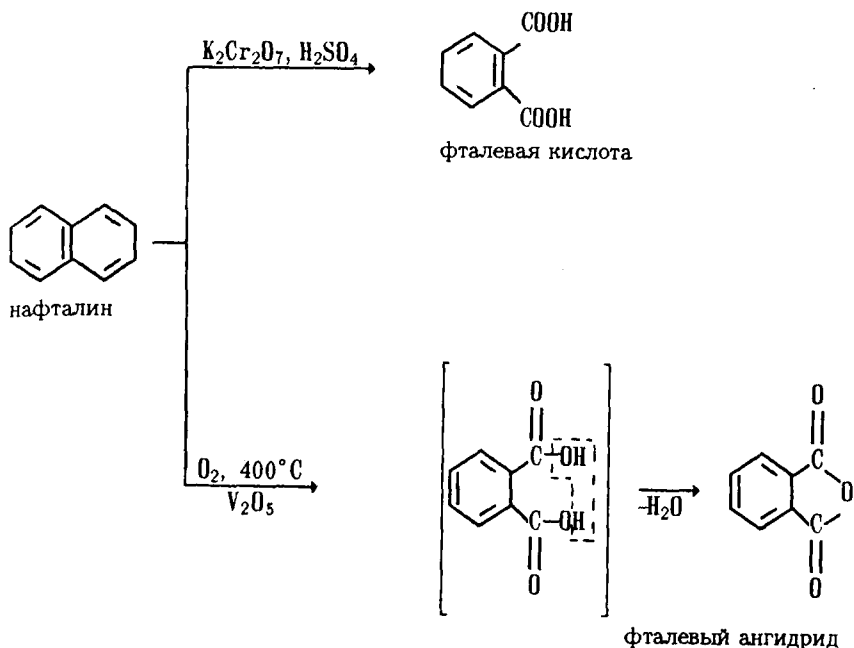
Для нафталина наиболее характерны реакции электрофильного замещения. Менее выраженные, чем у бензола, ароматические свойства нафталина позволяют проводить ступенчатое присоединение водорода (гидрирование, восстановление).

П р и с о е д и н е н и е в о д о р о д а. Нафталин легче, чем бензол, присоединяет водород. Можно присоединить два и четыре атома водорода к одному кольцу. Восстановление оставшегося бензольного кольца (в тетралине) идет труднее:

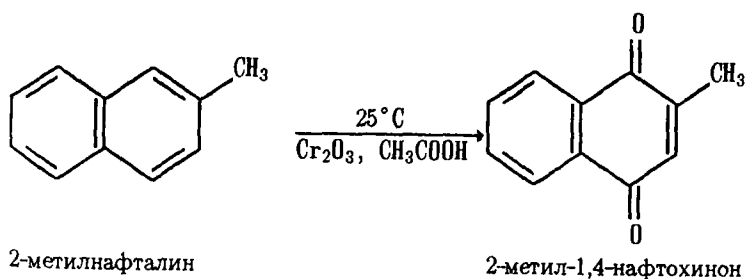


Тетралин используют в синтезе красителей. Тетралин и декалин являются хорошими растворителями для многих органических соединений.

Р е а к ц и и о к и с л е н и я. Нафталин имеет энергию резонанса 255,4 кДж/моль, т.е. на один π -электрон приходится меньше энергии резонанса, чем в бензоле. Поэтому по сравнению с бензолом нафталин более реакционноспособен в реакциях окисления. Нафталин окисляется до фталевой кислоты, которая в определенных условиях (высокая температура) может превращаться во фталевый ангидрид:

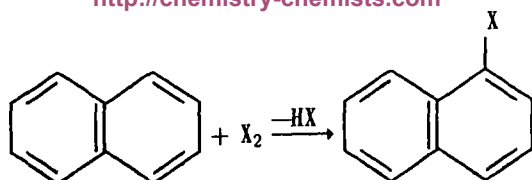


Некоторые окислители в определенных условиях окисляют нафталин и некоторые его производные до соответствующих хинонов, например:



Реакции электрофильного замещения

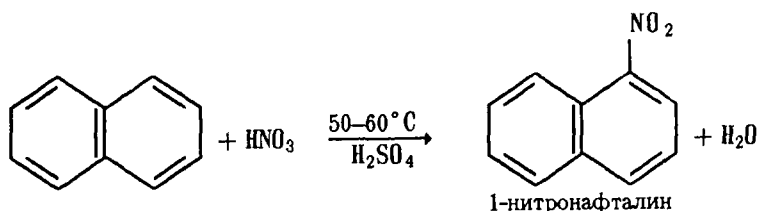
Галогенирование. Хлорирование и бромирование нафталина идет в положение 1 (α) и не требует использования катализатора:



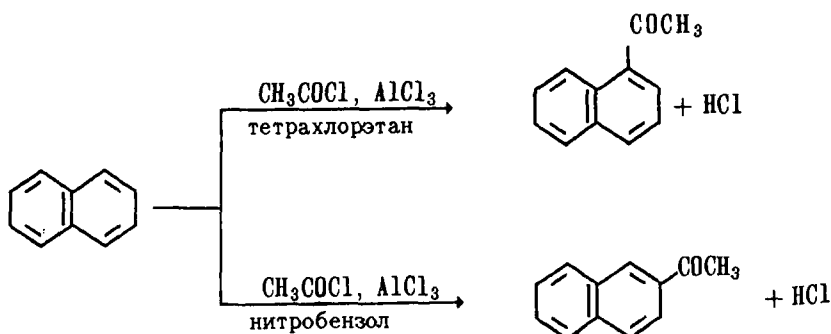
где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

В более жестких условиях можно заместить все атомы водорода на галогены.

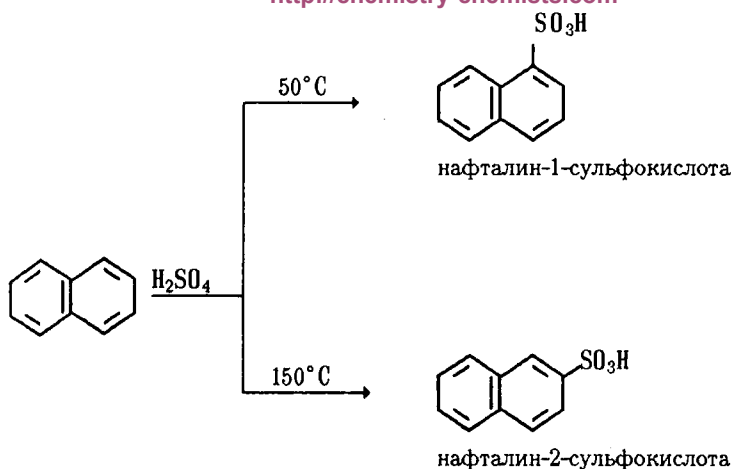
Н и т р о в а н и е. При действии нитрующей смеси на нафталин с высоким выходом образуется 1-нитронафталин:



А ц и л и р о в а н и е. В зависимости от используемого растворителя ацильную группу можно преимущественно ввести в положение 1 или в положение 2:

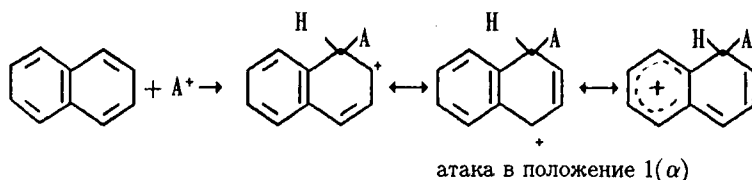


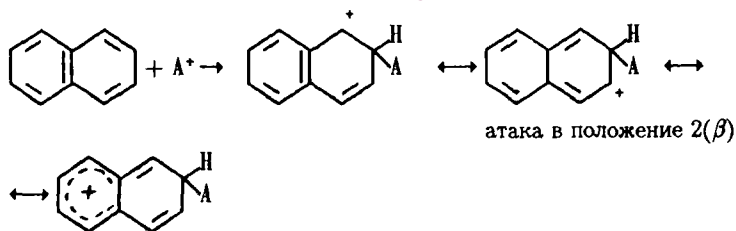
С у л ь ф и р о в а н и е. Изменяя температурный режим реакции сульфирования, сульфогруппу можно ввести в положение 1 (α) либо в положение 2 (β): при проведении реакции при 50°C образуется нафталин-1-сульфокислота, а при температуре 150°C — в основном нафталин-2-сульфокислота:



Реакция сульфирования ароматических углеводородов (см. разд. IV; 2.2) — обратима. При низких температурах (50–80°C) с большей скоростью образуется $\alpha(1)$ -изомер, а реакция десульфирования (отщепление сульфогруппы) не играет существенной роли, и основным продуктом реакции является нафталин-1-сульфокислота. При более высоких температурах (выше 100°C), хотя быстрее образуется $\alpha(1)$ -изомер, ускоряется и реакция его десульфирования; в этих условиях $\beta(2)$ -изомер практически не подвергается десульфированию. Следовательно, в продуктах реакции накапливается $\beta(2)$ -изомер, и в результате основным продуктом реакции становится нафталин-2-сульфокислота.

Из приведенных примеров можно сделать вывод, что при реакциях электрофильного замещения электрофильный реагент преимущественно атакует положение 1 (α). Для объяснения имеющих фактов рассмотрим распределение положительного заряда в образующихся катионах (σ -комплексах) при электрофильной атаке нафталина в положения 1 (α) или 2 (β):



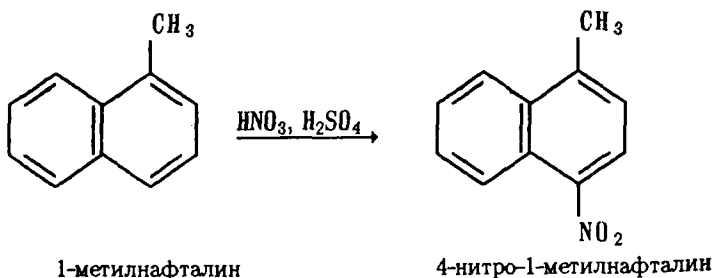


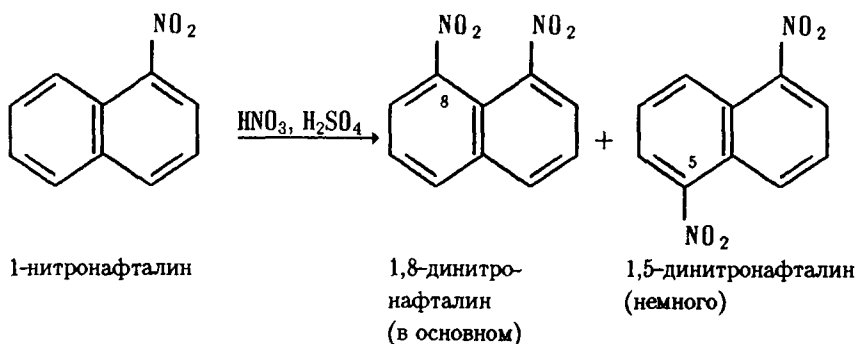
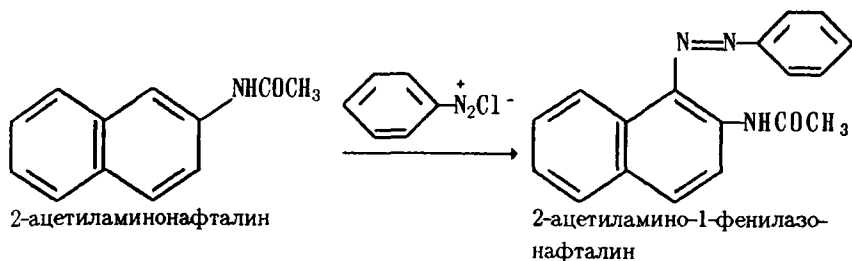
Из этих схем видно, что при электрофильной атаке в положение 1 возможны две канонические формы, в которых сохраняется энергетически наиболее выгодная ароматическая система (бензольное ядро), а при атаке в положение 2 — каноническая форма с ароматической системой только одна. Следовательно, более стабильный катион (σ -комплекс) будет образовываться при электрофильной атаке в положение 1, и в этом направлении реакция будет идти с большей скоростью.

Изучение реакций электрофильного замещения позволило сформулировать основные правила замещения в ряду нафталина.

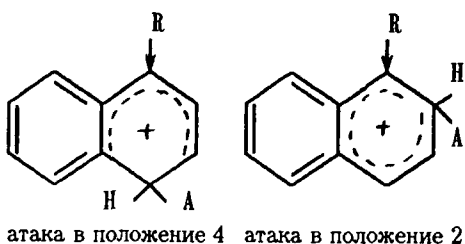
I. При наличии в нафталине активирующего заместителя (алкильные радикалы, группы OH, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR) электрофильное замещение будет идти в то ядро, где находится этот заместитель: а) в положение 4 (в меньшей степени положение 2), если уже имеющийся заместитель находится в положении 1; б) в положении 1, если имеющийся заместитель уже находится в положении 2.

II. При наличии в нафталине дезактивирующего заместителя (например, NO₂, SO₃H, COOH, COR, CN) электрофильное замещение будет идти в другое ядро: а) в положения 5 и 8 при нитровании и галогенировании и в положение 5 или 8 (в зависимости от температуры) при сульфировании:

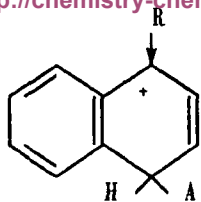




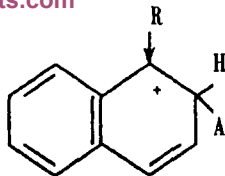
При наличии в нафталине в положении 1 активирующих (электронодонорных) заместителей R атака электрофильных реагентов идет в то же ядро, так как при этом заместитель будет понижать положительный заряд в образующемся катионе:



Электронодонорная группа, находящаяся в положении 1, будет ориентировать атаку электрофильного реагента в положения 4 и 2, так как при этом она наиболее благоприятно расположена для участия в делокализации положительного заряда в образующихся катионах: среди других канонических форм можно изобразить такие, в которых положительный заряд находится у атома углерода, несущего электронодонорный заместитель:



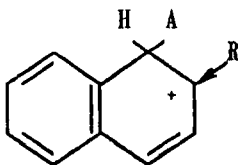
в положение 4



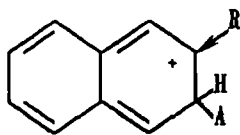
в положение 2

(атака в положение 2 менее выгодна из-за пространственного влияния близко расположенного заместителя).

Электронодонорная группа, находящаяся в положении 2 нафталинового ядра, в наибольшей степени будет участвовать в делокализации положительного заряда в образующихся катионах при атаке электрофильного реагента в положения 1 или 3:



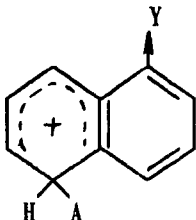
в положение 1



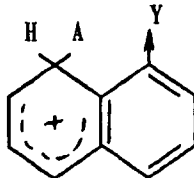
в положение 3

(электрофильный реагент будет в основном атаковать положение 1, так как при атаке в положение 3 нарушается ароматическая система в обоих ядрах).

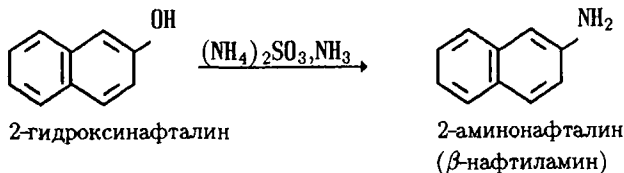
Если в нафталине имеется электроноакцепторный (дезактивирующий) заместитель Y, то электрофильная атака выгоднее в незамененное кольцо, так как имеющийся заместитель в наибольшей степени понижает электрофильную плотность в ядре, в котором он находится:



атака в положение 5



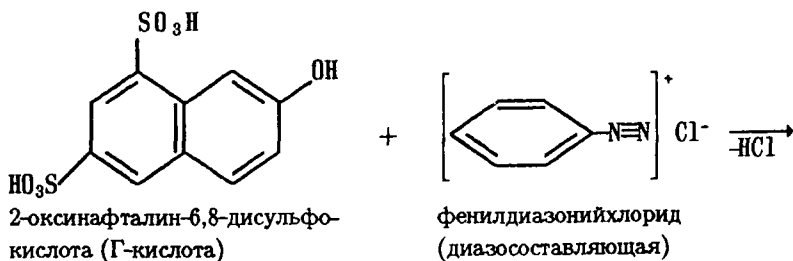
атака в положение 8

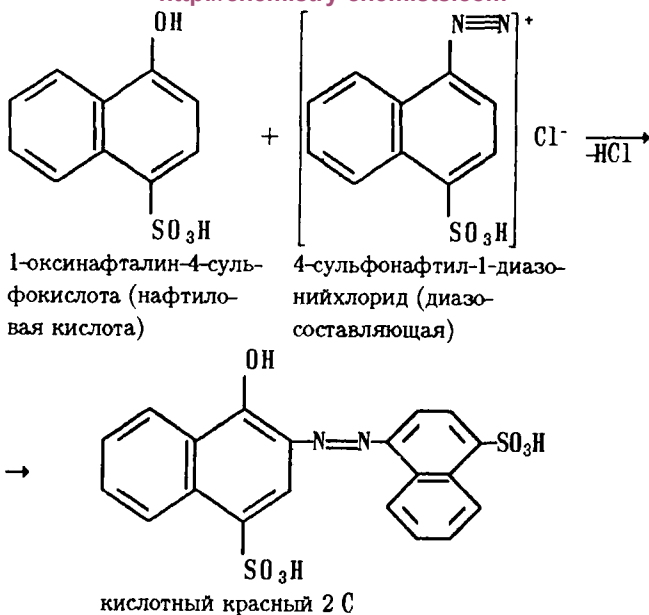


Нафтиламины — типичные ароматические амины, по химическим свойствам напоминают анилин. Легко вступают в реакции электрофильного замещения. Их используют как исходные вещества для синтеза красителей. Необходимо иметь в виду, что α - и β -нафтиламины ядовиты, как большинство ароматических аминов; кроме того, β -нафтиламин является канцерогенным соединением.

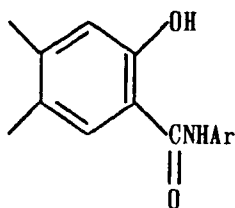
Обычно в качестве азосоставляющей при получении азокрасителей используют сульфопроизводные нафтолов и нафтиламинов.

Рассмотрим несколько примеров синтеза азокрасителей на основе сульфопроизводных нафтолов и сульфопроизводных нафтиламинов (азосоставляющих):

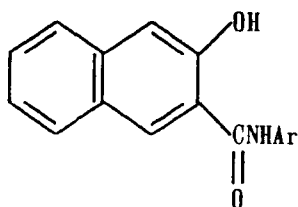



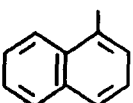


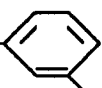
Другими известными азосоставляющими при синтезе азокрасителей являются азотолы общей формулы



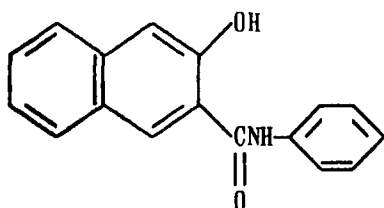
из которых наиболее широко используют производные нафталина (нафтолы As):



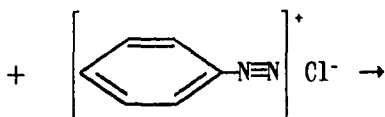
Например: Ar =  азотол А; Ar =  азотол АНФ;

Ar =  азотол МНА.

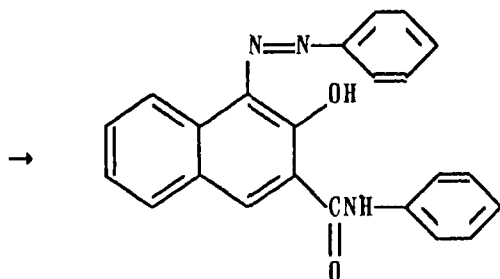
Сочетание азотолов с диазосоставляющими идет в положение, соседнее с OH-группой:



азотол А
(азосоставляющая)



фенилдиазонийхлорид
(диазосоставляющая)

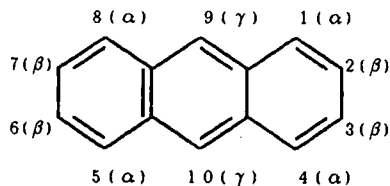


краситель

Один из методов крашения азокрасителями назван "ледяным крашением". Волокно обрабатывают раствором азосоставляющей (например, азотолом), а затем раствором диазосоставляющей. Реакция сочетания с образованием красителя происходит прямо на волокне. Все эти операции проводят на холоду (обычно добавляют для охлаждения лед) (см. разд. IV).

Группа антрацена

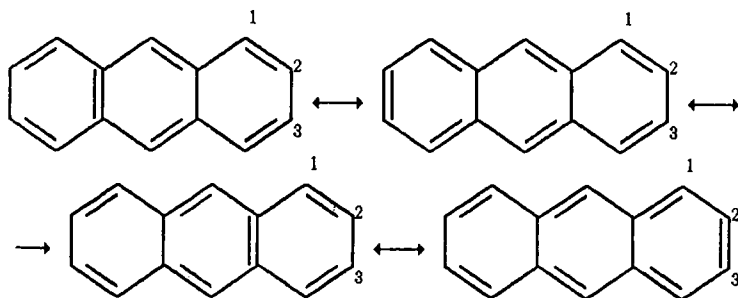
А н т р а ц е н — трехъядерная система с линейным расположением ядер:



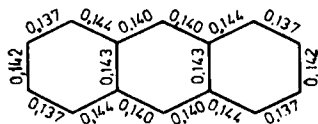
В антрацене каждый атом углерода ядер находится в sp^2 -гибридизации, следовательно, все атомы углерода и водорода находятся в одной плоскости. Каждый из 14 атомов углерода представляет три из четырех валентных электронов на связывание с тремя соседними атомами. Оставшиеся 14 электронов (по одному от каждого атома углерода) находятся на p -орбиталях, оси которых перпендикулярны плоскости молекулы. Эти орбитали взаимно перекрываются, образуя π -электронные облака над и под плоскостью, в которой расположена молекула. Антрацен удовлетворяет правилу Хюккеля [плоская молекула, делокализация 14π -электронов ($4n + 2$, при $n = 3$) в кольцевой сопряженной системе связей] и, следовательно, является ароматическим соединением.

Химические свойства

Антрацен можно рассматривать как резонансный гибрид четырех канонических форм:



Из этой схемы можно видеть, что в антрацене связь 1—2 должна иметь на $3/4$ характер двойной связи, а связь 2—3 — только на $1/4$ характер двойной связи, т.е. связь 1—2 должна быть короче связи 2—3. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (длины связей в нм):

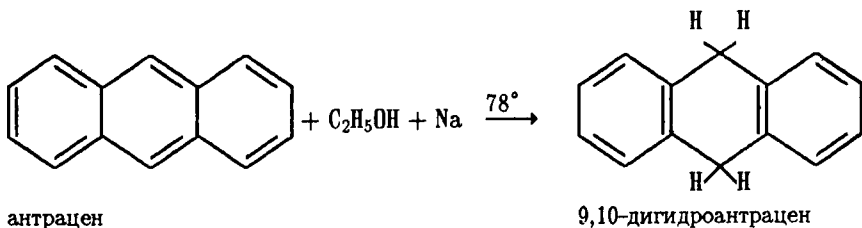


Энергия резонанса в антрацене составляет 351,7 кДж/моль. Следовательно, на один π -электрон в нем приходится меньше энергии, чем в бензоле или в нафталине, и поэтому антрацен менее ароматичен, чем бензол или нафталин.

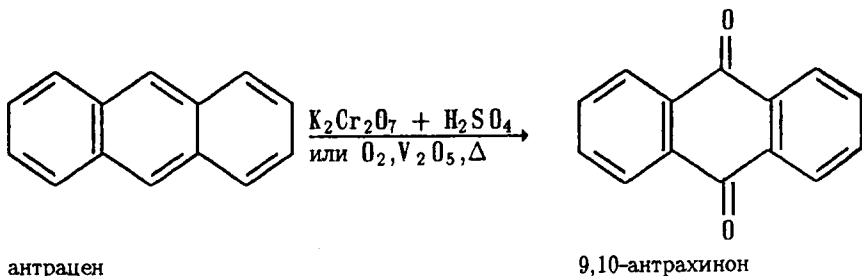
Антрацен содержится в каменноугольной смоле. Производные антрацена получают также синтетически, обычно циклизацией производных бензола.

Антрацен легче вступает в реакции восстановления и окисления, чем нафталин. Эти реакции антрацена (как и большинство других) идут в положения 9 и 10. При таком направлении атаки реагентов в образующихся промежуточных частицах и в конечных продуктах в двух ядрах сохраняется ароматическая система. При атаке в любые другие положения всегда остается только одно ядро с незатронутой ароматической системой.

Антрацен присоединяет два атома водорода уже при действии натрия в кипящем этиловом спирте:

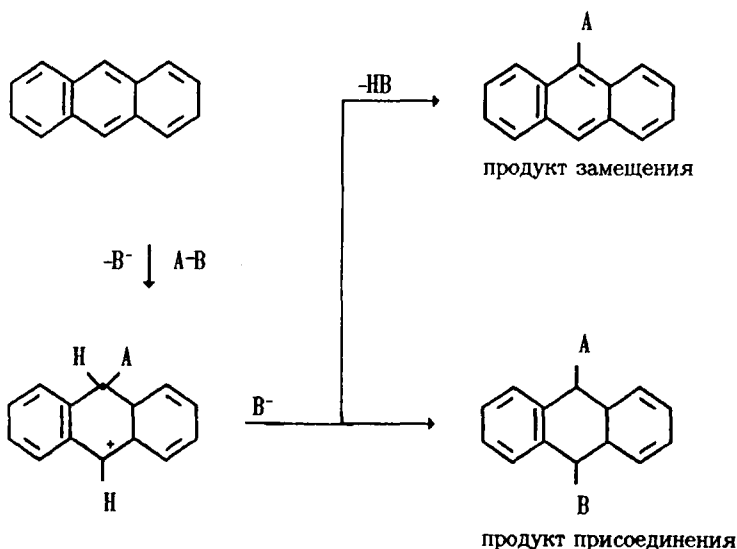


Антрацен легко окисляется до соответствующего хинона:

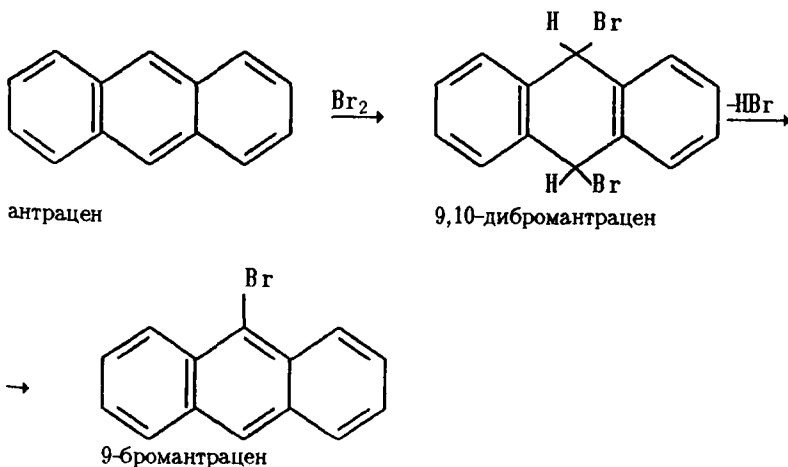


В результате атаки электрофильных реагентов на антрацен образуются устойчивые карбониевые ионы, в которых ароматическая систе-

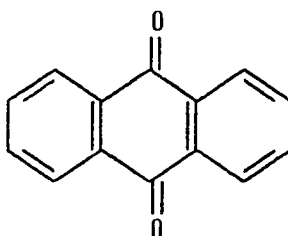
ма сохраняется в двух ядрах. Образовавшиеся карбониевые ионы могут либо отщеплять протон, превращаясь в продукты замещения, либо взаимодействовать с основанием (например, с противоионом \bar{B}^- электрофильной частицы А; реагент $A-B \rightleftharpoons \overset{+}{A} + \bar{B}^-$) с образованием продуктов присоединения:



Так, например, при бромировании вначале образуется продукт присоединения, который легко превращается в продукт замещения (например, при нагревании):

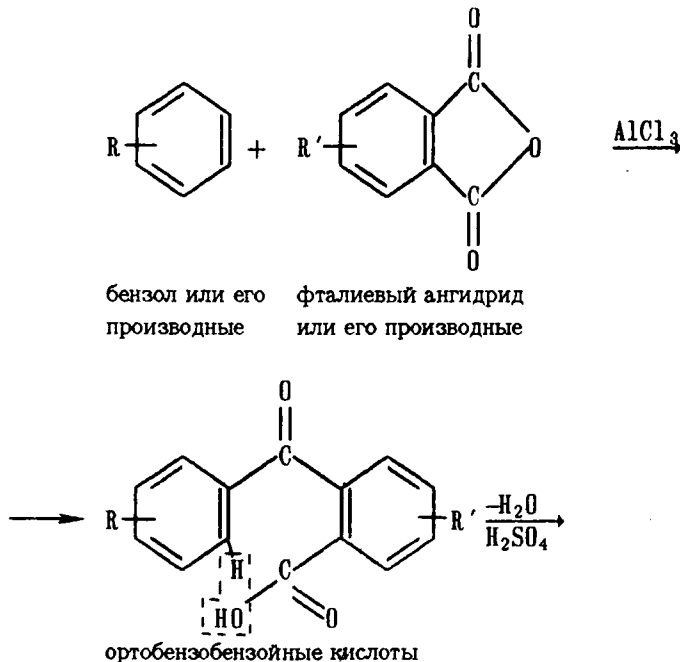


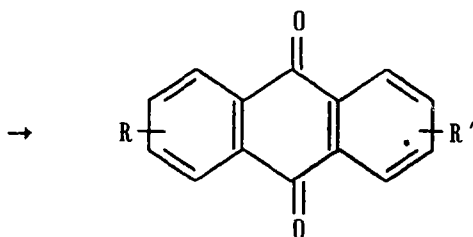
Антрахинон и его производные



9,10-антрахинон (Т.пл. 286°С,
Т.кип. 380°С)

Антрахинон можно получить окислением антрацена, но чаще антрахинон и его производные получают из производных бензола. Взаимодействием бензола или его производных со фталевым ангидридом или его производными в присутствии хлорида алюминия получают соответствующие *о*-бензоилбензойные кислоты. Последние действием дегидратирующих агентов (обычно серной кислотой) циклизуют в целевые соединения антрахинонового ряда:

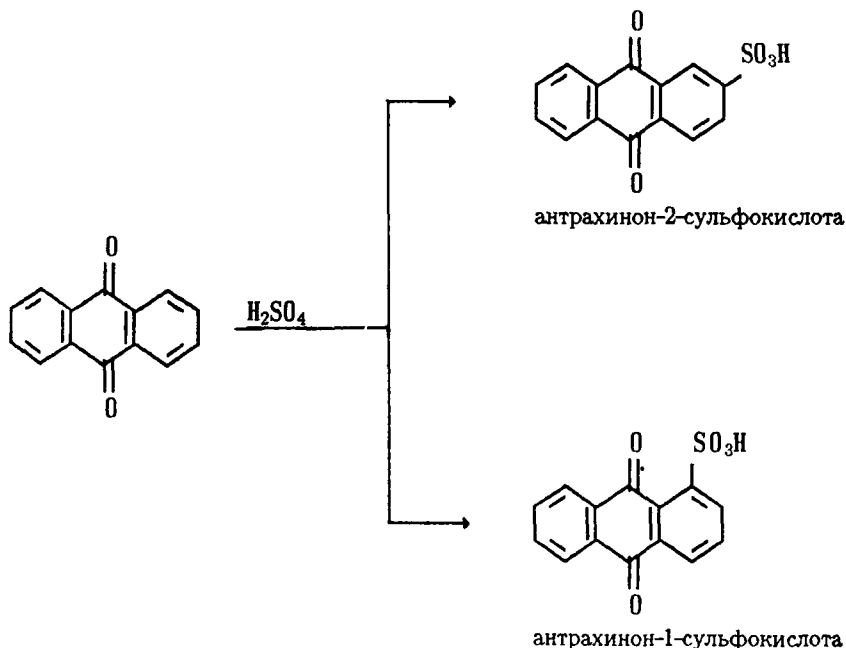




если $R=R'=H$, антрахинон; если $R, R' \neq H$, производные антрахинона

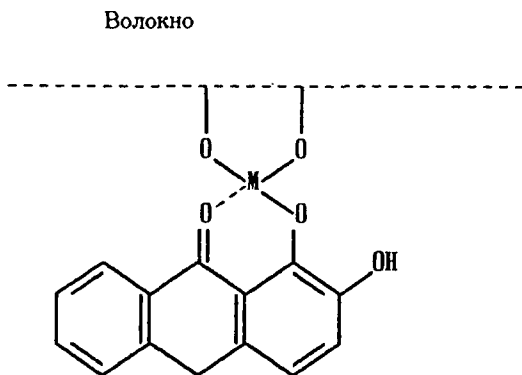
По свойствам 9,10-антрахинон мало похож на хиноны ряда бензола и нафталина, труднее, чем антрацен, вступает в электрофильные реакции.

Интересную закономерность при изучении реакции сульфирования антрахинона обнаружил М.А.Ильинский: при нагревании антрахинона с серной кислотой без катализатора образуется антрахинон-2-сульфокислота, а при проведении этой же реакции в присутствии солей двухвалентной ртути образуется антрахинон-1-сульфокислота:



Многие производные антрахинона используют как важные красители, причем в зависимости от строения производные антрахинона относятся к различным классам красителей, при использовании их применяют различные методы крашения.

Большое число антрахиноновых красителей используют как протравные красители. Крашение по протраве (протравное крашение) — один из наиболее старых методов. Процесс протравного крашения начинают с обработки волокна раствором соли металла (обычно соли алюминия, железа, хрома, меди, титана) в присутствии слабой щелочи и смачивающих агентов. Образующийся комплекс волокна с катионом соответствующего металла обрабатывают красителем. В результате на волокне образуется так называемый лак (нерастворимая комплексная соль):



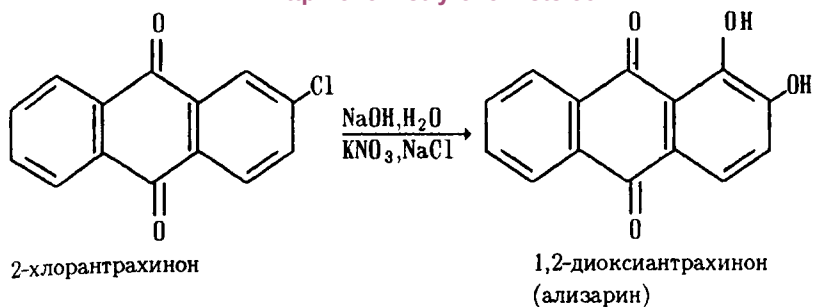
где М — металл.

Цвет образующегося красителя зависит от использованной соли (фактически от природы катиона металла).

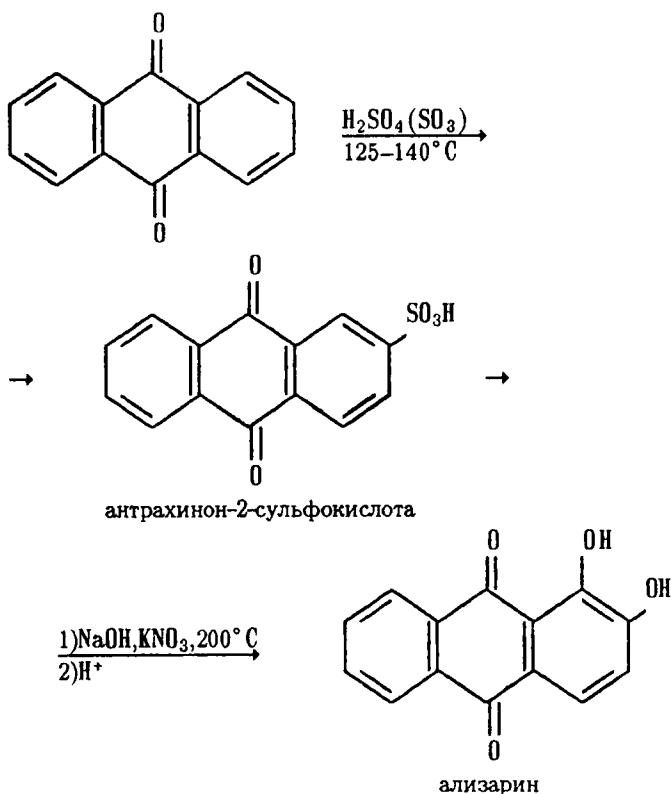
Окраски, получаемые при использовании производных антрахинона в качестве протравных красителей, обладают высокой устойчивостью к свету и мокрому обработкам.

Один из наиболее давно известных человеку органических красителей — ализарин (1,2-оксиантрахинон) получают двумя основными способами.

Первый заключается в обработке 2-хлорантрахинона 40%-ным водным раствором едкого натрия в присутствии окислителя (KNO_3) и хлорида натрия при 235°C :



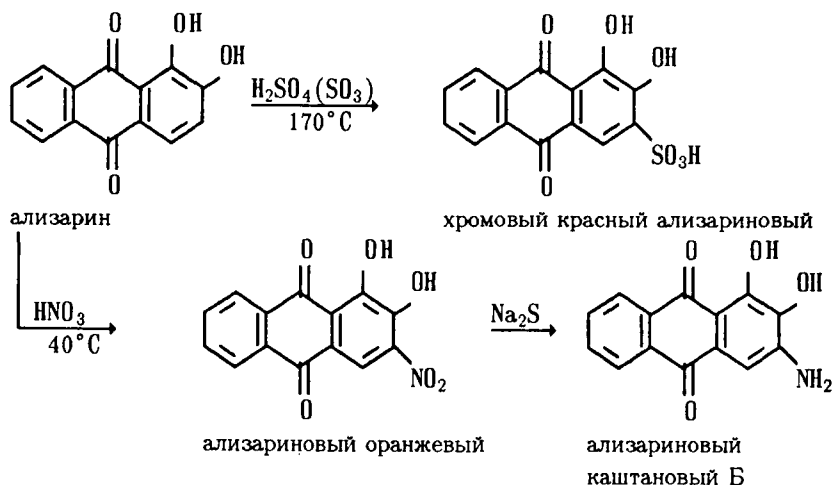
По второму способу антрахинон сульфируют 30%-ным олеумом, полученную антрахинон-2-сульфокислоту превращают в натриевую соль, которую сплавляют с твердым едким натром в присутствии окислителя (KNO_3) и образующуюся соль обрабатывают кислотой:



При крашении ализарином по алюминиево-кальциевой протраве

(использование солей алюминия и кальция) окраска получается ярко-красная; при использовании хромовой протравы — цвета бордо; при железной протраве — фиолетовая.

Сульфированием ализарина получают 1,2-оксиантрахинон-3-сульфо кислоту (краситель Хромовый красный ализариновый), а при нитровании ализарина — 1,2-окси-3-нитроантрахинон (краситель ализариновый оранжевый), который при восстановлении превращается в 1,2-окси-3-аминоантрахинон (краситель ализариновый каштановый Б):

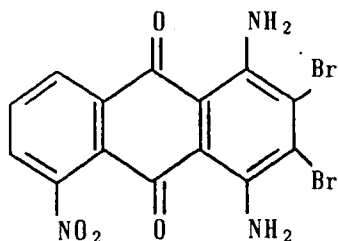


Краситель хромовый красный ализариновый окрашивает шерсть в алый цвет по алюминиевой протраве и в цвет бордо — по хромовой протраве. Полученные окраски обладают высокой устойчивостью к свету и стирке.

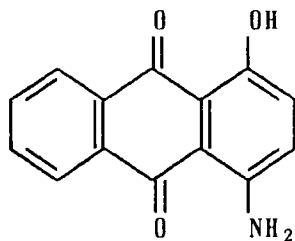
Краситель ализариновый оранжевый дает оранжевую окраску по алюминиевой протраве, фиолетовую — по железной протраве, красно-оранжевую — по хромовой протраве.

Краситель ализариновый каштановый Б дает темно-коричневую окраску по хромовой протраве и цвет бордо — по алюминиевой протраве.

Ряд amino- и оксипроизводных антрахинона, нерастворимых в воде, используют в качестве дисперсных красителей. Дисперсные красители применяют для окрашивания ацетатных и синтетических гидрофобных волокон из водных дисперсий (системы жидкость — твердое вещество); например:

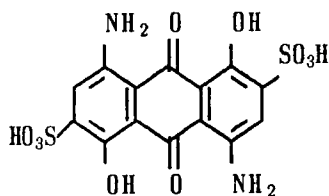


2,3-дибром-1,4-диамино-5-нитро-
антрахинон (дисперсный синий)

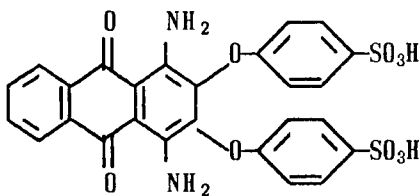


1-окси-4-аминоантрахинон
(дисперсный красный 2 С)

Кислотные красители антрахинового ряда обладают яркими цветами, высокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам. Кислотные красители — окрашенные органические соединения, растворимые в воде, содержащие кислотные группировки (как правило, сульфогруппы). Их используют для окрашивания шелка, шерсти и синтетических полиамидных волокон из водных растворов в присутствии кислот. В кислотных антрахиновых красителях сульфогруппа может находиться как в антрахиноновом ядре, так и в заместителях — ароматических радикалах, например:



кислотный синий
антрахиноновый 3

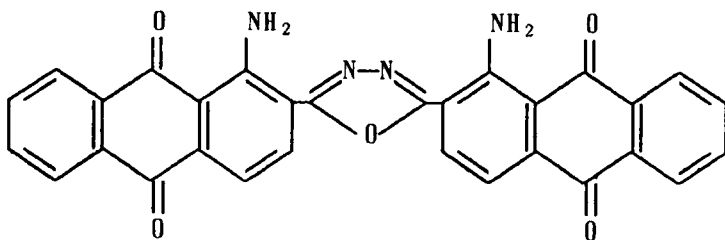


кислотный ярко-фиолетовый
антрахиноновый 4 К

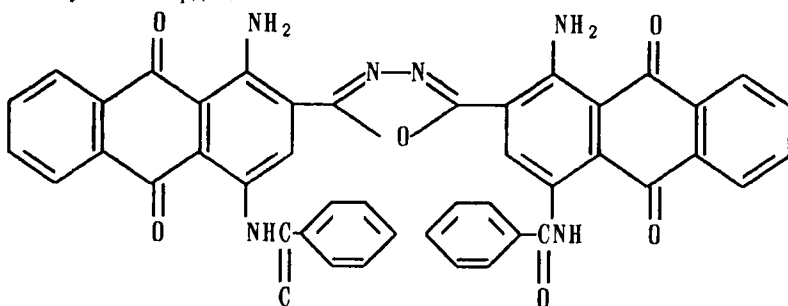
Среди антрахиновых красителей более сложного строения имеется ряд кубовых красителей, обладающих высокой светостойкостью и устойчивостью к мокрым обработкам. Особенно интересны в этом ряду соединения, содержащие в молекуле наряду с антрахиноновым ядром гетероциклические системы (циклы, в составе которых кроме атомов углерода содержатся атомы других элементов — обычно азот и кислород).

Сущность кубового крашения заключается в следующем: нерастворимый в воде краситель переводят (обычно восстановлением) в растворимую в воде форму (лейкосоединение), обрабатывают волокно водным раствором лейкосоединения и превращают лейкосоединение в исходный краситель на волокне окислением (кислородом воздуха или

специально используемыми окислителями). Приведем примеры антрахиноновых кубовых красителей:



кубовый бордо С



кубовый синий З

Наиболее важные термины и понятия

Азотолы. Ароматические соединения, содержащие в *o*-положении группы $-\text{OH}$ и $-\text{NHCOAr}$, используемые в синтезе азокрасителей как азосоставляющие.

Ацены. Многоядерные ароматические соединения с линейной конденсацией ядер, например антрацен.

Бензидиновая перегруппировка. Внутримолекулярная реакция превращения гидразосоединений в соответствующие 4,4-диамины ряда дифенила в присутствии сильных кислот.

Бухерера реакция. Превращение гидроксилсодержащих ароматических соединений в соответствующие амины нагреванием первых с сульфатом аммония и аммиаком.

Дисазокрасители. Красители, содержащие в молекуле две $-\text{N}=\text{N}-$ группировки, получаемые сочетанием биссолей арилдиазониев $\text{X}^-\text{N}_2^+\text{ArN}_2^+\text{X}^-$ с двумя (одинаковыми или разными) азосоставляющими.

Ильинского реакция. Направленный синтез антрахинон-1-сульфокислоты или антрахинон-2-сульфокислоты при сульфировании антрахинона.

Канцерогенность. Свойство вещества вызывать образование или способствовать образованию злокачественных опухолей.

Карбинольные основания. Обычно *n*-амино- или *n*-оксипроизводные трифенилкарбинола (C_6H_5)₃COH — бесцветные предшественники трифенилметановых красителей, которые при обработке сильными кислотами превращаются в собственно красители.

Красители антрахиноновые. Красители различных технических классов — производные 9,10-антрахинона.

Красители дисперсные. Нерастворимые или малорастворимые в воде красители, используемые в виде водных дисперсий (система жидкость — твердое вещество), в присутствии некоторых веществ, повышающих степень дисперсности красителей в воде (диспергаторов). Используют при крашении гидрофобных волокон (ацетатных, синтетических).

Красители кислотные. Растворимые в воде соли органических окрашенных соединений, содержащих группы $-SO_3H$, реже $-COOH$, крашение которыми осуществляют из водных растворов в присутствии кислот. Используют при крашении шелка, шерсти, полиамидных волокон.

Красители кубовые. Нерастворимые в воде красители, переводимые восстановлением в растворимые в водных щелочах лейкосоединения. После обработки волокна водным (щелочным) раствором лейкосоединения окисляются на волокне кислородом воздуха (или специальным окислителем) в исходный нерастворимый растворитель. Используют в основном для крашения целлюлозных волокон.

Красители протравные. Красители, содержащие группировки, способные к комплексообразованию с металлами (так называемое "крашение по металлической протраве"). В результате сложного взаимодействия волокно-катион металла-краситель образуются нерастворимые комплексы (лаки). Используют при крашении хлопка и белковых волокон (шерсть, шелк).

Красители трифенилметановые. Соли *n*-амино- или *n*-оксипроизводных трифенилметана.

Крашение ледяное. Метод крашения, заключающийся в получении азокрасителя азосочетанием на волокне при низкой температуре (обычно с использованием льда).

Лейкосоединения. Бесцветная форма красителя (от греч. "лейкос" — белый, неокрашенный), образующегося при восстановлении нерастворимых красителей (как правило, кубовых).

Нафтолы AS. Специальное название для азотолов нафталинового ряда.

Соединения с конденсированными бензольными ядрами. Многоядерные (содержащие два или более бензольных ядер) ароматические соединения, имеющие два общих (узловых) атома углерода для двух соседних бензольных ядер.

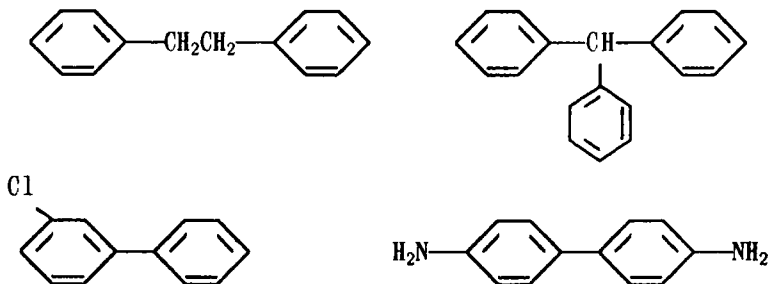
Соединения с неконденсированными бензольными ядрами. Многоядерные ароматические соединения, бензольные ядра которых связаны простыми связями или разделены цепочкой из углеродных атомов.

Фены. Многоядерные ароматические соединения с угловым (ангулярным) расположением бензольных ядер, например фенантрен.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: дифенил, дифенилметан, 1,1-дифенилэтан, 2-метилдифенил, 3-этилдифенил, ди-*n*-толил.

2. Назовите следующие соединения:

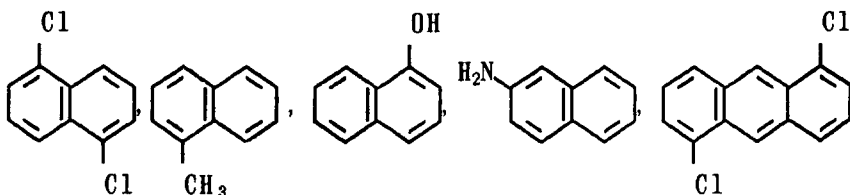


3. Реакцией Фриделя — Крафтса получите *n*-толилфенилметан.

4. Конденсацией ароматического углеводорода с альдегидом получите этил-(4,4'-диметиламино) фенилметан.

5. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1,5-динитро-нафталин, нафталин-1-сульфокислота, 2,3-диметилнафталин, β -бромнафталин.

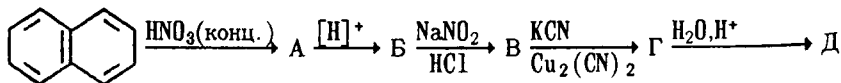
6. Назовите следующие соединения:



7. Напишите схемы реакций окисления нафталина, α -нитронафталина, α -нафтола.

8. Напишите схемы реакций нафталина со следующими реагентами: а) HNO_3 (1 и 2 моль); б) Br_2 ; в) H_2SO_4 (160°C).

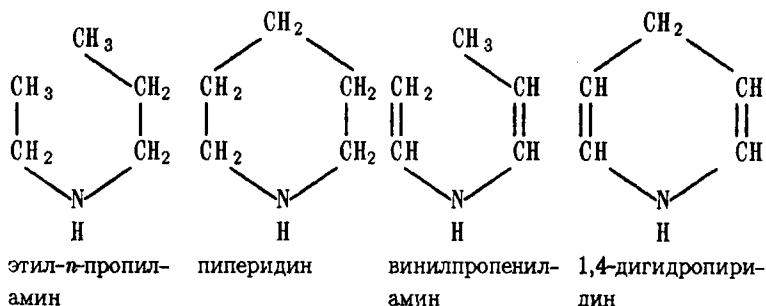
9. Напишите промежуточные и конечный продукты превращений в схеме:



V. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

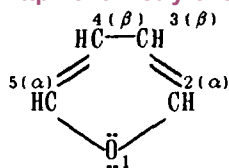
Гетероциклическими соединениями (гетероциклами) называют органические соединения, содержащие циклические группировки, в состав циклов которых наряду с атомами углерода входят один или несколько атомов других элементов периодической системы. Этими атомами может быть любой элемент периодической системы, имеющий валентность 2 или более; их называют *гетероатомами*. Наиболее изучены гетероциклы, содержащие в качестве гетероатомов азот, кислород и серу.

Характер связей между атомами цикла вносит изменения в свойства гетероциклов. Гетероциклы, содержащие несопряженные двойные связи или не содержащие двойные связи, по свойствам сходны с соответствующими ациклическими соединениями, например:

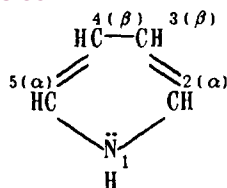


Почти во всех реакциях этил-*n*-пропиламин и пиперидин или винилпропениламин и 1,4-дигидропиридин практически ведут себя одинаково. Однако шестичленные гетероциклические соединения, содержащие систему сопряженных двойных связей, замкнутую в цикл, по свойствам резко отличаются от ранее упомянутых. Такие соединения по свойствам родственны бензолу и его производным, их относят к ароматическим гетероциклическим соединениям.

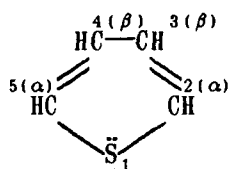
Использование номенклатуры IUPAC для гетероциклических соединений в большинстве случаев вызывает большие трудности. Поэтому для гетероциклических соединений, как правило, употребляют тривиальные названия, например:



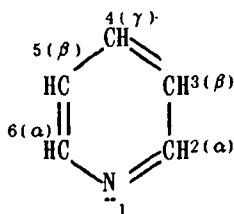
фуран



пиррол

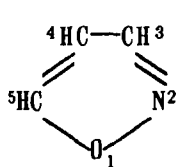


тиофен

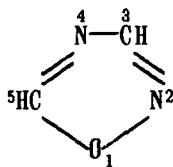


пиридин

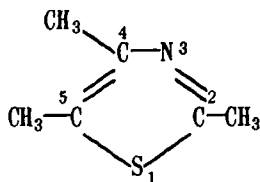
Если в гетероцикле имеется несколько различных гетероатомов, то по старшинству (при нумерации) их располагают в ряд $O > S > N$. Нумерация в гетероциклах, содержащих заместители и (или) несколько гетероатомов, начинают со старшего гетероатома и ведут таким образом, чтобы сумма цифр, обозначающих положение других гетероатомов и (или) заместителей, была наименьшей из возможных, например:



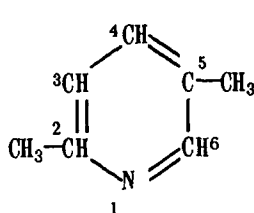
изоксазол



1,2,4-оксадиазол



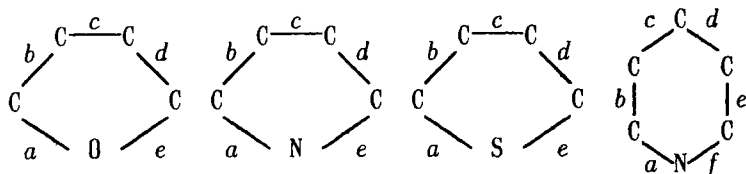
2,4,5-триметилтиазол



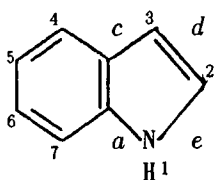
2,5-диметилпиридин

Если гетероциклическое ядро сконденсировано с ароматическим, то за основу названия берут название гетероцикла, а ароматическое ядро называют в виде приставки. Во многих случаях в названии конденсированных гетероциклов необходимо указывать, какими гранями соеди-

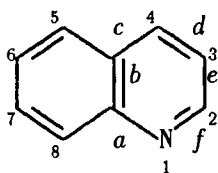
нены циклы, в связи с этим грани гетероцикла обозначают буквами (a, b, c, d и т.д.), начиная со связи между гетероатомом и соседним атомом цикла, например:



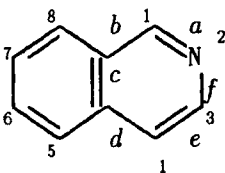
Многие полиядерные гетероциклические соединения имеют тривиальные названия. Если в полиядерном гетероциклическом соединении гетероатом находится не рядом с узловым атомом углерода, то нумерацию начинают с атома углерода, соседнего с узловым, и ведут таким образом, чтобы гетероатом имел наименьший из возможных номер, например:



бензо[b]пиррол
или индол



бензо[b]пиридин
или хинолин



бензо[c]пиридин
или изохинолин

Как видно из приведенных примеров, узловые атомы углерода, как правило, не нумеруют.

Гетероциклические соединения представляют самую многочисленную группу органических соединений. В настоящем курсе рассматривают только простейшие пяти- и шестичленные ароматические гетероциклические соединения и некоторые их производные.

1. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1.1. Группы фурана, пиррола, тиафена

Строение фурана, пиррола, тиафена.

Ароматический характер

Согласно правилу Хюккеля циклическая система приобретает ароматический характер, если она удовлетворяет следующим требованиям: наличие $(4n + 2)$ π -электронов, делокализованных в непрерывной цепи сопряжения при плоскостном строении кольца.

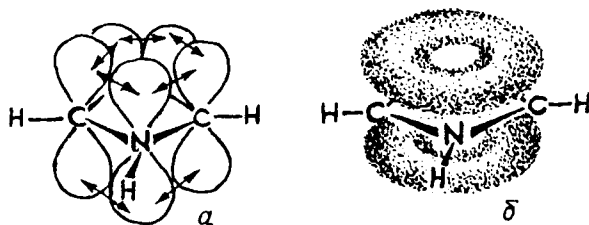


Рис. 26. Схема электронного строения молекулы пиррола:

- а - перекрывание p -орбиталей с образованием π -связей;
 б - образование единого электронного облака над и под плоскостью кольца

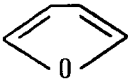
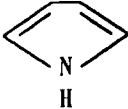
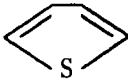
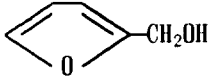
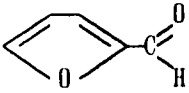
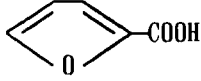
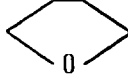
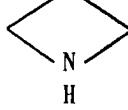
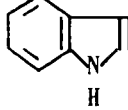
Молекулы простейших пятичленных гетероциклических соединений (фурана, пиррола и тиофена) удовлетворяют правилу Хюккеля. Так, в пирроле все атомы цикла находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии, поэтому цикл имеет плоское строение; каждый атом углерода и азот предоставляют по три электрона на связывание с тремя соседними атомами. После этого у каждого атома углерода остается по одному электрону (всего четыре), а у атома азота — свободная электронная пара. В результате кольцевого перекрывания орбиталей этих шести электронов образуются электронные облака над и под плоскостью пиррольного кольца (рис. 26). Следовательно, образуется устойчивый ароматический секстет (шесть) электронов ($4n + 2$) при $n = 1$.

В случае фурана и тиофена все атомы циклов также лежат в одной плоскости; у каждого атома углерода три из четырех валентных электронов участвуют в образовании трех σ -связей с соседними атомами. Оставшиеся четыре электрона (по одному от каждого атома углерода) и свободная электронная пара кислорода или серы образуют устойчивый ароматический секстет электронов и, следовательно, кольцевые электронные облака над и под плоскостью кольца.

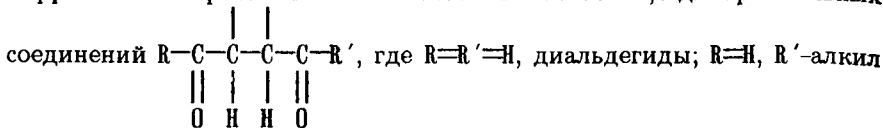
Различная электроотрицательность гетероатомов в фуране, пирроле и тиофене оказывает существенное влияние на ароматичность этих соединений. По электроотрицательности рассматриваемые гетероатомы располагают в ряд $O > N > S$. Кислород как наиболее электроотрицательный, естественно, должен труднее отдавать свою свободную электронную пару на образование ароматического секстета. Наиболее легко должна включаться в образование ароматического секстета электронная пара серы. Следовательно, из этих трех гетероциклов наиболее ароматичным должен быть тиофен, а наименее ароматичным — фуран. В целом такая закономерность наблюдается в действительности.

В табл. V.1 представлены тривиальные названия, температуры плавления и кипения некоторых пятичленных гетероциклических соединений.

Т а б л и ц а V. 1. Физические свойства пятичленных гетероциклов

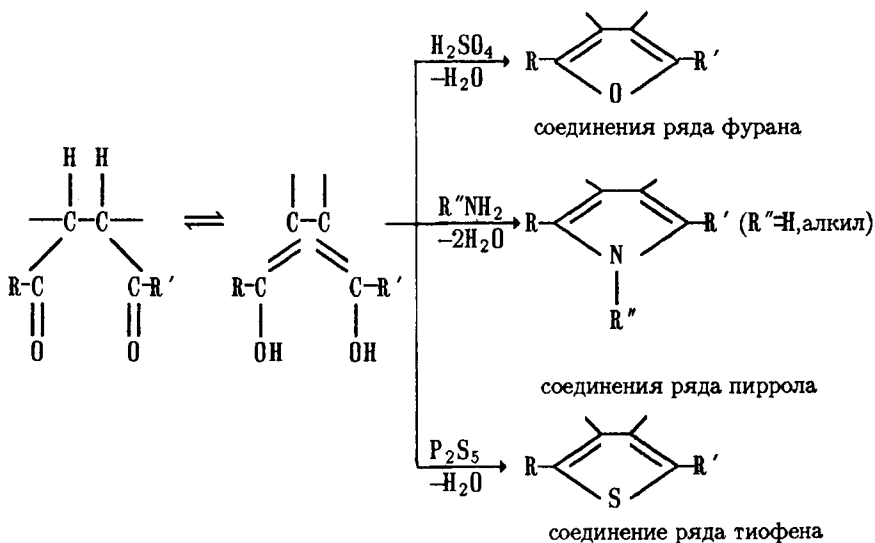
Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С
	Фуран	-30	32
	Пиррол	-	130
	Тиофен	-40	84
	Фурфуриловый спирт	-	171
	Фурфурол	-36	162
	Фуранкарбоновая (пирозовая) кислота	134	-
	Тетрагидрофуран	-108	66
	Пирролидин	-	88
	Индол	53	254

Наиболее общим методом получения соединений ряда фурана, пиррола и тиафена является синтез на основе 1,4-дикарбонильных



или арил, альдегидокетоны; $\text{R}=\text{R}'$ -алкил или арил, diketоны; $\text{R}=\text{R}'=\text{OH}$, дикарбоновые кислоты.

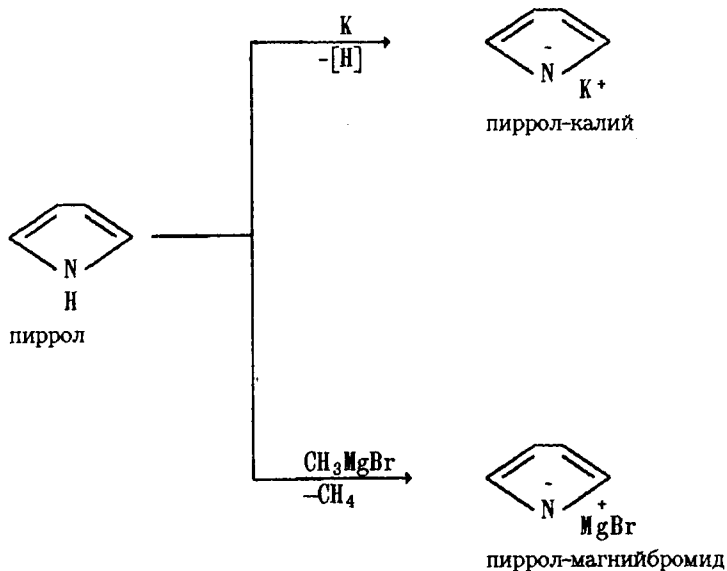
При взаимодействии таких соединений с дегидратирующими агентами (H_2SO_4 , P_2O_5) образуются соединения ряда фурана; при дегидратации в присутствии аммиака или первичных аминов — соединения ряда пиррола; при действии фосфорных соединений серы — ряда тиафена. Превращение 1,4-дикарбонильных соединений в гетероциклы, вероятно, включает стадию образования диенольных соединений (содержащих две группировки $\text{C}=\text{OH}$):



Общая характеристика свойства

Как уже было указано, свободная электронная пара азота в пирроле, остающаяся после образования связей азота с атомами углерода и водорода, участвует в образовании ароматического секстет. Поэтому

взаимодействие этой электронной пары атома с протонами выражено слабо, и пиррол является чрезвычайно слабым основанием. Пиррол, с другой стороны, проявляет свойства слабой кислоты: при взаимодействии с сильными основаниями (K, реактивы Гриньяра) образует соответствующие производные, например:

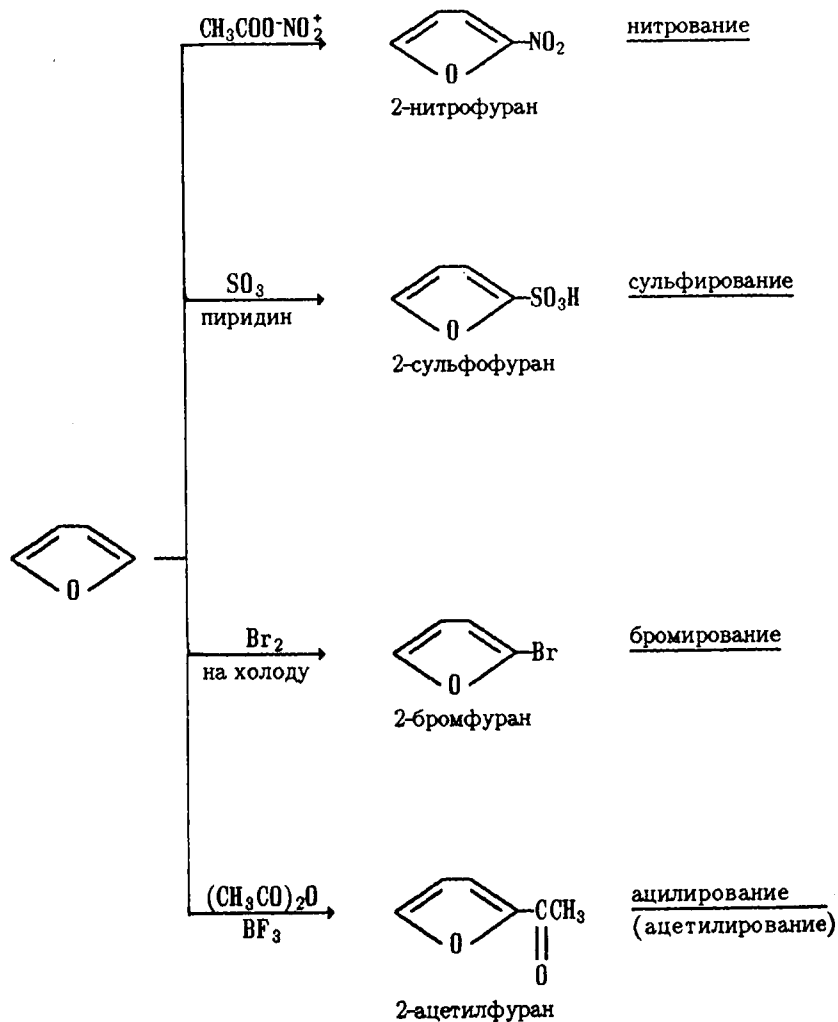


Фуран, пиррол и ряд их производных являются неустойчивыми в кислых средах (являются ацидофобными) — образуют смолообразные продукты.

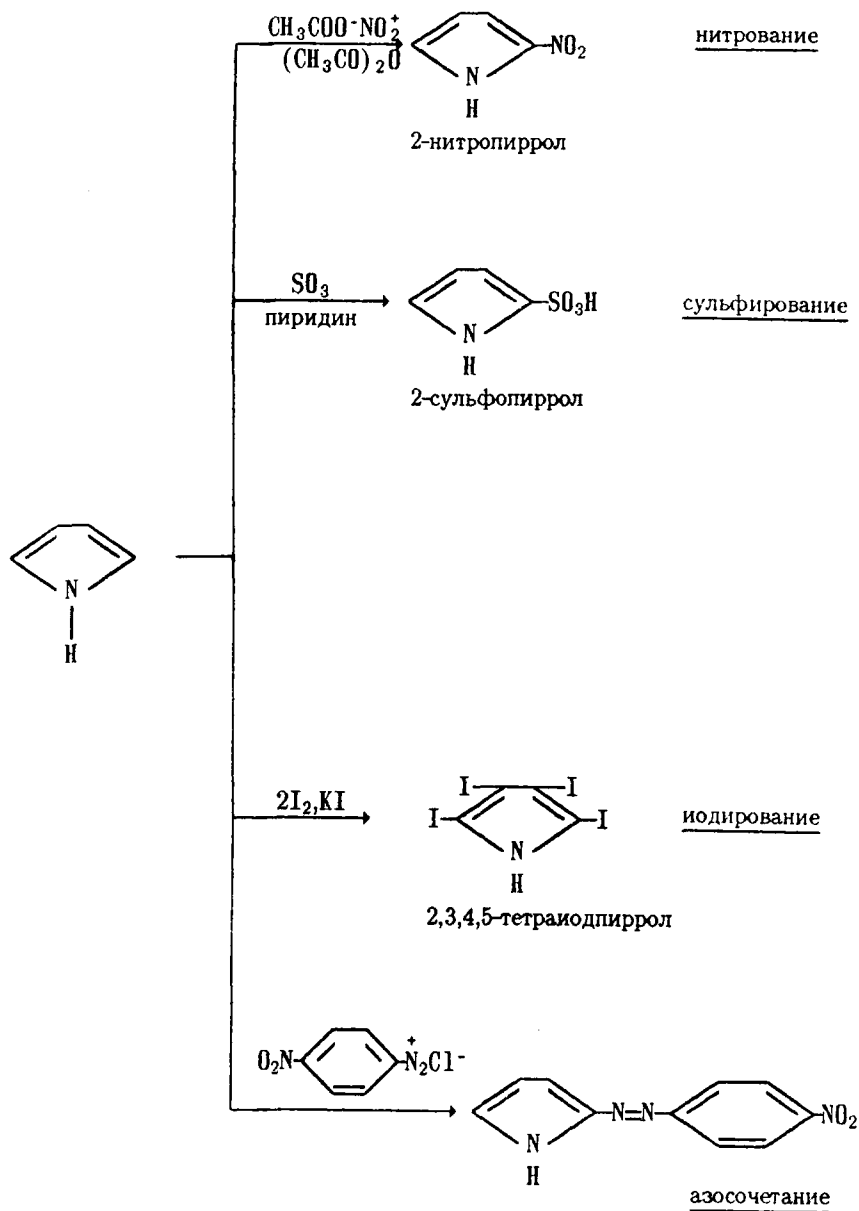
Электрофильное замещение

Наиболее характерные для фурана, пиррола и тиофена реакции электрофильного замещения, которые для этих соединений протекают даже легче, чем для бензола. Реакции электрофильного замещения для фурана, пиррола и тиофена идут преимущественно в положения 2. Если положения 2 заняты, то реакции электрофильного замещения могут идти в положение 3.

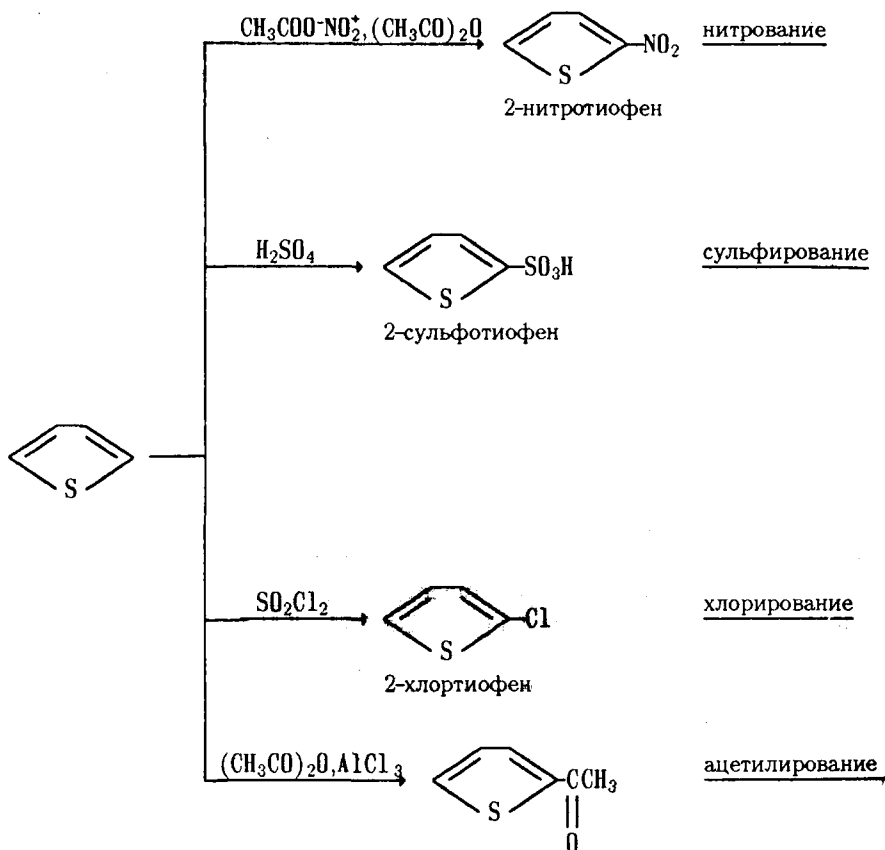
Реакции электрофильного замещения в фуране:



Реакция электрофильного замещения в пирроле:



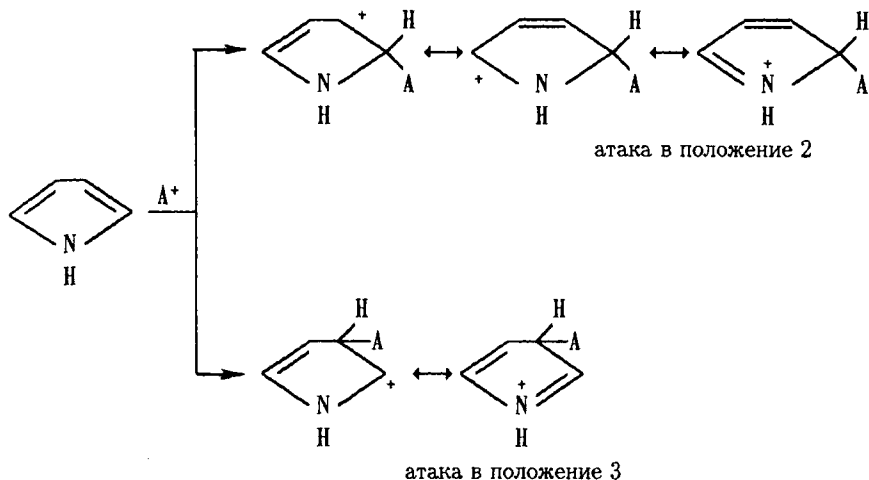
Реакция электрофильного замещения в тиофене:



Ввиду ацидофобности фурана и пиррола при их нитровании вместо нитрующей смеси используют ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{NO}_2^+$ (образуется из уксусного ангидрида и азотной кислоты); при сульфировании — вместо серной кислоты пиридинсульфотриоксид $\text{SO}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (комплекс пиридина с триоксидом серы), а при ацилировании — такие катализаторы, как BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 (но не AlCl_3).

Преимущественная атака электрофильных агентов в положение 2 объясняется образованием наиболее устойчивых переходных состояний в стадии, определяющей скорость реакции, — образование карбониевых ионов.

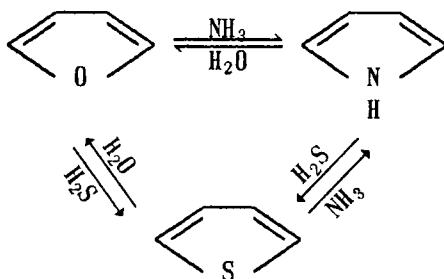
Рассмотрим на примере пиррола канонические формы (граничные структуры) переходных состояний при атаке электрофильного реагента A^+ в положение 2 или 3:



При возможности протекания реакции по нескольким направлениям преимущественным направлением будет то, в результате которого будет образовываться более устойчивое переходное состояние.

Карбкатион, образующийся при атаке в положение 2, более устойчив, так как он дополнительно стабилизируется последней граничной структурой, т.е. возникающий положительный заряд распределяется на трех атомах кольца, а при атаке в положение 3 только на двух.

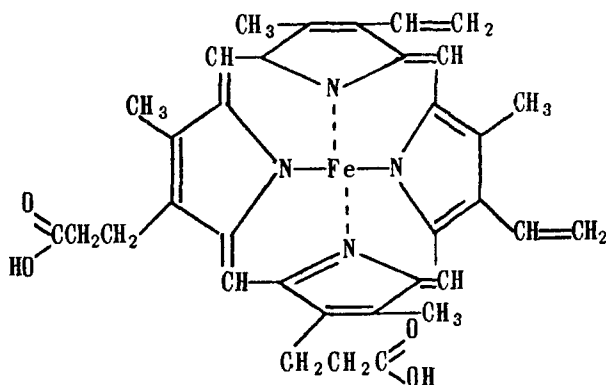
Ю.К.Юрьев обнаружил, что фуран, пиррол и тиофен могут превращаться друг в друга в присутствии Al_2O_3 при температуре $400^\circ C$:



Понятие о строении гемоглобина и хлорофилла

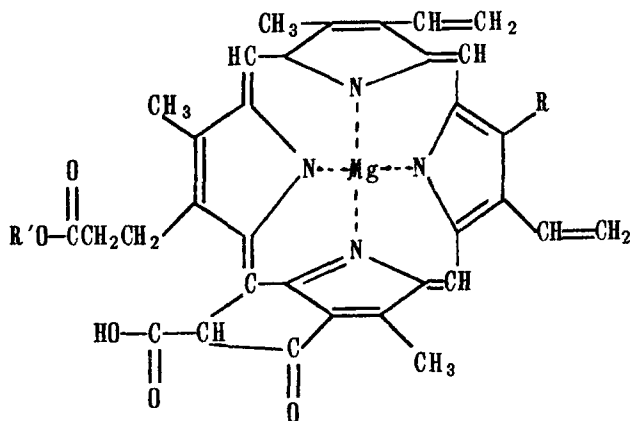
Производными пирролла являются такие важные природные соединения, как гемоглобин и хлорофилл. Гемоглобин содержится в эритроцитах (красные кровяные тельца крови) и выполняет функцию пере-

носа кислорода от легких к тканям тела. Это — хромопротеид, состоящий из белка глобина и собственно красителя — гема. Красящий пигмент крови гем — комплексное соединение, содержащее двухвалентное железо:



гем

Хлорофилл — красящий пигмент листьев, осуществляющий усвоение диоксида углерода растениями в процессе фотосинтеза. В хлорофиллах (имеется хлорофилл *a* и хлорофилл *b*) комплексообразующим металлом является магний:

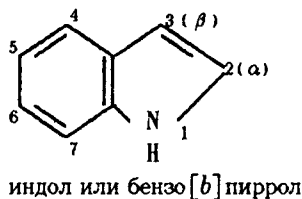


где $R = CH_3$ —, хлорофилл *a*; $R = C(=O)H$, хлорофилл *b*;

$R' = (CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_2)_3C(CH_3)=CHCH_3$

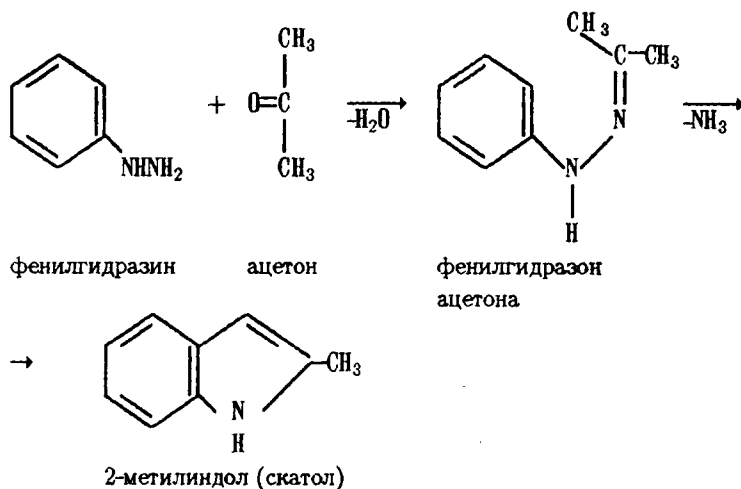
1.2. Группа индола

Индол или бензо-[b]-пиррол является ароматическим соединением [плоская структура, 10 делокализованных электронов ($4n + 2$, где $n = 2$) в сопряженной бициклической системе]:



Методы получения

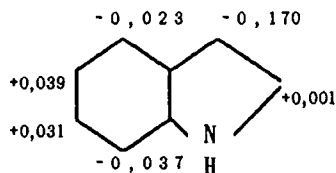
Сам индол выделяют из каменноугольной смолы. Общий метод получения производных индола — реакция Фишера: циклизация фенилгидразонов при нагревании в присутствии кислых катализаторов (ZnCl_2 , H_2SO_4 , полифосфорная кислота). Например:



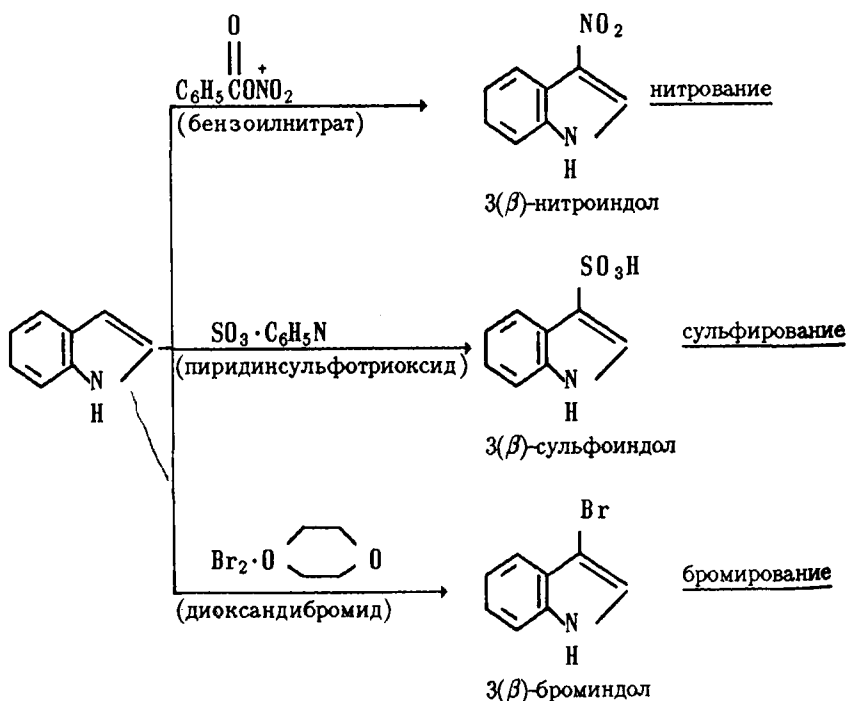
Химические свойства

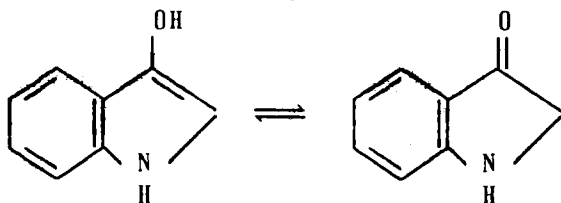
Индол ведет себя в химических реакциях подобно пирролу: проявляется амфотерность (т.е. обладает как слабокислыми, так и слабо-

основными свойствами), вступает в реакции электрофильного замещения. Однако атака электрофильных реагентов идет преимущественно в положение 3 (β). Это объясняется тем, что в β -положении имеется максимальная электронная плотность (см. распределение электронной плотности в молекуле индола):

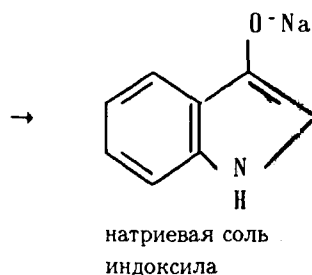
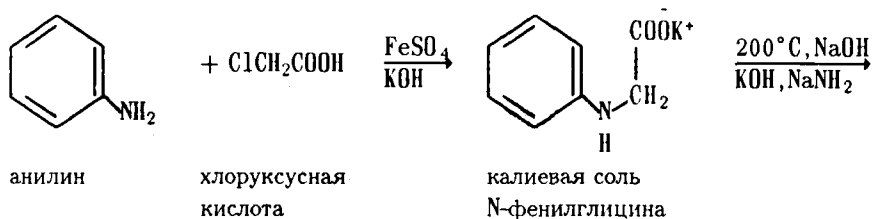


Приведем примеры реакций электрофильного замещения в индоле:

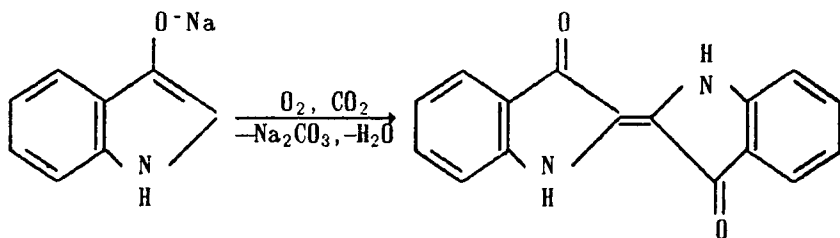




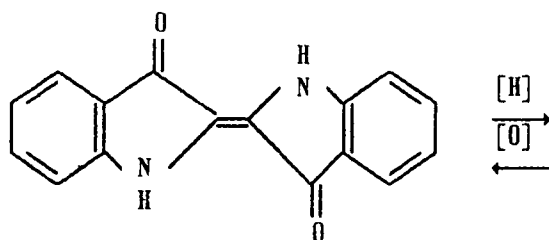
Содержится в виде производных в животных или растительных организмах. В промышленности индоксил получают сплавлением калиевой соли N-фенилглицина (N-фениламиноуксусной кислоты, получаемой из анилина и хлоруксусной кислоты) со смесью KOH, NaOH и NaNH_2 :



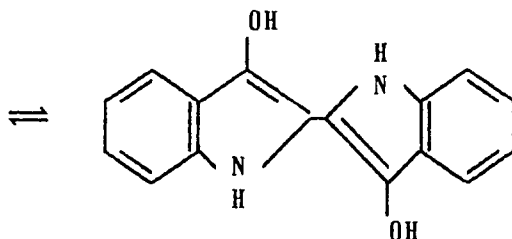
И н д и г о. Широкоиспользуемый ярко-синий краситель (порошок) индиго относится к кубовым красителям, нерастворим в воде. Индиго получают окислением индоксила пропусканием тока воздуха через водный раствор соли индоксила:



При восстановлении в щелочной среде индиго превращается в почти бесцветное "белое индиго" (лейкосоединение), растворимое в водных растворах щелочей и легко окисляется, превращаясь в индиго:

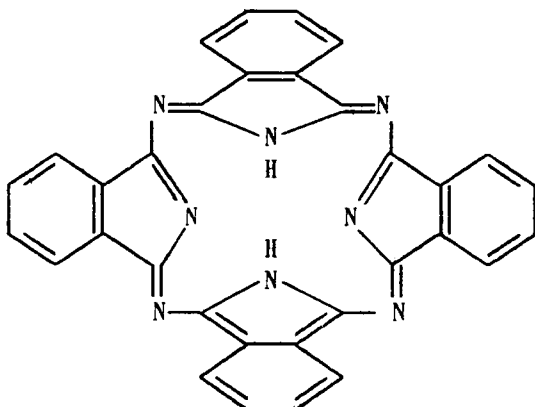


индиго

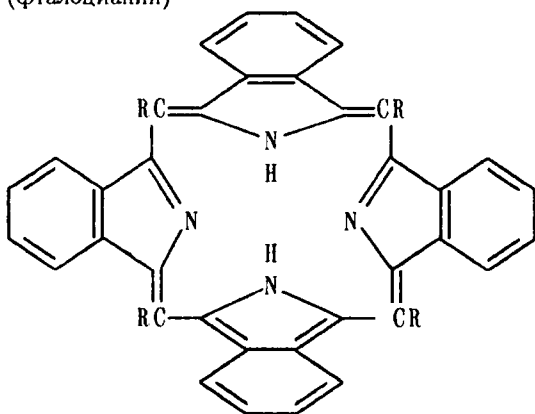


белое индиго

Использование пятичленных гетероциклических соединений. Широкий спектр практически полезных свойств, проявляемых пятичленными гетероциклическими соединениями, объясняет тот повышенный интерес, который проявляют к этой группе органических соединений наука и техника. В основном (несколько тысяч) синтетические красители — производные бензо-[с]-пиррола (изоиндола). Эти красители — производные тетрабензотетраазопорфиновой (фталоцианиновые красители) или тетрабензопорфириновых (порфириновые красители) систем:



тетрабензотетраазопорфин
(фталоцианин)

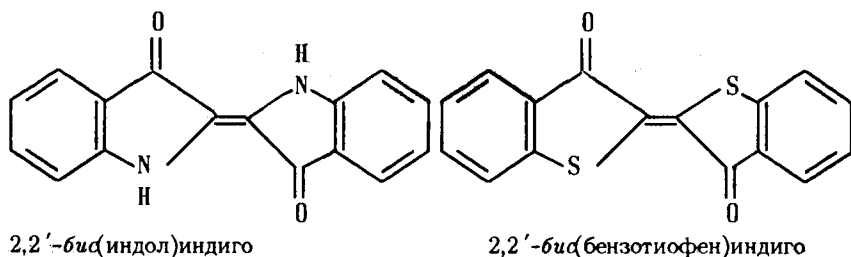


тетрабензопорфирины

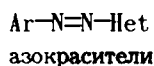
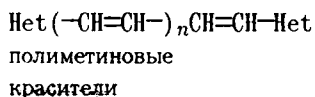
Красителями являются комплексы этих систем и их производных с металлами (медь, литий, серебро, железо, кобальт, платина, свинец, никель, цинк, алюминий, ртуть, хром, стронций и др.). Природа металла определенным образом влияет на цвет красителя. Особенно интересны среди этих красителей пигменты на основе фталоцианина, содержащего медь. Эти красители нерастворимы в воде и почти во всех органических растворителях, устойчивы к действию света, высокой температуре (до 500°C), не разрушаются при действии расплавленных щелочей и кипящих кислот. Фталоцианиновые красители используют в полиграфии, при окраске автомобилей и других изделий, где требуется высокая свето- и термостойкость.

Широко используют синтетические индигоидные красители. Существует большое разнообразие индигоидных красителей — производ-

ных индола [бензо-(b)-пиррола] и тионафтена [бензо-(b)-тиофена], например:

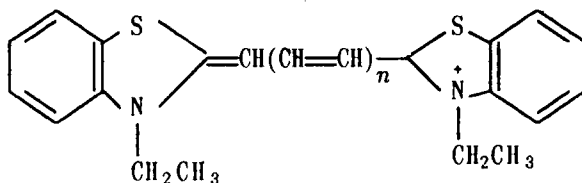


Широко используют полиметиновые красители и азокрасители, в состав которых входят гетероциклические системы:

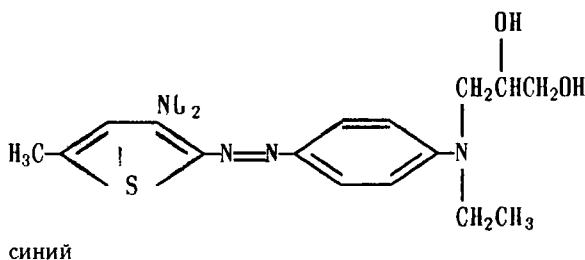


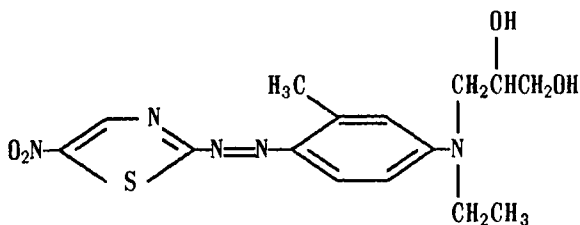
где Het — остаток гетероцикла (гетерил); Ar — арил.

С увеличением n в полиметиновых красителях наблюдается углубление цвета. Например, для красителей, где Het — остаток N-этил-бензтиазола:



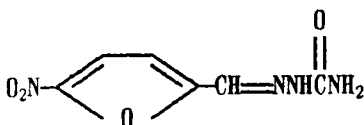
где $n = 0$, желтый; $n = 1$, пурпурный; $n = 2$, голубой; $n = 3$, зеленый, примеры азокрасителей — производных тиофена и тиазола:



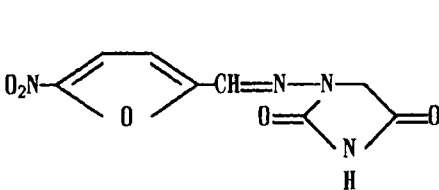


голубой

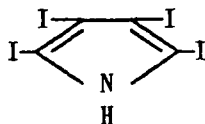
Многие производные пятичленных гетероциклических соединений проявляют широкий спектр биологической активности, среди них имеется большое число лекарственных препаратов, например:



фурациллин



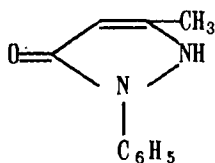
фурадонин



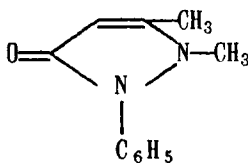
иодол (антисептик)

сильные бактерициды (убивающие бактерии).

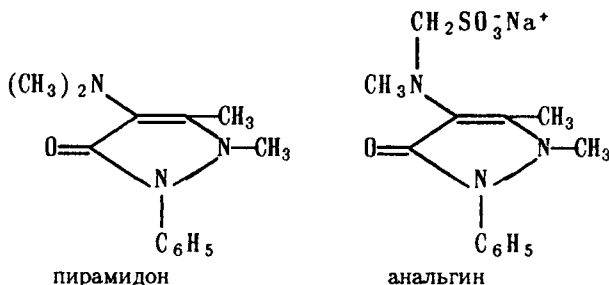
Некоторые известные болеутоляющие и жаропонижающие лекарственные препараты представляют собой производные 1-фенил-3-метил-пиразолона-5:



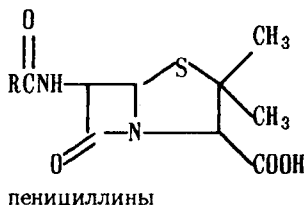
1-фенил-5-метил-
пиразолон-5



антипирин



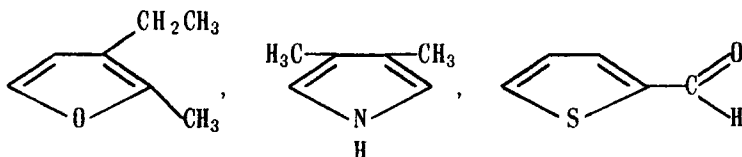
Мощными лекарственными препаратами являются пенициллины — антибиотики, т.е. антагонисты роста микробов. Пенициллины — производные тиадиазола:



Осуществлен синтез многих соединений этого ряда с различными R. Индольный фрагмент входит в состав многих лекарственных перпаратов.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений: 2,5-диметилпиррол, 3-бромфуран, 2-хлортиофен, N-метилпиррол, 3-метилиндол.

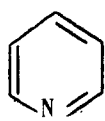
3. Напишите следующие уравнения реакций: а) сульфирование фурана; б) ацетилирование тиофена; в) сульфирование тиофена; г) нитрование пиррола; д) взаимодействие пиррола с KNH_2 . Назовите образующиеся продукты.

4. Напишите схемы реакции нитрования и хлорирования индола.

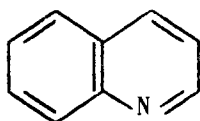
5. Напишите схему окисления индоксила кислородом воздуха (в щелочном растворе).

2. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

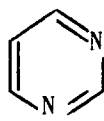
Из шестичленных ароматических гетероциклических соединений наиболее интересны азотсодержащие соединения. В циклах таких соединений могут содержаться один или несколько атомов азота:



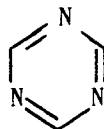
пиридин



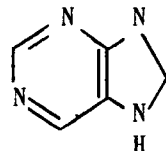
хинолин



пиримидин



1,3,5-триазин



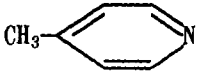
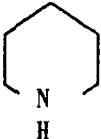
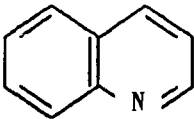
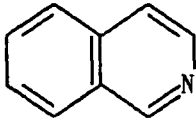
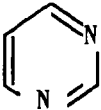
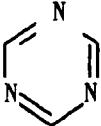
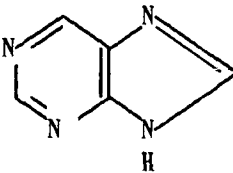
пурин

Все эти соединения — плоские циклы, $(4n + 2)$ делокализованных электронов в замкнутых циклических системах — удовлетворяют правилу Хюккеля и, следовательно, обладают ароматическим характером.

В табл. У. 2 приведены тривиальные названия, температуры плавления и кипения некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений.

Т а б л и ц а У.2. Физические свойства азотсодержащих гетероциклов

Формула	Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С
	Пиридин	-42	115
	α -Пиколин	-64	128
	β -Пиколин	-	143

Формула	Название	Т.пл., °C	Т.кип., °C
	γ-Пиколин	-	144
	Пиперидин	-9	106
	Хинолин	-19	238
	Изохинолин	23	243
	Пиримидин	+22	124
	1,3,5-Триазин	114-124	-
	Пурин	217	-

2.1. Группа пиридина

Строение пиридина. Аromaticность

Пиридин — типично ароматическое соединение, термически устойчив, а также устойчив к окислителям ($K_2Cr_2O_7$, HNO_3), для него характерны реакции замещения. Молекула пиридина плоская, так как все атомы кольца (атомы углерода и азота) находятся в sp^2 -гибризированном состоянии.

Каждый атом углерода пиридинового кольца отдает три из четырех валентных электронов на образование σ -связей с соседними атомами; атом азота из пяти электронов внешней оболочки отдает два электрона на связывание с соседними атомами углерода. Пять электронов, оставшиеся у пяти атомов углерода, и один электрон атома азота составляют ароматический секстет электронов. Перекрываясь, электронные облака этих электронов образуют кольцевые π -электронные облака, расположенные над и под плоскостью пиридинового ядра. У атома азота на sp^2 -орбитали остается неподеленная пара электронов, не участвующая в образовании ароматического секстета, что обуславливает появление основных свойств пиридина (рис. 27).

В пиридине все C—C-связи одинаковой длины, равной 0,139 нм (простые C—C-связи имеют длину 0,154 нм, а двойные C=C-связи — 0,134 нм), также одинаковы обе C—N-связи, их длина 0,134 нм (длина C—N-связей — 0,147 нм, а C=N-связей — 0,128 нм).

Методы получения

Сам пиридин и некоторые его метилпроизводные выделяют из каменноугольной смолы. Поскольку природные источники не могли удовлетворить все возрастающую потребность различных отраслей народного хозяйства в пиридине, были разработаны синтетические методы получения пиридина и его производных. Так, 2-метил-5-этил-

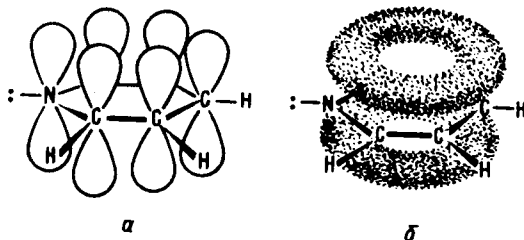
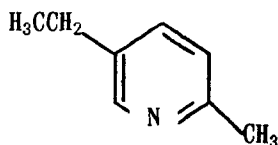
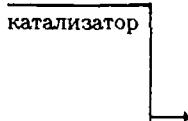


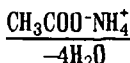
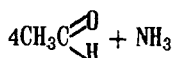
Рис. 27. Схема электронного строения молекулы пиридина:

а - схема p -орбиталей в молекуле пиридина; б - образование единого электронного облака молекулы пиридина

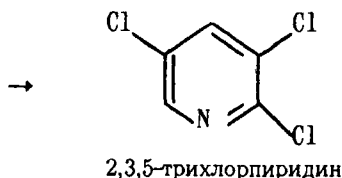
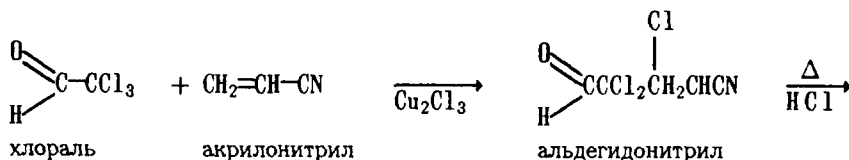
пиридин получают взаимодействием ацетилена с аммиаком в присутствии катализаторов или конденсацией уксусного альдегида с аммиаком:



2-метил-5-этилпиридин



Хлорзамещенные пиридины, находящие применение в производстве пестицидов, могут быть получены прямым хлорированием пиридина или более экологически чистым методом — внутримолекулярной циклизацией хлорсодержащих нециклических соединений, например альдегидонитрила:

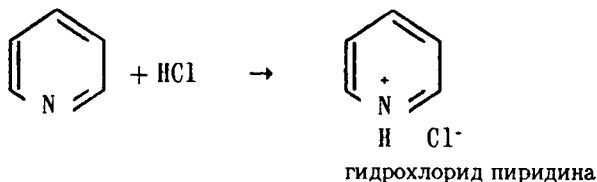


Химические свойства

Основность. Пиридин имеет свободную пару электронов на sp^2 -орбитали азота и поэтому способен реагировать с протоном, т.е. проявлять основные свойства. Пиридин как основание ($K_b = 2 \cdot 10^{-9}$) значительно сильнее, чем пиррол ($K_b = 2,5 \cdot 10^{-14}$), и более слабое основание, чем алифатические амины ($K_b \sim 10^{-4}$).

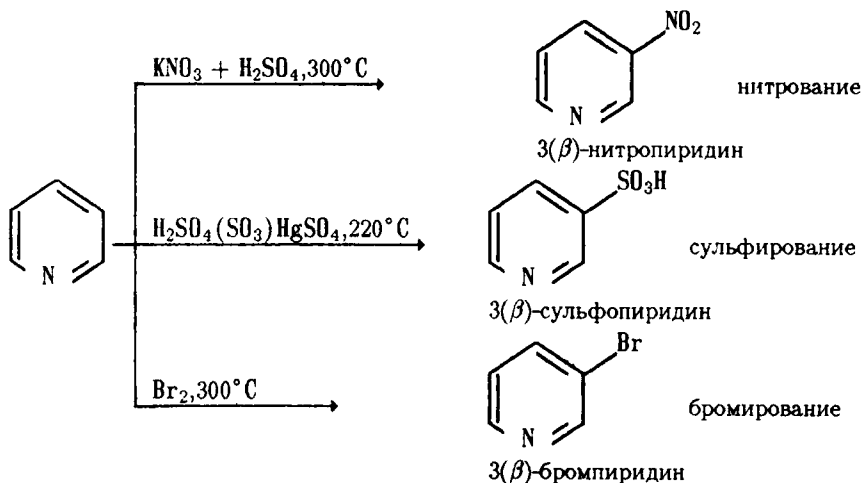
Более низкую основность пиридина по сравнению с алифатическими аминами можно объяснить следующим образом. Азот в алифатических аминах имеет sp^3 -гибридизацию, а в пиридине — sp^2 -гибридиза-

цию. Электроны на p -орбиталях находятся дальше от ядра и поэтому слабее удерживаются, т.е. легче взаимодействуют с протоном, чем электроны на s -орбиталях. В то же время p -характер орбитали в алифатических аминах (sp^3 -доля p -орбитали составляет $3/4$) больше, чем в пиридине (sp^2 -доля p -орбитали составляет $2/3$). Отсюда следует, что свободная электронная пара в пиридине труднее взаимодействует с протоном, чем электронная пара азота в алифатических аминах:

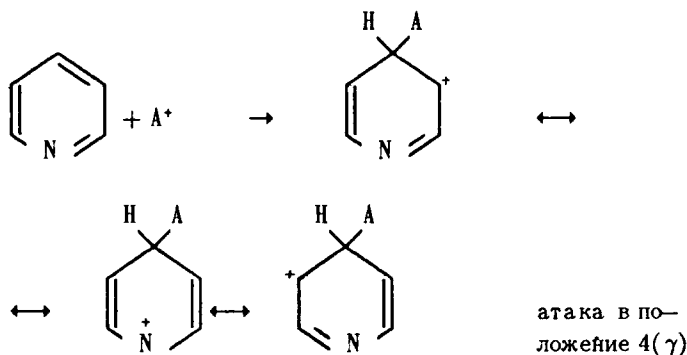
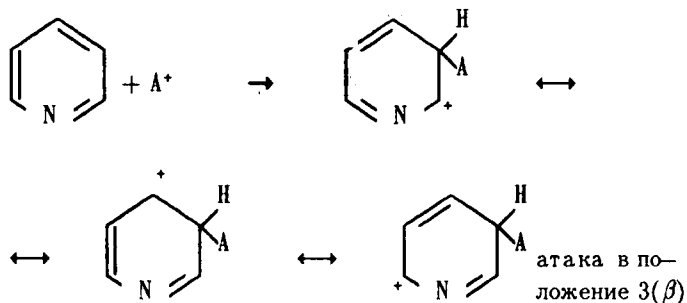
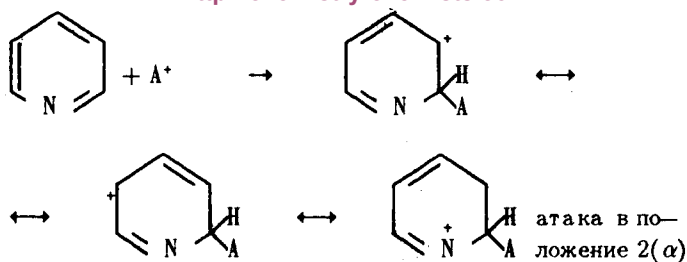


Электрофильное замещение. Особенности химического поведения пиридина во многом определяются наличием в кольце атома азота. В результате влияния электроноакцепторного атома азота у атомов углерода пиридинового кольца электронная плотность ниже, чем в случае бензола.

Поэтому электрофильное замещение в пиридине протекает труднее, чем в бензоле; электрофильный реагент атакует положение 3, например:



Предпочтительную атаку электрофильных реагентов в положение 3 можно объяснить, рассмотрев распределение положительного заряда в переходных состояниях (активированных комплексах). Для этого изобразим все возможные канонические формы при атаке электрофильного реагента A^+ в положение 2, 3 и 4 пиридинового кольца:

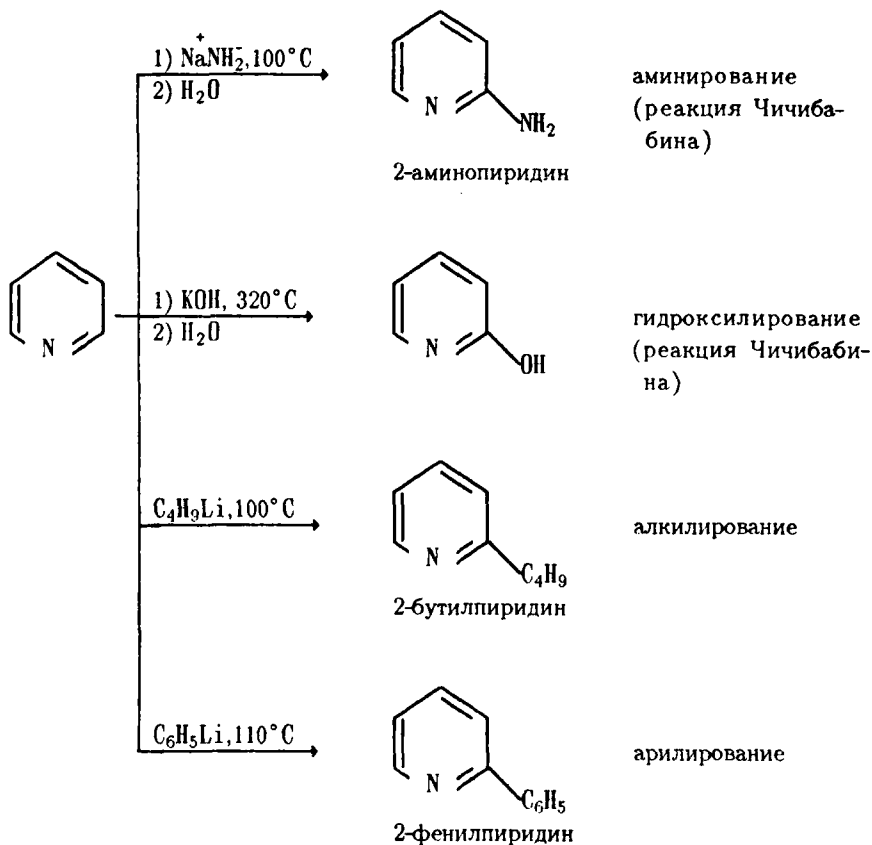


Таким образом, при атаке электрофильного реагента A^+ во все три положения можно представить по три канонические формы и, учитывая только это, вступление электрофильной частицы равновероятно во все три положения. Однако при атаке в положение 2 или 4 имеются канонические формы, в которых положительный заряд локализован на атоме азота (при атаке в положение 3 такой канонической формы нет) и, следовательно, распределение положительного заряда в переходном состоянии менее выгодно, чем при атаке в положение 3, так как возникновение положительного заряда на электрофильном атоме азота энергетически невыгодно. Таким образом, наиболее стабильный ка-

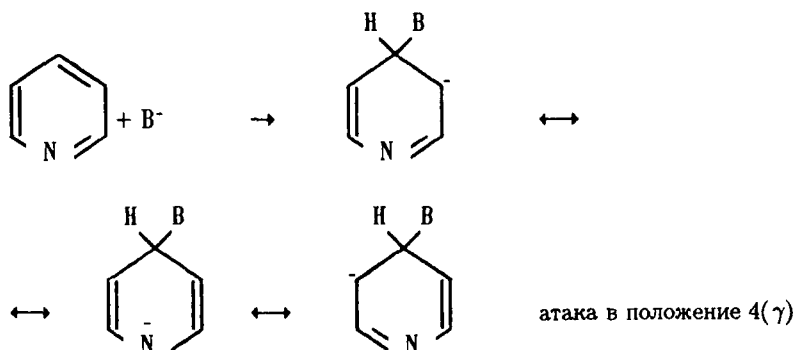
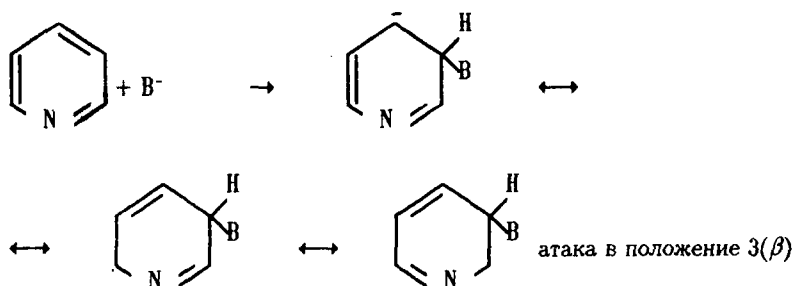
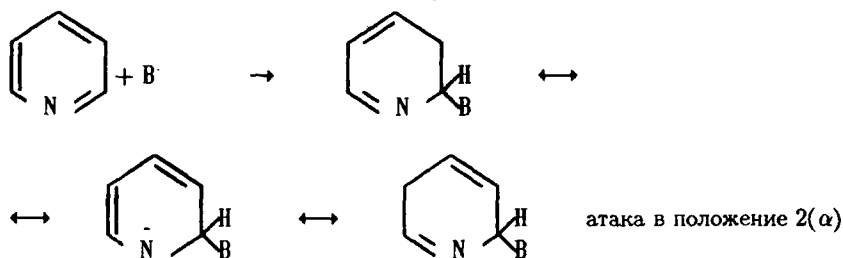
тион в переходном состоянии будет образовываться при электрофильной атаке пиридина в положение 3 и, следовательно, электрофильное замещение будет быстрее (предпочтительнее) протекать в это положение.

Нуклеофильное замещение. Для пиридина более характерны реакции нуклеофильного замещения.

В пиридиновое кольцо можно ввести: аминогруппу действием амида натрия NaNH_2 , гидроксильную группу — при нагревании с едким кали, алкильные или арильные радикалы — при обработке соответствующими алкиллитиями RLi или ариллитиями ArLi :



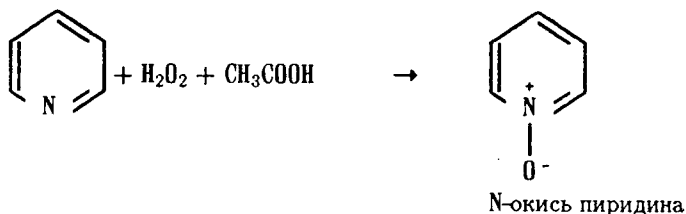
Объяснение наблюдаемой ориентации нуклеофильной атаки на пиридиновое кольцо можно получить, рассмотрев распределение отрицательного заряда в переходных состояниях при атаке нуклеофильного реагента B^- в положения 2 (α), 3 (β) или 4 (γ):



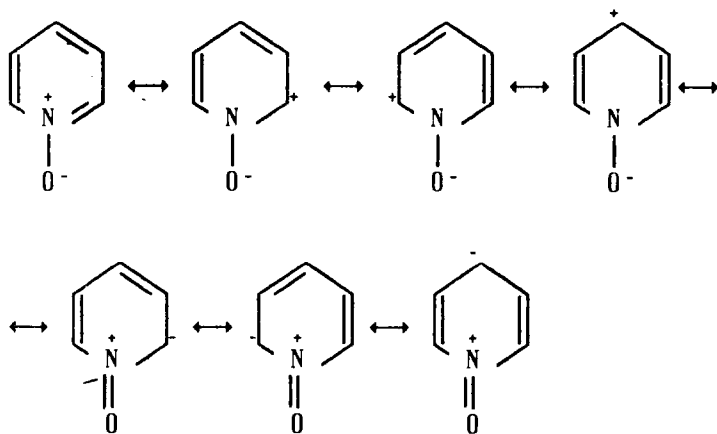
Как видно из этих схем, при атаке во все три положения (2,3 или 4) распределение отрицательного заряда в переходных состояниях описывается тремя каноническими формами и, следовательно, стабильность всех трех переходных состояний должна быть одинаковой. Однако при атаке в положения 2 или 4 имеются канонические формы, в которых отрицательный заряд локализован на электроотрицательном атоме азота (при атаке в положение 3 такой канонической формы нет), что энергетически более выгодно, чем локализация отрицательного заряда на атоме углерода. Следовательно, наиболее стабильные (с наименьшими энергиями) переходные состояния образуются при нук-

леофильной атаке в положения 2 или 4, и нуклеофильное замещение быстрее будет протекать в эти положения.

При окислении пиридина пероксидом водорода в уксусной кислоте образуется N-окись пиридина:



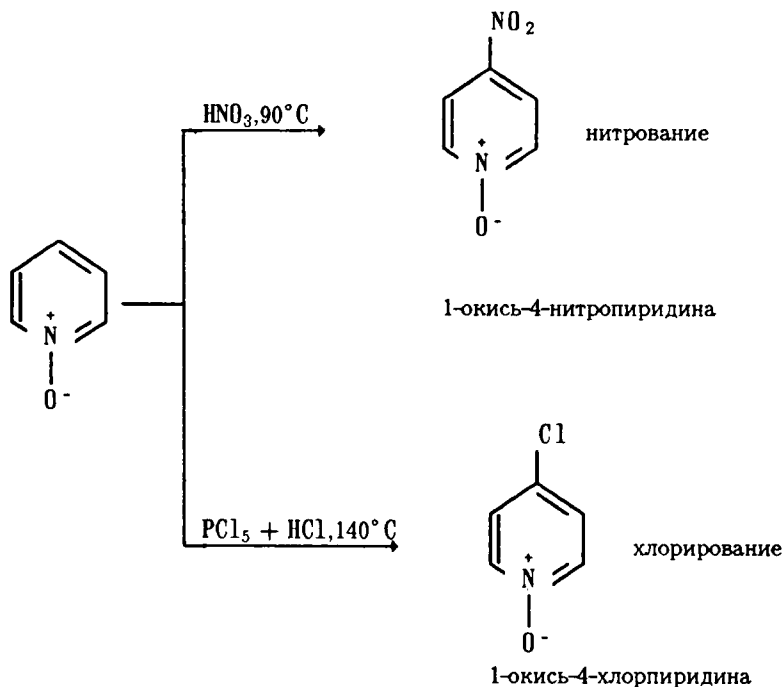
Структура этого соединения может быть изображена в виде следующих канонических форм:



Расчет электронной плотности свидетельствует, что все резонансные (граничные) формы N-окиси пиридина имеют примерно одинаковое значение, т.е. можно считать, что N-оксидная группировка обладает как электронодонорными, так и электроноакцепторными свойствами.

Согласно распределению электронной плотности в резонансном гибриде (в канонических формах) для N-окиси пиридина должны быть характерны как реакции электрофильного, так и реакции нуклеофильного замещения, причем все эти реакции должны предпочтительно протекать в положения 2 (α) и 4 (γ).

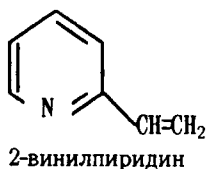
Оказалось, что N-окись пиридина реагирует с электрофильными реагентами легче, чем пиридин, а электрофильная частица атакует в основном положении 4:



Нуклеофильное замещение в N-окиси пиридина также идет в положения 2 и 4.

Использование

Из производных пиридина два соединения используют при получении синтетических и искусственных волокон — 2-винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин:

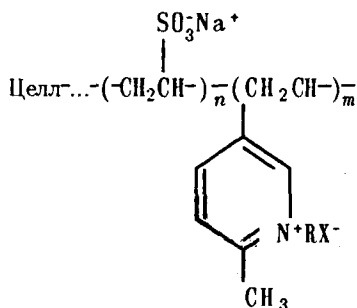


Эти винилпиридины легко полимеризуются и вступают в реакцию

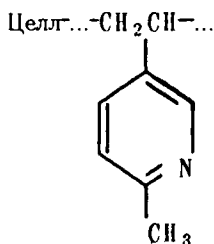
сополимеризации. Так, сополимер акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ с винилацетатом $\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_2\text{H}_5$ и 2-винилпиридином используют для получения волокна акрилан. Это волокно, сохраняя ценные качества волокна, полученного из полимера акрилонитрила (высокая устойчивость к атмосферным факторам), приобретает повышенную способность к окрашиванию.

Для модификации природных и синтетических волокон широко используют 2-метил-5-винилпиридин.

Привитые сополимеры целлюлозы с 2-метил-5-винилпиридином, обработанные фторорганическими соединениями, используют для изготовления гидрофобных (водоотталкивающих) волокон, обработанные хлорпроизводными фенолов — антимикробных волокон, обработанные производными метафосфорной кислотой — огезащищенных волокон. Целлюлозные материалы — привитые сополимеры целлюлозы с солью 2-метил-5-винилпиридина и-натриевой соли винилсульфоновой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHSO}_3^-\text{Na}^+$; привитой сополимер целлюлозы с 2-метил-5-винилпиридином или привитой сополимер целлюлозы с солью 2-метил-5-винилпиридина — используют как ионообменные материалы, например, для выделения ионов золота, серебра и некоторых других металлов из растворов:

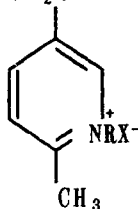


привитой сополимер целлюлозы
с винилсульфоновой кислотой
и солью 2-метил-5-винилпиридина



привитой сополимер целлюлозы
с 2-метил-5-винилпиридином

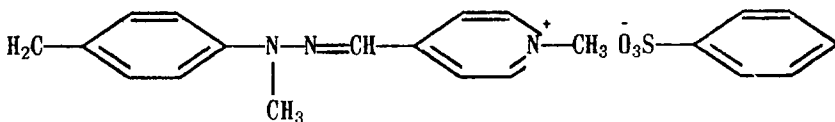
Целл...-CH₂CH-...



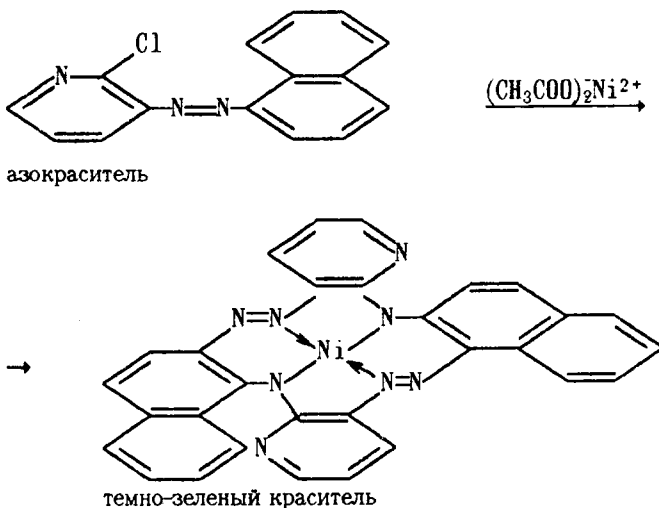
привитые сополимеры целлюлозы
с солями 2-метил-5-винилпиридина

где R = CH₃-, CH₃CH₂-, -CH₂CH-CH₂; X — галоген; Целл — целлюлоза.

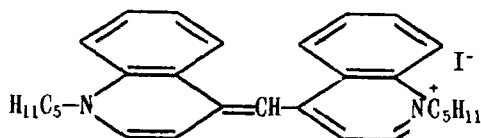
Среди красителей редко встречаются соединения, содержащие неконденсированное пиридиновое ядро, например краситель желтого цвета для полиакрилонитрильного волокна:



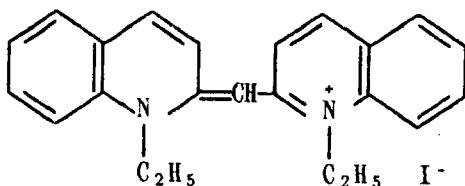
Комплексный краситель темно-зеленого цвета образуется из азокрасителя, содержащего пиридиновое ядро, и ацетата никеля:



Более широко известны красители, в состав которых входят ядра хинолина [бензо(b)пиридина], например:

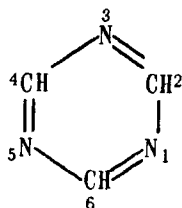


цианин (ярко-синий)



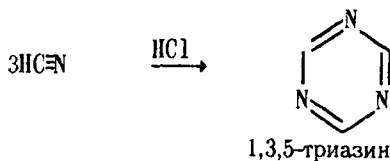
псевдоцианин

2.2. Группа 1,3,5-триазина



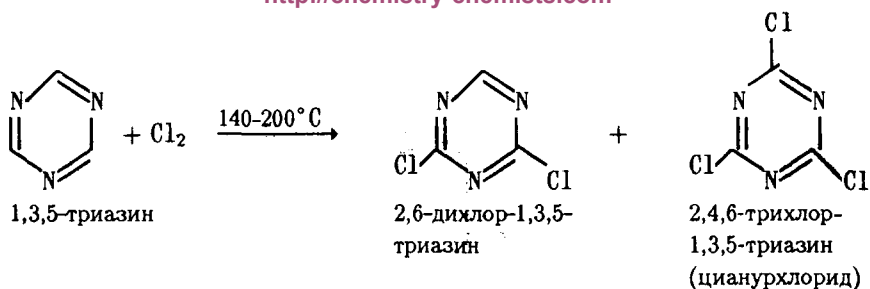
1,3,5-триазин (Т.пл. 114-124°С)

Триазин получают циклотримеризацией цианида водорода в присутствии хлорида водорода:



1,3,5-триазин

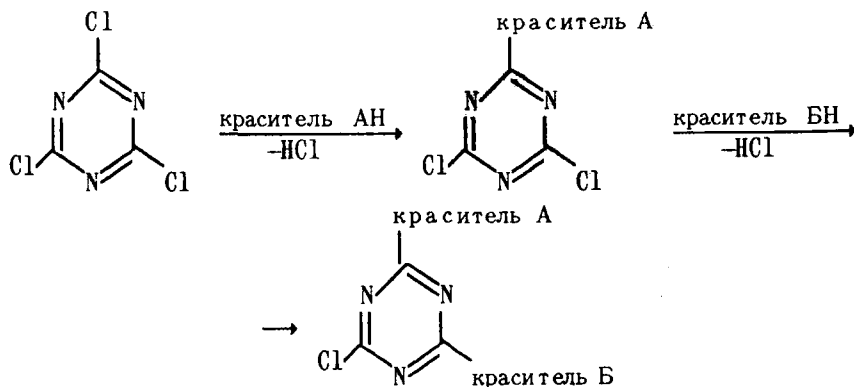
Триазин — ароматическое соединение, трудно вступающее в реакции электрофильного замещения. Единственная такая реакция, которую удалось осуществить, — галогенирование, например:



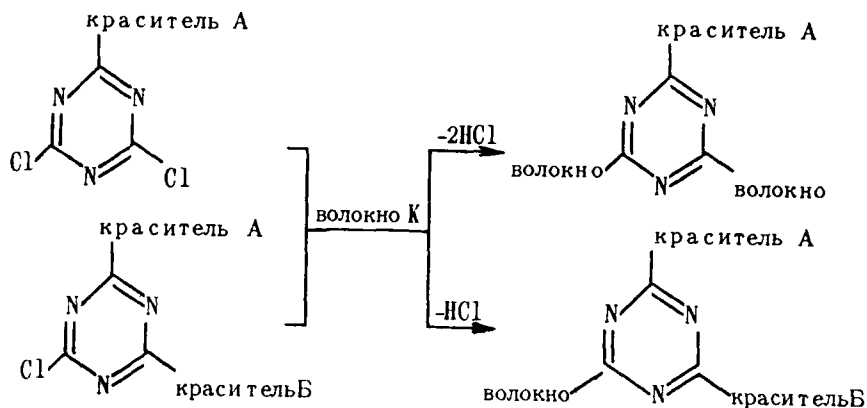
Среди производных 1,3,5-триазина особенно интересен 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин (цианурхлорид), в котором хлоры по реакционной способности различаются по мере их замещения: первый атом хлора реагирует с нуклеофильными реагентами почти как хлор в хлорангидридах карбоновых кислот, второй атом хлора — труднее, а третий — еще труднее.

Цианурхлорид используют при производстве активных красителей, которые фиксируются на волокне с помощью ковалентных связей, поэтому окраски такими красителями обладают высокой устойчивостью к мокрым обработкам.

На основе цианурхлорида можно получать два вида красителей, замещая один атом или два атома хлора (на два остатка красителя или на остаток красителя и другой радикал R):

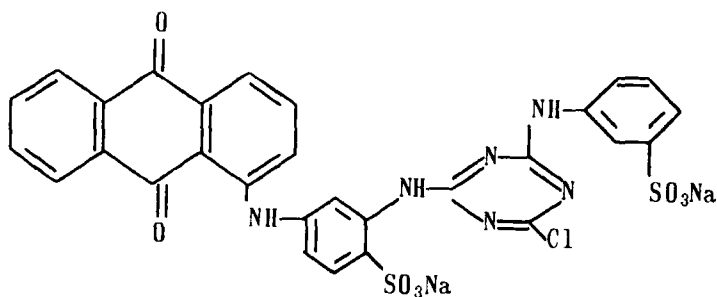
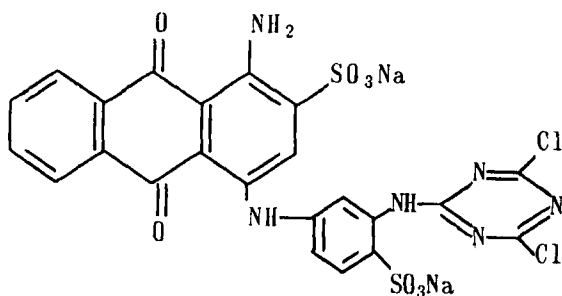


Обрабатывая волокна, содержащие —ОН, —NH₂, —NHR или SH-группы, красителями, несущими один или два атома хлора, получают окрашенные волокна с ковалентно-связанными красителями:

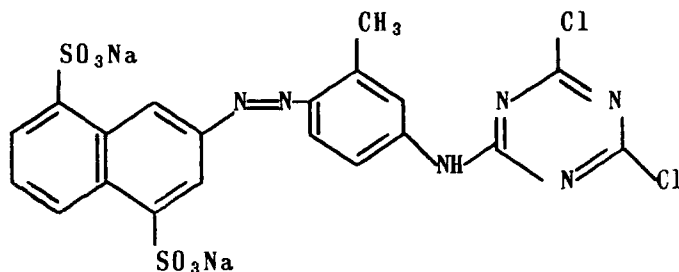


Приведем несколько примеров активных красителей разных классов.

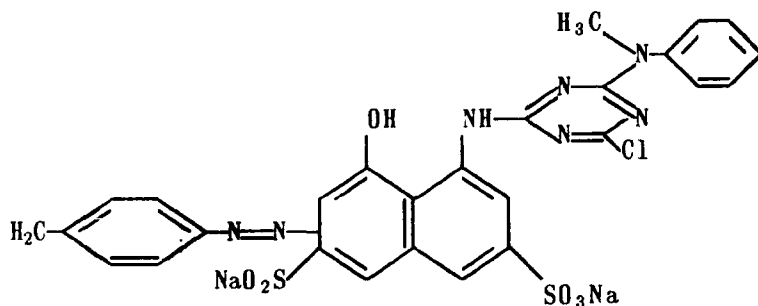
Антрахиноновые красители



Азокрасители



активный золотисто-желтый



активный ярко-красный 6 С

Наиболее важные термины и понятия

Ацидофобные соединения. Соединения, претерпевающие различные нежелательные превращения (разложения, смолообразование) в присутствии кислот.

Гетероатом. Атом любого элемента, кроме атома углерода, входящий в ядро циклического органического соединения.

Диоксандибромид. Комплекс 1,4-диоксана с бромом, используют для bromирования ацидофобных соединений (например, пиррола или фурана).

Красители активные. Красители, образующие ковалентные связи с волокном. Окраски, полученные с использованием таких красителей, обладают исключительной устойчивостью к мокрым обработкам.

Пиридинсульфотриоксид. Комплекс пиридина с серным ангидридом, используют для сульфирования ацидофобных соединений.

Фишера реакция. Превращение фенилгидразонов $ArNHN=CRR$ в соединения ряда индола при нагревании в присутствии катализаторов кислотного характера.

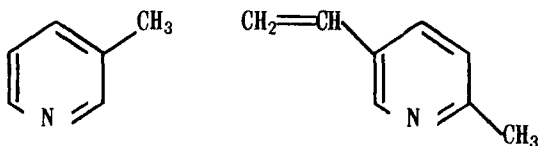
Чичибабина реакция. Получение α -аминозамещенных или α -оксизаме-

щенных пиридинов и его производных реакцией нуклеофильного замещения действием амида натрия или едкого кали.

• **Юрьева реакция.** Взаимное превращение соединений рядов фурана, пиррола и тиюфена при 400°C в присутствии Al_2O_3 .

УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений: 3-аминопиридин; 3,5-диметилпиридин; β -пиридинкарбоновая кислота.

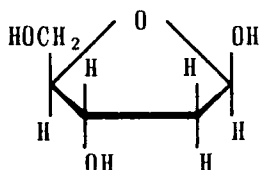
3. Напишите уравнения следующих реакций: а) пиридин + HCl ; б) 3-метилпиридин + NaNH_2 ; в) 4-метилпиридин + $\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$; г) 4-метилпиридин + Br_2 .

4. Напишите электронные формулы пиррола и пиридина. Объясните, почему пиридин обладает выраженными основными свойствами, а пиррол проявляет слабые основные свойства.

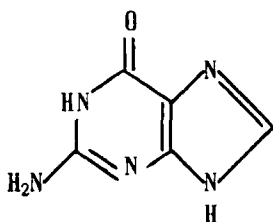
3. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В начале 50-х годов нашего столетия было установлено, что наряду с белками важнейшие функции организмов, такие, как передача наследственных признаков и специфический синтез самих белков, регулируются нуклеиновыми кислотами, которые так же, как и белки, являются высокомолекулярными соединениями. При осторожном гидролизе нуклеиновые кислоты расщепляются до мономеров, называемых нуклеотидами. Установлено, что в состав мономерной единицы нуклеотида — входят ортофосфорная кислота, гетероциклическое основание и моносахарид (альдопентоза). В зависимости от типа альдопентозы нуклеиновые кислоты делятся на *дезоксирибонуклеиновые* и *рибонуклеиновые кислоты*. Оба типа кислот входят в состав живых организмов, причем каждый тип выполняет в организме свои специфические функции.

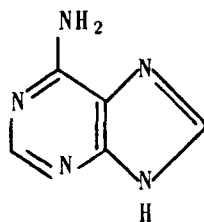
Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК). Альдопентозой, входящей в состав ДНК, является 2-дезоксид-рибоза в β -фуранозной форме:



Гетероциклические основания, выделенные из ДНК, — это либо производные пурина (аденин и гуанин), либо производные пиримидина (цитозин и тимин); для удобства гетероциклические основания часто обозначают первыми буквами их названий:

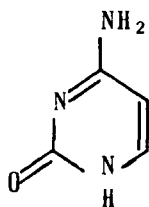


гуанин (Г)

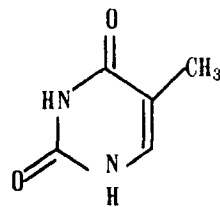


аденин (А)

пуриновые основания



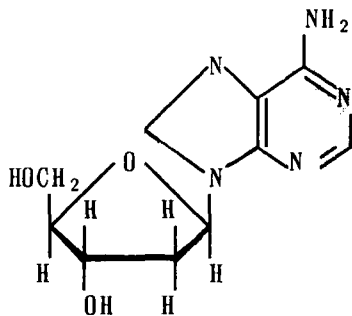
цитозин (Ц)



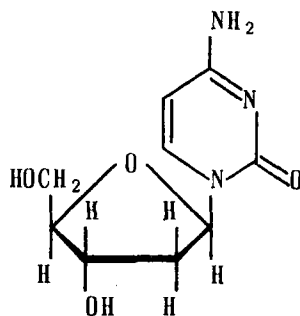
тимин (Т)

пиримидиновые основания

Из молекул дезоксирибозы и гетероциклических оснований строятся молекулы *нуклеозидов*. Дезоксирибонуклеозиды представляют собой N-гликозиды дезоксирибозы, в которых полуацетальный гидроксил замещен на пиримидиновое или пуриновое основание, причем связь осуществляется за счет атома N¹ в пиримидиновом основании или N⁹ в пуриновом, например:

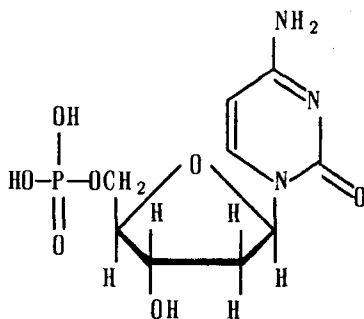


дезоксаденозин



дезоксицитидин

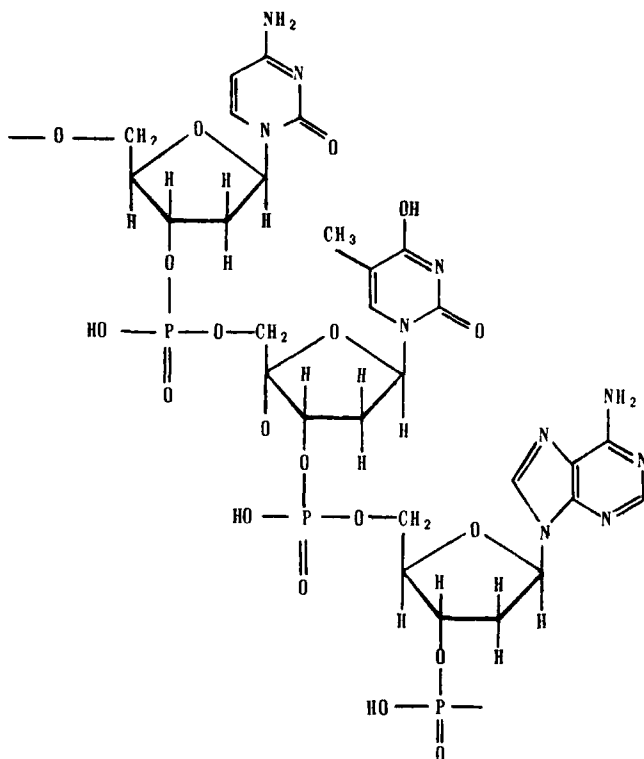
Этерификация гидроксильной группы при атоме C^3 или C^5 дезоксирибозного кольца ортофосфорной кислотой приводит к собственно *нуклеотиду* (дезоксирибонуклеотиду), например:



5'-цитозиндезоксирибонуклеотид

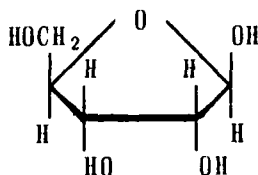
Дезоксирибонуклеотиды отличаются друг от друга только входящими в их состав остатками гетероциклических соединений.

В результате последовательной поликонденсации нуклеотидов образуются макромолекулы нуклеиновых кислот, в данном случае ДНК. Строго специфичную последовательность, в которой отдельные нуклеотиды соединены в макромолекуле ДНК, называют *первичной структурой* ДНК. Все нуклеотиды связаны в молекуле нуклеиновой кислоты по одному и тому же принципу: фосфатный мостик образуется между третьим и пятым гидроксилами дезоксирибозных остатков соседних дезоксирибонуклеотидных фрагментов:

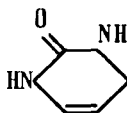


Вторичная структура ДНК, установленная в 1953 г., представляет собой двойную спираль, состоящую из двух переплетенных цепей ДНК. Две цепи ДНК связаны водородными связями между азотистыми основаниями, причем связи образуются лишь между определенными парами: аденин — тимин, гуанин — цитозин.

Рибонуклеиновые кислоты (РНК). Основное различие в строении ДНК и РНК состоит в том, что в состав молекулы РНК в качестве альдопентозы входит *D*-рибоза в β -фуранозной форме:



Строение *рибонуклеозидов* и *рибонуклеотидов* подобно строению дезоксирибонуклеотидов. В их состав входит одно из оснований: аде



нин, гуанин, цитозин и урацил $\text{HN} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}(\text{NH}) = \text{C}(\text{O}) \text{---}$, причем азотистые

основания в РНК связаны с остатком рибозы, как правило, через N⁹ пуринового цикла или N¹-пиримидинового остатка. В рибонуклеотиде остаток фосфорной кислоты может быть связан с третьим или пятым атомами углерода остатка рибозы.

В цепи РНК рибонуклеотиды связаны за счет фосфорных мостиков между третьим и пятым гидроксилами соседних рибонуклеотидных фрагментов.

Биологическая роль нуклеиновых кислот. Основными функциями нуклеиновых кислот являются: а) передача наследственных признаков (ДНК), б) специфический синтез белков в организмах (РНК).

Молекулы ДНК несут всю информацию наследственности, которая определяется последовательностью нуклеотидов в цепи. В силу возможного сочетания большого числа различных нуклеотидов количество информации, которое может нести одна молекула ДНК, также очень велико. Сами ДНК непосредственно в синтезе белков не участвуют, но определяют в основном этот процесс. Установлено, что каждому из остатков 20 α-аминокислот, входящих в состав белка, соответствует определенный "код" — последовательность трех нуклеотидов в цепи ДНК; совокупность тринуклеотидных кодов, определяющих синтез конкретного белка, называют *генами*.

Вкратце можно следующим образом описать синтез белка. На одной из спиралей ДНК (как на шаблоне, матрице) синтезируется молекула так называемой *матричной* или *информационной* мРНК, на которую "переписывается" информация, заложенная в ДНК. Генетический код определяется последовательностью нуклеотидов ДНК и соответственно мРНК. Известен еще один тип РНК, так называемая *рибосомная* РНК (рРНК), которая находится в рибосомах, где и происходит синтез белка. По-видимому, рРНК способствует присоединению мРНК к ферментам, обеспечивающим образование пептидной связи в белке. Существуют и транспортные РНК (тРНК), обеспечивающие перенос отдельных аминокислот для синтеза белков в рибосомы.

VI. КЛАССИФИКАЦИЯ ТИПОВ КРАСИТЕЛЕЙ И ПРИНЦИПЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Наличие большого числа самых разнообразных по строению и физико-химическим свойствам окрашенных соединений, которые могут быть использованы в качестве красителей, требует разработки принципов их классификации и номенклатуры, отражающих специфику этой группы органических соединений.

Красители классифицируют по признакам общности построения их хромоформной системы, а также по их физико-химическим свойствам, определяющим возможность использования красителей для крашения конкретных материалов в определенных условиях. В РФ используют две классификации красителей, которые кратко рассмотрим далее.

Химическая классификация красителей

Согласно этой классификации красители делятся на классы в соответствии со строением их хромоформной системы. За простейшую хромоформную систему принята открытая или замкнутая цепь сопряженных двойных углерод—углеродных связей. Самым простым классом красителей принято считать полиметиновые красители, хромоформная система которых представляет собой нециклическую сопряженную систему углерод—углеродных двойных связей. Следующий по сложности хромоформной системы класс красителей содержит циклические углерод—углерод сопряженные системы — хиноидные структуры. Дальнейшее усложнение хромоформной системы включает введение в сопряженную систему нитро- и нитрозогрупп — это нитро- и нитрозо-красители. Арилметановые красители имеют хромоформную систему, включающую замкнутые сопряженные фрагменты, связанные с центральным атомом углерода. Включение гетероатомов в хромоформные системы еще более усложняет строение сопряженных цепей. В соответствии с изложенными принципами все синтетические красители разделены на следующие классы.

1. Полиметиновые красители
2. Полициклохиноновые (антроновые) красители
3. Нитро- и нитрозокрасители
4. Арилметановые красители
5. Антрахиноновые красители
6. Ариламиновые красители
7. АзOMETиновые красители

8. Азокрасители

9. Формазановые красители

10. Индигоидные красители

11. Тиазоловые красители

12. Антрахиноногетероциклические красители

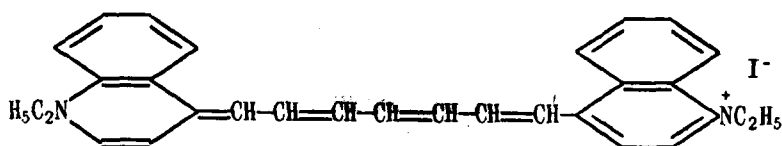
13. Антроногетероциклические красители

14. Периноновые красители

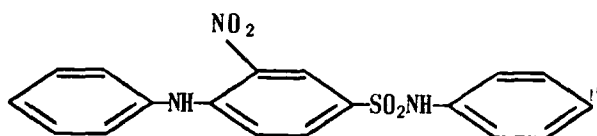
15. Макрогетероциклические красители

16. Флуоресцентные (оптические) отбеливатели

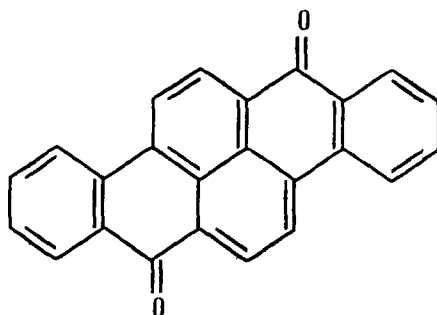
Приведем структурные формулы некоторых красителей, относящихся к различным классам:



хеноцианин (полиметиновый)



дисперсный желтый ПЭ
(нитрокраситель)



кубовый золотисто-желтый ЖХ
(полициклохиноновый)

Некоторые примеры структурных формул красителей других классов можно найти в соответствующих разделах: антрахиноновые (см. разд. IV; 2.7), азокрасители (см. разд. IV; 2.5).

Техническая классификация красителей

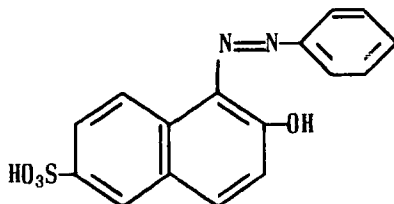
По этой спецификации учитывают факторы, определяющие способ и области применения красителей, что позволяет ориентироваться в вопросах практического использования красителей. Большое разнообразие различных по химическому строению волокон обуславливает необходимость использования и различных красителей, имеющих такое химическое строение, которое позволяло бы красителю за счет тех или иных взаимодействий с макромолекулами волокна достаточно прочно на нем удерживаться.

При технической классификации важным фактором также является строение не хромофорной системы в молекуле красителя, а групп, определяющих растворимость красителя в воде и органических растворителях, и, кроме того, возможность взаимодействия с волокнообразующим полимером, металлами и их солями и т.д.

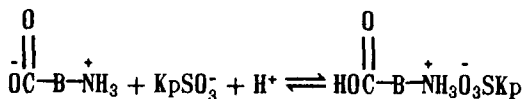
Сам процесс крашения основан на одном из следующих способов закрепления красителя на окрашиваемом объекте: 1) химическая реакция между красителями и функциональными группами волокна; 2) связывание красителя с полимером посредством адсорбционных сил; 3) растворение или диспергирование красителя в полимерном материале; 4) образование красителя из промежуточных продуктов непосредственно в волокне; 5) закрепление красителя или пигмента на волокне с помощью специальных связующих средств.

По технической классификации выделяют следующие основные классы красителей.

Кислотные красители. Это, как правило, натриевые соли сульфокислот, хорошо растворимые в воде. Используют при окраске волокон, имеющих амфотерный характер (шерсть, шелк, полиамидные волокна). Кислотные красители обладают сродством к указанным волокнам и после сорбции на поверхности и диффузии в глубь волокна закрепляются на его активных центрах межмолекулярными связями, образующимися между ионизированными аминогруппами волокнообразующего полимера и анионом красителя, например:



кислотный ярко-оранжевый Ж

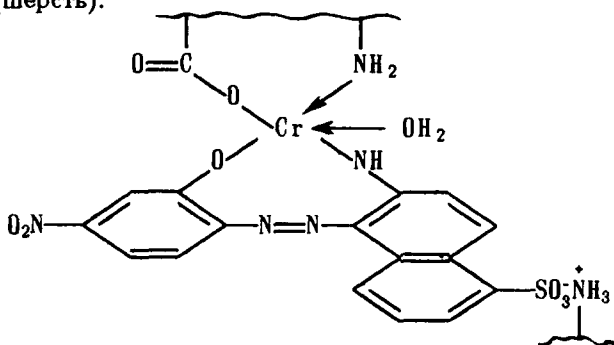


где В — волокно; Кр — краситель.

Основные красители. Представляют собой соли органических оснований. Обладают сродством к волокнам, имеющим амфотерный или кислотный характер (белковые, полиамидные, полиакрилонитрильные). Способны окрашивать целлюлозные волокна после обработки волокна таниновой протравой, придающей волокну слабокислый характер. Из-за слабой устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям, низкой светостойкости в настоящее время основные красители утратили значение для текстильной промышленности.

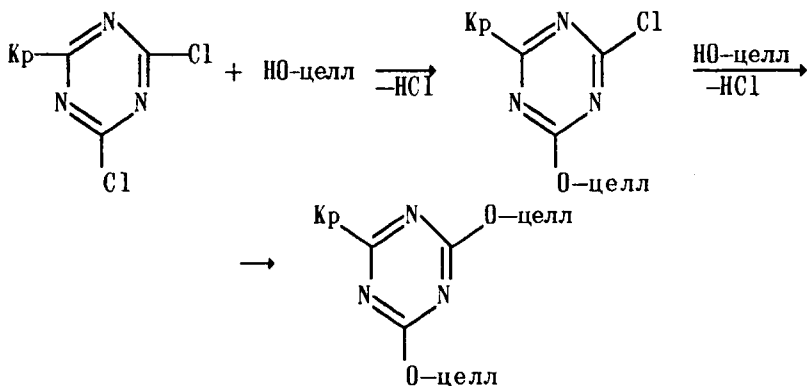
Протравные красители. Молекулы красителей этого типа содержат заместители, способные к комплексообразованию с металлами. Процесс крашения заключается в предварительной обработке волокна солями металлов и последующего образования нерастворимого комплексного соединения красителя с металлом. Вследствие длительности процесса крашения протравные красители утратили свое значение для крашения хлопка.

Особую группу красителей, широко использующихся для крашения шерсти и меховых изделий, составляют кислотно-протравные металлодержателе. Эти красители обладают сродством к белковым волокнам, с ионами хрома они образуют комплексы, которые удерживаются в волокне ионными и координационными связями. Приведем схему взаимодействия красителя кислотного зеленого ЖМ с волокном (шерсть):



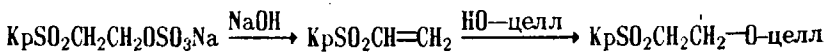
Активные красители. Содержат группы, способные реагировать с функциональными группами волокна, в результате чего образуются ковалентные связи между красителем и волокном. Применяют для крашения целлюлозных, белковых и полиамидных волокон.

Получаемые с помощью активных красителей окраски отличаются высокой устойчивостью к мокрым обработкам. По характеру химического взаимодействия с волокном активные красители можно разделить на две группы: красители, реагирующие по типу нуклеофильного замещения, и красители, реагирующие по типу нуклеофильного присоединения. К первой группе относят красители, содержащие в молекуле хлорзамещенные гетероциклы (триазиновый, пиримидиновый, хинач-солиновый). Атомы хлора в этих гетероциклах обладают повышенной подвижностью и способны к взаимодействию по типу нуклеофильного замещения с такими группами волокна, как $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ и др. Некоторые конкретные примеры активных красителей приведены в разд. V; 2. Приведем схему, иллюстрирующую принцип взаимодействия красителя с волокном:



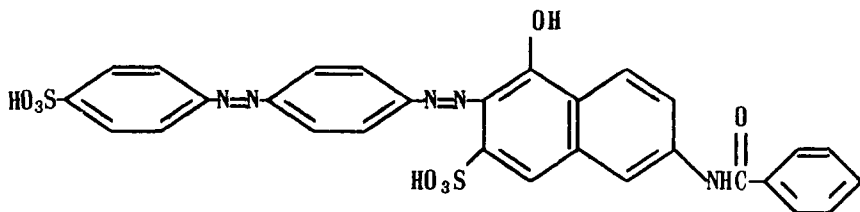
где Кр — краситель.

Ко второй группе относятся красители, содержащие группы, которые приобретают активность при определенных воздействиях на молекулу (например, нагревание, действие щелочи и т.д.). Например, винилсульфоновые красители содержат в молекуле β -сульфатоэтилсульфонильную группу, которая под действием щелочи превращается в активную винилсульфонильную группу, участвующую в присоединении активных групп волокна, например группы $-\text{OH}$ целлюлозы:



П р я м ы е к р а с и т е л и. Так же, как и кислотные красители, представляют собой натриевые соли органических сульфокислот, что обеспечивает их растворимость в воде. Особенности строения прямых

красителей: большая молекулярная масса, линейность и планарность молекулы, наличие длинной цепочки сопряженных связей, а также группировок, способных образовывать водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы. Прямые красители взаимодействуют с целлюлозным волокном за счет образования водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Приведем пример строения молекулы прямого красителя:



прямо́й красный светопро́чный 2C

Прямые красители используются для крашения целлюлозных волокнистых материалов, натурального шелка, полиамидного волокна, смесевых тканей из шерсти и целлюлозных волокон. Окрашивание происходит непосредственно из водных, нейтральных или слабощелочных растворов.

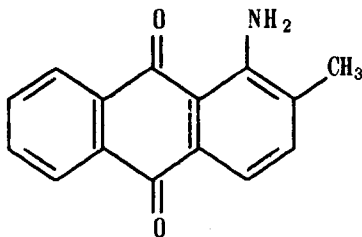
Кубовые красители. Отличительная черта кубовых красителей — наличие в хромофорной системе не менее двух карбонильных групп $>C=O$, которые под действием восстановителя способ-

ны превращаться в бесцветную енольную форму $=C-OH$ (лейкоформа). Основные процессы, происходящие при крашении кубовыми красителями: а) восстановление кубового красителя в щелочной среде с образованием растворимой формы; б) адсорбция растворимой бесцветной формы волокном и диффузия ее в глубь волокна; в) окисление лейкоформы в волокне до исходного красителя.

Кубовые красители (примеры см. разд. V; 1) хорошо удерживаются в волокне вследствие их нерастворимости и за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Дисперсные красители. Предназначены для крашения гидрофобных искусственных и синтетических волокнистых материалов: ацетатное, триацетатное, полиамидное, полиэфирное, полиакрилонитрильное волокна. В молекулах дисперсных красителей отсутствуют сульфо- и карбоксигруппы, а также другие группы, придающие красителям способность растворяться в воде. Молекулы дисперсных

красителей невелики по размеру, что облегчает их диффузию в глубь полимера. Дисперсные красители плохо растворимы в воде, но хорошо растворимы в некоторых органических растворителях. По существующим представлениям в процесс крашения дисперсный краситель закрепляется в гидрофобном волокне с помощью сил Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольных взаимодействий, водородных связей. Приведем пример дисперсного красителя:



дисперсный оранжевый





Кроме приведенных классов красителей различают также сернистые красители; красители, образуемые на окрашиваемых материалах (пигменты и лаки), красители, растворимые в органических растворителях.

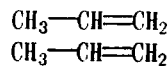
Важнейшие характеристики красителей — их устойчивость к различным воздействиям в процессе эксплуатации и переработки окрашенных изделий (устойчивость к действию света, стирке, действию пота, химической чистке, щелочной отварке и т.д.).

Используемая в настоящее время номенклатура основана на технической классификации красителей и отражает принадлежность к определенной группе красителей, цвет, оттенок и степень его интенсивности, условия крашения, а также некоторые другие свойства. Так, кубовый синий 0 — основной в данной гамме красителей. Дисперсный желтый прочный 2КМП — дисперсный металлсодержащий краситель желтого цвета, для полиамида дающий прочные выкраски, имеет довольно интенсивный красный оттенок (2К). Кислотный оранжевый светопрочный Н4КМ — кислотный металлсодержащий краситель оранжевого цвета, устойчивый к действию света, с выраженным красноватым оттенком (4К), можно применять в нейтральной ванне.

Таблицы реакций

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
Алканы C_nH_{2n+2} CH_4	X_2 (X: Cl, Br), ультрафиолетовый свет или нагревание	CH_3X, CH_2X_2, CX_4 $H CX_3$ алкилгалогениды	Реакция свободнорадикального замещения. Используют для получения моно- и полигалогеналканов (см. разд. III; 2)
$CH_3CH_2CH_3$	$HNO_3, H_2O,$ 130–150°C	$CH_3CH_2CH_2NO_2$ $CH_3-CH(CH_3)-NO_2$ NO_2 (нитроалканы)	Метод получения нитроалканов (см. разд. III; 6)
$R-CH_3$	$SO_2 + Cl_2,$ ультрафиолетовый свет	RCH_2SO_2Cl сульфохлориды	Свободнорадикальное замещение. Сульфохлориды используют для получения солей алкансульфокислот — компонентов синтетических моющих средств

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
Алкены C_nH_{2n} 	H_2 (катализатор: Pt, Pd, Ni и др.) X_2 ($X = Cl, Br, I$) HX ($X = Cl, Br, I$)	  вицинальные дигалогенопро- изводные  моногалогено- производные	Реакцию используют для прев- ращения ненасыщенных углеводо- родов в насыщенные Электрофильное присоединение. Метод получения вицинальных дигалогенопроизводных Электрофильное присоединение. Метод получения моногалогено- производных (см. разд. III; 2). Реакция подчиняется правилу Марковникова



HBr
HBr + пероксид

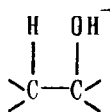
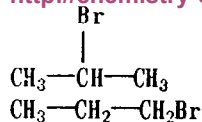


$\text{H}_2\text{O}(\text{H}^+)$

$\text{KMnO}_4, \text{pH} > 7$
 $t = 25^\circ\text{C}$

$\text{KMnO}_4, \text{H}^+$,
нагревание

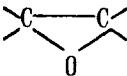
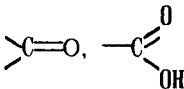
O_2 (катали-
затор)



спирты



виниальные ди-
олы (гликоли)



эпоксиды


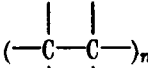
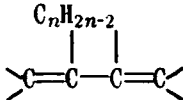
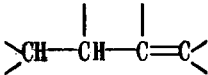
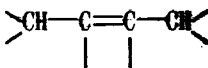
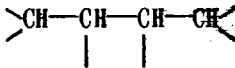
В присутствии пероксидов
реакция присоединения HBr
идет против правила Марковни-
кова

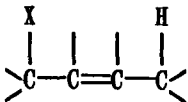
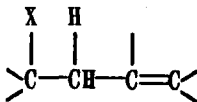
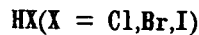
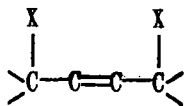
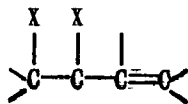
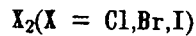
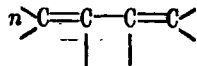
Электрофильное присоеди-
нение. Проходит по правилу Марковни-
кова. Метод получения спиртов
(см. разд. III; 3)

Метод получения виниальных
диолов (см. разд. III; 3)

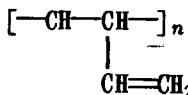
Окисление алкенов до
карбонильных соединений
и карбоновых кислот

Метод получения эпоксидов,
которые используются в поли-
мерных композициях, для по-
лучения диолов (см. разд. III;
3) и др.

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
n 	Полимеризация	 полимеры	Один из основных методов получения высокомолекулярных соединений
Алкадиены C_nH_{2n-2} 	H_2 (1 моль)	 	Реакции присоединения к сопряженным диеновым углеводородам проходят по схеме 1,2- и 1,4-присоединения
	H_2^* (2 моль)		



Полимеризация



1,2-присоединение



1,4-присоединение

Реакцию используют для
получения каучуков

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
<p>Алкины</p> C_nH_{2n-2}			
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	H_2 (1 моль)	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ \text{—C} & = & \text{C—} \end{array}$ <p>алкены</p>	
	H_2 (2 моль) (катализаторы: Pt, Pd, Ni)	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ \text{—C} & \text{—} & \text{C—} \\ & \\ H & H \end{array}$ <p>алканы</p>	
	X_2 (1 моль)	$\begin{array}{cc} X & X \\ & \\ \text{—C} & = & \text{C—} \end{array}$	Электрофильное присоединение. Синтез галогеноалкенов

X_2 (2 моль)
 $X = Br, Cl$

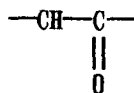
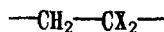
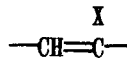
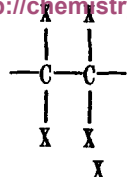
HX (1 моль)

HX (2 моль)
 $X = Br, Cl, I$

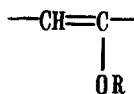
$H_2O(H^+, Hg^{2+})$

HOR (R —алкил)
 (сильные ос-
 нования)

$NaNH_2$
 ($Na + NH_3$ —жид-
 кий)



карбонильные сое-
 динения



виниловые
 эфиры

$R-C \equiv CNa$
 ацетилены

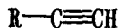
Метод получения полигалоген-
 алканов (см. разд. III, 2)

Электрофильное присоеди-
 нение,
 подчиняется правилу Марковни-
 кова

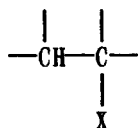
Реакция Кучерова. Метод
 получения уксусного альде-
 гида и кетонов (см. разд. III; 4)

Алкилвиниловые эфиры исполь-
 зуют для получения высоко-
 молекулярных соединений
 различного назначения

В реакцию вступают ацети-
 лен или монозамещенные
 ацетилены



Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
Алкилгалогениды $R-X$ R = алкил; X = Cl, Br, I	$R'MgX(X=Cl, Br, I)$	$R-C\equiv C-MgX$ реактивы Иодича	Используют в органическом синтезе для введения группы, содержащей тройную углерод-углеродную связь
	а) $H_2O(NaOH)$	$R-OH$ спирты	(а-ж) реакции нуклеофильного замещения Метод получения спиртов (см. разд. III; 3)
	б) $R'OH$ (Na)	ROR' простые эфиры	
	в) $R'-C(=O)ONa$	$R'-C(=O)OR$ сложные эфиры	Метод получения сложных эфиров карбоновых кислот (см. разд. III; 5)
	г) NH_3	$R-NH_2$ первичные амины	Метод получения алкиламинов (см. разд. III; 7)
	д) $R'-C\equiv CNa$	$R-C\equiv C-R'$ алкины	Метод получения алкинов (см. разд. III; 1.2)



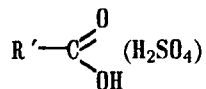
Одноатом-
ные насы-
щенные
спирты
(алкано-
лы)
 $\text{R}-\text{OH}$

e) KCN

ж) NaNO_2

KOH (спирт)

Na



$\text{HX} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

$\text{PX}_5 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$

POCl_3

SOCl_2

<http://chemistry-chemists.com>



нитрилы

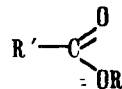


нитроалканы



RONa

алкоголяты



сложные эфиры

$\text{R}-\text{X}$

$(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

галогенопроиз-
водные

Метод получения нитрилов кар-
боновых кислот (см.разд.III;5)

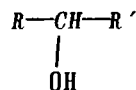
Метод получения нитроалканов
(см.разд.III;6)

Реакция отщепления (дегидро-
галогенирование), подчиняет-
ся правилу Зайцева. Метод
получения алкенов (см.разд.
III;1.2)

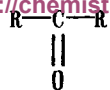
Метод получения сложных эфи-
ров карбоновых кислот (эте-
рификация), см.разд.III;5

Реакция протекает по механиз-
му нуклеофильного замещения.
Метод получения алкилгалогени-
дов (см.разд.III;2)

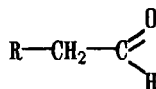
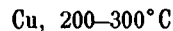
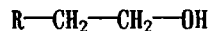
Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
$\begin{array}{c} \diagup \text{CH} - \text{C} \diagdown \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H_2SO_4 , нагревание	$\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{алкены} \end{array}$	Внутримолекулярная дегидратация. Подчиняется правилу Зайцева (см). Метод получения алкенов (см. разд. III; 1.2)
$\text{R}-\text{OH}$	H_2SO_4 или Al_2O_3 , 300°C	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$ простые эфиры	Межмолекулярная дегидратация
$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (H_2SO_4)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ альдегиды $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ карбоновые кислоты	Окисление первичных спиртов приводит к получению альдегидов и карбоновых кислот



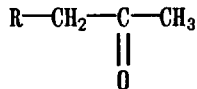
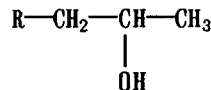
<http://chemistry-chemists.com>



Окисление вторичных спиртов приводит к получению кетон (см. разд. III; 4)

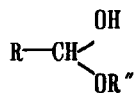


Реакция дегидрогенизации. Метод получения альдегидов или кетон (см. разд. III; 4)

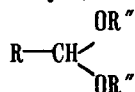


кетон

Альдегиды



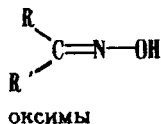
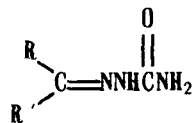
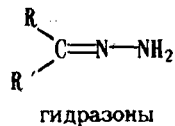
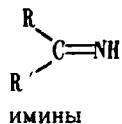
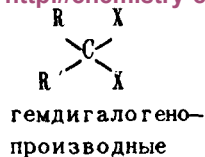
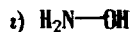
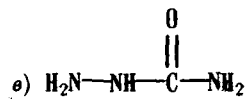
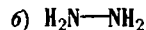
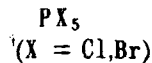
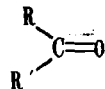
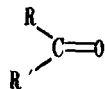
полуацеталь



ацеталь

(a-b) реакции нуклеофильного присоединения

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакции	Примечания
<p>Кетоны</p> $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	<p>a) HCN</p> <p>б) NaHSO₃</p> <p>H₂(Pt,Pd,Ni)</p> <p>H₂(Pt,Pd,Ni)</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}' \quad \text{CN} \end{array}$ <p>циангидрины,</p> <p>оксинитрилы</p> $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}' \quad \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ <p>бисульфитные производные</p> $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R}' \end{array}$	<p>Реакцию используют как метод для наращивания углеродной цепи (см.разд. III;9)</p> <p>Реакцию используют для идентификации, очистки и выделения альдегидов и кетонов из смесей с другими органическими веществами</p> <p>Метод получения первичных спиртов (см.разд. III; 3)</p> <p>Метод получения вторичных спиртов (см.разд. III;3)</p>

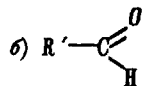


Замещение карбонильной группы на галоген. Метод получения гемдигалогенопроизводных (см. разд. III;2)

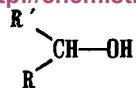
(а-г) реакции типа присоединение - отщепление. Реакции б-г используют для идентификации

очистки и выделения альдегидов и кетонов

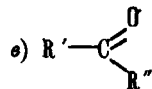
Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\text{OH}^-$ $(\text{Ag}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)$ $\text{Cu}^{2+}(\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{NaOH})$ соли винной кислоты	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{C}}}$ соли карбоновых кислот $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{C}}}$ соли карбоновых кислот	Реакция "серебряного зеркала" Качественная реакция на альдегиды Реакция с реактивом Фелинга. Качественная реакция на альдегиды
$\text{a) } \text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	1) RMgX 2) H_2O $(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ первичные спирты	Реакции (a-с) - методы синтеза первичных, вторичных и третичных спиртов (см. разд. III; 3)



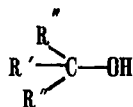
- 1) $RMgX$
- 2) H_2O



вторичные спирты

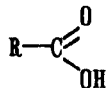


- 1) $RMgX$
- 2) H_2O

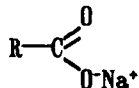


третичные спирты

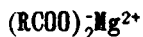
**Карбоновые
кислоты**



$NaOH$



Mg



соли карбоновых
кислот

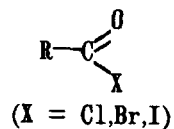
$PX_5 (X = Cl, Br)$

Натриевые и калиевые соли
высших предельных карбо-
новых кислот используют
в качестве моющих средств

Получение галогенангидридов
карбоновых кислот

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
	$PX_3 (X = Cl, Br)$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ \diagdown \\ X \end{array}$	
	$SOCl_2$ $POCl_3$	$(X = Cl, Br)$ галогенангидриды	
	NH_3 , нагревание	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array}$ амиды карбоновых кислот	Метод получения амидов карбоновых кислот
	$R'OH (H_2SO_4)$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ \diagdown \\ OR \end{array}$ сложные эфиры	Метод получения эфиров карбоновых кислот (см. разд. III; 3)

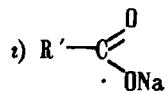
Галогенангид-
риды карбо-
новых кислот



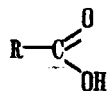
а) H_2O

б) HOR'

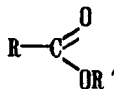
в) NH_3



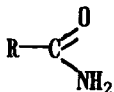
<http://chemistry-chemists.com>



карбоновые кислоты



сложные эфиры



амиды карбоновых
кислот

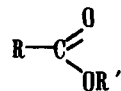


ангидриды карбо-
новых кислот

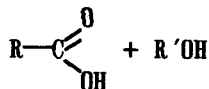
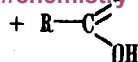
Реакции (а-г) используют
для получения производных
карбоновых кислот: сложных
эфиров, амидов, ангидридов

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
<p>Ангидриды карбоновых кислот</p> $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O}) \end{array}$	<p>а) H_2O</p> <p>б) HOR'</p> <p>в) NH_3</p>	$2\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{OR}' \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} +$	<p>Реакции (а-в) используют для получения производных карбоновых кислот: сложных эфиров, амидов. Реакция б лежит в основе получения ацетатного волокна (см. разд. III; 9)</p>

Сложные эфиры карбоновых кислот

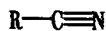
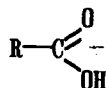
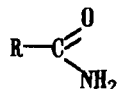


(кислая или щелочная среда)



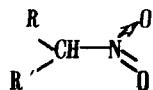
При кислотном гидролизе продуктами реакции являются карбоновая кислота и спирт, при щелочном гидролизе (омыление) — соль карбоновой кислоты и спирт. Реакция омыления жиров (сложных эфиров глицерина) лежит в основе получения мыла (см. разд. III; 5)

Амиды карбоновых кислот

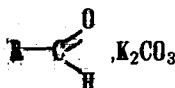
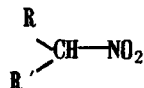


нитрилы карбоновых кислот

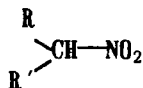
Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
Нитрилы карбоновых кислот $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	H_2O $\text{H}_2\text{O}_2(\text{NaOH})$ $\text{LiAlH}_4 \text{ или}$ другой восстановитель $\text{H}_2(\text{Pt, Pd, Ni})$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ $\text{R}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ амин	Вследствие доступности нитрилов реакцию часто используют для получения карбоновых кислот Метод получения первичных аминов (см. разд. III.7)
Нитросоединения $\text{R}-\text{NO}_2$	$\text{H}_2(\text{Ni})$ LiAlH_4 NaBH_4 и другие восстановители	$\text{R}-\text{NH}_2$	Общий метод получения первичных аминов (см. разд. III.7 и IV.2.4)



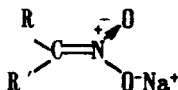
NaOH



HNO₂

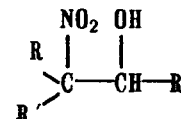
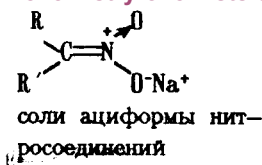


HNO₂

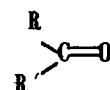
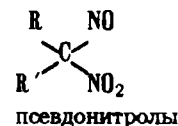
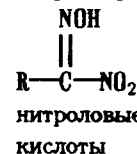


H₂SO₄

соли первичных
или вторичных
нитросоединений



нитроспирты



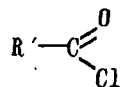
альдегиды или кетоны

В щелочной среде первичные и вторичные нитросоединения способны таутомерно переходить в кислую форму (ациформа)

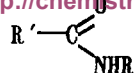
Метод получения нитроспиртов (реакция Анри)

Метод получения альдегидов и кетонов (реакция Нефа)

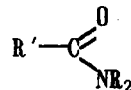
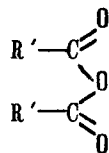
Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
Алифатические амины		$\text{R}-\text{NH}_3^+$ R_2NH_2^+ R_3NH^+ соли первичных, вторичных или третичных аминов	Основность аминов зависит от числа и строения алкильных радикалов, связанных с атомом азота
$\text{R}-\text{NH}_2$ R_2NH R_3N	H^+ (кислоты)		
$\text{R}-\text{NH}_2$	$\text{R}'-\text{X}$ (X = Cl, Br, I)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \text{NH} \\ \text{R}' \end{array}$ вторичный амин	Алкилирование. Метод получения вторичных, третичных аминов и четвертичных аммониевых солей
R_2NH		$\text{R}_2\text{NR}'$ третичный амин	
R_3N		$\text{R}_3\text{NR}'\text{X}^+$ четвертичная аммониевая соль	



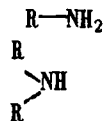
<http://chemistry-chemists.com>



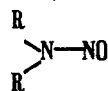
N-Ацилирование. В реакцию вступают первичные и вторичные, но не третичные амины



N-замещенные амиды карбоновых кислот



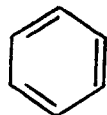
ROH, алкены



Реакция с азотистой кислотой приводит к различным продуктам в случае первичных, вторичных и третичных аминов, т.е. позволяет различать их друг от друга



N-нитрозоамины
 $[R_3N \cdot HNO_2]$
 неустойчивые соли, разлагающиеся водой

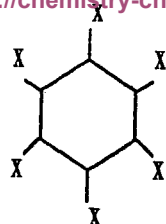


б) X_2 ($X = Cl, Br$), ультра-фиолетовое освещение

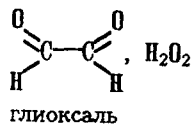
в) O_3, H_2O

г) X_2 ($X = Cl, Br$); $AlCl_3$,

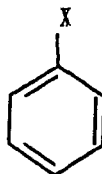
$AlBr_3, FeCl_3, ZnCl_2$



гексагалогенцикло-гексан



глиоксаль



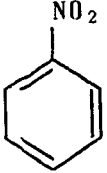
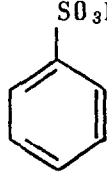
хлор- или бром-бензол

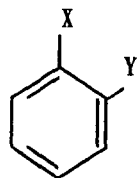
Реакция радикального присоединения

Присоединение озона приводит к образованию триозонида, который разлагается водой до глиоксаля

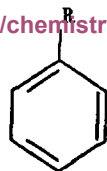
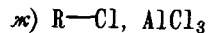
Реакции электрофильного замещения (г-э) и спользуют

для получения хлор- и бром-производных ряда бензола, содержащих атомы галогена в кольце

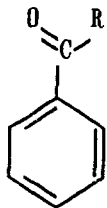
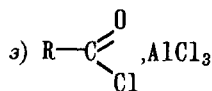
Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
	д) $\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ конц. })$	 <p>нитробензол</p>	Основная реакция получения нитропроизводных ряда бензола — исходных соединений в синтезе красителей (см. разд. IV;2.4)
	е) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{SO}_3)$	 <p>бензосульфокислота</p>	Реакцию используют в промышленном органическом синтезе полупродуктов для получения красителей, синтетических моющих средств



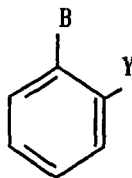
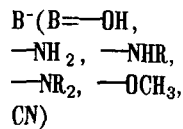
X = Cl, Br, I
Y = NO₂, CN,
COOH и дру-
гие элект-
роакцеп-
торные груп-
пы



алкилбензолы



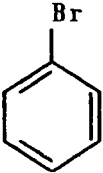
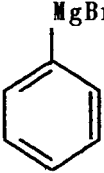
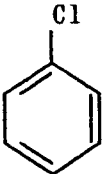
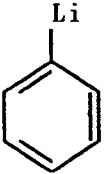
ацилбензолы

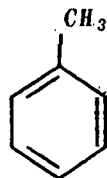


Реакцию используют для полу-
чения гомологов бензола

Реакцию применяют для полу-
чения карбонилсодержащих
соединений ароматического
ряда (см. разд. IV; 2.6)

Реакции нуклеофильного заме-
щения в ряду бензола, как
правило, протекают в присут-
ствии в о- и (или) п-положе-
ниях активирующих электроноак-
цепторных заместителей. Испол-
зуют для синтеза фенолов, ами-
нов, нитрилов и др.

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
	<p>a) Mg, абс. эфир</p>	 фенилмагнибромид	<p>(a-б) реакции – получения металлорганических производных бензола, используют для синтеза разнообразных ароматических соединений</p>
	<p>б) Li или C₄H₉Li</p>	 фениллитий	

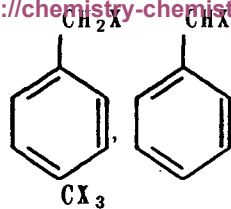
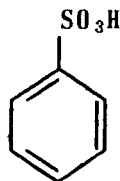


$\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$

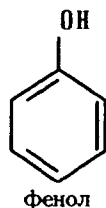
(ультрафиолетовое облучение или перексиды)

$\text{HNO}_3 (\text{H}_2\text{O}, 130-150^\circ\text{C})$

1) NaOH ,
2) $\text{HCl} (\text{H}_2\text{O})$
сплавление



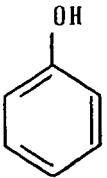
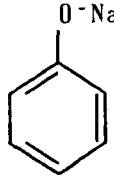
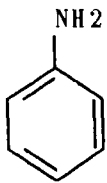
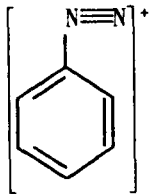
галогеналкильные производные бензола

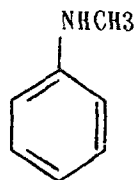


Реакции радикального замещения атомов во-

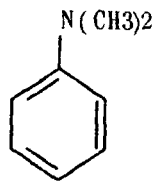
дорода в боковой цепи (см. разд. III; 1.1; 2)

Реакция щелочного плавления — один из основных методов получения фенолов

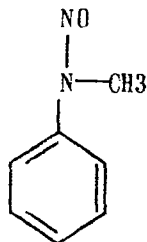
Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
<p>Фенолы</p> 	<p>NaOH</p>	<p>O^-Na^+</p>  <p>фенолят натрия</p>	<p>Фенолы в отличие от спиртов образуют соли (феноляты) при действии не только металлов, но и водных растворов щелочей (ср. разд. III; 3)</p>
<p>Ароматические амины</p>  <p>Первичные амины</p>	<p>$NaNO_2, HCl$</p>	 <p>Cl^-</p> <p>хлорид фенилдиазония, фенилдиазоний-хлорид</p>	<p>Реакция диазотирования (получение солей диазония), Используют для получения диазосоставляющих – исходных соединений в синтезе азокрасителей (см. разд. IV; 2.5)</p>



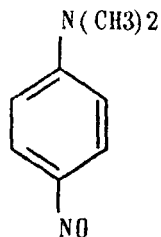
Вторичные
амины



Третичные
амины



N-нитрозосоединения



N,N-диметил-*p*-нитро-
розоамин

При действии азотистой
кислоты на третичные
ароматические амины
происходит замещение
атома водорода на нитрозогруппу
в *p*-положении относительно
аминогруппы

520

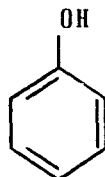
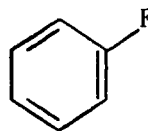
HCl или Cu, HX

HF + BF₃

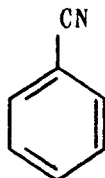
в) H₂O (H₂SO₄,
нагревание)

г) Cu₂CN₂

<http://chemistry-chemists.com>



фенол

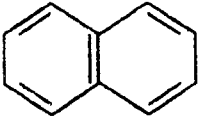
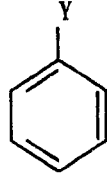
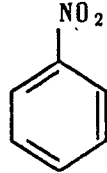
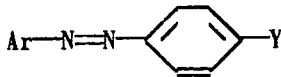
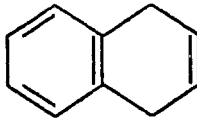


бензонитрил

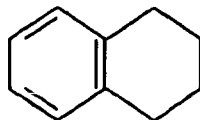
водных исходя из ароматических аминов через соли диазония (см. разд. IV; 2.2)

Один из методов получения фенолов (см. разд. IV; 2.3)

Метод синтеза нитрилов ароматических карбоновых кислот

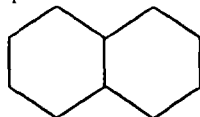
Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
<p>Многоядерные ароматические соединения</p>  <p>нафталин</p>	<p>д) NaNO_2 (Cu_2SO_4)</p>  <p>($\text{Y} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2$)</p> <p>$\text{H}_2(\text{Na}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 78^\circ \text{C})$</p>	   <p>1,4-дигидронафталин</p>	<p>Один из методов введения нитро-группы в бензольное кольцо</p> <p>Реакция азосочетания, используют для получения азокрасителей разнообразного строения</p> <p>Нафталин присоединяет водород легче, чем бензол. В зависимости от условий проведения</p>

H_2 (Na, $C_5H_{11}OH$,
 $132^\circ C$)



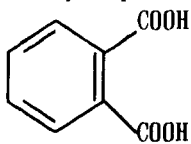
1,2,3,4-тетрагидро-
нафталин

H_2 ($200^\circ C$, 10, 13–30,
39 МПа, Ni)



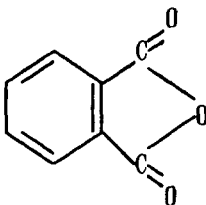
1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-
декагидронафталин

$K_2Cr_2O_7, H_2SO_4$



фталевая кислота

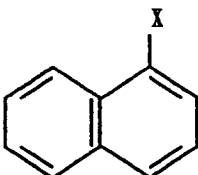
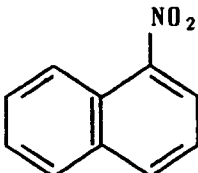
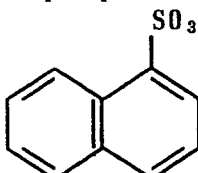
O_2 ($400^\circ C$, V_2O_5)



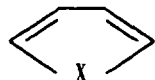
фталевый ангидрид

реакции образуются различные
продукты

Реакции окисления в зависи-
мости от условий приводят
к фталевому ангидриду либо
к фталевой кислоте

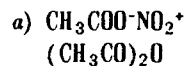
Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
	а) $X_2(X = Cl, Br)$	 α -галогеннафталины	Реакции электрофильного замещения (α - β) протекают преимущественно в α -положении нафталинового кольца
	б) HNO_3 ($H_2SO_4, 50-60^\circ C$)	 α -нитронафталин	
	в) $H_2SO_4, 50^\circ C$	 α -нафталинсульфо- кислота	

Гетероциклические соединения

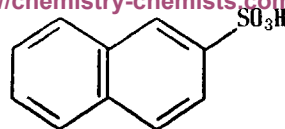
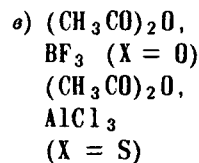
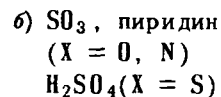


X = O, N, S

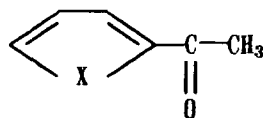
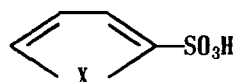
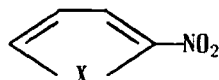
150°C



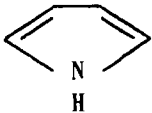
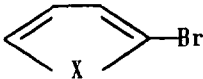
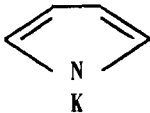
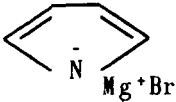
(X = O, N)

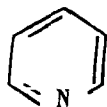


β -нафталинсульфо-
 лота



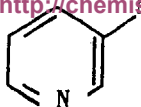
Реакции электрофильного замещения (α - ϵ) проходят преимущественно в α -положение гетероцикла

Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
	з) Br ₂		<p>Реакции а, б иллюстрируют кислотные свойства пиррола</p>
	а) К	 пиррол—калий	
	б) CH ₃ MgBr	 пиррол—магнийбромид	



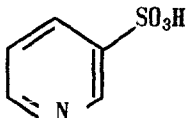
a) $\text{KNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$
(300°C)

<http://chemistry-chemists.com>

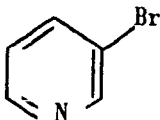


Реакции являются реакциями электрофильного замещения ($\alpha-\sigma$), преимущественно атака проходит в β -положение пиридинового кольца

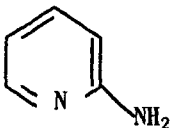
б) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{SO}_3),$
 $\text{HgSO}_4(220^\circ\text{C})$



в) $\text{Br}_2, 300^\circ\text{C}$

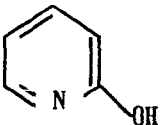


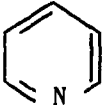
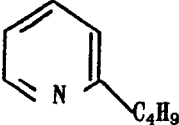
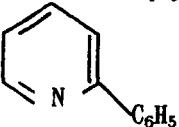
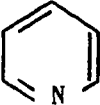
а) $\text{NaNH}_2(100^\circ\text{C})$



Реакции нуклеофильного замещения ($\alpha-\tau$). Атака преимущественно проходит в α -положение пиридинового кольца

б) $\text{KOH}(320^\circ\text{C})$



Соединения	Реагенты и условия реакций	Продукты реакций	Примечания
	$\text{e) C}_4\text{H}_9\text{Li} (100^\circ\text{C})$		Пиридин и его гомологи образуют соли с кислотами. Основность пиридина ниже основности алифатических аминов
	$\text{z) C}_6\text{H}_5\text{Li} (100-110^\circ\text{C})$		
	$\text{H}^+ (\text{кислоты})$	 H^+ соли пиридина	

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов — М.: Легпромбытиздат, 1985.
2. Мельников Б.Н., Блиничева И.Б., Виноградова Г.И., Лебедева В.И. Прогресс текстильной химии — М.: Легпромбытиздат, 1988.
3. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. 4-е изд. — М.: Высшая школа, 1981.
4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии — М.: Химия, 1977.
5. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей — М.: Химия, 1984.
6. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. — М.: Мир, 1981.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агликон 243
Адамантан 275
Аденин 479
Азобензол 324
Азометины (основания Шиффа) 390
Азокрасители 375 сл.
Азоксibenзол 323-324
Азосоединения 362 сл.
Азосоставляющая 375
Азотолы 427-428
Акрилан 185
Акцептор 34
Алициклические соединения 273-280
Алканы (парафины) 56 сл.
- изомерия, номенклатура 56-59
- использование 68
- методы получения 62-64
- спектральные характеристики 61-62
- физические свойства 62
Алкадиены 87-89.
- химические свойства 90-92
Алкены (олефины) 71 сл.
- изомерия 72-74
- методы получения 76-78
- применение 86-87
- спектральные свойства 75
- физические свойства 74
- химические свойства 78-86
Алкил (арил) галогенсиланы 264
Алкил (арил) оксисиланы 264
Алкилсиланы 264
Алкины (ацетилены) 94 сл.
- изомерия 96
- методы получения 96-97
- номенклатура 95
- химические свойства 98-101
Алколяты спиртов 134-135
Аллилгалогениды 117
Альдегид
- акриловый (акролеин) 152
- бензальдегид 385, 386, 388
- глицериновый 51, 52, 144
- коричный 390
- кротоновый 160
- муравьиный (формальдегид) 151
- уксусный 99, 151
- хлораль 156
Альдегиды алифатические 149
- методы получения 151-154
- непредельные 165-166
- номенклатура, изомерия 149-150
- полимеризация 159
- спектральные характеристики 151
- физические свойства 150-151
- химические свойства 154-165
Альдегиды ароматические 384 сл.
- методы получения 386 сл.
- номенклатура 385
- физические свойства 385
- химические свойства 386
Альдозы 227
Альдоли 160
Амилоза 257
Амилопектин 257

- Аминоазосоединения 374
- Аминокислоты 206 сл.
 - методы получения 210-211
 - номенклатура, изомерия 206-208
 - реакции в живых организмах 213-214
 - физические свойства 208
 - химические свойства 211-213
- Аминокислоты ароматические 398
- Амины алифатические 194 сл.
 - кислотность 200
 - классификация, номенклатура 194-196
 - методы получения 198-200
 - основность 200
 - спектральные характеристики 197-198
 - физические свойства 196-197
 - химические свойства 200-203
- Амины ароматические 350 сл.
 - N-алкилирование 354
 - N-арилрование 354-355
 - N-ацилирование 358
 - бромирование 359
 - значение для синтеза красителей 360-361
 - канонические формы 356
 - нитрование 359
 - номенклатура, изомерия 351
 - реакции конденсации 359-360
 - реакции с азотистой кислотой 357
 - окисление 357
 - основность 355-356
 - физические свойства 352
 - химические свойства 355
- Амфотерность 211
- Анальгин 461
- Ангидрид
 - бензойный 396
 - фталевый 395
- Анилиды 358
- Антиоксиданты 348
- Антипирин 459
- Антифризы 146
- Антрацен 428-429
 - химические свойства 429
 - энергия резонанса 430
- Антрахинон 414, 430, 432 сл.
- Арениевые ионы 293
- Арилгалогениды 354
- Арилгидроксиламины 323
- Ароматизация 290
- Ароматические соединения 281 сл.
 - методы получения 289 сл.
 - номенклатура, изомерия 286-287
 - спектральные характеристики 288
 - физические свойства 288
- Атом углерода 59
 - асимметрический (хиральный) 50
- Ацены 412
- Ацетали 156-157
- Ацетилен 101
- Ацетон 152
- Ацидофобность 451
- Ациталь 159
- Ацилирование
 - аминов 202
 - спиртов 176
- Ациформа нитросоединений 190-191
- Бакелит 344
- Батахромный сдвиг 380
- Белки 218 сл.
 - денатурация 221
 - состав и строение 218-221
 - структура 218-219
- Бензидин 404
- Бензол 282 сл.
 - галогенопроизводные 314 сл.
 - методы получения 315-316
 - физические свойства 314
 - химические свойства 316-320
 - нитропроизводные 320 сл.
 - методы получения 321-322
 - физические свойства 321
 - химические свойства 322
 - озонирование 292

- *o* (орто)-положение 286
- *m* (мета)-положение 287
- *p* (пара)-положение 287
- реакции нуклеофильного замещения 306 сл.
- реакции электрофильного замещения 292 сл.
- алкилирование 298-299
- ацилирование 299-300
- галогенирование 295-296
- нитрование 296-297
- сульфирование 297-298
- строение 282 сл.
- сульфокислоты 325 сл.
- кислотность 326
- методы получения 326
- физические свойства 326
- o*-Бензохинон 347, 391
- p*-Бензохинон 347, 391, 392
- Биполярный ион 209
- Бисульфитные производные 158
- Бута-1,3-диен (дивинил) 90-91

- Валентный угол 39
- Винилацетат 141
- Винилацетилен 101
- Винилгалогениды 117
- Винилпиридин 470
- Винилхлорид (хлоретен) 117
- Внутримолекулярная дегидратация 138, 145
- Высокомолекулярные кремнийорганические соединения 266-268

- Галогенопроизводные алифатических углеводородов 104 сл.
- предельные моногалогенопроизводные 104 сл.
- изомерия 195
- классификация, номенклатура 104-105
- методы получения 107-108
- физические свойства 105-106
- химические свойства 108 сл.
- непредельные моногалогенопроизводные 117 сл.
- классификация, номенклатура, методы получения 117 сл.
- особенности поведения в реакциях нуклеофильного замещения 118
- полигалогенопроизводные 119
- фторпроизводные 120-121
- Гексаметилендиамин 204
- Гемоглобин 452-453
- Гены 481
- Гибридизация орбиталей 35 сл.
 sp^3 36
 sp^2 37
 sp 38
- Гидразобензол 324
- Гидразоны 130-131, 161
- Гидроборирование - окисление 130-131
- Гидрохинон
- использование в фотографии 348
- Гипсохромный сдвиг 380
- Гликозидный гидроксил 233
- Гликозиды 242-243
- Гликоли 142, 146
- Глифталевые смолы 147, 399
- Глицерин (пропан-1,2,3-триол) 143, 146, 147
- Глюкоза 247 сл.
- алкилирование 243-244
- ацилирование 244-245
- брожение 246
- восстановление 238-239
- окисление 239-240
- реакция со спиртами 242-243
- эполимеризация 245-246
- Гомологическая разность 56
- Гуанин 480

- Дегидробензол 319
- Дегидрирование спиртов 140
- Дегидроциклизация 290

- Дезоксиаденозин 480
2-Дезоксидеривоза 477, 478
Дезоксинуклеиновые кислоты
- первичная структура 479
- вторичная структура 479
Дезоксицитидин 479
Декалин 419
Декстрины 257
Десульфирование 329
Детергенты 68, 181, 329
Диазогруппа 364 сл.
- восстановление 369
- замещение 364-368
Диазосоединения 362 сл.
Диазосоставляющая 375
Диазотаты натрия 364
Диастереомеры 51
Диглим 146
Диеновый синтез 279
Дикетопиперазины 212
2,3-Диметилбута-1,3-диен 89
Диметилольные производные 162
2,5-Диметилпиридин 443
Диоксандибромид 455, 477
Диоксиацетон 144
Дисазокраситель 406
Дисахариды 246 сл.
- восстанавливающие 247-249
- невосстанавливающие 249-250
Дифенил (бифенил) 403, 404
Дифениламин 351
Дифенилкетон (бензофенон) 385, 367
Дифенилметан 403
Дофамин 214

Енолы 140

Жиры 143, 181-183

Заряд 338

Изоксазол 443
Изомерия
- геометрическая (цис, транс) 73
- оптическая 48 сл.
- система R, S 52-53
- структурная 72
Изомеры
- α и β -аномеры 233
- конформационные 57
Изохинолин (бензо (с)-пиридин) 444, 462
Изоэлектрическая точка 209
Имины 161
Индиго белое 455-456
Индоксил 450
Индол 453 сл.
Иодол 459
Ион
- молекулярный 26
- бромония 79
Ионообменные материалы 471

Канонические формы 301, 356, 416,
421-424, 429, 450, 464-469
Капролактam 213
Карбанион 40
Карбокатион 40
Карбонилы металлов 270
Карбоновые кислоты
- алифатические 168 сл.
- непредельные одноосновные 181 сл.
- предельные одноосновные
- амиды 176, 177
- ангидриды 175, 176
- галогенангидриды 174, 175
- методы получения 171-173
- нитрилы 178
- номенклатура, изомерия 168, 169
- сложные эфиры 178, 179
- спектральные характеристики 171
- физические свойства 169-171
- химические свойства 173, 174
- предельные двухосновные 186, 187
- ароматические 392 сл.
- методы получения 393 сл.

- номенклатура, изомерия 392, 393
- физические свойства 395
- Карбоциклические соединения 273 сл.
- Канцерогены 360, 407
- Катион
 - арилдиазония 363
 - ацилия 299
 - бензил 317
 - нитрозония 363
 - нитрония 296, 297
 - трифенилметил 408
- Каучук
 - вулканизация 92
 - натуральный 92, 93
 - синтетический 93, 94
- Квантовое число 30-31
- Квантовая механика (общие положения) 30
- Кетозы 227
- Кетолы 160
- Кетоны
 - алифатические 149 сл.
 - непредельные 165, 166
 - ароматические 384 сл.
- Комплекс
 - активированный 109, 122
 - Иощича 100
 - π 79, 293
 - σ 79, 293
- Конденсация
 - альдольная 159, 160
 - бензоиновая 389
 - Клейзена 389
 - кротоновая 159, 160
 - Перкина 389
- Конфигурация 51
- Конформационный анализ 278
- Конформация 57
- Красители
 - активные 474, 475, 485, 486
 - кислотные 427, 437, 484
 - основные 485
- прямые 486
- протравные 435, 485
- Крахмал 256 сл.
- Крашение
 - кубовое 437
 - ледяное 428
 - протравное 435
- Крекинг нефти 76
- метана 96
- Кремнийорганические соединения 263 сл.
- Креслан 186
- Ксилолы 309
- Кубан 275
- Кумол (изопропилбензол) 336
- гидроперекись 337
- Кумулены 87
- Купрен 101
- Куртель 186
- Лавсан (дакрон, терилен) 400
- Лейкосоединения (лейкооснования) 409
- Лак 435
- Лактамы 213
- Латекс 92, 94
- Малоусадочность 163
- Мальтоза 247, 248
- Межмолекулярная дегидратация 138, 146
- Металлоарены 270
- Металлоорганические соединения 260-263
- Металлоцены 271-272
- 2-Метил-5-винилпиридин 471
- 2-Метилбута-1,3-диен (изопрен) 89
- Метилловый красный 376
- Метилловый оранжевый 376
- Метилфенилкетон (ацетофенон) 385, 387
- 2-Метил-5-этилпиридин 464
- Метилэтилкетон 152
- Мерсеризация 252
- Механизм реакции
 - ариновый 319
 - замещения 109-114

- отщепления 114-116
- радикальный 45, 46
- Моносахариды 227 сл.
- брожение 246
- классификация, номенклатура, изомерия 227-233
- мутаротация 237
- пиранозные формы 231
- полуацетальные формы 233-235
- таутомерия 235-237
- физические свойства 237
- фуранозные формы 231
- химические свойства 237 сл.
- Мыла 179-181
- Напряженность циклов 276-278
- Нафталин 412, 413, 414 сл.
- канонические формы 416, 423, 424
- строение 415-418
- химические свойства 418 сл.
- ацилирование 420
- галогенирование 419-420
- нитрование 420
- правила замещения 422-424
- сульфирование 420
- Нафталин-1-сульфокислота 413
- Нафталин-2-сульфокислота 413
- Нафтенy 273
- α -Нафтамин 413, 425
- β -Нафтиламин 413, 426
- α -Нафтол 413, 425
- β -Нафтол 414, 425
- Нитрил акриловой кислоты (акрило-нитрил) 99
- Нитробензол 353
- Нитроглицерин 147
- Нитрозобензол 353
- Нитрон 186
- Нитросоединения алифатические 189 сл.
- методы получения 189, 190
- номенклатура, классификация 189
- химические свойства 190-192
- Нитросоединения ароматические
- восстановление 353
- Нитрующая смесь 321
- Номенклатура 26
- Нуклеиновые кислоты 477 сл.
- Нуклеозиды 478
- Нуклеотиды 479
- Обращение конфигурации (вальденовское) 109
- Озонирование бензола 292
- Окисление
- алканов 67
- алкенов 82-83
- альдегидов 164-165
- анилина 347, 358
- антрацена 430
- гидрохинона 347-348
- гомологов бензола 386, 394
- кетонов 165
- кумола 336
- моносахаридов 239-240
- нафталина 395, 419
- пиридина 468-469
- пирокатехина 347
- спиртов 139
- фенола 345
- 1,2,4-Оксадиазол 442
- Оксиазосоединения 373
- Оксид этена (окись этилена) 83
- Оксиислоты ароматические 397-398
- Оксимы 161
- Оксосинтез 153-154, 172
- Олигосахариды 226
- Орбиталь 32-35
- форма 38
- Паральдегид 159
- Парофазное нитрование 66, 67
- Пенициллины 461
- Пептиды 214 сл.

- твердофазный синтез 217
- Перегруппировка
- бензидиновая 404
- пинаколиновая 145
- α , β , γ -циколины 462, 463
- Пиридин 442, 461, 463 сл.
- методы получения 463, 464
- нуклеофильное замещение 467, 469, 470
- основность 464, 465
- N-окись 468, 469
- строение 463
- химические свойства 464
- электрофильное замещение 464, 469, 470
- Пиридинсульфотриоксид 451
- Пиримидин 461, 462
- Пиримидиновые основания 478
- Пиримидон 460
- Пирогаллол 346
- Пирокатехин 346
- Пиррол 443, 444 сл.
- Поливинилацетали 157
- Поливинилацетат 141
- Поливинилхлорид 118
- Полигалогенпроизводные 119, 120
- Полиизобутилен 87
- Полимеризация
- алкадиенов 91 сл.
- алкенов 83 сл.
- алкинов 101
- анионная 84
- альдегидов 159
- катионная 84
- координационная 85, 86
- свободно-радикальная 85
- эмульсионная 94
- Полиорганосилоксаны 268
- Полипропилен 86
- Полисахариды 250 сл.
- Полуацетали 156-157
- Поляриметр 48, 49
- Полиэтилен 86
- Правило
- Гофмана 116
- Зайцева 78, 115
- Марковникова 80, 81, 99
- Хюккеля 285, 417, 444
- Эльтекова 140
- Привитые сополимеры 471, 472
- Призман 275
- Проекция Ньюмена 457
- Протрава 435, 436
- Псевдокислоты 191
- Псевдонитролы 192
- Пурин 461, 462
- Пуриновые основания 479
- Радикалы (заместители)
- аллил 72
- бензил 287
- винил 72
- изопропенил 72
- пероксидный 348
- толил 287
- фенил 287
- феноксильный 344
- свободные 58
- трифенилметил 408
- Рацемат 50
- Рацемическая смесь 49
- Реагент 45, 109
- Реагенты 45-46
- Реактив
- Гриньяра 361
- Лукаса 137
- Толленса 164
- Фелинга 165
- Реакции
- азосочетания 370
- бимолекулярные 109, 114-115
- галогенирования 64
- гидратации 82
- гидрирования 78
- гидроборирования - окисления 130
- гидролиза 131, 136

- дегидротации 77, 138
- дегидрирования 68, 76, 140
- дегидрогалогенирования 77
- дезаминирования 213
- декарбоксилирования 64
- диазотирования 362-364
- замещения 46
- классификация 45 сл.
- крекинга 67, 76
- мономолекулярные 110, 114-115
- нитрования 66
- окисления 67, 139
- отщепления 47
- переаминирования 213
- перегруппировок 47
- свободно-радикальные цепные 65
- "серебряного зеркала" 387, 164-165
- этерификации 135

Реакции именные

- Анри 191
- Бюхерера 425
- Вагнера 143
- Вильямсона 338
- Вюрца 63
- Вюрца-Фиттига 291, 299
- Гаттермана 366
- Зандмейера 366
- Зинина 322, 353
- Ильинского 434
- Канниццаро 388-389
- Кольбе-Шмитта 397, 442
- Коновалова 66
- Кучерова 99, 153
- Нафа 192
- Рашига 349
- Фишера 454
- Фриделя-Крафтса 387
- Хеуорса 415-416
- Чичибабина 468
- Шимана 365
- Штреккера-Зелинского 210
- Юрьева 452

Резина 92

Резорцин 346

Ряд старшенства заместителей 52, 53

Сахароза 249

Свет плоскополяризованный 49

Свободные радикалы 40

Связь

- аксиальная 278

- банановая 278

- водородная 32, 127, 150, 170, 171, 197, 333

- внутримолекулярная 334

- межмолекулярная 334

- двойная 37

- длина 38

- ионная 32

- ковалентная 32

- координационная 34

- кумулированная 87, 88

- ординарная 35, 36

- пептидная 215

- полярная 278

- полярность 39

- споряжение 44, 88

- π -связь 38

- σ -связь 36

- тройная 38

- энергия 39

Семикарбазоны 161

Силанолы 264

Смолы ионнообменные 311

Соли диазония 316, 337, 363

Сополимеризация 86

Спектральные методы исследования
17 сл.

- спектры инфракрасные 18

- масс-спектрометрия 23

- спектры ультрафиолетовые 19

- спектры ядерного магнитного резонанса
20

Спин-спиновое взаимодействие 27

Спирты

- аллиловый 142
 - бензиловый 388
 - виниловый 140
 - поливиниловый 141
 - насыщенные (предельные)
 - ненасыщенные 140-142
 - изомерия 125
 - классификация, номенклатура 124, 125
 - методы получения 129 сл.
 - многоатомные 142-147
 - спектральные характеристики 128, 129
 - физические свойства 126-128
 - химические свойства 134-140
- Стереорегулярный полимер 92
- Стирол 309
- Субстрат 45, 109
- Сульфамидные препараты 329

Таннины 397, 398

Теория

- Вайера 276
 - Вант-Гоффа 276
 - кислот и оснований 47, 48
 - определение Аррениуса 47
 - определение Бренстеда-Лаури 47, 48
 - концепция Льюиса 48
 - радикалов 28
 - резонанса 44 сл.
 - типов 28
 - химического строения (Бутлерова) 29
 - цветности 376 сл.
 - осцилляционная 379
 - хиноидная 378
 - хромофорно-ауксохромная 378
 - электронная 379
- Тетралин 414, 418
- Тимин 479
- Тиофен 442, 445
- электрофильное замещение 451

Толуидины 352

Толуол 309

1,3,5-Триазин 461, 473

2,4,5-Триметилтиазол 443

Трифенилкарбинол 403, 408

Трифенилметан 403, 408

2,3,5-Трихлорпиридин 465

Углеводы (сахариды) 226 сл.

Уходящая группа 109

Фенантрен 413, 414

Фенилендиамины 351

1-Фенил-3-метилпиразолон-5 459

N-Фенилгидроксиламин 353

Феноксианион 372, 373

Фенолы одноатомные 332 сл.

- азсочетание 341-342
- восстановление 344
- галогенирование 339
- кислотность 337
- методы получения 335 сл.
- многоатомные 345 сл.
- нитрование 340
- окисление 344
- реакция с формальдегидом 342-344
- спектральные характеристики 334
- сульфирование 340-341
- физические свойства 333-334
- химические свойства 337 сл.

Фены 413

Ферментативный гидролиз 134

Ферроцен 271-272

Флороглюцин

Формулы 346

- Кекуле 282, 283

- Фишера (проекционные) 50, 51

- Хеуорса 234

Фреоны 121

Фруктоза 233, 239, 245, 249

Фторпласт (тефлон) 121

Фторпроизводные алифатических углеводородов 120-121

Функциональная группа 27

Фурадонин 459
Фуран 446, 447-448
Фурацилин 460

Хинолин (бензо(в)пиридин) 443, 461-462
Хинонметиды 343
Хиноны 391-392
2-Хлорбута-1,3-диен(хлорпрен) 89
Хлорофилл 451
Хризен 413
Хромофоры 378

Целлобиоза 248-249
Целлозольв 146
Целлюлоза 250-256
Циангидрины 158
Цианурхлорид (2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин) 475
Циклопропан 280

Цитозин 479

Щелочной плаз 328, 335, 346

Электронная пара 31
Элементарорганические соединения 259 сл.
- элементов 4-й группы 263-264
- элементов 5-й группы 269-272
Энантиомерия (оптические изомеры, оптические актиподы) 49
Эпоксиды 83
Этиленгликоль (этан-1,2-диол) 143, 146
Этилендиамин 204
Эфиры 204
Эффект 42 сл., 301
- индукционный 42 сл., 361
- кинетический, изотопный 294
- мезомерный 42 сл., 301, 337, 339, 359
- Хараша 82

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
-------------------	---

I. ВВЕДЕНИЕ

1. Предмет органической химии	6
2. Краткий очерк истории развития органической химии	7
3. Значение органической химии для текстильной и легкой промышленности	8
4. Основные сырьевые источники органических соединений	10
5. Органическая химия и охрана окружающей среды	10
6. Методы выделения и очистки органических соединений	14
7. Анализ органических соединений	16
8. Понятие о спектральных методах исследования	17
9. Классификация органических соединений	24
10. Номенклатура органических соединений	26

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Развитие теоретических представлений в органической химии	27
2. Некоторые основные положения квантовой механики	29
3. Типы связей в химических соединениях	31
4. Образование ковалентных связей атомом углерода	35
5. Свойства ковалентной связи	38
6. Промежуточные частицы (радикалы, карбокатионы, карбанионы)	40
7. Индукционный и мезомерный эффекты	42
8. Понятие о теории резонанса	44
9. Классификация органических реагентов и реакций	45
10. Обобщенная теория кислот и оснований	47
11. Основы энантиомерии (оптическая изомерия)	48

III. АЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Углеводороды	56
1.1. Предельные углеводороды (алканы, парафины)	56

1.2. Непредельные углеводороды	71
1.2.1. Алкены (олефины)	71
1.2.2. Алкадиены	87
1.2.3. Каучуки	92
1.2.4. Алкины (ацетилены)	94
2. Галогенопроизводные алифатических углеводородов	104
2.1. Предельные моногалогенопроизводные	104
2.2. Непредельные моногалогенопроизводные	117
2.3. Полигалогенопроизводные	119
2.4. Фторпроизводные	120
3. Спирты	124
3.1. Одноатомные насыщенные спирты	124
3.2. Одноатомные ненасыщенные спирты	140
3.3. Многоатомные спирты	142
4. Альдегиды и кетоны	149
4.1. Предельные альдегиды и кетоны	149
4.2. Непредельные альдегиды и кетоны	165
5. Карбоновые кислоты и их производные	168
5.1. Предельные одноосновные карбоновые кислоты	168
5.2. Получение и свойства галогенангидридов	174
5.3. Получение и свойства ангидридов	175
5.4. Получение и свойства амидов	176
5.5. Получение и свойства нитрилов	178
5.6. Получение и свойства сложных эфиров	178
5.7. Мыла	179
5.8. Жиры	181
5.9. Одноосновные непредельные кислоты	183
5.10. Предельные двухосновные кислоты	186
6. Алифатические азотсодержащие соединения	189
6.1. Нитросоединения	189
6.2. Алифатические амины	194
7. Соединения со смешанными функциями	206
7.1. Аминокислоты	206
7.2. Пептиды	214
7.3. Белки	218
7.4. Полиамидные волокна	223
7.5. Углеводы (сахариды)	226
7.5.1. Моносахариды	227
7.5.2. Дисахариды	246
7.5.3. Полисахариды	250
8. Элементарорганические соединения	259
8.1. Органические соединения металлов I группы	260

8.2. Органические соединения металлов II группы	261
8.3. Органические соединения металлов III группы	263
8.4. Органические соединения элементов IV группы	263
8.5. Элементорганические соединения V группы	269
8.6. Элементорганические соединения переходных металлов	269

IV. КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Алициклические соединения	273
2. Ароматические соединения	281
2.1. Углеводороды бензольного ряда	282
2.1.1. Строение бензола	282
2.1.2. Реакции электрофильного замещения	292
2.1.3. Реакции нуклеофильного замещения	306
2.2. Галогенопроизводные, нитропроизводные и сульфокислоты ряда бензола	314
2.2.1. Галогенопроизводные	314
2.2.2. Нитропроизводные	320
2.2.3. Сульфокислоты	325
2.3. Фенолы	332
2.3.1. Одноатомные фенолы	332
2.3.2. Многоатомные фенолы	345
2.4. Ароматические амины	350
2.5. Диазо- и азосоединения	362
2.6. Ароматические альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты	384
2.6.1. Ароматические альдегиды и кетоны	384
2.6.2. Ароматические карбоновые кислоты и их производные	392
2.6.3. Ароматические оксикислоты (фенолокислоты)	397
2.6.4. Ароматические аминокислоты	398
2.6.5. Двухосновные ароматические карбоновые кислоты	398
2.7. Многоядерные ароматические соединения	402
2.7.1. Многоядерные ароматические соединения с неконденсирован- ными бензольными ядрами	402
2.7.2. Многоядерные ароматические соединения с конденсирован- ными ядрами (нафталин, антрацен, антрахинон)	412

V. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Пятичленные гетероциклические соединения	443
1.1. Группы фурана, пиррола, тиюфена	443
1.2. Группа индола	453
2. Шестичленные гетероциклические соединения	461

2.1. Группа пиридина	463
2.2. Группа 1,3,5-триазина	473
3. Нуклеиновые кислоты	477

VI. КЛАССИФИКАЦИЯ ТИПОВ КРАСИТЕЛЕЙ И ПРИНЦИПЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Приложения	489
Литература	529
Предметный указатель	530
Оглавление	540

Учебное издание

**Швехгеймер Май-Генрих Августович
Кобраков Константин Иванович**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор *С.С.Трапезникова*
Художественный редактор *Т.А.Коленкова*
Художник *Н.Ю.Бабинова*
Технический редактор *Г.А.Виноградова*
Корректор *С.К.Завьялова*
Операторы *В.Н.Дулбар, Е.Н.Андропова*

ИБ № 9603

ЛР 010146 от 25.12.91	Изд. № ХЕ-22.	Сдано в набор 15.03.93
Подп. в печать 07.06.94	Формат 60×88 ¹ / ₁₆	Бум.тип.№2.
Гарнитура "Таймс".	Печать офсетная.	
Объем 33,52 усл.печ.л.	33,52 усл.кр.-отт.	32,60 уч.-изд.л.
Тираж 10 000 экз.	Зак. № 255	

Издательство "Высшая школа", 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д.29/14

Набрано на персональном компьютере издательства

Отпечатано в АООТ "Оригинал"
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.