

А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией
профессора М. Д. Стадничука

Издание пятое,
переработанное и дополненное

*Допущено Министерством образования РФ
в качестве учебника для студентов
химико-технологических вузов
и факультетов*

Санкт-Петербург
«Иван Федоров»
2003

ББК 24.2
П 30
УДК 547

Книгу к изданию подготовил
доктор химических наук, профессор
Мирослав Дмитриевич Стадничук

П 30

Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т.

Органическая химия: Учебник для вузов. // Под ред. Стадничука М. Д. — 5-е изд., перераб. и доп. — СПб., «Иван Федоров», 2002. — 624 с., илл.

ISBN 5-81940-067-4

В учебнике систематически изложены основы современной органической химии. В доступной форме даются сведения о квантово-химической природе простых и кратных связей. Излагаются современные взгляды на механизмы важнейших реакций. Большое внимание уделено практическому использованию достижений органической химии. Пятое издание существенно переработано и дополнено новыми данными, полученными в органической химии за последнее время.

Предназначается для студентов химико-технологических вузов и факультетов.

УДК 547
ББК 24.2

ISBN 5-81940-067-4

© Петров А. А. и др. 2002
© Изд-во «Иван Федоров», 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое читателю учебное пособие представляет собой пятое (первое посмертное) переработанное издание учебника А. А. Петрова, А. Т. Трощенко и Х. В. Бальяна по курсу «Органическая химия».

В учебнике в доступной для студентов 2–3 курсов форме изложены основы органической химии на современном уровне развития теории, экспериментальной техники и достижений промышленного производства органических веществ. Теоретические вопросы излагаются на основе бутлеровских представлений о взаимном влиянии атомов в молекулах и современных квантово-химических воззрений.

В учебнике значительное место отведено описанию механизмов важнейших реакций и практическому использованию достижений органической химии. Отмечается исключительная роль в современной органической химии физических методов исследования, однако излагается только сущность важнейших из них. Более подробные сведения студент может найти в специальных монографиях, список которых приведен в конце книги.

Объем и расположение материала соответствуют действующей программе по органической химии для химико-технологических специальностей вузов. Основу содержания книги составляет курс лекций по органической химии, читаемый в Санкт-Петербургском Технологическом институте.

При подготовке пятого издания учебника авторы ставили перед собой задачу значительно обновить фактический материал с учетом новых достижений в органической химии и технологии.

Переработке подвергнуты все разделы учебника. Значительно расширены сведения о современных методах лабораторного и промышленного органического синтеза, таких, как твердофазный синтез, межфазный катализ, синтез с применением краун-эфиров, металлокомплексный катализ. Значительно более глубоко и полно освещаются экологические вопросы.

Особенностью книги является и большее приспособление ее к условиям и возможностям самостоятельной работы студентов.

Кроме программного материала учебник содержит также материал для более углубленного изучения (набран петитом), обычно включающий самые последние данные в области развития теории и методов органического синтеза.

Проф. М. Д. Стадничук

**Пересчет некоторых используемых в книге
единиц физических величин в единицы СИ**

Длина	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Давление	$1 \text{ атм} \approx 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,1 \text{ МПа}$
	$1 \text{ мм рт. ст.} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Па}$
Энергия, теплота	$1 \text{ ккал} = 4,19 \text{ кДж}$
Электрический дипольный момент	$1 \text{ Д} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

ВВЕДЕНИЕ

1. ПРЕДМЕТ И ПУТИ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия изучает соединения углерода — углеводороды и их производные, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Выделение органической химии в самостоятельную научную дисциплину обусловлено большим числом и многообразием соединений углерода, наличием специфических свойств, отличающих их от соединений других элементов, и, наконец, их исключительным значением в жизни человека.

В настоящее время известно более 4,5 миллионов органических соединений, в то время как соединений неорганических всего около 700 тыс.

Превращения органических соединений управляются общими законами химии, а также специфическими закономерностями, характерными только для органических соединений. Органические соединения обычно менее стойки, чем неорганические, легче окисляются (горят), подавляющее большинство из них имеет только ковалентные связи между атомами.

Особое положение органической химии в системе наук обусловлено еще и тем, что она изучает более высокоорганизованную материю, чем неорганическая химия, и тесно связана с биологией: органические вещества появились на Земле позже неорганических, они являются носителями жизнедеятельности.

Но не только этим определяется исключительное значение органической химии. Органические соединения составляют основу многих отраслей химической промышленности (пластических масс, синтетического каучука и резины, моторного топлива и смазочных материалов, растворителей, лаков и пигментов, красителей для волокна, медикаментов, взрывчатых веществ, текстильных, кожевенных и пищевых материалов и т. д.) и широко используются в производстве.

С древнейших времен люди использовали природные органические вещества и получали из них различные продукты, например, спиртные напитки (вино, пиво, «мед»), уксус, органические красители (пурпур, индиго, ализарин), эфирные масла, сахар и др. Затем научились видоизменять эти вещества и воспроизводить природные процессы в условиях, отличных от природы. И уже значительно позже стали получать не существующие в природе вещества и материалы и изучать механизм химических процессов.

Одним из первых методов переработки природных веществ была перегонка. С ее помощью, например, из уксуса была получена уксусная кислота (IX в.), из бродящих жидкостей — этиловый спирт (XI в.), а затем спирта — перегонкой с серной кислотой — этиловый эфир (XVI в.), из природных смол — янтарная и бензойная кислоты. Впоследствии научились выделять нужные вещества методами кристаллизации, перегонки с паром и т. д.

Во второй половине XVIII в. М. В. Ломоносов и А. Лавуазье установили закон сохранения вещества и положили начало количественным методам исследования в химии. С этого времени в химию вошел химический анализ, т. е. определение качественного и количественного состава веществ. Прогресс в области химического анализа способствовал совершенствованию методов очистки химических веществ. В «аналитический» период развития химии начинает обособляться органическая химия.

Первая классификация химических соединений была дана в учебнике Н. Лемери в 1675 г. Он делил их по происхождению на минеральные, растительные и животные. Этот принцип, однако, не позволял отделить органические вещества от неорганических: по классификации Лемери, например, янтарная кислота относилась к группе минеральных веществ, так как ее получали перегонкой ископаемого янтара, поташ попадал в группу растительных веществ, а фосфат кальция — в группу животных веществ, так как их получали прокаливанием соответственно растительных (древесина) или животных (кости) материалов.

Только в первой половине XIX в. было предложено выделить соединения углерода в самостоятельную химическую дисциплину — органическую химию. При этом многие ученые, в том числе знаменитый шведский химик Я. Берцелиус, тогда полагали, что органические вещества возникают только в живом организме под влиянием особой «жизненной силы». Этот взгляд на происхождение органических веществ получил название *витализма*.

Учение виталистов тормозило развитие органической химии, ограничивало попытки синтеза органических веществ. Однако оно вскоре было опровергнуто практикой, химическими экспериментами. Так, немецкий химик Ф. Вёлер получил из неорганических веществ щавелевую кислоту (1824) и мочевины (1828). Русский ученый Н. Н. Зинин получил анилин (1842), который ранее получали из растительного сырья. В 1845 г. немецкий химик А. Кольбе синтезировал уксусную кислоту, в 1854 г. французский ученый М. Бертло — жиры, а в 1861 г. А. М. Бутлеров получил первое синтетическое сахаристое вещество.

Первоначально синтез одних веществ из других осуществлялся случайно, по интуиции. Однако исследователи подмечали все больше закономерностей в переходах одних веществ в другие. Эти закономерности позволяли группировать органические вещества. Так, например, выявилось сходство между такими веществами, как спирт, хлористый этил, этиловый эфир. Все они содержат группировку атомов (радикал) C_2H_5 (в современном написании), названную «этеринном». Спирт и эфир рассматривались как гидраты этерина, хлористый этил — как гидрохлорид этерина (А. Дюма, Я. Берцелиус).

Крупнейший немецкий ученый Ю. Либих, используя масло горьких миндалей, получил ряд веществ, содержащих группировку (радикал) C_6H_5CO (бензойный альдегид C_6H_5CO-H , бензойную кислоту C_6H_5CO-OH , хлористый бензоил C_6H_5CO-Cl и т. д.).

Эти и другие достижения химиков привели к созданию первой теории органической химии — *теории радикалов* (Дюма, Либих, Берцелиус). Ее авторы полагали, что радикалы играют в органических соединениях роль атомов и не могут изменяться при химических превращениях. Однако было установлено, что в органических радикалах атомы водорода могут замещаться даже на такие отличные от водорода по химической природе атомы, как атомы хлора (Дюма), и при этом тип химического соединения сохраняется.

Теорию радикалов сменила более совершенная и охватывающая больший экспериментальный материал *теория типов* (О. Лоран, Ш. Жерар, А. Дюма).

Большинство сторонников теории типов (Ш. Жерар, А. Кольбе, А. Кекуле и др.) исходили из того, что невозможно определить строение вещества опытным путем. Можно только классифицировать органические вещества по типам превращений, в которые эти вещества вступают. При такой классификации одно и то же органическое вещество можно было относить разным типам. Первоначально насчитывали четыре, затем пять типов органических соединений: тип водорода, хлористого водорода, воды, аммиака и метана.

Теория типов искусственно и с большими натяжками позволяла классифицировать большой экспериментальный материал, накопившийся к середине XIX в. Однако предсказать существование и пути синтеза органических соединений неизвестных классов она не могла.

Органическая химия в эти годы представлялась, по выражению Ф. Вёлера, «дремучим лесом, полным чудесных вещей, огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаясь проникнуть».

Дальнейшее развитие науки требовало создания новой, более прогрессивной теории. В создание такой теории органической химии внесли свой вклад ученые нескольких стран — в первую очередь русский ученый А. М. Бутлеров, шотландец А. Купер и крупнейший немецкий химик А. Кекуле.

Кекуле (одновременно с соотечественником Кольбе) установил четырехвалентность углерода и (одновременно с Купером) развил идею о способности углеродных атомов соединяться в длинные цепи. Купер предложил современную систему изображения связей в химических соединениях с помощью черточек. Однако эти ученые считали строение молекул непознаваемым и, выдвигая свои идеи, имели целью лишь систематику, классификацию и описание экспериментального материала.

Начиная с 1858 г. А. М. Бутлеров развивает и экспериментально обосновывает *теорию химического строения*. А. М. Бутлеров исходил из материалистических представлений, основанных на атомистическом учении М. В. Ломоносова и Д. Дальтона. Сущность этой теории сводится к следующим основным положениям.

1. Химическая природа каждой сложной молекулы определяется природой составляющих ее атомов, их количеством и химическим строением.

2. Химическое строение — это определенный порядок в чередовании атомов в молекуле, взаимное влияние атомов друг на друга (как соседних, так и через другие атомы).

3. Химическое строение веществ определяет их физические и химические свойства.

4. Изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение.

В отличие от ранее существовавших теорий, теория химического строения позволяла классифицировать весь накопившийся и новый экспериментальный материал и, что самое важное, предсказывать возможное число органических соединений определенного состава и вероятные пути их синтеза, т. е. допускала экспериментальную проверку. Она стала общей теорией органической химии как науки.

Теорию химического строения подтвердило получение Бутлеровым и его учениками, а затем и другими химиками всех предсказанных изомеров простейших органических соединений. Так, были синтезированы изобутан, изобутилен, третичные спирты и т. д.

Позднее Кекуле тоже стал на позиции теории строения и внес особенно крупный вклад в создание структурной теории разработкой вопросов строения ароматических соединений.

Для написания структурной формулы любого органического соединения используют четыре основных свойства углерода: четырехвалентность, способность его атомов соединяться в цепи, образовывать двойные и тройные связи и циклы.

В 70-х годах XIX в. теория строения дополнилась теорией пространственного расположения атомов в молекулах — *стереохимической теорией* (Я. Вант-Гофф, Ж. Лебель).

Создание теории химического строения способствовало бурному развитию органической химии и в последней четверти XIX в. она приняла современный облик.

Уже в конце XIX в. синтетический метод органической химии стал проникать в химическую промышленность. Возникают производства синтетических красителей, взрывчатых веществ, медикаментов. Сырьевую базу для них дает коксохимическая промышленность: необходимые для этих производств органические вещества получают преимущественно из каменноугольной смолы и продуктов ее переработки. Развитие промышленности, в свою очередь, стимулировало научные исследования.

В начале XX в. органическая химия и промышленность обогащаются новыми методами синтеза: широко используются высокие давления (В. Н. Ипатьев), катализ (Ф. Габер, Н. Д. Зелинский, П. Сабатье), электрохимические методы.

Современный период развития органической химии характеризуется в области теоретической и все большим проникновением методов квантовой механики и вычислительной техники в органическую химию. С их помощью химики пытаются решать вопросы о причинах того или иного проявления

взаимного влияния атомов в молекулах, предсказывать пути получения необходимых для практики органических веществ (*компьютерный синтез*).

В области развития органического синтеза достигнуты исключительные успехи в получении природных веществ, участвующих в жизнедеятельности растений и животных. Синтезированы хлорофилл, гемин и многие гормоны, витамины, алкалоиды и антибиотики. Успешно решается величайшая проблема синтеза белка. В последние годы расшифровано строение молекул многих белков и уже синтезированы простейшие белковые вещества. Выявлена роль нуклеиновых кислот в синтезе белка, в хранении и передаче наследственной информации. Осуществлен синтез гена.

Разработаны методы получения органических соединений практически для всех элементов периодической системы, многие из которых обладают уникальными, ранее не известными физическими и химическими, в том числе каталитическими свойствами.

В промышленности наблюдается значительный прогресс в производстве необходимых для развития техники новых материалов, природных веществ и их заменителей, в использовании прогрессивных каталитических методов, сверхвысоких давлений, лучистой энергии, электрохимии, биотехнологии, в разработке методов очистки органических веществ.

Широко внедряются физические методы определения строения органических веществ: инфракрасная спектроскопия, электронография, ядерный и электронный парамагнитный резонанс, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и др.

Задача разделения и идентификации органических веществ решается в современных лабораториях с помощью хроматографии в течение нескольких часов. Многие вопросы строения органических веществ, на решение которых раньше надо было затратить несколько месяцев, а иногда и лет, решаются с применением физических методов в несколько часов или даже минут.

2. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Главнейшим сырьем для получения органических соединений являются природные газы, нефть, каменный и бурые угли, сланцы, торф и продукты сельского и лесного хозяйства.

Природные газы. Природные газы обычно сопутствуют нефти и имеют различный состав. Крупнейшие месторождения нефти и углеводородсодержащих газов* находятся в Западной Сибири (Тюменская область, Самотлор, Медвежье и др.), на Северном Кавказе (Ставрополь), в районе нижнего течения Волги, в Прикарпатье, в Средней Азии и др. Саратовский газ, например, содержит около 95% метана и около 2% других

* Природные газы, получаемые одновременно с нефтью, называются попутными.

углеводородов (этана, пропана, бутана и др.). Он может быть разделен на компоненты фракционной перегонкой при низких температурах.

Основными направлениями переработки природных газов являются пиролиз (на ацетилен, водород и газовую сажу), неполное окисление (до оксида углерода), хлорирование (с целью получения хлорсодержащих растворителей). В технической политике России уделяется особенно большое внимание химической переработке природных газов.

Нефть. По мнению большинства ученых, нефть представляет собой геохимически измененные остатки некогда населявших земной шар растений и животных. Эта теория органического происхождения нефти подкрепляется тем, что в нефти содержатся некоторые азотистые органические вещества, являющиеся, вероятно, продуктами распада природных веществ, присутствующих в тканях растений. Имеются теории и неорганического происхождения нефти. Их сторонники полагают, что нефть образуется в результате действия воды в толщах земного шара на раскаленные карбиды металлов (соединения металлов с углеродом) с последующим изменением получающихся углеводородов под влиянием высокой температуры, высокого давления, воздействия металлов, воздуха, водорода и т. д.

Из нефтеносных пластов, залегающих в земной коре иногда на глубине нескольких километров, нефть выходит на поверхность под давлением находящихся над ней газов или выкачивается насосами. Главнейшие месторождения нефти на земном шаре находятся на территории нашей страны, США, Южной и Центральной Америки, Ирака, Ирана, Румынии.

Нефть состоит преимущественно из углеводородов с небольшой примесью кислородных, сернистых, азотистых и других соединений. По составу различают нефти парафиновые (США), нафтеновые (Баку), ароматические (Урал). Наиболее часто встречаются нефти смешанного типа.

Очищенная от газов, воды и механических примесей (песок, глина, минеральные соли и т. п.) нефть перегонкой при обычном давлении разделяется на три фракции: бензин (30—180 °С), керосин (180—300 °С) и мазут (остаток от перегонки). Из этих основных фракций нефти выделяют более узкие фракции: петролейный (нефтяной) эфир (30—80 °С), лигроин (110—140 °С), уайт-спирит (150—210 °С). Из мазута перегонкой под уменьшенным давлением или с водяным паром получают соляровое масло, смазочные масла, вазелин, твердый парафин. Вазелин и парафин получают также из высших фракций некоторых нефтей, а парафин выделяют иногда вымораживанием непосредственно из нефти.

Фракции нефти подвергаются очистке от сернистых и химически нестойких соединений с помощью серной кислоты, растворов щелочей, гипохлоритов.

Бензин прямой гонки содержит в большем или меньшем количестве в зависимости от состава нефти предельные углеводороды от бутана до деканов, нафтенy (циклопентан, циклогексан и их гомологи), бензол и его

гомологи. С повышением температуры кипения фракций нефти повышается содержание непредельных соединений.

Выделение индивидуальных углеводородов возможно только из низших фракций нефти. Высшие фракции имеют слишком сложный состав при незначительном различии в физических и химических свойствах отдельных компонентов.

Основным способом переработки нефтяных фракций являются различные виды *крекинга*. Впервые крекинг нефти был осуществлен в лабораторном и полупромышленном масштабе сотрудником Петербургского технологического института А. А. Летним (1871—1878). Первый патент на установку для крекинга заявлен В. Г. Шуховым (1891). В промышленности крекинг получил распространение с 20-х годов XX в.

Крекинг — это термическое разложение углеводородов и других составных частей нефти. Чем выше температура, тем больше скорость крекинга и больше выход газов и ароматических углеводородов.

Крекинг нефтяных фракций кроме жидких продуктов дает первостепенной важности сырье — газы, содержащие непредельные углеводороды (олефины).

Различают следующие основные виды крекинга нефтепродуктов:

Жидкофазный крекинг (2—6 МПа, или 20—60 атм, 430—550 °C) дает бензин, содержащий 25—30% олефинов, 60—70% парафинов и 5—10% ароматических углеводородов. Выход бензина порядка 50%, газов — 10%. В газообразной части продуктов крекинга также преобладают предельные углеводороды (метан и его ближайшие гомологи).

Парафазный крекинг (обычное или пониженное давление, 600 °C) дает бензин, содержащий 40—50% олефинов, 40—60% ароматических углеводородов и до 10% парафинов. Выход бензина обычно меньше, чем при жидкофазном крекинге. Образуется большое количество газов, содержащих 40—50% олефинов.

Пироллиз нефти (обычное или пониженное давление, 650—700 °C) дает смесь ароматических углеводородов (пиробензол). Выход порядка 15%. Более половины сырья превращается в газы (парафины и олефины).

Деструктивное гидрирование (давление водорода 2—2,5 · 10⁷ Па, или 200—250 атм, 300—400 °C) в присутствии катализаторов — железа, никеля, вольфрама и др. — дает предельный бензин с выходом до 90%. Преобладают углеводороды изостроения.

Каталитический крекинг (300—500 °C в присутствии катализатора AlCl₃, алюмосиликатов, MoS₃, SiO₂ и др.) дает наряду с газообразными продуктами высокосортный бензин с преобладанием ароматических и предельных углеводородов с изостроением.

В технике большую роль играет так называемый *каталитический риформинг* — превращение низкосортных бензинов в высокосортные высокооктановые бензины или ароматические углеводороды.

Основными реакциями при крекинге являются реакции расщепления углеводородных цепей, изомеризации и циклизации. Огромную роль в этих процессах играют свободные углеводородные радикалы. Механизм крекинга будет рассмотрен ниже (гл. 1.1).

Каменный уголь и другие виды ископаемых углей. Запасы каменного угля в природе значительно превышают запасы нефти. Поэтому каменный уголь — важнейший вид сырья для химической промышленности.

В настоящее время в промышленности используется несколько путей переработки каменного угля: сухая перегонка (коксование, полукоксование), гидрирование, неполное сгорание, получение карбида кальция.

Сухая перегонка угля применяется для получения кокса или бытового газа. При коксовании угля получают кокс, каменноугольная смола, надсмольная вода и газы коксования.

Газы коксования содержат аммиак, водород, оксид и диоксид углерода, метан, этилен и другие углеводороды, в том числе ароматические. От аммиака газ освобождают промыванием водой. Ароматические углеводороды поглощаются при промывании газа тяжелым маслом. Очищенный таким образом газ применяется как горючее для поддержания высокой температуры в реакторах.

Выход каменноугольной смолы невелик — всего около 3%. Однако она вырабатывается в огромных количествах, так как масштабы коксохимического производства, обслуживающего металлургию, очень велики.

Каменноугольная смола представляет собой сложную смесь многих, преимущественно ароматических, углеводородов, кислород- и азотсодержащих веществ. Состав ее до конца еще не изучен.

Каменноугольная смола разделяется перегонкой на пять фракций:

- 1) до 170 °C — легкое масло, состоит преимущественно из углеводородов;
- 2) 170—230 °C — среднее масло, содержит в больших количествах фенолы;
- 3) 230—270 °C — тяжелое масло, из него выделяют нафталин;
- 4) 270—340 °C — антраценовое масло;
- 5) остаток — пек.

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

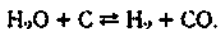
Из каменноугольной смолы получают кроме ароматических углеводородов гидроксисоединения (фенолы) и гетероциклические азотсодержащие органические основания (пиридин, хинолин и т. д.).

Гидрирование угля осуществляют при 400—600 °C под давлением водорода до $2,5 \cdot 10^7$ Па (250 атм) в присутствии катализатора — оксидов железа. При этом образуется жидкая смесь углеводородов, которую подвергают обычно деструктивному гидрированию на никеле или других катализаторах. Гидрировать можно и низкосортные бурые угли.

Неполное сгорание угля дает оксид углерода. В технике используют три типа газообразных смесей, содержащих CO: генераторный газ, водяной газ и синтез-газ — продукты конверсии метана и его гомологов.

Основной процесс при получении генераторного газа — восстановление диоксида углерода до оксида при прохождении его через слой раскаленного угля. Диоксид образуется в том же генераторе благодаря частичному сгоранию угля в токе воздуха.

Водяной газ получают пропуская водяной пар через раскаленный уголь:

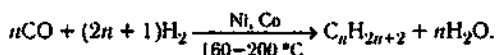


Наиболее экономичный современный метод получения смесей оксида углерода и водорода (синтез-газа) основан на каталитическом взаимодействии природного газа (метана) с водяным паром, диоксидом углерода или кислородом (при 800—900 °С, катализатор NiO на Al_2O_3):

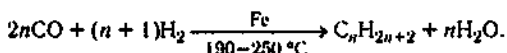


Оксид углерода используют в технике для получения смесей углеводородов (при обычном давлении) или спиртов (при повышенном давлении), а также в «оксосинтезе» (см. гл. 5.1 и 6.1).

д никелевым или кобальтовым катализатором восстановление при обычном или повышенном давлении 0.7—1.2 · 10⁶ Па, или 7—12 атм, идет по схеме:



На железном катализаторе реакция идет с выделением диоксида углерода:



Добавками различных веществ к катализатору можно регулировать длину цепи образующихся углеводородов и количество соединений с изостроением.

Карбид кальция получают из угля (кокса, антрацита) и извести. В дальнейшем он перерабатывается в ацетилен, который используется в мировой химической промышленности во все возрастающих масштабах.

Сланцы. Различные виды природных сланцев перерабатывают в высококалорийный бытовой газ (Эстония). Образующаяся при пиролизе сланцев смола может служить источником фенолов. Органическую составляющую сланцев — *кероген* — перерабатывают в двухосновные кислоты (окисление) и другие ценные продукты.

Окислением торфяной массы получают щавелевую кислоту.

Продукты сельского и лесного хозяйства. Некоторые химические производства используют в качестве сырья продукты сельского и лесного хозяйства. Так, например, в нашей стране этиловый спирт получают сбраживанием глюкозы, образующейся при гидролитическом расщеплении клетчатки (из древесины) или крахмала (из хлебных злаков и картофеля). Из глюкозы синтезируют витамин С и лимонную кислоту. Скинпидар и канифоль производят из живицы или древесины хвойных пород; витамин А, цитраль и другие душистые вещества — из эфирных масел.

Эфирные масла растений содержат наряду с терпенами (гл. 3.5) ароматические оксисоединения, альдегиды, кетоны, кислоты и их эфиры.

Некоторые ароматические соединения выделяют из эфирных масел и применяют для получения душистых веществ. Природные эфирные масла применяют также без выделения отдельных компонентов в парфюмерной промышленности.

Некоторые тропические растения, например, молочай масличный, могут использоваться в качестве природных нефтеносов. С гектара плантации нефтеносов можно получить около 4 т жидкого топлива. Предполагается, что методами генной инженерии можно будет создать и более продуктивные и устойчивые к холоду растения-нефтеносы.

В настоящее время имеется тенденция резко уменьшить использование пищевого сырья в химической промышленности на основе применения новых синтетических методов органической химии.

3. АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование органического вещества начинается с его *очистки* обычно перегонкой, перекристаллизацией или хроматографическими методами. Подробное описание этих методов можно найти в руководствах к практическим работам по органической химии.

Очищенное органическое вещество подвергается *качественному* и *количественному* анализу. Наиболее часто в органических соединениях кроме углерода и водорода содержатся кислород, азот, сера, галогены, фосфор.

Качественный и количественный анализ органических соединений основан на их разрушении (сожжении) с последующим определением обычными методами CO_2 , H_2O , N_2 и т. д.

При разрушении органических веществ с помощью серной кислоты органически связанный азот превращается в аммиак. Последний может быть выделен действием щелочи и определен обычным способом.

Сера и фосфор при окислении органических веществ, например, азотной кислотой, переходят соответственно в серную или фосфорную кислоту. Серная кислота определяется в виде бариевой соли, фосфорная — в виде NH_4MgPO_4 .

Галогены (F, Cl, Br, I) образуют при сгорании органических веществ галогеноводороды, которые также определяются обычными способами.

Различные качественные и количественные методы анализа органических соединений описаны в специальных руководствах по органическому анализу.

Далее определяют *молекулярную массу* вещества криоскопическим, эбулиоскопическим методом или с помощью масс-спектрометра. Все эти методы рассматриваются в курсах общей и физической химии *.

Зная качественный и количественный состав вещества, при известной молекулярной массе можно придать органическому веществу *определенную молекулярную брутто-формулу* **.

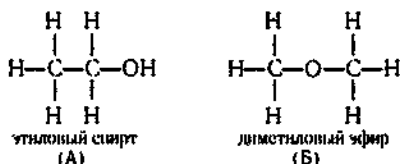
* Определить молекулярную массу газообразных или жидких веществ с невысокими температурами кипения не всегда необходимо, так как при известной простейшей формуле ($\text{C}_x\text{H}_y\text{A}_z \dots$) часто можно сделать однозначное заключение о величине n путем сравнения температуры кипения его с температурами кипения известных веществ с той же простейшей формулой.

** Брутто-формула может также быть установлена с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.

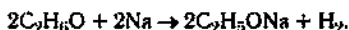
Затем определяют строение органического вещества. Это осуществляется в современных условиях как химическими, так и физическими методами. Возможны два случая. Если предполагают, что исследуемое вещество уже известно, то сравнивают константы и спектры исследуемого вещества с теми же данными для уже известного вещества и убеждаются в их идентичности или различии.

Если исследуемое вещество не известно или если в литературе не приведены для него надежные константы или спектральные данные, то тогда химическими и физическими методами пытаются выяснить возможно полное наличие в нем определенных фрагментов, функциональных групп или связей и на этом основании делают вывод о строении вещества.

Рассмотрим, например, определение строения вещества, имеющего молекулярную формулу C_2H_6O . С этой формулой могут существовать два (и только два) органических соединения:



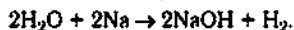
Металлический натрий замещает только один из 6 атомов водорода исследуемого вещества:



В реакции с хлороводородом хлор замещает по одному атому водорода и кислорода:



Это свидетельствует о том, что один из атомов водорода находится в особом положении относительно пяти других, причем это положение аналогично положению атомов водорода в воде, ибо вода также реагирует с металлическим натрием с выделением водорода:



Следовательно, формула диметилового эфира (Б) для исследуемого вещества неприемлема. Совершенно очевидна для него формула (А).

Строение вещества C_2H_6O можно определить и физическими методами, например, по его инфракрасному спектру. Взятое нами для исследования вещество поглощает инфракрасное излучение именно в этой области, где наблюдается поглощение для воды и органических веществ, содержащих гидроксильные группы (около 3 мкм). Соединения типа (Б) в этой области не поглощают. Таким образом, наше вещество на основании этих данных может иметь только формулу (А).

Для большей убедительности можно синтезировать изомер (Б) (в нашем случае диметиловый эфир) другим надежным методом и показать, что он имеет другие свойства и что для него возможна только формула (Б).

Из физических методов определения строения органических соединений используются спектроскопия в видимой области, ультрафиолетовая, инфракрасная и комбинационного рассеяния, масс-спектрометрия, определение дипольных моментов, ядерный магнитный резонанс и др. Подробное описание всех этих методов можно найти в специальных руководствах и в учебниках по физике и физической химии.

В настоящее время при исследовании строения органических веществ особенно широко используются электромагнитные колебания с длиной волны от миллиардных долей сантиметра до нескольких метров.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракция рентгеновских лучей ($\lambda = 10^{-2} - 10^{-3}$ нм) в кристаллах используется для определения межатомных расстояний, углов между связями и других параметров кристаллической решетки. Внедрению в структурные исследования в области органической химии рентгеноструктурного анализа способствовало широкое применение в приборостроении ЭВМ. В настоящее время этот метод применяется как наиболее надежный и информативный метод определения строения твердых (кристаллических) органических соединений и к нему прибегают в наиболее сложных и принципиальных случаях.

Спектры веществ в ультрафиолетовой и видимой области. Электромагнитные колебания в ультрафиолетовой ($\lambda = (1 - 4) \cdot 10^2$ нм) и видимой ($\lambda = (4 - 8) \cdot 10^2$ нм) областях спектра используются для определения тонкого строения молекул. Если видимый свет или ультрафиолетовое излучение пропускать через кювету с веществом, а затем зафиксировать с помощью специального спектрометра и самописца изменение количества поглощенной энергии с данной длиной волны, то на бумаге получится кривая линия — спектр вещества (рис. 1). В видимой области электромагнитного спектра энергия поглощается только веществами, которые содержат так называемые *хромофоры*, т. е. кратные связи или атомы, имеющие свободные электронные пары.

Общая энергия молекулы складывается из трех составляющих:

$$E = E_{\text{электронная}} + E_{\text{колебательная}} + E_{\text{вращательная}}$$

причем,

$$E_{\text{электронная}} \gg E_{\text{колебательная}} \gg E_{\text{вращательная}}$$

Энергия видимого и ультрафиолетового излучения при поглощении веществом расходуется на возбуждение электронов. Полосы поглощения обычно очень широкие, так как каждому энергетическому уровню отвечают многочисленные подуровни, связанные с колебанием и вращением молекулы. При работе в ультрафиолетовой области используется в качестве источника света водородная лампа и пропускающая эти лучи кварцевая оптика. При работе в видимой области спектра используется оптика из стекла.

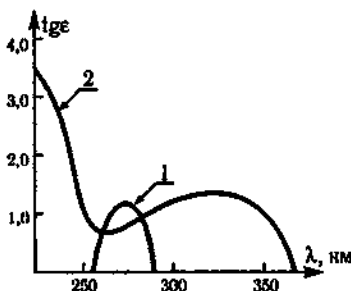


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры кетонов (ε — молярный коэффициент поглощения):

1 — ацетон, 2 — метилэтилкетон

С помощью УФ-спектров и спектров в видимой области можно обнаружить указанные выше фрагменты молекул, особенно если они сопряжены, т. е. образуют общее электронное облако (подробнее см. с. 46—48). При наличии сопряжения полоса поглощения смещается в сторону видимой области и резко увеличивается ее интенсивность. УФ-спектры используются также для количественного определения органических соединений.

Инфракрасные спектры. Инфракрасные спектры характеризуют вибрацию связей и изменение углов между ними. Поэтому они наиболее информативны. При пропускании инфракрасного излучения ($\lambda = 10^3 - 10^6$ нм), испускаемого раскаленным стержнем (изготовленным, например, из карбида кремния), через помещенное в кювету (сделанную из KBr) вещество часть энергии излучения поглощается веществом. Поглощенная энергия расходуется преимущественно на возбуждение колебаний атомов, т. е. на

изменение длин связей и углов между ними. Следовательно, если пучок инфракрасного света после прохождения через вещество пропустить через щель и развернуть с помощью призмы (например, из NaCl) в спектр по частоте, а затем зафиксировать его с помощью специального детектора и самописца, то на бумаге получится инфракрасный спектр вещества.

По положению в спектре (частоте) максимумов поглощения (минимумов пропускания) можно точно установить, какие химические связи имеются в исследуемом веществе, так как

* На колебательный спектр, естественно, накладывается вращательный.

каждая связь характеризуется вполне определенной полосой поглощения: на возбуждение ее вибрационных или деформационных колебаний расходуется вполне определенная энергия (рис. 2).

Инфракрасные спектры позволяют определять строение неизвестных веществ, идентифицировать определяемые вещества с уже известными и количественно определять (по интенсивности поглощения) известные вещества.

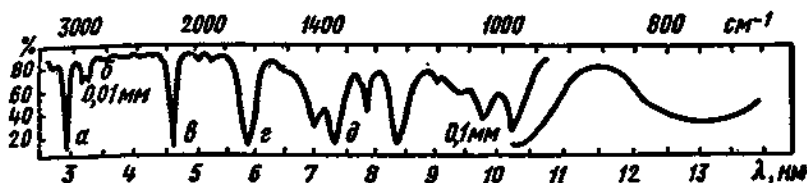


Рис. 2. Инфракрасный спектр бутинона (толщина слоя 0,01 и 0,1 мм).

а — валентные СН-колебания метиленового водорода; б — СН-колебания в группе CH_3 ;
а — валентные колебания тройной связи; ε — валентные колебания карбонильной группы;
δ — деформационные колебания в группе CH_3 .

Спектры ядерного магнитного резонанса (высокого разрешения). Микроволновые спектры ($\lambda = 10^5 - 10^7$ нм) характеризуют вращение молекул. Здесь мы кратко рассмотрим использование в структурных исследованиях только спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР). О применении спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для выявления и определения свободных радикалов кратко сказано в разделе 2 введения и в гл. 25.3. Ядра элементов, имеющие магнитный момент (^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P и др.), поглощают в магнитном поле радиочастотное излучение. Поглощаемая энергия расходуется на изменение ориентации спинов ядер в магнитном поле. Магнитно-симметричные ядра (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и т. д.) в этих условиях энергию радиочастотного излучения не поглощают. Различные по химическому окружению ядра ^1H или других атомов поглощают энергию в несколько отличающемся по напряжению поле (или, при постоянном напряжении, несколько отличающемся по частоте радиочастотные колебания). В результате измерения поглощаемой энергии с разверткой по напряжению поля или по частоте получается спектр ЯМР вещества, в котором магнитно-несимметричные ядра характеризуются определенными сигналами — «химическими сдвигами» — по отношению к какому-либо стандарту. Эти сигналы могут быть также расщеплены благодаря спин-спиновому взаимодействию данного ядра с соседними магнитными ядрами (рис. 3).

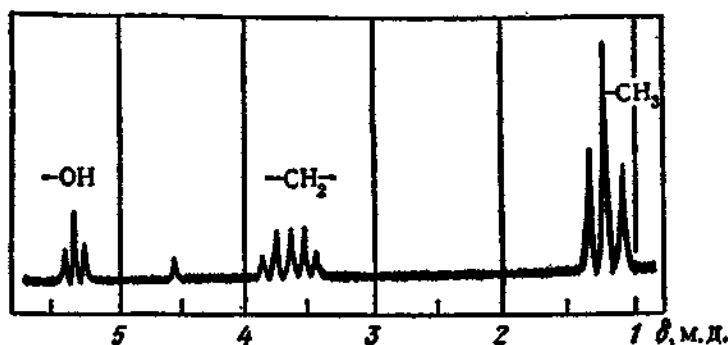


Рис. 3. Спектр ядерного (протонного) магнитного резонанса этилового спирта при 60 Мгц

Спектры ЯМР в отличие, например, от инфракрасных спектров дают возможность непосредственно из спектра определять количество атомов данного вида в соединении и делать заключение о количестве и характере других атомов, окружающих данный.

ЯМР-спектроскопия особенно широко используется для определения строения органических соединений, их идентификации и суждения о некоторых других свойствах органических молекул, например о наличии свободного или заторможенного вращения, предпочтительных конформациях и т. д.

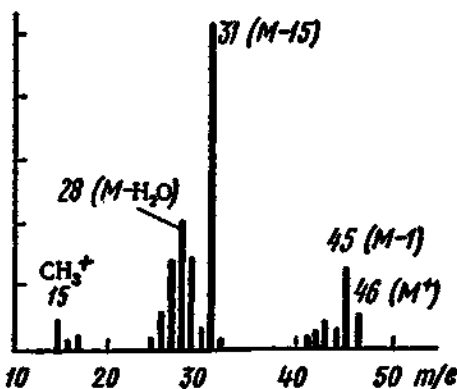


Рис. 4. Масс-спектр этилового спирта (m/e — отношение массы ионов к заряду); M^+ — молекулярный ион $C_2H_5OH^+$; $M-1$ — осколочный ион $CH_3CH=OH^+$; $M-15$ — осколочный ион $CH_2=OH^+$; $M-H_2O$ — перегруппировочный ион $C_2H_5^+$.

ются, например, по изменению потенциала детектора (чем больше поступает ионов, тем сильнее изменяется потенциал и тем интенсивнее пик на спектре). Путем изменения напряжения поля или величины ускоряющего напряжения фиксируют все образующиеся ионы с различными отношениями m/e . Масс-спектр характеристичен для каждого соединения (рис. 4). С помощью масс-спектра можно определять строение неизвестных веществ, молекулярную массу, идентифицировать исследуемые вещества с известными или производить количественный анализ смеси известных веществ по интенсивности наиболее характерных для каждого вещества пиков.

4. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

В органической химии при рассмотрении подавляющего большинства вопросов принимается, что молекулы каждого вещества состоят из атомов, удерживаемых в определенном порядке химическими связями. Такая модель молекулы не является вполне строгой, так как атомы, образуя молекулу, изменяются, теряют одни и приобретают другие свойства. Поэтому в некоторых случаях, например, при квантово-химических расчетах, приходится использовать другие модели молекул.

Понятие «химическая связь» в химии основное, поскольку любое химическое превращение — это всегда разрыв одних и образование других химических связей.

Кроме молекул в химических превращениях органических соединений могут принимать участие и другие частицы, прежде всего положительные

Масс-спектроскопия. К числу современных физических методов исследования органических веществ относится масс-спектроскопия.

Для получения масс-спектра вещества в виде очень разреженного пара (давление 10^{-8} — 10^{-7} мм рт. ст., или 10^{-3} — 10^{-5} Па) подвергается действию потока электронов с энергиями 50—100 эВ. При этом образуются положительно заряженные ионы с той же массой, что и исходное вещество (молекулярные ионы), осколочные ионы, возникающие в результате расщепления молекулярного иона под влиянием электронного удара, а также перегруппировочные ионы, отрицательные ионы и незаряженные осколки. Поток положительных ионов ускоряется потенциалом в несколько тысяч вольт и направляется через щель в магнитное поле, где он разветвляется по радиусу, который определяется отношением массы ионов к заряду (m/e). Ионы, двигаясь по этому радиусу, попадают в выходную щель и регистриру-

и отрицательные ионы и органические радикалы. Современные представления о строении молекул, ионов и радикалов будут рассмотрены в этом разделе. Другие участвующие в реакциях частицы, например, карбены, будут рассмотрены в последующих главах.

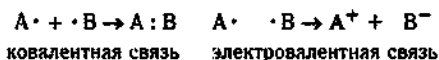
Основы теории ковалентной химической связи

Особенности ковалентной связи. Химическое поведение, реакционная способность молекулы зависят от природы составляющих ее атомов и от их взаимного расположения. Образуя молекулу, атомы, изменяя свое состояние, влияют друг на друга. Естественно, наиболее сильно взаимодействуют атомы, образующие между собой химическую связь.

Однако и в том случае, когда атомы не связаны непосредственно между собой, они испытывают взаимное влияние. Оно передается через другие атомы, связанные между собой (поляризация молекулы), или через окружающее пространство (эффект поля).

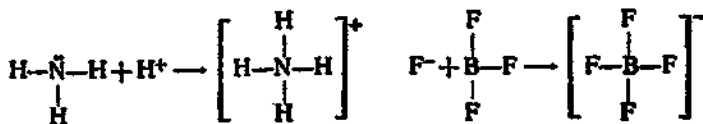
Взаимное влияние непосредственно связанных между собой атомов зависит в первую очередь от их природы и характера связи между ними.

Различают два основных вида химической связи — *ковалентную* и *электровалентную*. Ковалентная связь возникает в результате обобщения неспаренных валентных электронов с противоположными спинами, электровалентная — за счет передачи неспаренного электрона одного атома другому с образованием разноименно заряженных ионов, которые взаимно притягиваются. Схематически это можно показать следующим образом:

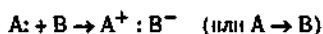


В органической химии мы встречаемся главным образом с ковалентной связью.

Разновидностью ковалентной связи является связь *координационная*. При ее возникновении пару электронов, связывающую два ядра, представляет только один из атомов (донор), тогда как другой атом (акцептор) предоставляет только свою незаполненную орбиталь. Так возникает, например, ион аммония или ион BF_4^- :



Разновидностью координационной связи является *хемиполярная* связь. При возникновении ее атом-донор заряжается положительно, а атом-акцептор — отрицательно:



Ковалентная химическая связь характеризуется *длиной, направленностью, полярностью, поляризуемостью и энергией*. Определения всех этих понятий можно найти в любом курсе общей и неорганической химии.

Длина и направленность связей определяются электронографическим (для газов), рентгенографическим (для твердых веществ) или спектральными методами. Расстояния между ядрами во времени несколько изменяются, однако средние значения сохраняются. Точно так же сохраняются средние значения валентных углов.

Длина и направленность ковалентной связи между двумя определенными атомами зависят от того, с какими другими атомами они связаны. Так, например, длина связи C—C в зависимости от окружения изменяется в пределах 0,154–0,140 нм.

Валентный угол C — C — X должен быть равен $109^{\circ} 28'$. Однако он может быть больше или меньше на несколько градусов.

Знание длин связей и валентных углов необходимо для построения правильной пространственной модели молекулы. Кроме того, оно дает представление о распределении в молекуле электронной плотности и используется в квантово-химических расчетах.

Полярность связей можно определить по значению дипольного момента молекул или из спектральных данных. Ее можно также рассчитывать квантово-химическими методами. Эта величина зависит от природы окружающих атомов, и в таблицах приводятся только средние значения. Знание полярности связи необходимо для суждения о распределении электронной плотности в молекуле и, следовательно, о характере ее реакционной способности.

Поляризуемость связей — способность изменять полярность в поле различных фрагментов или других частиц, обычно характеризуется величиной молекулярной рефракции (с. 95).

Энергия связи определяется, исходя из термохимических (по теплотам образования, сгорания, гидрирования и т. д.) или из спектральных данных.

Знание энергии связей необходимо для суждения об их прочности, а следовательно, и о возможности той или иной реакции. Следует заметить, что прочность связей (*термодинамический фактор*) определяет направление реакций только в состоянии равновесия. При удалении от состояния равновесия прочность связей уже не является решающим фактором в определении направления реакции. Оно зависит от *кинетического фактора* — энергии активации.

Энергетические уровни в атоме. Орбитали. В современной органической химии при объяснении реакционной способности органических соединений широко используются квантово-механические представления о строении атомов и молекул. Из квантовой механики известно, что электроны в атоме располагаются преимущественно в пределах некоторых стационарных *орбиталей*, различающихся запасом энергии. Положение электрона не может быть точно определено. Квантовая механика позволяет находить только вероятность пребывания электрона в том или ином положении относительно ядра (плотность «электронного облака»).

В основе квантовой механики лежит *волновое уравнение Шредингера* (см. курсы физики и физической химии), позволяющее определить волновую функцию электрона ψ , характеризующую его энергию.

Квадрату волновой функции ψ^2 придается физический смысл вероятности пребывания электрона в определенном месте пространства. Вычисляя ψ^2 по трем координатным осям относительно ядра атома, находят форму орбитали данного электрона.

Функция ψ для каждого электрона по координатным осям может иметь положительный или отрицательный знак (что не имеет никакого отношения к знаку заряда). Квадрат этой функции, естественно, всегда положителен.

В органической химии рассматриваются преимущественно семь низших типов энергетических уровней (орбиталей): $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s$. Для s -орбиталей вероятность нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра во всех направлениях одинакова, т. е. эти орбитали имеют сферическую симметрию (рис. 5).

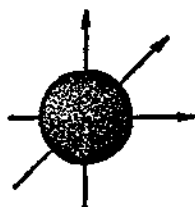


Рис. 5. Схематический вид электронного облака $1s$ -уровня

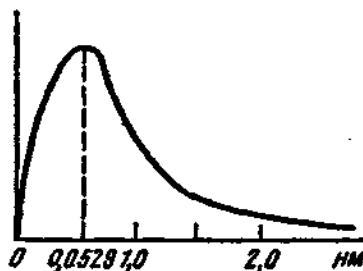


Рис. 6. Зависимость электронной плотности от расстояния от ядра в атоме водорода

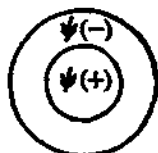


Рис. 7. Схематическое изображение электронного облака $2s$ -орбитали

Вероятность нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра можно представить графически (рис. 6). Для уровня $1s$ эта вероятность имеет максимум на расстоянии от ядра около $0,053$ нм. Волновая функция ψ_{1s} положительна. Орбиталь $2s$ содержит узловую поверхность с $\psi = 0$ (рис. 7).

В атомах имеются три одинаковых по энергии p -орбитали, оси которых (p_x, p_y, p_z) взаимно перпендикулярны (рис. 8). Протяженность p -орбиталей, имеющих форму гантелей, относится к протяженности s -орбитали, как $3 : 1$. Орбитали d -электронов имеют еще более сложную форму. Вероятность нахождения электронов вблизи ядра для всех типов орбиталей равна нулю.

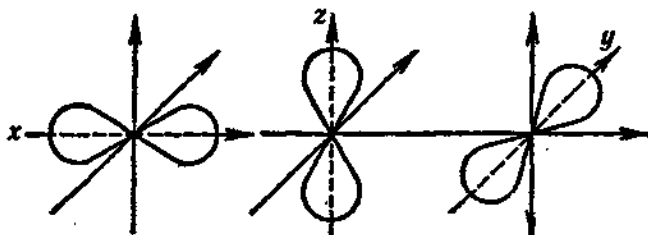


Рис. 8. Схематическое изображение электронного облака трех p -орбиталей

1. На каждой орбитали может находиться не более двух электронов, причем обязательно с противоположно направленными спинами — *принцип Паули*. Такие электроны рассматриваются как спаренные.

2. Каждая новая орбиталь заполняется только после того, как будут заполнены все предыдущие, более устойчивые орбитали.

3. Заполнение орбиталей равной энергии происходит в соответствии с правилом Гунда, согласно которому электроны заполняют эти орбитали возможно более равномерно. Сначала каждую орбиталь занимает один электрон, и только тогда, когда на всех орбиталях уже будет по одному электрону, на них может разместиться второй электрон с противоположным спином.

Так, если имеется несколько p -орбиталей равной энергии и два электрона, то они займут две орбитали (по одному электрону), причем будут иметь одинаково направленные спины.

Электроны отталкиваются друг от друга (заряжены одноименно) и, следовательно, располагаются по возможности (если орбитали не отличаются по энергии) на разных орбиталях.

Для атомов первых десяти элементов таблицы Д. И. Менделеева размещение электронов на атомных орбиталях представлено в табл. 1.

Таблица 1. Электронные оболочки первых десяти элементов таблицы Д. И. Менделеева

Элемент и его порядковый номер	Энергетические уровни и число электронов					Обозначение электронного состояния
1 H	$n=1$	+				$1s$
2 He	$n=1$	↑↓				$1s^2$
3 Li	$n=2$ $n=1$	↑↓	+	—	—	$1s^2 2s$
4 Be	$n=2$ $n=1$	↑↓	↑↓	—	—	$1s^2 2s^2$
5 B	$n=2$ $n=1$	↑↓	↑↓	+	—	$1s^2 2s^2 2p$
6 C	$n=2$ $n=1$	↑↓	↑↓	+	+	$1s^2 2s^2 2p^2$
7 N	$n=2$ $n=1$	↑↓	↑↓	+	+	$1s^2 2s^2 2p^3$
8 O	$n=2$ $n=1$	↑↓	↑↓	↑↓	+	$1s^2 2s^2 2p^4$
9 F	$n=2$ $n=1$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1s^2 2s^2 2p^5$
10 Ne	$n=2$ $n=1$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1s^2 2s^2 2p^6$

Теория молекулярных орбиталей. Теория резонанса. Для того чтобы возникла химическая связь между атомами, они должны приблизиться друг к другу. При таком сближении на определенном расстоянии между ядрами происходит «перекрывание» электронных оболочек: электроны попадают между ядрами, теряют энергию, атомы притягиваются, образуется химическая связь. При дальнейшем сближении ядер начинает сказываться отталкивание между ними и потенциальная энергия вновь возрастает. Минимум потенциальной энергии системы на кривой энергии — расстояние между ядрами отвечает длине химической связи r_1 (рис. 9).

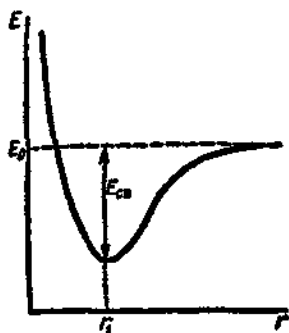


Рис. 9. Потенциальная энергия E системы как функция межъядерного расстояния r

Квантово-механический анализ явления образования химической связи требует решения уравнения Шредингера применительно к молекуле, т. е. для всех электронов, участвующих в образовании связи. Точное решение возможно только для ионизированной молекулы водорода. Поэтому при расчете других молекул приходится прибегать к приближенным решениям, точность которых непрерывно возрастает по мере совершенствования расчетных методов с применением ЭВМ.

В квантовой химии в настоящее время используется два таких приближенных метода. Они носят названия *метода молекулярных орбиталей* (МО) и *метода валентных пар*. Первый из них удобнее для количественных расчетов, особенно при использовании ЭВМ. Второй более удобен для качественных рассуждений, так как использует обычную символику органической химии. Оба эти метода — не более чем математические приемы приближенного решения уравнения Шредингера применительно к молекуле и сами по себе не являются доказательством верности каких-либо наглядных представлений. Последние в значительной степени создаются химиками на основе использования соответствующей квантово-химической терминологии.

В органической химии мы встречаемся с тремя видами ковалентной связи: простой (ординарной), двойной и тройной. Сначала мы рассмотрим простую σ -связь.

Природа σ -связи. Применительно к методу МО образование химической ковалентной связи представляется как переход двух электронов с атомных орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь более низкой энергии. При этом в обычных расчетах принимается, что новая молекулярная волновая функция $\psi_{\text{мол}}$ является линейной комбинацией двух атомных функций (приближение ЛКАО). Суммирование двух атомных функций дает $\psi_{\text{мол}}$ связывающей молекулярной орбитали:

$$\psi_{\text{мол}} = N_1(\psi_1 + \psi_2).$$

Энергия электронов на связывающей орбитали ниже, чем энергия тех же двух электронов на атомных орбиталях.

Разность атомных волновых функций дает волновую функцию разрыхляющей (антисвязывающей) орбитали:

$$\Psi^*_{\text{мол}} = N_2(\Psi_1 - \Psi_2).$$

Здесь N_1 и N_2 — так называемые константы нормализации. Энергия пары электронов, занимающих эту орбиталь, выше, чем энергия электронов на двух исходных атомных орбиталях (рис. 10).*

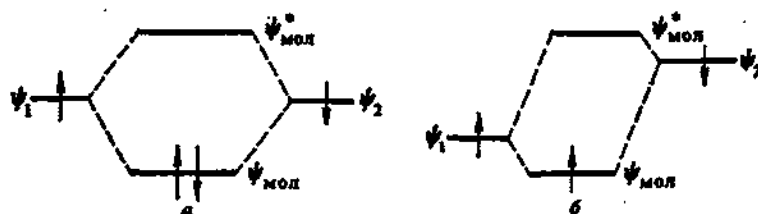


Рис. 10. Волновые функции атомных и молекулярных орбиталей:

а — возмущение первого порядка; б — возмущение второго порядка

Таким образом, при образовании σ -связи две атомные орбитали (АО) заменяются двумя молекулярными орбиталями (МО). Связывающая МО (рис. 11 а) имеет между ядрами повышенную электронную плотность и симметрична относительно оси между ядрами и зеркальной плоскости между ними. Разрыхляющая МО (рис. 11 б) имеет между ядрами узел ($\Psi^2 = 0$) и не увеличивает, а уменьшает энергию связи между атомами: попадающие на нее электроны дальше от ядра, чем в случае свободных атомов. Разрыхляющая МО симметрична относительно оси между ядрами и антисимметрична относительно зеркальной плоскости между ними. На эту орбиталь электроны попадают только в результате возбуждения молекулы (увеличения ее энергии по сравнению со стационарным состоянием), а также добавочные электроны (помимо тех, которые уже образуют связь).

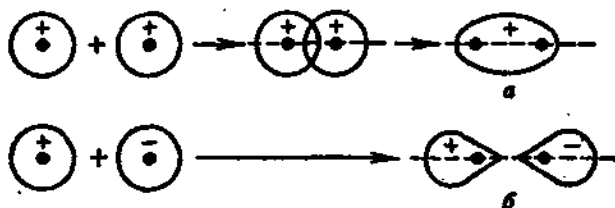


Рис. 11. Схема образования σ -связи при перекрывании s-орбиталей:

а — связывающая МО; б — разрыхляющая МО

* В последние годы в органической химии при квантовомеханических расчетах успешно используется метод возмущения МО (Дж. Дьюар). Образование новых молекулярных орбиталей рассматривается как возмущение имеющихся атомных или молекулярных орбиталей, что позволяет использовать параметры последних в расчетах и значительно их упрощает. На рис. 10 изображены два возможных способа возмущения, когда Ψ_1 и Ψ_2 мало (а) и сильно отличаются по энергии (б).

Взаимное перекрывание s - и p -орбиталей может быть осуществлено двумя способами (рис. 12), причем способ a не ведет к образованию связи: связывающее и разрыхляющее связь взаимодействия в верхней и нижней ветвях гантели взаимно компенсируются.

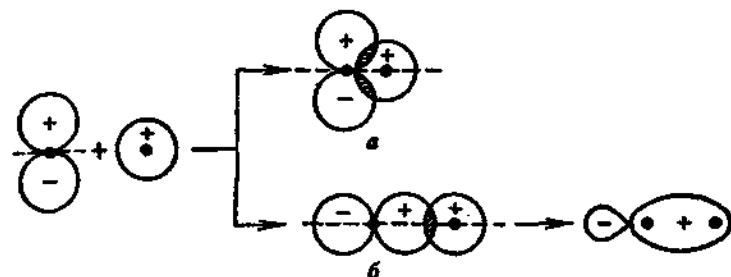


Рис. 12. Схема перекрывания s - и p -орбиталей;

a — несвязывающая МО;
 b — связывающая МО

Перекрывание двух p -орбиталей возможно двумя способами, каждый из которых приводит к образованию связывающей (a) и разрыхляющей (b) молекулярных орбиталей. В одном случае образуется σ -связь (рис. 13а и б), а в другом π -связь (рис. 14а и б).

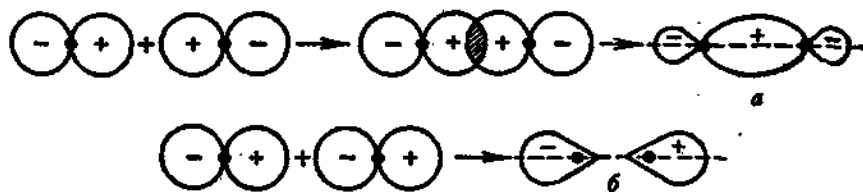


Рис. 13. Схема перекрывания p -орбиталей с образованием σ -связи

В теории валентных пар энергия молекулы вычисляется как энергия линейной комбинации энергии нескольких валентных структур, отличающихся друг от друга только положением электронов. Возможность распределения электронов различными способами рассматривается как стабилизирующий фактор: делокализация электронной плотности ведет к выигрышу энергии. Особенно стабилизируется молекула, если для нее возможно несколько способов распределения электронной плотности равной энергии.

Валентные структуры молекулы, отличающиеся только расположением электронов (но не ядер), называются *граничными структурами*.

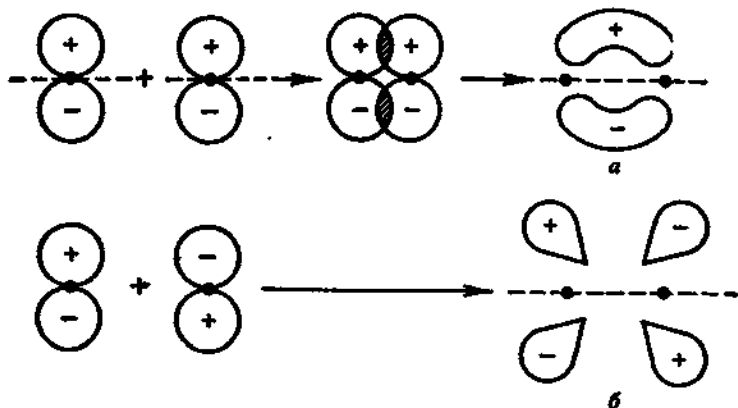


Рис. 14. Схема перекрывания p -орбиталей с образованием π -связей:
 a — связывающая МО; b — разрыхляющая МО

Реально они не существуют. Реальное состояние описывается как наложение (суперпозиция, *резонанс*) граничных структур. Так, например, самую простую молекулу водорода можно описать как резонанс граничных структур ($\leftrightarrow$ знак резонанса):



В теории валентных пар (резонанса) отдельные атомы не утрачивают свою индивидуальность, как не утрачивается и представление о реальных носителях связи — электронных парах между атомами. Поэтому резонансные представления с успехом используются при качественной оценке реакционной способности органических соединений.

σ -Связи и геометрия молекул. Гибридизация. Атомы хлора, кислорода и азота могут образовывать ковалентные связи с другими атомами, например, с атомами водорода, путем перекрывания их одноэлектронных p -орбиталей с s -орбиталями атомов водорода, и этим определяется геометрия образующихся молекул.

В случае хлора его единственная одноэлектронная p -орбиталь будет перекрываться с $1s$ -орбиталью водорода. Две другие заполненные (двухэлектронные) орбитали хлора должны расположиться под прямыми углами к связи $\text{H}-\text{Cl}$ и друг к другу. Молекула HCl имеет линейное строение.

При образовании σ -связей между атомами кислорода и водорода перекрываются $1s$ -орбитали атомов водорода с двумя находящимися под прямым углом друг к другу одноэлектронными p -орбиталями атома кислорода.

Таким образом, угол между двумя HO -связями должен составлять 90° . В действительности он несколько больше — около 105° (рис. 15).

И наконец, при образовании молекулы аммиака из трех атомов водорода и одного атома азота перекрываются три p -орбитали атома азота, расположенные под прямыми углами, с $1s$ -орбиталями водорода. Следовательно, в молекуле аммиака углы между σ -связями должны быть равны 90° .

В действительности они составляют около 107° , однако молекула сохраняет ожидаемую пирамидальную структуру.

Итак, при образовании связей элемент — водород, геометрия молекулы в принципе отвечает расположению орбиталей, причем никакого перераспределения электронов между орбиталями не происходит.

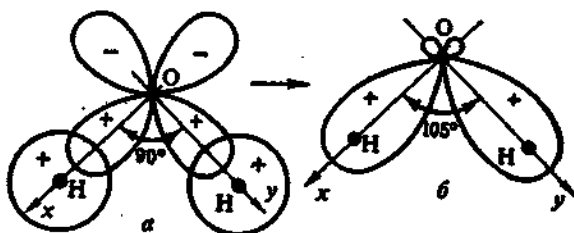


Рис. 15. Схематическое изображение электронных состояний атома углерода:

а — основные; б — sp^3 -гибридные

В случае атомов углерода σ -связи образуются более сложным способом. В изолированном атоме углерода в его основном состоянии L -оболочка имеет строение $2s^2 2p_x 2p_y$. Поэтому углерод должен быть двухвалентным элементом, так как он имеет только два неспаренных электрона. Если предположить, что один электрон с орбитали $2s$ поднят (с затратой энергии) на свободную орбиталь $2p_z$, углеродный атом должен приобрести электронную структуру $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ с одним неспаренным электроном на каждой орбитали L -оболочки (рис. 16). При этом он должен быть способен образовать ковалентные связи с четырьмя другими атомами, например с атомами водорода. Но три $2p$ -орбитали могут перекрываться доста-

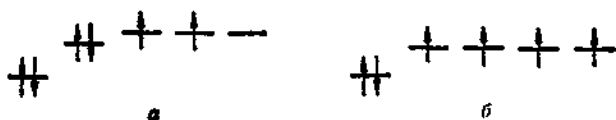


Рис. 16. Схематическое изображение электронных состояний атома углерода:

точно хорошо, например с $1s$ -орбиталями трех атомов водорода. Перекрывание же $2s$ -орбитали с $1s$ -орбиталью четвертого атома водорода не может быть достаточно полным по пространственным условиям. В результате этого должны образоваться три прочные углерод-водородные связи и одна слабая. Согласно квантово-химической теории такая молекула образоваться не может. Все четыре связи $C-H$ должны быть равноценными.

В валентных состояниях углеродных атомов (т. е. в тех состояниях, которые имеют место в молекулах) электроны оказываются распределенными не на чистых s - и p -орбиталях, а на смешанных или так называемых *гибридных орбиталях* (Полинг). Гибридные орбитали имеют более высокую энергию, чем s - и p -орбитали, но они выгоднее геометрически для

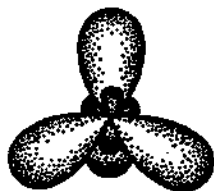


Рис. 17. Модель sp^3 -гибридного состояния электронной оболочки атома углерода

образования связи, так как эффективнее перекрываются с орбиталями других атомов и, следовательно, образуют более прочные связи.

Поскольку химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание орбиталей, ковалентная связь всегда имеет такое направление в пространстве, которое наиболее способствует перекрыванию орбиталей при данном межъядерном расстоянии.

У атома углерода в молекуле метана CH_4 четыре чисто атомные орбитали $2s2p_x2p_y2p_z$ заменяются четырьмя гибридными орбиталями одинакового вида и равной энергии (рис. 17). Эти орбитали имеют концентрацию электронного облака вдоль некоторых осей, направленных к вершинам правильного тетраэдра (под углом $109^\circ28'$), и цилиндрическую симметрию относительно этих осей.

Энергия, необходимая для перемещения электронов углеродного атома с чисто атомных орбиталей (основного состояния) на гибридные орбитали, с избытком компенсируется энергией образования более прочных связей ($427,1 \times 4 = 1708,4$ кДж).

Таким образом, четыре простые (ординарные) ковалентные связи в метане образованы перекрыванием четырех тетраэдрических (гибридных) орбиталей атомов углерода с $1s$ -орбиталями атомов водорода. Атом углерода в молекулах метана и других насыщенных углеводородов находится в состоянии sp^3 -гибридизации*.

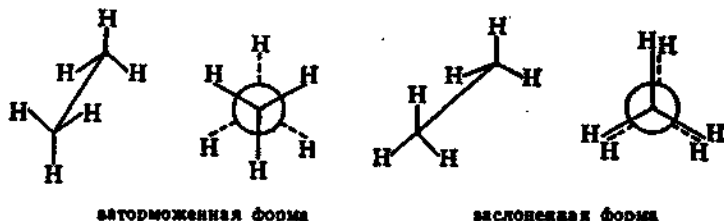
Принцип свободного вращения по σ -связям. Конформационный анализ. Простая σ -связь в принципе допускает свободное вращение окружающих ее атомных группировок. Молекулы органических соединений благодаря тепловому движению непрерывно меняют свою форму. Отдельные состояния, через которые проходят эти молекулы, получили название *конформаций*. Изомеры, возникающие при заторможенном вращении атомных группировок вокруг σ -связи, называются *поворотными изомерами* или *конформерами*. Они представляют собой одно и то же вещество и имеют одну и ту же структурную формулу. Выделить такие конформационные изомеры в алифатическом ряду в случае низкомолекулярных веществ невозможно.

Однако конформации, возникающие в процессе свободного вращения вокруг простой связи как оси вращения, имеют неодинаковую устойчивость. Некоторые из поворотных изомеров оказываются энергетически более выгодными. В таких состояниях молекулы пребывают большее

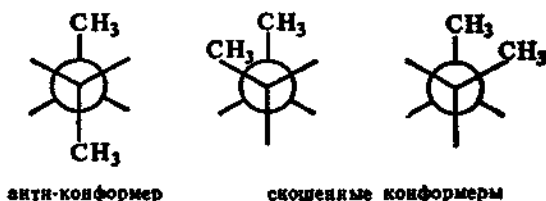
* Понятие «гибридизация» введено в квантовую химию только как математический прием. Использование его для модельных представлений не является строгим. Возможны квантово-химические расчеты и без введения представлений о гибридной орбитали. Данные фотоэлектронной спектроскопии указывают на неравноценность четырех C—H связей в метане.

время. Следовательно, в действительности мы наблюдаем не вполне свободное вращение: оно оказывается заторможенным в предпочтительных состояниях.

Для газообразного этана возможны, например, среди бесконечного количества других следующие два крайних положения метильных групп (приведены перспективные формулы и формулы Ньюмена — вид молекулы «с торца»):

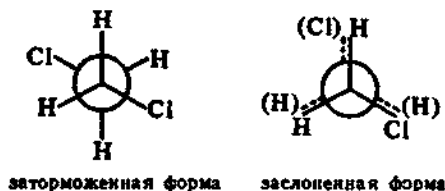


«Заторможенная» форма для этана оказывается более выгодной, чем «заслоненная», так как электронные оболочки атомов водорода взаимно отталкиваются. Однако переход заторможенной формы в заслоненную требует в случае этана около 12,6 кДж/моль энергии, что находится на уровне энергии теплового движения. Для бутана возможно два типа заторможенных конформаций:



Из-за пространственного отталкивания между метильными группами анти-конформер более устойчив (на 3,8 кДж).

Чем больше различия между атомными группами, связанными между собой простой связью, тем больше разница в устойчивости поворотных изомеров. Так, например, в случае дихлорэтана заторможенная форма молекулы выгоднее заслоненной на 18,8 кДж/моль, в случае гексахлорэтана — на 46,1 кДж/моль:



Чем ниже температура, тем меньше энергия теплового движения и, следовательно, тем большее число молекул вещества находится в виде более устойчивого поворотного изомера.

В соединениях с несколькими углеродными атомами благодаря вращению вокруг простых связей форма углеродной цепи непрерывно изменяется. Здесь также существуют предпочтительные конформации, и число молекул, находящихся в этих конформациях, возрастает с понижением температуры.

Только в некоторых случаях поворотные изомеры низкомолекулярных веществ не могут переходить друг в друга при обычных температурах вследствие ограничения свободного вращения объемными атомными группировками. Тогда возникает стереоизомерия (гл. 25).

Изучение особенностей и условий существования поворотных изомеров получило название *конформационного анализа*.

Природа двойной связи. π -связь. Помимо тетраэдрической sp^3 -гибридизации, характерной для углерода в насыщенных углеводородах, возможны также гибридные орбитали и других типов. Так, при образовании двойных связей в молекулах ненасыщенных соединений мы встречаемся с гибридизацией одной s - и двух p -орбиталей углерода с образованием трех эквивалентных гибридных орбиталей, называемых sp^2 -орбиталями (рис. 18). Каждая из них имеет цилиндрическую симметрию относительно одной из трех осей, расположенных в плоскости под углом 120° . В реальной молекуле этилена угол $H-C-H$ равен $116,7^\circ$.

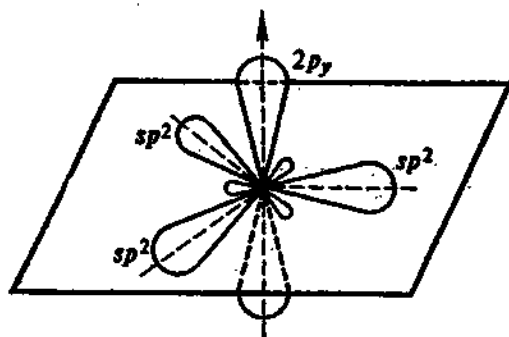


Рис. 18. Схема образования sp^2 -гибридного состояния

Ось четвертой атомной p -орбитали, не затронутой гибридизацией, расположена под прямым углом к плоскости, в которой лежат три оси sp^2 -гибридных орбиталей.

Перекрытие трех гибридных орбиталей с орбиталями других атомов дает уже рассмотренные σ -связи. Перекрытие двух негибридных p -орбиталей между собой дает так называемую π -связь.

Связывающая МО в этом случае имеет две области высокой электронной плотности (по одной с каждой стороны плоскости, образованной дву-

мя связями). Она антисимметрична относительно оси, соединяющей оба ядра, и симметрична относительно зеркальной плоскости между ними (см. рис. 14).

Разрыхляющая МО имеет две узловых плоскости. Она симметрична относительно оси, соединяющей ядра, и антисимметрична относительно зеркальной плоскости между ними.

π -Связь менее прочна, чем σ -связь, так как p -электронные орбитали с параллельными осями перекрываются значительно меньше, чем при образовании теми же p -электронами или s -электронами σ -связи (перекрывание по оси орбиталей). Общая прочность ($\sigma + \pi$)-связей в этилене составляет 607,1 кДж/моль, в то время как для σ -связи между двумя углеродными атомами в этане она составляет 350,0 кДж/моль. Разница 257,1 кДж/моль является приблизительной мерой прочности π -связи.

Таким образом, двойная связь представляет собой сочетание σ - и π -связей. Последняя обладает максимальной прочностью, когда молекула имеет пленарную (плоскостную) конфигурацию. Для поворота в молекуле этилена (рис. 19) одной группы CH_2 относительно другой группы CH_2 вокруг оси $\text{C} - \text{C}$ необходимо приложить энергию, достаточную, чтобы разорвать π -связь и вернуть два электрона на отдельные p -орбитали. Энергия молекулярных столкновений при обычной температуре для этого недостаточна и потому вокруг двойной связи нет свободного вращения.

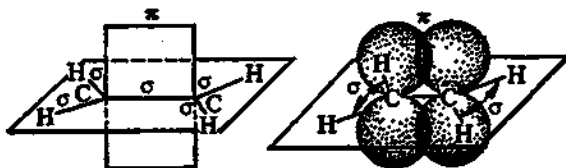


Рис. 19. Схематическое изображение строения молекулы этилена

Длина олефиновой связи ($\sigma + \pi$ -связь) между двумя ненасыщенными углеродами в алкенах меньше, чем длина простой σ -связи в насыщенных углеводородах (0,154 нм), и составляет 0,134 нм. Это понятно: чем больше концентрируется электронное облако между ядрами, тем более сильно они стягиваются.

Природа тройной связи. Кроме рассмотренных sp^3 -, или тетраэдрической, гибридизации и sp^2 -, или тригональной, гибридизации, имеется еще третий вид гибридизации — комбинация одной $2s$ -орбитали и одной $2p$ -орбитали. Образуются две эквивалентные гибридные sp -орбитали, симметричные относительно оси p -орбитали, использованной для гибридизации (p_x), и расположенные в противоположных направлениях (рис. 20).

Другие две p -орбитали (p_y и p_z), расположенные под прямым углом друг к другу, не участвуют в этой гибридизации. Если два углеродных атома, находящихся в таком состоянии, соединить вместе так, чтобы sp -орбиталь

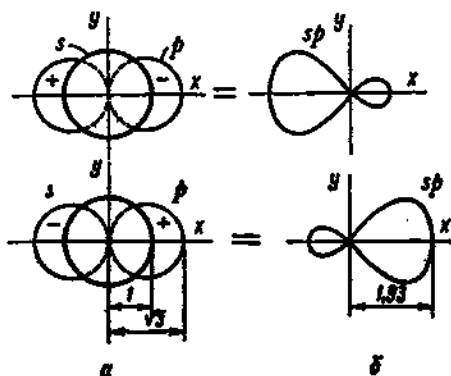


Рис. 20. Схема sp -гибридизации:

a — «смешивание» («наложение») s - и p -электронных орбиталей; b — sp -гибридизированные орбитали

молекула ацетилена. В каждой молекуле атомы углерода и водорода лежат на одной прямой, молекула является линейной.

Тройная связь ацетилена менее прочна, чем можно было ожидать из суммы σ -связь + 2π -связь (этиленового типа). Энергия углерод-углеродной связи в этане 350,0 кДж/моль, в этилене 607,1 кДж/моль, а в ацетилене 822,7 кДж/моль. Разница энергий связи для ацетилена и этилена 215,6 кДж/моль, т. е. меньше, чем для этилена и этана (257,1 кДж/моль). Длина тройной связи 0,120 нм, т. е. меньше, чем двойной (0,135 нм) и тем более простой (0,154 нм).

Квантово-химические представления об образовании ординарных, двойных и тройных связей хорошо объясняют появившиеся еще в прошлом столетии стереохимические тетраэдрические модели этих видов связи, однако в отличие от последних они позволяют понять различия в химическом поведении каждого из видов связей, в частности склонность этиленов к реакциям электрофильного, а ацетиленов — нуклеофильного присоединения (см. ниже).

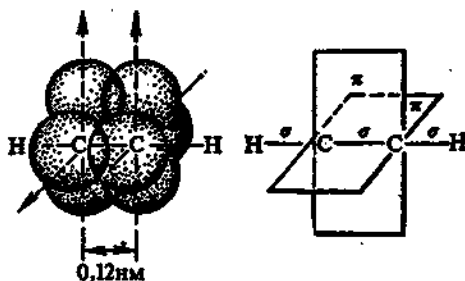


Рис. 21. Схематическое изображение строения молекулы ацетилена (ядра атомов углерода и водорода на одной прямой, две π -связи между атомами углерода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)

одного перекрывалась sp -орбиталью другого, то образуется прочная σ -связь (рис. 21).

Одновременно две другие негибридизованные p -орбитали у каждого атома углерода образуют между собой две π -связи. Таким образом, тройная связь между двумя углеродными атомами описывается в рамках этой теории как сочетание одной σ - и двух π -связей (рис. 21).

Если вторая sp -орбиталь каждого атома углерода использована для образования σ -связи с атомом водорода, образуется молекула ацетилена. В каждой молекуле атомы углерода и водорода лежат на одной прямой, молекула является линейной.

Строение ионов и радикалов

Большинство реакций органических соединений проходит между молекулами, между молекулами и ионами или между молекулами и свободными радикалами. Поэтому наряду со знанием современных представлений о строении молекул необходимо и знание строения органических ионов и радикалов.

Какие же ионы могут дать важнейшие атомы, входящие в состав органических соединений (С, Н, N, О, галогены)?

Карбениевые ионы. Атом углерода в определенных условиях может потерять один электрон с образованием положительно заряженного карбокатиона — *карбениевого иона*. Образование карбениевого иона возможно двумя путями: при гетерополярном разрыве простой С—Х-связи и в результате присоединения какого-либо катиона по двойной связи. С этими двумя процессами мы встретимся во многих разделах этой книги.

В карбениевом ионе орбитали оставшихся трех электронов располагаются в одной плоскости под равными углами — sp^2 -гибридизация (рис. 22).

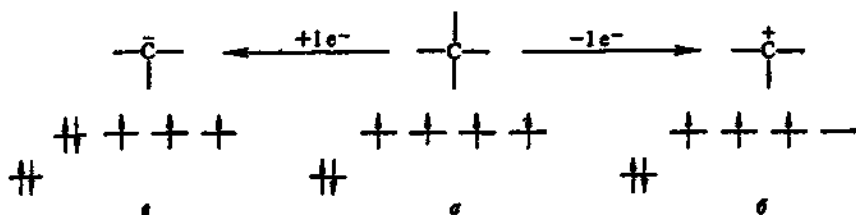


Рис. 22. Схемы электронных состояний углерода:

а — атома (тетраэдрическая, sp^3 -гибридизация); б — карбениевого иона (тригональная, sp^2 -гибридизация); в — карбокатиона (тетрагональная, sp^2 -гибридизация)

В растворах карбениевые ионы могут находиться в свободном состоянии или в виде ионной пары. Простые алкильные карбениевые ионы весьма неустойчивы, причем устойчивость их уменьшается в ряду: $R_3\dot{C}^+ \gg R_2\dot{C}H^+ > R\dot{C}H_2^+$, однако они могут давать устойчивые соли с суперкислотами, например:



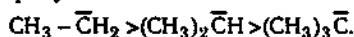
Устойчивость карбениевых ионов определяется сверхсопряжением (с. 47—48) и индукционным эффектом (эффектом поля). Стабильные карбениевые ионы рассматриваются в гл. 15 и 27.

Карбениевые ионы вступают в следующие виды химических превращений: присоединение соединений и ионов со свободной электронной парой; изомеризация (в сторону образования третичного карбокатиона); потеря протона от соседнего атома; присоединение по кратной связи.

Атом углерода может также присоединить один электрон и дать *карбанион*. В карбанионах центральный углеродный атом имеет свободную пару электронов и, следовательно, несет отрицательный заряд. Указанный атом находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Неподделенная электронная пара занимает одну из вершин тетраэдра: карбанионы имеют пирамидальную структуру.

Устойчивость карбанионов тем выше, чем сильнее сопряженная с ними кислота, образующаяся в результате присоединения протона (о сопряженных кислотах и основаниях см. гл. 1.4). Поэтому алкильные карбанионы, как и карбокатионы, весьма неустойчивы и существуют в растворах в виде ионных пар или сольватов. *Сольваты* характерны для полярных растворителей, ионные пары различной степени устойчивости (контактные или тесные, рыхлые или сольватно-разделенные) — для неполярных растворителей. В сольватах каждый ион полностью изолирован от противоиона молекулами растворителя. В ионных парах взаимодействие между противоположно заряженными ионами в той или иной степени сохраняется. Этот вопрос подробно рассматривается в курсах общей и физической химии.

Определенная косвенным путем устойчивость алкильных карбанионов убывает в следующем ряду:



Она значительно возрастает при сопряжении электронной пары с кратной связью, с ароматическим кольцом, при введении в молекулу электроноакцепторных группировок и при возрастании *s*-характера карбанионного углерода.

Образование карбанионов может происходить при гетеролитической (гл. 1.4) диссоциации ковалентной связи и в результате присоединения анионов по месту кратной связи.

Главнейшие реакции карбанионов — соединение с электронодефицитными частицами и присоединение по кратным связям.

С образованием карбениевых ионов в этой книге мы встретимся во многих разделах (ацетиленовые углеводороды, кетокислоты, ароматические соединения, небензольные ароматические системы и др.).

Ионы некоторых других элементов. Атом азота, потеряв электрон, приобретает валентное состояние атома азота в аммонийном ионе с тетраэдрической структурой (рис. 23). Присоединение одного электрона к атому азота дает отрицательный двухвалентный ион.

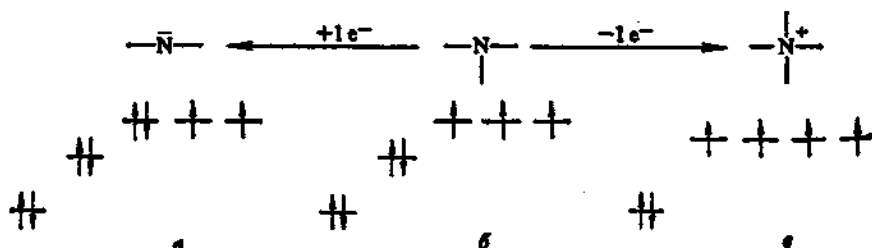


Рис. 23. Схема электронных состояний:

а — двухвалентного азот-аниона; б — атома азота; в — иона аммония

Атом кислорода может потерять один электрон и перейти в валентное состояние кислорода в оксониевом ионе. При этом он напоминает по строению атом азота. Оксониевые ионы легко образуются при действии

кислот на кислородсодержащие органические соединения. Присоединив электрон, атом кислорода образует одновалентный «гидроксильный» анион (рис. 24).

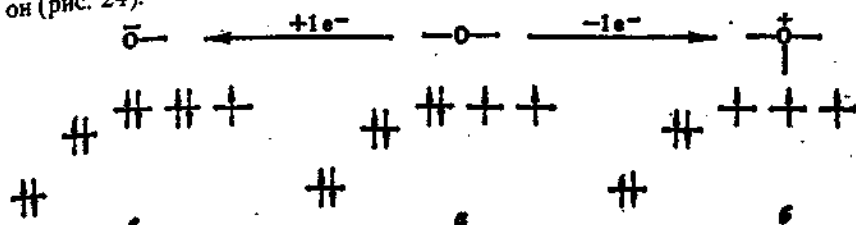


Рис. 24. Схема электронных состояний:

a — атома кислорода; *b* — «окисильного» (например, гидроксильного); *c* — оксониевого иона

И наконец, атом фтора, потеряв один электрон, превращается в двухвалентный катион, а присоединив электрон, — в обычный анион фтора (рис. 25). Переход в двухвалентный катион более всего характерен для иода.

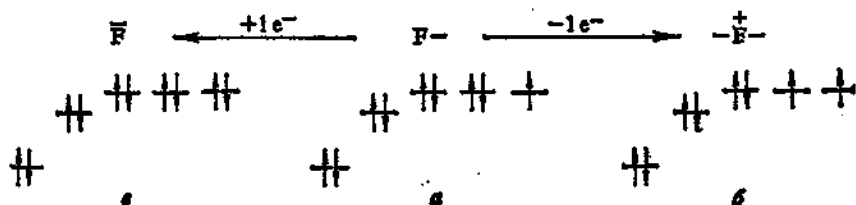


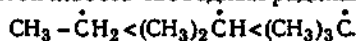
Рис. 25. Схема электронных состояний:

a — атома фтора; *b* — двухвалентного фторкатиона; *c* — аниона фтора

Аналогично ионизируются и атомы других элементов. Для того чтобы правильно понять механизм реакций тех или иных органических соединений, необходимо знать возможный характер ионизации атомов в молекулах этих соединений, так как смещение электронной плотности в молекуле, приводящее к ее поляризации, может происходить только в направлении образования рассмотренных здесь ионов.

Свободные органические радикалы. Частицы, имеющие один или несколько неспаренных электронов, называют свободными радикалами. Наибольшее значение в органической химии имеют свободные радикалы с неспаренным электроном на атоме углерода. Атом углерода, несущий неспаренный электрон, находится в состоянии sp^2 -гибридизации и, следовательно, имеет плоскую структуру.

В зависимости от строения свободные радикалы имеют различную устойчивость. В большинстве случаев это крайне лабильные частицы. Так, время полураспада радикала CH_3 в метанольной матрице при 77 К равно 10–15 мин. Устойчивость свободных радикалов возрастает в ряду:



Сопряжение неспаренного электрона с кратными связями или бензольными кольцами увеличивает устойчивость радикалов. При наличии у атома углерода с неспаренным электроном трех бензольных колец радикал становится способным существовать в растворах в равновесии с димером неопределенно долгое время (см. гл. 25.2).

Свободные радикалы могут быть идентифицированы химическими методами, но наиболее достоверный способ их идентификации — это наблюдение сигнала неспаренного электрона в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Радикалы благодаря наличию электрона с нескомпенсированным спином проявляют парамагнитные свойства. В сильном магнитном поле неспаренный электрон может находиться в одном из двух спиновых состояний. При облучении системы радиоволнами определенной длины волны происходит переход неспаренного электрона из одного спинового состояния в другое, с более высокой энергией. Поскольку на такой переход затрачивается энергия, в спектре появится сигнал. Спектры ЭПР по своему происхождению аналогичны спектрам ЯМР (см. выше), только в первых фиксируется изменение в спиновом состоянии электронов, а в спектрах ЯМР — парамагнитных ядер.

Свободные радикалы являются обычными промежуточными продуктами многих реакций органических соединений, особенно в газовой фазе. Они образуются при термическом и фотохимическом разложении органических веществ, при окислении и восстановлении и в других реакциях.

К важнейшим реакциям свободных радикалов относятся: отрыв от молекул преимущественно атома водорода, присоединение по кратным связям, разложение, перегруппировка, соединение двух радикалов.

При окислении радикалов образуются карбениевые ионы, при восстановлении — карбанионы.

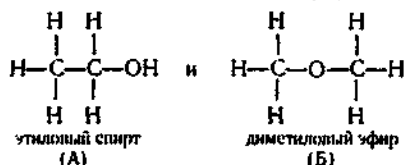
Со свободными радикалами мы встретимся во многих разделах книги (крекинг, реакции замещения и окисления алканов, присоединения и полимеризации алкенов, восстановления карбонильных соединений и др.). Стабильные свободные радикалы рассматриваются в гл. 25.2.

Формулы и модели молекул органических соединений

Структурные формулы. Все естественные науки, в том числе и органическая химия, для описания относящихся к ней явлений используют модельные представления. Модели отражают какие-либо определенные стороны реальной действительности, но не являются ее фотографиями.

Наиболее часто в органической химии в качестве моделей используются обычные структурные формулы. Они правильно отражают объективно существующий порядок чередования ядер в молекуле, но ничего не говорят о ее других свойствах. Согласно теории химического строения каждое вещество имеет строго определенное химическое строение. В то же время одной и той же брутто-формуле может соответствовать несколько веществ — столько, сколько можно построить молекул из данного количест-

ва атомов, учитывая правила валентности. Все они будут иметь разное химическое строение и разные структурные формулы. Вещества, тождественные по составу и молекулярной массе, но отличающиеся по химическому строению, называют *изомерами*. Как уже отмечалось (см. с. 15), могут, например, существовать два вещества с брутто-формулой C_2H_6O :



Они являются структурными изомерами. Другие структурные формулы из этих 9 атомов без нарушения правил валентности построить нельзя. Структурная теория позволяет предусмотреть, сколько может существовать органических веществ с данным составом и каково их строение*.

Пространственные (стереохимические) формулы и модели. При решении вопросов, связанных с пространственным строением (стереохимией) органических соединений, используются различные способы изображения их строения на плоскости чертежа. Наиболее часто используются *проекционные* и *перспективные* формулы с различной степенью приближения к реальному расположению атомов в пространстве. С этими способами изображения пространственного строения молекул мы будем еще неоднократно встречаться в различных разделах этого курса.

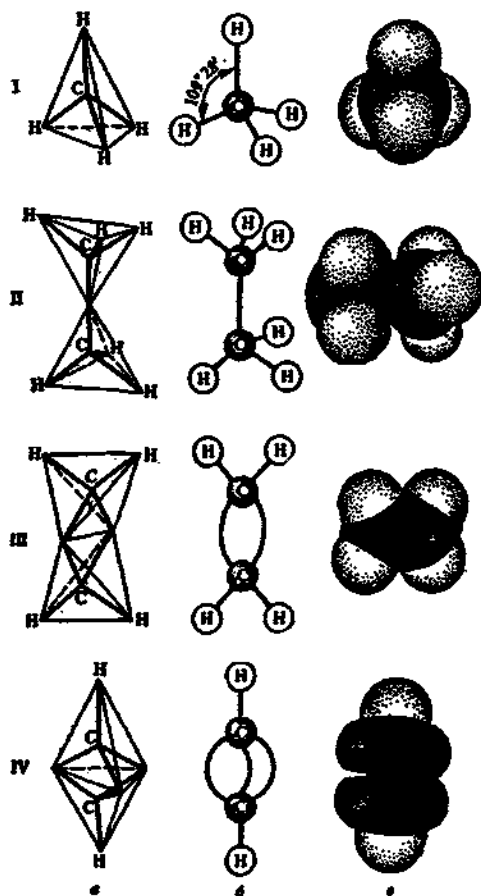


Рис. 26. Различные модели молекул метана (I), этана (II), этилена (III) и ацетилена (IV): тетраэдрические (а), стержневые (б), Стюарта — Бриггса (а)

* Однако не все эти вещества могут быть получены в действительности.

Более наглядное и точное представление о стереохимии молекул органических соединений дают *тетраэдрические модели*. В настоящее время чаще всего применяют два типа моделей: стержневые и заполняющие пространство.

В стержневых моделях атомы условно представлены шариками, а связи — соединяющими их стержнями. Иногда длина стержней делается пропорциональной длине связей. Такие модели хорошо передают взаимное расположение атомов в пространстве.

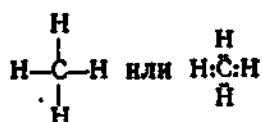
В начале 30-х годов были предложены модели второго типа (модели Стюарта — Бриглеба). Роль атомов в них играют шарики с радиусами, пропорциональными ван-дер-ваальсовым радиусам атомов. В местах соединения эти шарики срезаны так, чтобы «межъядерное» расстояние было пропорционально сумме ковалентных радиусов, образующих связь «атомов». Эти модели кажутся более близкими к реальным молекулам, однако они мало пригодны для анализа валентных углов и углов вращения вокруг связей. Для этих целей обычно используются стержневые модели. Модели различных типов изображены на рис. 26.

Стерические формулы (модели) молекул правильно отражают размещение ядер, составляющих молекулу атомов в пространстве, но ничего не говорят о природе связей и их реакционной способности. Между тем плоскостные структурные формулы и пространственные модели молекул, абстракции, по современным представлениям весьма далекие от описания реального состояния молекул, позволили построить все современное здание органической химии, синтезировать сложнейшие природные вещества и создать современную промышленность. Если бы они не отражали объективную реальность, все бы это было невозможным.

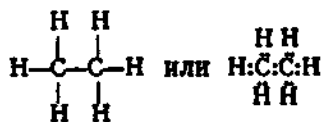
Долгое время химики при изображении химических реакций молекул органических соединений могли обходиться обычными структурными формулами, дополняя их различными правилами, описывающими реакционную способность. С введением в органическую химию электронных представлений, с развитием общей теории реакций органических соединений появились необходимость и возможность отображать в структурной формуле особенности реакционной способности молекул.

Октетные формулы. Поскольку каждая ковалентная связь образована парой валентных электронов, зная число электронов на внешней оболочке атома, для любого органического соединения легко написать октетную формулу. В этих формулах учитываются только внешние валентные электроны атомов, как образующие, так и не образующие химическую связь.

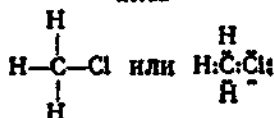
Соединения с ординарными связями:



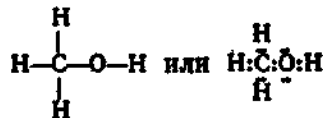
метан



этан

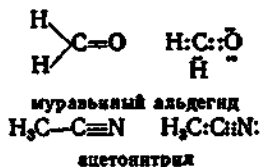
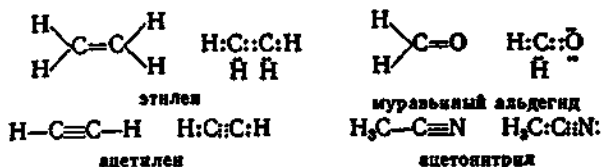


хлористый метил

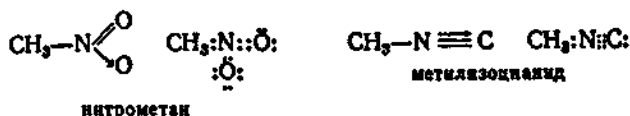


метановый спирт

Соединения с кратными связями (двойными и тройными):



Соединения с семиполярными связями



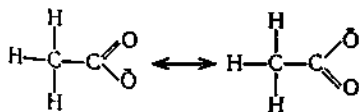
Из приведенных формул видно, что каждый валентный штрих в структурной формуле может быть заменен символом пары электронов. Октетные формулы помогают понять строение и химизм реакций органических соединений.

Мезомерные и резонансные формулы. Граничные структуры. Октетные формулы дополняют обычные структурные формулы представлениями о природе химических связей и помогают решению вопросов, связанных с реакционной способностью и механизмами реакций.

Для описания распределения электронной плотности в молекуле с помощью структурных формул используют два приема: либо обычные структурные формулы дополняют стрелками (прямыми и изогнутыми), отображающими направление и способ смещения электронной плотности (*мезомерные формулы*), либо для одного и того же вещества используют несколько структурных формул, отображающих крайние (*граничные*) смещения электронной плотности. Действительное распределение электронной плотности будет в этом случае промежуточным между граничными структурами. Изображение одной молекулы несколькими формулами не означает, что эта молекула существует в виде нескольких электронных изомеров: все граничные структуры относятся к одной молекуле:

Граничные структуры

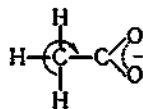
ацетатанион

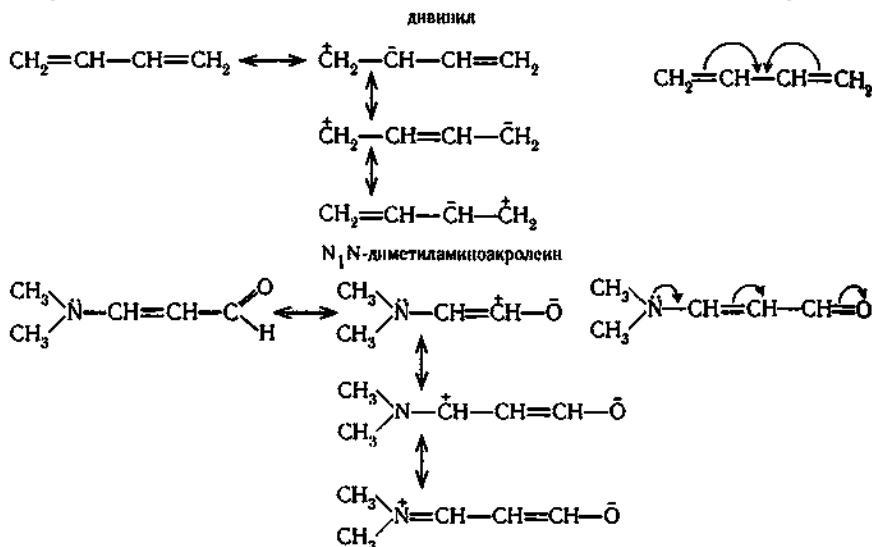


хлористый винил



Мезомерные





В основе этих двух способов изображения органических молекул лежит реальное явление: если электронная плотность в молекуле может быть распределена несколькими способами, то все эти способы будут осуществляться, так как перераспределение ведет к выигрышу энергии, к стабилизации молекулы. В таком случае ни одно из возможных частных распределений электронной плотности не может отвечать реальной молекуле. Ей может соответствовать только некая гибридная формула, отражающая все возможности с различными долями вероятности, или набор граничных формул, отражающих все или по крайней мере главные из возможных способов распределения электронной плотности. Использование нескольких граничных формул особенно необходимо, когда два или несколько способов распределения электронной плотности не отличаются или мало отличаются по энергии. С этим мы встретимся при рассмотрении химии ароматических соединений.

Мезомерные и граничные формулы нередко позволяют качественно описывать реакционную способность, но предсказательная сила их невелика.

Современные квантово-химические модели молекул дают возможность во многих случаях не только описывать, но и предсказывать определенную реакционную способность, однако и они не являются фотографиями объективной реальности (молекул).

Наиболее широко и успешно для расчета энергии молекул и переходных состояний, а следовательно, для количественного определения реакционной способности в настоящее время используется метод молекулярных орбиталей (МО). Однако модельные представления этой теории не

могут быть положены в основу изложения всей органической химии, ибо их назначение — решение какой-либо математической задачи. Химики часто их преобразуют в соответствии со своими конкретными представлениями, что не является строгим подходом.

Таким образом, в зависимости от решаемых задач в органической химии используются различные модели молекул. Они все правильно отражают те стороны объективной реальности, которые они призваны описывать. Однако не следует рассматривать модели как реальные молекулы. Последние много сложнее своих моделей. Наши знания о них будут все более и более уточняться. В этом коренная особенность познания объективной реальности, природы.

5. Основы теории реакций органических соединений

Химические превращения органических соединений характеризуются направлением, скоростью и механизмом.

Реакции органических соединений, представляющих собой многоатомные, часто очень сложные молекулы, в принципе всегда могут идти в нескольких (в частном случае в двух) возможных направлениях. Выраженность какого-либо одного преобладающего направления характеризует *селективность* реакции. Реакцию считают *региоселективной*, если образуется преимущественно один из возможных продуктов реакции, и *региоспецифичной*, если образуется исключительно один продукт. Направление реакции зависит от состава, строения, «реакционной организации» вещества и от внешних условий. Решить вопрос о возможном направлении реакции данного вещества в данных условиях помогают многочисленные экспериментальные правила органической химии. Теоретически он решается на основе общей теории химических реакций.

Некоторые вопросы общей теории химических реакций. Непременным условием реакции между двумя частицами является их столкновение. Однако не каждое столкновение приводит к химической реакции. Оно результативно только в том случае, если сталкивающиеся частицы имеют энергию, равную или большую, чем энергия, необходимая для осуществления реакции. Последняя называется *энергией активации реакции*. Величина энергии активации определяет возможность и скорость химической реакции при данных условиях: чем ниже энергия активации, тем более вероятна реакция. С константой скорости реакции энергия активации связана с известным из общего курса химии уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Эти элементарные представления приводят к важному следствию. Между исходными соединениями и конечными продуктами реакции, оказывается, лежит резко отличное от них, так называемое *переходное состояние* (рис. 27). Главное отличие между молекулой и переходным состоянием в том, что последнему отвечает максимум энергии на потенциальной кривой реакции, а молекулам исходного вещества и конечного

продукта — минимумы энергии. Молекулы находятся в стационарном состоянии длительное время, переходное же состояние имеет время жизни, близкое к нулю, — это в какой-то мере процесс.

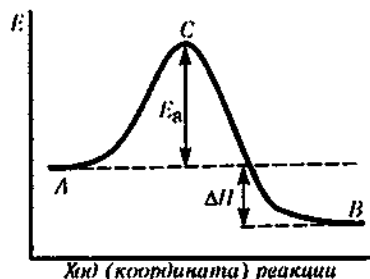


Рис. 27. Кривая изменения потенциальной энергии в реакции:

A — исходные вещества; B — продукты реакции; C — переходное состояние; E_a — энергия активации; ΔH — тепловой эффект реакции

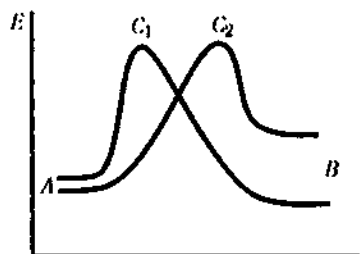


Рис. 28. Потенциальные кривые, характеризующие раннее и позднее переходные состояния

В неравновесных процессах (далеко от состояния равновесия) направление и скорость реакции зависят только от значений энергии активации альтернативных реакций (кинетический контроль). Если в системе при данной температуре нет необходимого количества молекул, обладающих соответствующей энергией, реакция не будет наблюдаться.

Энергия активации тем меньше, чем стабильнее переходное состояние. Стабильность последнего, в свою очередь, определяется сопряжением — возможностями перераспределения (делокализации) электронной плотности.

Итак, мы пришли к выводу, что для суждения о возможности того или иного направления реакции необходимо знать структуру переходного состояния.

Никакими физическими методами это сделать принципиально невозможно. Параметры этого состояния могут быть рассчитаны лишь современными квантово-химическими методами с большей или меньшей степенью приближения.

Суждения об особенностях переходного состояния могут быть сделаны на основе *принципа Хэммонда*, согласно которому оно должно быть похожим по строению на исходные вещества (A) или на конечные продукты (B). Если реакция экзотермична и переходное состояние (C_1) достигается быстро, исходные вещества не успевают сильно измениться и переходное состояние (C_2) достигается в самый последний момент акта химической реакции, то оно должно быть похоже на конечные продукты (рис. 28).

Характер переходного состояния определяет селективность (избирательность) реакции. Обычно два или несколько реакционных центров в исходной молекуле мало отличаются по энергии. Альтернативные конечные

продукты различаются больше. Если это так, то при раннем переходном состоянии нельзя ожидать значительной избирательности. Наоборот, при позднем переходном состоянии избирательность будет высокой (см., например, хлорирование и бромирование алканов, гл. 1.1).

Итак, главным фактором, определяющим направление неравновесных реакций органических соединений, является относительная устойчивость переходных состояний (кинетический контроль). Поскольку она зависит не только от состава и строения реагирующих молекул, но и от природы растворителя, наличия катализаторов или других добавок, направление химических реакций в первую очередь определяется *реакционной организацией вещества*. Это понятие включает взаимное влияние на структуру переходного состояния всех компонентов реакционной смеси, а также внешних факторов.

Строение вещества в той мере определяет его реакционную способность, в какой оно оказывает влияние на реакционную организацию вещества.

В равновесных процессах энергии активации реакций в обоих направлениях мало различаются между собой и направление реакций определяется относительной устойчивостью исходных веществ и продуктов реакции. Реакция идет преимущественно в направлении образования более устойчивых продуктов. В этом случае в полной мере ответ на вопрос о направлении реакций дает сравнение энергий разрывающихся и образующихся связей (*термодинамический контроль*).

В квантовой химии химические реакции трактуются как изменение в реагирующей системе способа перекрывания (смешивания) атомных или молекулярных орбиталей.

В теории молекулярных орбиталей начальным актом каждой химической реакции (обычно на стадии переходного состояния) считается либо перекрывание одноэлектронных орбиталей (с противоположными спинами), либо перекрывание занятой атомной орбитали или высшей занятой молекулярной орбитали (σ - или π -типа) со свободной атомной орбиталью или низшей вакантной молекулярной орбиталью (σ - или π -типа), причем перекрывающиеся орбитали не должны отличаться по симметрии и должны быть близкими по уровню энергии. По теории К. Фукуи взаимодействуют только так называемые *граничные орбитали* — наиболее высокие по энергии из занятых и наиболее низкие по энергии из вакантных. Перекрывание двух занятых орбиталей не ведет к образованию связи: происходит отталкивание.

Вопросы теории химических реакций подробно рассматриваются в курсе физической химии.

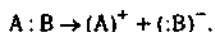
Механизмы реакций органических соединений. Химические реакции могут проходить как с образованием промежуточных продуктов, так и без него. Путь, по которому осуществляется переход от исходных веществ к конечным продуктам, называется механизмом реакции. Вопрос о механизме реакции решается в настоящее время с применением химических (преимущественно кинетических, стереохимических и изотопных) и физических методов. Наиболее надежным доказательством механизма реакции является обнаружение в системе промежуточных частиц в концентрации, обеспечивающей наблюдаемую скорость реакции.

Ковалентная связь между атомами А и В может быть разорвана, во-первых, таким образом, что электронная пара или делится между атомами А и

В, или передается одному из атомов. В первом случае частицы А и В получают по одному электрону и становятся свободными радикалами. Происходит *гомолитическое расщепление связи*



Во втором случае атом А лишается электрона, который он предоставил для образования ковалентной связи, и приобретает положительный заряд, а атом В захватывает оба общих электрона (в том числе и «добавочный» электрон) и приобретает отрицательный заряд. Поскольку два образовавшихся иона имеют различные электронные структуры, этот тип расщепления известен как *гетеролитическое (ионное) расщепление связи*:



При гетеролитическом расщеплении образовавшиеся частицы обладают электрическими зарядами (ионы) и подчинены обычным законам электростатического притяжения и отталкивания.

В настоящее время различают три типа ионного состояния частиц: тесные ионные пары, рыхлые ионные пары (разделенные частицами растворителя) и свободные ионы. Таким образом, образующиеся при гетеролитическом расщеплении ковалентной связи частицы могут быть в различной степени разобщены между собой.

В отличие от ионов свободные радикалы не имеют электрических зарядов.

Каков механизм реакции — свободнорадикальный или ионный, — можно установить, изучив условия, благоприятствующие течению реакции.

Свободнорадикальные реакции:

- 1) инициируются светом, высокой температурой или свободными радикалами, образующимися при разложении других веществ;
- 2) тормозятся веществами, легко реагирующими со свободными радикалами, например, такими, как гидрохинон или дифениламин;
- 3) проходят в неполярных растворителях или паровой фазе;
- 4) часто имеют автокаталитический характер и индукционный период перед началом реакции;
- 5) в кинетическом отношении часто являются цепными.

Ионные реакции:

- 1) катализируются кислотами и основаниями и не подвержены влиянию света или свободных радикалов (в частности, возникающих при разложении пероксидов);
- 2) не подвержены влиянию акцепторов свободных радикалов;
- 3) на ход реакции оказывает влияние природа растворителя;
- 4) редко происходят в паровой фазе;
- 5) кинетически являются большей частью реакциями первого или второго порядка.

Действие реагента на молекулу органического соединения осуществляется благодаря его способности взаимодействовать с атомными ядрами или с электронами. Реагенты, которые отдают свою электронную пару для

образования связи с атомными ядрами других молекул, называются *нуклеофильными* или *электронодонорными*.

Реагенты, действие которых связано с приобретением электронов (с частичным приобретением электронной пары, которая ранее принадлежала полностью другой молекуле), называют *электрофильными* или *электроноакцепторными*.

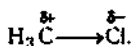
Очень многие реакции происходят непосредственно между молекулами органических соединений. В таких реакциях образование новых и разрыв прежних связей в реагирующих молекулах происходят синхронно в циклическом переходном состоянии. Для реакций этого типа требуется значительно меньшая энергия, чем для реакций, включающих полную диссоциацию молекул, вступающих в реакцию. Такие реакции называются *перциклическими* (см. гл. 1.3.).

Факторы, определяющие реакционную способность молекулы. Способность органических молекул к тем или иным типам превращений определяется прежде всего распределением и подвижностью электронов, т. е. зависит: 1) от постоянной поляризации связей; 2) от поляризуемости связей; 3) от сопряжения; 4) от сверхсопряжения (гиперконъюгации)*.

Согласно современным представлениям теории *электронных смещений* электронная плотность в молекулах каждого вещества распределена в соответствии с химическим строением. Распределение электронной плотности σ -связи симметрично относительно оси, проходящей через центры связанных атомов. В молекулах с разными атомами электронная плотность больше у атомов, обладающих большим сродством к электрону. Следствием этого является наличие у такой связи частичного *электрического момента диполя* (дипольного момента)**.

В молекулах, подобных молекулам метана, четыреххлористого углерода и др., все связи равноценны и, следовательно, распределение электронной плотности симметрично. Такие молекулы не имеют дипольного момента.

В молекуле хлористого метила CH_3Cl в ковалентной связи $\text{C}-\text{Cl}$ хлор имеет большее сродство к электрону, чем углерод. Следовательно, поделенная (обобщенная) пара больше притягивается к хлору, чем к углероду, и электрические центры валентных электронов и атомных ядер не совпадают. Создается электрический диполь с частичным отрицательным зарядом на атоме хлора и частичным положительным зарядом на углеродном атоме:



Поляризация одной какой-либо связи в сложной молекуле оказывает влияние на состояние соседних связей, индуцирует дипольные моменты,

* Закономерности в реакционной способности органических соединений, которые в этой книге трактуются как следствие сопряжения или сверхсопряжения в стационарном состоянии молекул, могут быть объяснены и другим путем — на основе представлений о гибридизации атомов (Дж. Дьюар, Б. М. Михайлов).

** Дипольный момент обуславливается также электронными парами, не участвующими в образовании связей.

однако значительно меньшие по величине. Такой эффект называется *индукционным эффектом* и изображается прямой стрелкой по линии связи. Он оказывает существенное влияние на реакционную способность молекул.

В молекулах симметрично построенных гомологов и производных этилена электронное облако связи $C=C$ имеет плоскость симметрии, расположенную перпендикулярно к оси σ -связи и проходящую через ее середину. В молекулах несимметричных производных и гомологов этилена этот вид симметрии отсутствует, электронное облако смещено в сторону более электроотрицательной группы. Молекулы таких веществ имеют дипольный момент. Это смещение электронной плотности может проявляться в особенностях реакций присоединения (*правило Марковникова*).

Наряду с неодинаковым распределением электронной плотности весьма важно, что связи отличаются друг от друга и по способности к перераспределению электронной плотности в момент реакции под влиянием различных факторов, т. е. поляризуемостью. Существенным свойством π -связи является ее высокая поляризуемость, значительно превышающая поляризуемость простой σ -связи.

В молекулах с несколькими двойными связями строение и свойства электронной оболочки в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей. Молекулы с чередующимися простыми и двойными связями обладают рядом специфических особенностей, резко отличающих их от прочих молекул (см. гл. 1.3.). Такие соединения принято называть системами с *сопряженными (конъюгированными) связями*. Аналогичной особенностью отличаются соединения, в которых какой-либо атом, имеющий неподеленную пару электронов, находится рядом с углеродным атомом, образующим двойную связь.

Каждый из атомов сопряженной системы имеет p -электрон. Благодаря взаимодействию всех p -электронов образуется единая сопряженная система, которую нельзя рассматривать как состоящую из нескольких независимых двойных связей (рис. 29).

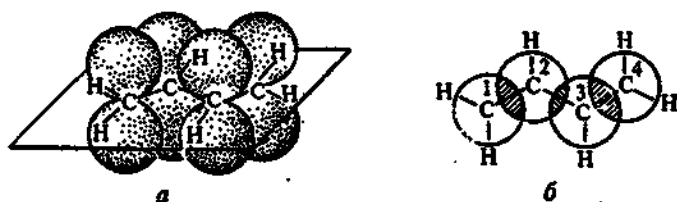


Рис. 29. Схематическое изображение строения молекул дивинила (а) и вид сверху (б).

Перекрывание электронных облаков между $C-C$ и $C-C$ больше, чем между $C-C$.

Явление сопряжения можно иллюстрировать на молекуле 1,3-бутадиена (см. гл. 1.3.). Если допустить, как в простейшем случае этилена, что атомы углерода в молекуле бутадиена используют sp^2 -гибридные орбитали для образования σ -связей, и если изобразить все атомы молекулы

бутадиена лежащими в одной плоскости, то орбитали p -электронов взаимно перекрываются, образуя описанную выше единую систему электронов. Вследствие перераспределения электронной плотности длина простой связи $C-C$ в молекулах с сопряженными связями меньше длины простых $C-C$ -связей в предельных углеводородах, но больше длины двойной $C=C$ -связи в этиленовых углеводородах.

Переход от молекул с изолированной системой связей к молекулам с системой сопряженных связей сопровождается уменьшением энергии, увеличением прочности молекулы.

Характерной особенностью молекул с сопряженными кратными связями является передача эффекта заместителей через цепь сопряжения на значительные расстояния, качественно отличная по механизму от передачи эффекта по цепи σ -связей (на небольшие расстояния).

В теории молекулярных орбиталей сопряжение связывается с весьма низким уровнем одной из молекулярных π -орбиталей ψ_1 , где все атомные орбитали перекрываются в той же фазе (рис. 30).

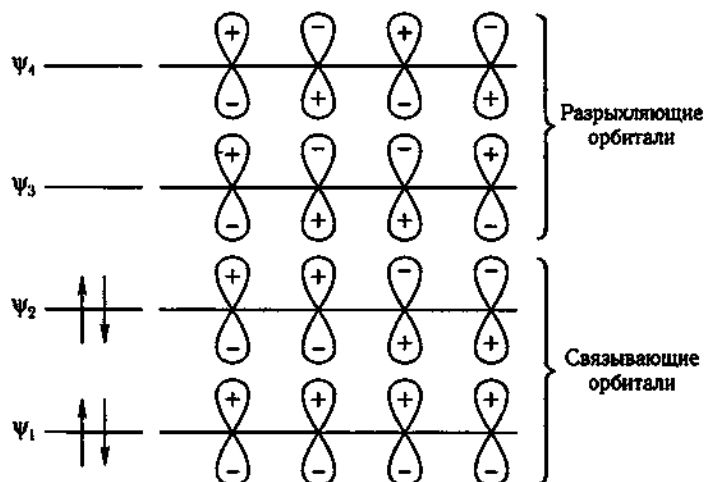
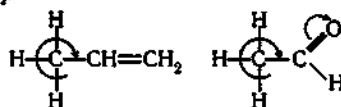


Рис. 30. Схема молекулярных π -орбиталей 1,3-бутадиена

Если непосредственно с ненасыщенной группой связана водородсодержащая группа, подобная метилу, то появляется особый вид сопряжения, называемый *сверхсопряжением*:



Сверхсопряжение (гиперконъюгация) проявляется в том, что атомы водорода радикала, связанного с ненасыщенной группой, являются более активированными (протонизированными): электронная плотность связей $C-H$ метильной группы смещается в сторону двойной связи.

Взаимодействие электронов метильной группы с ненасыщенной группой приводит к укорочению связи $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}$ на 0,008 нм, к уменьшению теплоты гидрирования и к ряду других явлений.

В рамках квантово-химической модели сверхсопряжение описывается как боковое перекрывание (частичное, слабое) орбиталей CH -связей с π -орбиталями кратной связи, как это показано на рис. 31 для одной из возможных конформаций.

Сверхсопряжение играет важную роль во многих явлениях в органической химии.

Помимо электронных факторов на скорость и направление реакций может сильно влиять и геометрия молекул. Реакция с участием одних и тех же центров могут протекать с различной скоростью в зависимости от окружения центра. Неблагоприятные стерические эффекты называют *пространственными затруднениями*.

Обсуждение вопросов реакционной способности органических веществ только с учетом их строения не является строгим, так как на скорость, направление и механизм реакций могут оказывать влияние и другие, часто анализируемые факторы, в частности природа растворителя, присутствие катализаторов.

Классификация реакций органических соединений по характеру химических превращений. Органические соединения способны к разнообразным химическим превращениям. Направления превращения определяются их строением и условиями реакций. Превращения органических соединений могут проходить без изменения углеродного скелета или с его изменением. Большинство реакций проходит без изменения углеродного скелета. Это значительно упрощает изучение органической химии.

А. Реакции без изменения углеродного скелета. К этому типу превращений органических соединений относятся реакции:

- 1) замещения,
- 2) присоединения,
- 3) элиминирования (отщепления),
- 4) изомеризации.

Реакции замещения характерны для всех классов и рядов органических соединений. Замещаться могут атомы водорода или атомы любого другого элемента (кроме углерода).

К реакциям присоединения способны только соединения, имеющие кратные связи между атомами углерода, углерода и кислорода, углерода и азота, азота и азота и т. д., а также атомы со свободными электронными парами или вакантными орбиталями.

Реакции элиминирования особенно характерны для соединений, содержащих электроотрицательные группировки. Легко отщепляются (элиминируются) такие вещества, как вода, галогеноводороды, аммиак. В значительной мере это связано с большой энергией образования этих соединений.

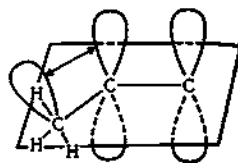


Рис. 31. Схема перекрывания орбиталей при сверхсопряжении

Реакции изомеризации без изменения углеродного скелета особенно легко идут тогда, когда в процессе какого-либо превращения возникают реакционноспособные промежуточные частицы, например, карбениевые ионы. Весьма склонны к изомеризации непредельные соединения и их производные.

Б. Реакция с изменением углеродного скелета бывают следующих типов:

- 1) удлинение цепи,
- 2) укорачивание цепи,
- 3) изомеризация цепи,
- 4) циклизация,
- 5) раскрытие цикла,
- 6) сжатие или расширение цикла.

Существуют специальные приемы, позволяющие удлинять или укорачивать углеродную цепь. Для удлинения цепи используют реакции замещения и присоединения с участием углеродсодержащих молекул. Обычными реагентами в этих реакциях являются синильная кислота и ее соли, оксид этилена и его гомологи, оксид и диоксид углерода, галогеналкилы.

Методы укорачивания углеродной цепи — это реакция крекинга или реакции, включающие изомеризационные процессы. Известны реакции укорачивания цепи с отщеплением NCN , CO_2 и других фрагментов.

Изомеризация углеродной цепи особенно часто наблюдается в реакциях, сопровождающихся промежуточным образованием карбениевых ионов.

Замыкание открытой цепи в цикл возможно в процессах дегидрирования, элиминирования и особенно при электроциклических реакциях и близких к ним процессах.

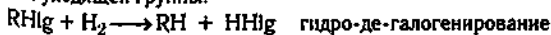
Возможность раскрытия цикла очень сильно зависит от числа углеродных атомов в нем. Наиболее часто оно достигается в реакциях гидрирования и окисления.

Сжатие и расширение цикла, как и реакции изомеризации, чаще всего происходит в случае промежуточного образования карбениевых ионов, а также в результате внедрения в цикл карбенов.

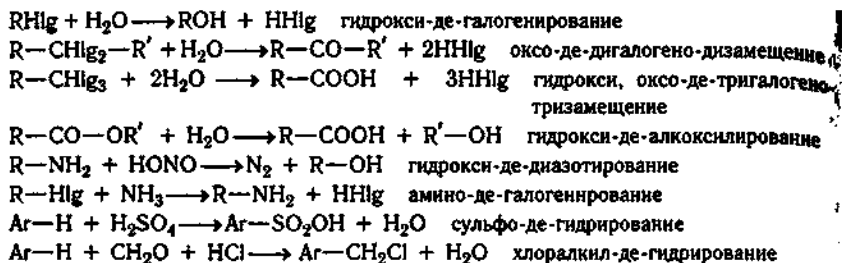
Изучение условий и методов проведения и механизма всех этих типов химических превращений органических соединений составляет основное содержание курса органической химии.

Номенклатура реакций органических соединений. Для трех основных типов химических превращений органических соединений (замещение, присоединение, элиминирование) Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) разработана систематическая номенклатура, причем в отличие от понятия *реакция*, включающего все реагенты, понятие *превращение* включает только субстрат и продукт реакции. Приведенные примеры позволяют назвать по этой номенклатуре любые из упомянутых в этой книге реакций указанных типов.

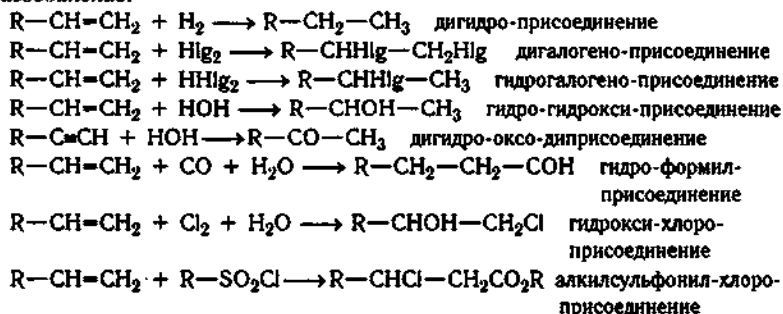
З а м е щ е н и е. Название строится из названия входящей группы, префикса *-де-* и названия уходящей группы:



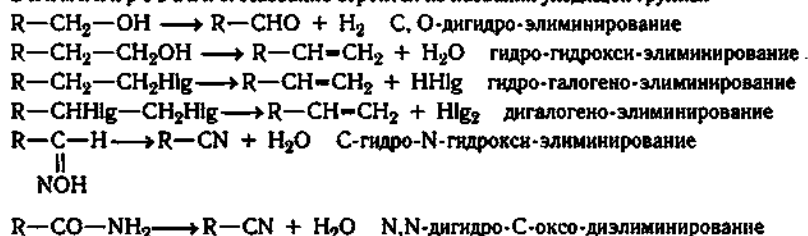
* Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC).



Присоединение. Название строится из наименований обоих аддендов и слова *присоединение*.



Элиминирование. Название строится из названия уходящей группы:



6. Классификация органических соединений

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения разделяют на соединения с открытой цепью (*алифатический*, или *жирный*, ряд) и циклические. Последние делятся на две группы: *карбоциклические* соединения (циклы состоят только из атомов углерода) и *гетероциклические* (в цикл входят и другие атомы, кроме атомов углерода).

Карбоциклические соединения, в свою очередь, включают два ряда: *алициклический* и *ароматический*. Ароматический ряд объединяет ароматические углеводороды — бензол, нафталин и т. д. и их производные.

В каждом ряду органические соединения делятся на классы в зависимости от состава и строения. Наиболее простыми представителями соединений алициклического и ароматического рядов являются *углеводороды*. При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы

атомов (функциональные группы) образуются различные классы органических соединений данного ряда. Атомы-заместители и функциональные группы определяют главнейшие направления химических превращений данного класса органических соединений.

Углеводороды и их производные с одним и тем же атомом-заместителем или с одной и той же функциональной группой образуют гомологические ряды.

Гомологическим рядом называют бесконечный ряд веществ, отличающихся друг от друга на любое число групп CH_2 (гомологическая разность), имеющих сходное строение и, следовательно, сходные химические свойства. Существование гомологических рядов связано со способностью углеродных атомов соединяться между собой в длинные цепи. Сходство химических свойств гомологов значительно упрощает изучение органических соединений.

Основные классы органических соединений.

- I. Углеводороды (R—H).
- II. Галогенопроизводные (R—Ilg).
- III. Спирты (R—OH).
- IV. Эфиры простые и сложные (R—O—R , R—CO—OR).
- V. Карбонильные соединения — альдегиды и кетоны (R—CHO , R—CO—R).
- VI. Карбоновые кислоты (R—COOH).
- VII. Амины (R—NH_2 , R_2NH , R_3N).
- VIII. Нитросоединения (R—NO_2).
- IX. Сульфокислоты ($\text{R—SO}_3\text{H}$).
- X. Металлорганические соединения (R—Me).

Число известных классов органических соединений велико и с развитием науки оно все время увеличивается.

Во все эти классы входят как предельные вещества, так и вещества, содержащие кратные связи (непредельные или ненасыщенные). Наряду с веществами, содержащими какую-либо одну функциональную группу, существуют соединения со смешанными функциями, т. е. содержащие в одной молекуле различные функциональные группы.

Изучение органической химии начинают обычно с жирного ряда и с наиболее простого класса веществ — углеводов.

Соединения с открытой цепью (алифатический, жирный ряд)

1. УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ С ОДНОЙ ИЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ОДИНАКОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

ГЛАВА 1 УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводородами называют самые простые органические соединения, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей и соотношения между количествами углерода и водорода они разделяются на *предельные* и *непредельные* (этиленовые, ацетиленовые) и др.

1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ (МЕТАНОВЫЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ, ПАРАФИНЫ) *

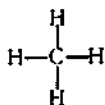
Предельными насыщенными углеводородами называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним углеродным атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом. Все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии.

Предельные углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} . Родоначальником этого ряда является метан.

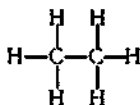
* От лат. *parum* — мало, и *affinis* — имеющий сродство; название указывает на химическую инертность метановых углеводородов.

Изомерия. Номенклатура

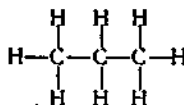
Предельные углеводороды с $n = 1, 2$ и 3 могут существовать только в виде одного изомера.



метан ($n=1$)



этан ($n=2$)



пропан ($n=3$)

Начиная с четвертого члена гомологического ряда, мы встречаемся с явлением *структурной изомерии*. Углеводород с $n = 4$ (бутан) существует в виде двух, углеводород с $n = 5$ — в виде трех, углеводород с $n = 6$ — в виде пяти структурных изомеров (см. ниже). Далее число изомеров, как это видно из табл. 2, быстро возрастает.

Таблица 2. Зависимость числа изомеров предельных углеводородов от длины цепи

Число атомов в цепи углерода	Число изомеров	Число атомов в цепи углерода	Число изомеров
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	10	75
4	2	15	4347
5	3	20	336 319
6	5	25	36 797 588
7	9	30	4 111 846 763

Число изомеров для любого гомолога нельзя вычислить по какой-либо формуле. Однако существуют математические приемы, которые позволяют, например, вычислить число изомеров для гомолога с числом углеродных атомов, равным $n + 1$, если известно число изомеров для углеводорода с числом углеродных атомов n .

Изомерия бутанов была исследована А. М. Бутлеровым. Изомерные пентаны были получены его учеником М. Д. Львовым. Синтез всех изомерных гептанов был завершен к 1929 г., изомерных октанов — к 1946 г. Для высших гомологов получено в чистом виде по несколько изомеров. Известен, например, углеводород *n*-гектан $\text{C}_{10\text{H}}\text{H}_{22}$ с т. пл. 115°C .

Такое большое число и многообразие структурных изомеров требует четкости в их наименовании — *номенклатуре*. В органической химии используются эмпирическая (тривиальная), рациональная и систематическая номенклатуры.

Тривиальная номенклатура — это случайные названия органических соединений, обычно указывающие или на их природный источник, или на какое-либо их свойство, обратившее на себя в первую очередь внимание химика, впервые получившего это соединение. В настоящее время так называют только наиболее часто используемые соединения, например, ацетон, уксусная кислота и т. д.

Рациональная номенклатура учитывает строение называемого соединения. Ее принципы менялись с течением времени. Так, в органической химии долгое время применялась номенклатура, основным принципом которой было обозначение всех изомеров и гомологов как производных родоначальника ряда в случае предельных углеводородов — метана. В настоящее время эта номенклатура под названием «рациональной» применяется только в тех случаях, когда она дает особенно наглядное представление о соединении.

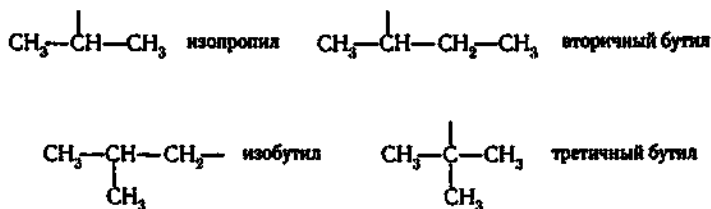
Основные принципы *систематической номенклатуры* были приняты в 1892 г. на съезде химиков в Женеве. На последующих съездах в эту номенклатуру были внесены изменения и дополнения. Последние принципиальные изменения и дополнения были приняты на съездах химиков в 1957 г. и в 1965 г. и эта номенклатура получила название *номенклатуры ИЮПАК*. Она преимущественно и используется в этой книге.

Первые четыре предельных углеводорода с нормальной цепью (без разветвлений), когда каждый атом углерода связан непосредственно не более чем с двумя другими атомами углерода, имеют эмпирические названия: метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} . Далее названия углеводородов образуются из греческих и латинских числительных добавлением суффикса *-ан*: пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, ундекан $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$, додекан $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ и т. д.

Чтобы дать названия изомерам с разветвленной цепью, необходимо знать наименования простейших одновалентных органических радикалов, т. е. остатков, обращающихся в результате отрыва атомов водорода от предельных углеводородов. Одновалентные радикалы называют, заменяя суффикс *-ан* предельных углеводородов на *-ил*, например: алканы — алкилы, метан — метил CH_3- , этан — этил CH_3-CH_2- , пропан — пропи́л $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, бутан — бути́л $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, пентан — пенти́л (амил) и т. д.

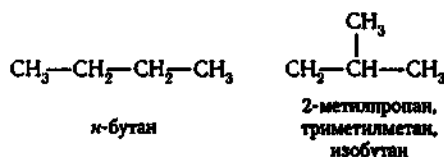
Если свободная валентность в радикале принадлежит атому углерода, не имеющему или имеющему только одну непосредственную связь с углеродными атомами, то радикал называется *первичным*. При наличии двух таких связей радикал называется *вторичным*, трех — *третичным*. Понятия первичный, вторичный, третичный и четвертичный часто в органической химии относятся к углеродным атомам. Так, например, 2-метилпентан имеет три первичных, два вторичных и один третичный углеродный атом.

От пропана может быть произведено два радикала (пропил и изопропил), от бутанов — четыре радикала:

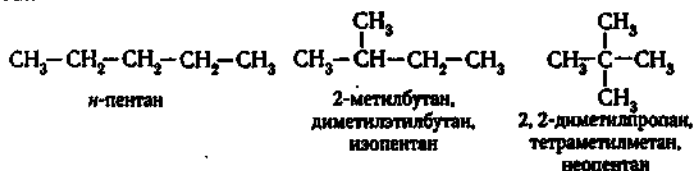


Название изомеров с разветвленной цепью строятся следующим образом. За основу принимается название углеводорода, которому соответствует в рассматриваемом соединении самая длинная цепь. Эта цепь нумеруется, начиная с того конца, к которому ближе радикал-заместитель. В названии вещества цифрой показывают место радикала-заместителя и называют заместитель, а затем называют углеводород, которому отвечает главная цепь. Ниже приведены названия некоторых углеводородов по систематической, рациональной и эмпирической номенклатурам.

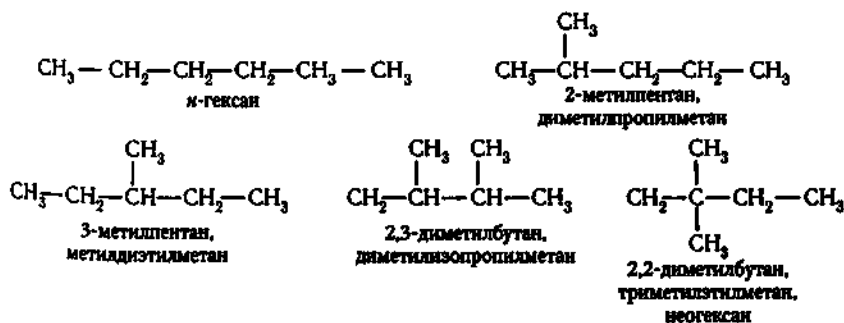
Бутаны *:



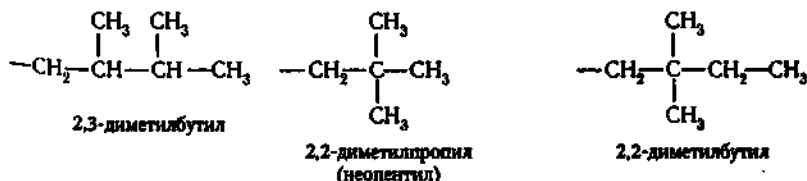
Пентаны:



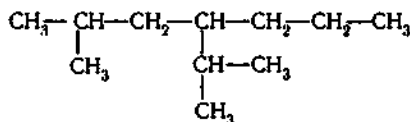
Гексаны:



Радикалы с разветвленной структурой можно называть как замещенные радикалы с нормальной структурой, например:



* Радикалы перечисляют по алфавиту (метил, пропил, этил, и т. д.).



может быть назван 2-метил-4-изопропилгептан или 2-метил-4-(1-метилэтил)-гептан (систематическая номенклатура).

Способы получения

Предельные углеводороды можно получить из соединений с тем же, меньшим и большим числом углеродных атомов.

1. Предельные углеводороды с небольшим числом углеродных атомов (до 11 включительно) можно выделить фракционной перегонкой природного газа или бензиновой фракции нефти, или смесей углеводородов, получаемых гидрированием угля, а также гидрированием оксида и диоксида углерода (см. Введение 2).

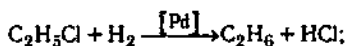
2. Предельные углеводороды, начиная с пентана, наиболее часто получают в лабораторных условиях каталитическим гидрированием этиленовых или более непредельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов и таким же строением цепи:



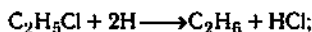
Непредельные углеводороды с заданным строением углеродной цепи легче получать, чем предельные.

В качестве катализаторов применяют коллоидные или мелкодисперсные металлы (Pd, Pt, Ni) при обычных давлении и температуре. В случае никеля иногда приходится проводить гидрирование при повышенных температуре и давлении. В последнее время очень часто используют как катализатор хромит меди $\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (под давлением), а также катализаторы гомогенного гидрирования, прототипом которых является хлортрис(трифенилфосфин)родий $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$. В присутствии растворимого катализатора присоединение водорода к олефинам в различных растворителях идет при комнатной температуре.

3. Предельные углеводороды получают восстановлением галогенопроизводных каталитически возбужденным водородом, водородом в момент выделения или с помощью восстановителей, каким, например, является иодистый водород*:

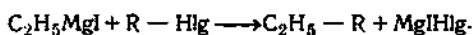
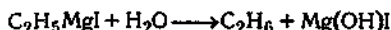
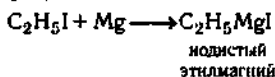


хлористый
этил

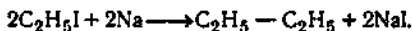


* Иодистый водород восстанавливает и кислородные соединения (кислоты, спирты, эфиры и др.).

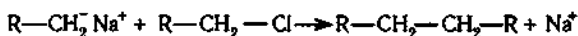
Можно также из галогенопроизводных получить магниорганические соединения (см. гл. 9.2) и затем действовать на них водой или алкилгалогенидом (реакция Гриньяра):



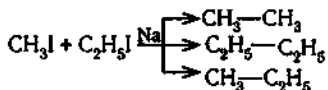
4. Синтез предельных углеводородов из соединений с меньшим числом углеродных атомов осуществляется действием натрия на галогенопроизводные — реакция Вюрца:



При действии на галогенопроизводные металлического натрия легко образуются натрийалкилы, которые далее реагируют с галогеналкилами, возможно, по механизму реакций нуклеофильного замещения второго порядка (см. гл. 2.1):



Особенностью синтеза Вюрца является то, что в случае использования в качестве исходных веществ различных галогеналкилов в результате реакции получается смесь трех углеводородов:



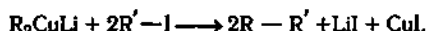
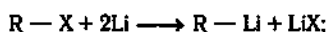
Эту смесь приходится разделять, что не всегда возможно. Поэтому смеси двух различных галогеналкилов вводятся в реакцию Вюрца редко.

При использовании реакции Вюрца как метода получения предельных углеводородов необходимо иметь в виду, что с удовлетворительными выходами конечных предельных углеводородов реагируют только первичные галогенопроизводные. В случае вторичных и третичных галогенопроизводных выход предельных углеводородов типа $\text{R}-\text{R}'$ составляет всего несколько процентов. Основной побочный процесс — отщепление галогеноводородов от исходных галогенопроизводных под влиянием карбаниона натрийорганического соединения с образованием олефинов (см. гл. 2.1). Вместо натрия в этой реакции могут быть использованы и другие металлы, например литий, магний, цинк.

5. Лучшие результаты по сравнению с реакциями Вюрца и Гриньяра дает недавно предложенный метод синтеза алканов с использованием литийорганических соединений (гл. 9.1) и солей меди (реакция Кори — Хауса).

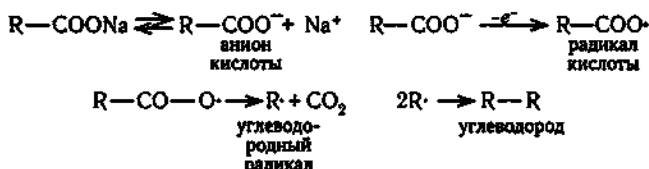
При обработке раствора галогеналкила в эфире металлическим литием получают литийорганическое соединение, которое затем при действии

соли меди переводится в литийалкилкупрат. На последний вновь действуют галогеналкилом:



В случае первичных галогеналкилов выходы предельных углеводородов типа $R-R'$ близки к 100%, в случае третичных — 30—50%.

6. К методам получения предельных углеводородов относится также электролиз солей карбоновых кислот: анионы кислот распадаются на аноде с образованием свободных радикалов, которые объединяются в молекулы более сложных предельных углеводородов — *реакция Кольбе*:



Физические свойства

Физические свойства предельных углеводородов, как и других органических соединений, определяются их составом и строением.

В гомологическом ряду углеводородов с нормальной цепью четыре первых члена при обычной температуре — газы, далее следуют жидкости и, начиная с $C_{16}H_{34}$, — твердые вещества (табл. 3).

Температуры кипения в гомологическом ряду возрастают, причем разность температур кипения ближайших гомологов все это время уменьшается. Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем углеводороды с разветвленной цепью. Это объясняется меньшим взаимодействием между молекулами с разветвленной цепью в жидком состоянии: ответвления от главной цепи создают пространственные препятствия для сближения молекул. Следует подчеркнуть, что углеводороды с разветвленной цепью имеют меньшую склонность к комплексообразованию, например, с мочевиной. Поэтому нормальные углеводороды можно отделять от изомеров с разветвленной структурой в виде комплексов с мочевиной (промышленный метод).

В промышленности в последнее время все большее значение приобретают методы разделения смесей с помощью *клатратов* — соединений включения. Эти методы основаны на различной способности молекул, отличающихся по форме и величине, размещаться между молекулами некоторых твердых веществ, имеющих слоистую или сетчатую кристаллическую структуру. Извлеченные в виде клатратов вещества достаточно легко освобождаются от «хозяина». В нефтеперерабатывающей промышленности наиболее широко используются в качестве клатратообразователей мочевины, тномочевины, некоторые комплексные соли металлов, цеолиты и другие материалы.

Таблица 3. Физические свойства
некоторых предельных углеводородов

Углеводород	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность	Показатель преломления
Метан CH_4	-182,5	-161,6	0,416 ¹	—
Этан C_2H_6	-182,8	-88,6	0,546 ¹	—
Пропан C_3H_8	-187,6	-42,1	0,508 ²	1,3378 ¹
н-Бутан C_4H_{10}	-138,3	-0,5	0,584 ²	1,3326
Изобутан $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	-159,4	-11,7	0,563 ²	—
н-Пентан C_5H_{12}	-129,8	36,07	0,563	1,3575
Изопентан $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-159,9	27,9	0,626	1,3537
Неопентан $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-16,6	9,5	0,613	1,3513
н-Гексан C_6H_{14}	-95,3	68,7	0,660	1,3749
Неогексан $(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CH}_3$	-99,7	49,7	0,649	1,3876
н-Гептан C_7H_{16}	-90,6	98,5	0,684	1,3838
н-Октан C_8H_{18}	-56,8	125,7	0,703	1,3974
Изооктан $(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (2,2,4-триметилпентан)	-107,4	99,2	0,692	1,3915
н-Нонан C_9H_{20}	-53,6	150,8	0,718	1,4056
н-Декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,7	174,0	0,730	1,4120
н-Пентадекан $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10,0	270,5	0,765	1,4313
н-Эйкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	36,4	205,0 (2 кПа)	0,777 (при т. пл.)	—
н-Гектан $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	115,2	—	—	—

¹ При температуре кипения.

² В жидком состоянии под давлением.

Температуры плавления в гомологическом ряду предельных углеводородов медленно возрастают. При этом предельные углеводороды образуют два ряда: четных и нечетных гомологов. Температуры плавления четных гомологов обычно выше, чем у нечетных (объяснение см. в гл. 6.1). В ряде случаев изомеры с разветвленной структурой имеют более высокие температуры плавления. Первым твердым углеводородом (т. пл. 104 °С) является один из изооктанов — гексаметилэтан (2,2,3,3-тетраметилбутан).

Плотность предельных углеводородов вначале быстро, затем медленно возрастает до 0,78.

Предельные углеводороды — вещества неполярные и трудно поляризуемые. Растворимость их в воде ничтожна.

Атомы в молекулах предельных углеводородов соединены только σ -связями. Расстояния между соседними углеродными атомами 0,154 нм. В коротких цепях по $\text{C}-\text{C}$ -связям возможно свободное или почти свободное вращение.

Алканы поглощают ультрафиолетовое излучение в области длин волн менее 200 нм (они бесцветные). В ИК-спектрах для них характерны полосы в области $2800—3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи C—H) $1380—1470\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания той же связи). Полосы поглощения, отвечающие колебаниям связи C—C , мало интенсивны и трудно идентифицируются.

ЯМР-спектры алканов трудно расшифровываются, так как химические сдвиги различным образом расположенных протонов имеют близкие значения (около 0,5—2 м. д.).

Химические свойства

Химические превращения предельных углеводородов могут происходить либо в результате гомолитического разрыва цепи углеродных атомов, либо за счет отрыва атомов водорода (также обычно гомолитического) с последующим замещением их другими атомами или группами. Поэтому для предельных углеводородов характерны реакции расщепления и замещения.

Расщепления цепи по σ -связи C—C требует меньшей энергии, так как эта связь менее прочная (350 кДж/моль), чем σ -связь C—H (420 кДж/моль)*, однако химические реакции идут чаще с расщеплением связей C—H , так как эти связи доступнее действию реагентов.

Процессы расщепления связей C—C или C—H с образованием свободных радикалов (см. ниже) требуют большой энергии активации и потому при обычной температуре идут только в присутствии катализаторов. Предельные углеводороды при обычной температуре не реагируют с концентрированными кислотами, сильными окислителями.

Место вступления заместителя в молекулу предельного углеводорода определяется в первую очередь вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. Радикалы со свободным электроном у третичного атома углерода более стабильны благодаря сверхсопряжению и потому легче образуются (с. 35, 47). В соответствии с этим реакции замещения в большинстве случаев идут избирательно, наиболее легко у третичного углеродного атома.

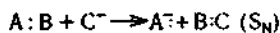
Ниже показаны различия в прочности связей C—H первичного, вторичного и третичного атомов углерода:

Соединение	$\text{CH}_3\text{—H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{—H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C—H}$
Энергия связи при 0 К, кДж/моль	422,9	401,9	393,6	339,8

Реакции замещения могут протекать по ионному или радикальному механизму. Их условно обозначают буквой S (от лат. substitutio —

* Приведены средние значения энергии связей C—C и C—H .

замещение), нуклеофильное замещение — S_N , электрофильное — S_E , радикальное — S_R . Эти реакции схематически можно записать так:



Реакции предельных углеводородов обычно идут по механизму S_R .

Примеры таких реакций будут рассмотрены ниже.

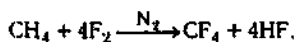
1. Галогенирование. Замещение водородных атомов галогенами — одна из наиболее характерных реакций предельных углеводородов. Предельные углеводороды вступают в реакцию со всеми галогенами. Со свободным фтором реакция идет со взрывом. Возможны взрывы и в реакциях с хлором. Скорость галогенирования резко снижается в ряду: $F > Cl > Br > I$. Наибольшее практическое значение имеют фторирование и хлорирование.

Непосредственное взаимодействие углеводородов с фтором дает углеводород и фтористый водород; свободный фтор вызывает крекинг углеводородной цепи, так как эта реакция сильно экзотермична:

	ΔH , кДж/моль
Разрывы молекулы фтора на атомы требует затраты	158,8
Разрыв связи C—H требует затраты около	427,1
Образование связи C—F дает выигрыш энергии	-452,2
Образование молекулы H—F дает выигрыш энергии	-569,4

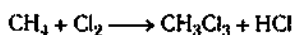
Таким образом, реакция идет с выделением теплоты 435,7 кДж/моль, а для разрыва связи C—C требуется всего 350 кДж/моль.

Разбавление фтора азотом или применение растворителей (полностью фторированные углеводороды) позволяют осуществить реакцию непосредственного фторирования с высокими выходами полифторпроизводных — ценных химически стойких веществ (см. гл. 2.2):

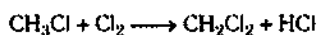


Фторированные углеводороды можно получить также с помощью некоторых неорганических фторидов, например трифторида кобальта.

Хлор реагирует с предельными углеводородами только под влиянием света, нагревания (300 °C) или в присутствии катализаторов, причем последовательно замещаются хлором все атомы водорода:



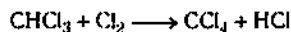
хлористый
метил



хлористый
метилен



хлороформ



тетрахлорид
углерода

Реакция углеводов с хлором значительно менее экзотермична, чем реакция с фтором. Это видно из следующих данных:

	ΔH , кДж/моль
Разрыв молекулы хлора на атомы требует затраты	242,8
Разрыв связи C—H требует затраты около	427,1
Образование связи C—Cl	—347,5
Образование связи HCl	—431,2
Энергетический баланс реакции	—108,8

При хлорировании наиболее легко замещается водород у наименее гидrogenизированного (третичного) атома углерода. Соотношение между скоростями замещения (при 300 °C) водородных атомов при первичном, вторичном и третичном атомах углерода 1 : 3,25 : 4,3 *.

Поскольку первичным актом радикального галогенирования является отрыв атома водорода от молекулы радикалом (или атомом) при радикальном галогенировании не галогенами, а другими галогенирующими реагентами, последовательность отрыва может изменяться. Так, при фотохимическом хлорировании изопентана N-хлор-ди-*трет*бутиламином в H_2SO_4 атомы водорода у первичного углерода замещаются в 1,7 раза быстрее, чем у третичного, а в случае нормально построенных углеводов преимущественной атаке подвергается второй от края цепи атом.

При термическом хлорировании образуются все возможные изомеры моно- и полигалогенопроизводных. Однако существует оптимальная температура, при которой моногалогенопроизводные получаются с наибольшим выходом. Для получения монохлорпроизводных необходимо брать большой избыток углеводов.

Катализаторами реакции хлорирования являются многие вещества: сера; иод; хлориды меди, сурьмы, олова, алюминия и других металлов. Эти вещества не только ускоряют хлорирование, но и способствуют образованию полигалогенопроизводных. Исключительное значение для выяснения механизма хлорирования имеет тот факт, что катализаторами при хлорировании являются вещества, образующие при температуре реакции свободные радикалы (например, тетраэтилсвинец).

В результате многочисленных работ по фотохимическому хлорированию с несомненностью был установлен цепной радикальный механизм реакции. Так, например, для хлорирования метана Н. Н. Семеновым и другими предложен следующий механизм (S_R):

		ΔH , кДж/моль
$Cl_2 \longrightarrow 2Cl^*$	зарождение цепи	242,8
$CH_3^* - H + Cl^* \longrightarrow CH_3^* + HCl$	рост цепи	4,2
$CH_3^* + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^*$		
$CH_3^* + CH_3^* \longrightarrow CH_3 - CH_3$		
$CH_3^* + Cl^* \longrightarrow CH_3 - Cl$	обрыв цепи	—368,4
$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$		

* При использовании этих данных для расчета ожидаемого состава продуктов хлорирования необходимо учитывать число каждого вида атомов водорода в молекуле.

Диссоциация молекулы хлора на атомы требует затраты около 242,8 кДж/моль. Такая диссоциация может быть вызвана при обычной температуре фиолетовым светом, поглощение которого молекулой придает ей энергию порядка 293,0 кДж/моль. Для термической диссоциации молекулы хлора на атомы необходима температура около 300 °С. Диссоциация молекулы хлора на ионы требует затраты около 1130,2 кДж/моль.

Реакция бромирования алканов значительно менее экзотермична, чем хлорирование, что видно из приведенного ниже энергетического баланса:

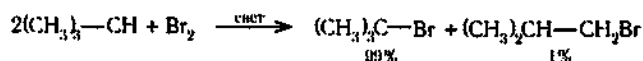
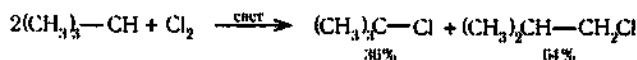
	ΔH, кДж/моль
Разрыв молекулы брома на атомы требует затраты	192,6
Разрыв связи C—H требует затраты около	427,1
Образование связи C—Br	-293,1
Образование связи H—Br	-366,4
Энергетический баланс реакции	-39,8

Механизм бромирования при воздействии света или тепла, как и хлорирования, цепной, радикальный:

	ΔH, кДж/моль			
	F	Cl	Br	I
$\text{Hlg}_2 \longrightarrow 2\text{Hlg}^*$	158,8	242,8	192,6	150,7
$\text{CH}_3 - \text{H} + \text{Hlg}^* \longrightarrow \text{CH}_3^* + \text{HNg}$	-134,0	-4,2	67,0	138,2
$\text{CH}_3^* + \text{Hlg}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Hlg} + \text{Hlg}^*$	-293,1	-108,9	-100,5	-83,7

Эндотермический характер первой стадии роста цепи является причиной очень низкой по сравнению с хлорированием скорости бромирования алканов.

Фотохимическое бромирование обычно проходит значительно более избирательно, чем хлорирование:



Причина повышения избирательности в значительно более медленном течении реакции, благодаря чему переходное состояние больше похоже на конечные продукты (более сильно отличающиеся по энергии), чем на исходные вещества (см. с. 42).

Точно так же со значительно большей избирательностью проходит вступление в молекулу второго атома брома: замещается водород преимущественно у соседнего атома углерода по отношению к бромсодержащей группировке.

Очень высокая эндотермичность первой стадии роста цепи реакции иодирования алканов (138,2 кДж/моль) делает ее практически неосуществимой даже при температурах порядка 300 °С.

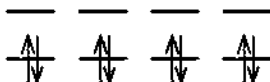
Следует специально подчеркнуть, что энергия разрыва связи в молекулах галогенов, снижающаяся в ряду $F > Cl > Br > I$, не определяет скорость галогенирования алканов.

Растворители влияют на скорость и селективность галогенирования незначительно, за исключением случаев, когда они образуют комплексы с галогенирующим агентом, что ведет к резкому увеличению селективности из-за снижения активности атакующей частицы.

В представлениях теории МО реакция радикального цепного хлорирования может быть описана следующим образом.

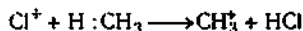
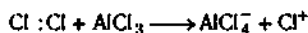
В молекуле хлора в результате получения энергии (возбуждения) происходит перестройка σ - и σ^* -молекулярных орбиталей в две одноэлектронные атомные орбитали. Связь $Cl-Cl$ разрывается.

Молекула метана имеет четыре CH -связи σ -типа, т. е. восемь молекулярных орбиталей (четыре связывающих и четыре разрыхляющих):



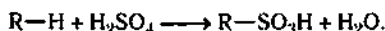
При столкновении атома хлора с молекулой метана АО хлора перекрывается с одной из валентных (разрыхляющих) молекулярных орбиталей метана. При этом орбитали перестраиваются, образуя молекулярные орбитали молекулы HCl и одноэлектронную орбиталь радикала. Затем при встрече радикала с молекулой хлора одноэлектронная орбиталь радикала перекрывается с вакантной σ^* -орбиталью молекулы хлора и орбитали перестраиваются с образованием МО связи $C-Cl$ и освобождением атома хлора с большим выделением энергии.

Процесс хлорирования в присутствии катализаторов, например хлоридов некоторых металлов, может иметь цепной ионный механизм:

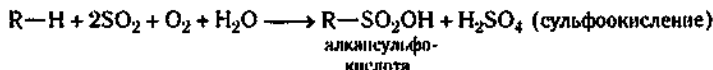
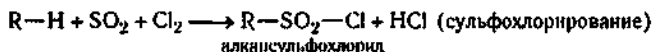


Применение продуктов фторирования и хлорирования алканов рассматривается в гл. 2

2. Сульфохлорирование и сульфоокисление. При обычной температуре серная кислота на алканы не действует.* При нагревании она действует как окислитель. Однако дымящая серная кислота с высшими парафинами дает сульфокислоты:



Небольшое практическое значение приобрел другой способ превращения парафинов в сульфокислоты и их производные — реакции сульфохлорирования и сульфоокисления, протекающие по следующим общим уравнениям:

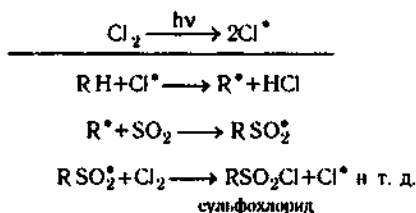


* Алканы легко реагируют с «супер-кислотами», например со смесью SbF_5 и FSO_3H , с выделением водорода и образованием карбониевых ионов (Г. Ола).

Реакции эти идут на свету или в присутствии катализаторов, образующих в условиях опыта свободные радикалы.

В реакцию фотохимического сульфохлорирования вступают все углеводороды, начиная с метана, при комнатной температуре. Замещение водородных атомов на сульфохлоридную группу проходит избирательно: атомы водорода, связанные с вторичными углеродными атомами, замещаются легче, чем связанные с первичными. Получать этим методом третичные сульфохлориды не удается из-за обрыва реакционных цепей. Наблюдается и образование дисульфохлоридов с 1,3 положениями сульфохлоридных групп. Побочными продуктами при сульфохлорировании являются продукты хлорирования соответствующего углеводорода. Катализаторами сульфохлорирования (в отсутствие света) служат органические пероксиды.

Реакция сульфохлорирования имеет цепной радикальный механизм S_R . Носителями цепи, как и в других реакциях предельных углеводородов, являются свободные углеводородные радикалы. Наиболее вероятна следующая схема фотохимического сульфохлорирования:



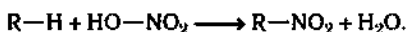
Реакция сульфохлорирования алканов была использована в Германии в 1939—1949 гг. для получения заменителей мыла. Образующиеся при сульфохлорировании углеводородных фракций смеси хлорангидридов сульфокислот (см. гл. 7) действием соды или силикатов превращаются в соли сульфокислот, которые применяются как стиральные порошки:



Сульфокисление выгоднее, чем сульфохлорирование, так как не расходуется хлор, однако эта реакция еще недостаточно изучена.

Недавно было показано, что SO_2 с парафинами при освещении УФ и в отсутствие кислоты реагирует с образованием алкилсульфиновых кислот. Скорости замещения первичных, вторичных и третичных атомов водорода относятся как 25 : 34 : 48. Сулфиновые кислоты далее легко окисляются в сульфокислоты.

3. Нитрование. Атомы водорода в углеводородах могут быть замещены нитрогруппой. Эта реакция, носящая название *реакции нитрования*, идет по схеме



Парафины окисляются концентрированной азотной кислотой или смесью азотной и серной кислот. Нитруются они только разбавленной азотной кислотой при нагревании (М. М. Коновалов, 1888).

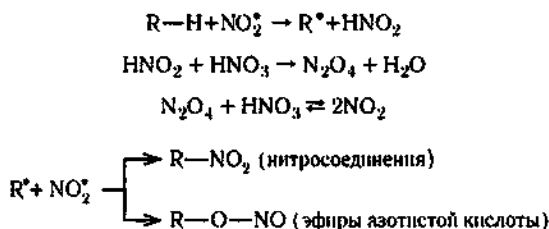
В реакцию *жидкофазного нитрования* вступают все углеводороды, однако скорость реакции невелика и выходы нитросоединений низкие.

Наилучшие результаты получаются с парафинами, содержащими третичные углеродные атомы. Реакция сопровождается образованием полинитросоединений и окислительными процессами.

В промышленности получило применение нитрование параами азотной кислоты при 250—500 °С — *парофазное нитрование*. Выбор температуры процесса зависит от длины цепи и строения углеводорода: изобутан реагирует уже при 150 °С, тогда как метан начинает реагировать только при 370 °С. Реакция сопровождается крекингом углеводородов, в результате чего получаются всевозможные мононитропроизводные, начиная от нитропроизводных с тем же числом углеродных атомов, что исходный углеводород, и кончая нитрометаном. Так, в случае нитрования пропана образуется 34% 1-нитропропана $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NO}_2$, 32% 2-нитропропана $\text{CH}_3\text{—CHNO}_2\text{—CH}_3$, 26% нитроэтана $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$ и 8% нитрометана CH_3NO_2 . Полинитросоединения при парофазном нитровании не образуются. Обычные правила замещения, рассмотренные выше, действуют и здесь.

На реакцию нитрования расходуется около 40% азотной кислоты. Остальная кислота действует как окислитель. Поэтому наряду с нитросоединениями в этом процессе получают и различные кислородные соединения — спирты, альдегиды, кетоны, кислоты. Кроме того, образуются и непредельные углеводороды. Азотная кислота как нитрующий агент может быть заменена окислами азота.

Рядом исследований было показано, что реакция нитрования парафинов — радикальный процесс. Начальной стадией нитрования является взаимодействие диоксида азота * с углеводородом, приводящее к возникновению свободных радикалов. Последние с диоксидом азота дают нитросоединения или эфиры азотистой кислоты:



Из эфиров азотистой кислоты далее получают различные кислородсодержащие соединения.

4. Окисление. Кислород воздуха и обычные окислители (KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) окисляют парафины только при высоких температурах с разрывом углеродной цепи и образованием преимущественно кислот. При этом в значительных количествах получается конечный продукт окисления — диоксид углерода CO_2 .

* Диоксид азота содержится в азотной кислоте и образуется в результате окисления углеводородов азотной кислотой. По строению он является свободным радикалом.

Практическая ценность кислородсодержащих соединений и доступность парафинов побудила химиков тщательно исследовать процессы окисления парафинов кислородом воздуха. Установлено, что в случае низших парафинов окисление протекает с большими затруднениями.

Последовательное окисление парафинов до спиртов, карбонильных соединений, кислот и диоксида углерода происходит с возрастающим тепловым эффектом, потому остановить процесс на нужной стадии очень трудно.

Окисление парафинов требует высоких температур, при которых происходит крекинг углеводов. Поэтому большая часть продуктов окисления имеет меньшее число углеродных атомов, чем исходные углеводороды.

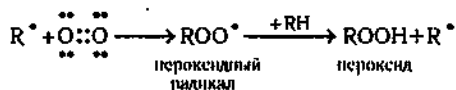
Углеводороды образуют с кислородом (и воздухом) взрывчатые смеси в широком диапазоне концентраций, поэтому приходится работать вне этого диапазона, т. е. с очень низкими концентрациями кислорода.

Эти трудности ограничивают возможности использования процесса окисления в технике. Однако, например, окислением бутана в промышленных количествах получается уксусная кислота (гл. 6).

Наибольшее применение имеет окисление высших парафинов нефти с целью получения синтетических высших жирных кислот преимущественно для мыловаренной промышленности.

Окисление высших парафинов проводят при температуре порядка 150 °C в присутствии катализаторов, например соединений марганца. При этом образуются смесь кислот с различной длиной цепи, гидроксикислоты, кетокислоты, сложные эфиры, спирты, кетоны и т. д.

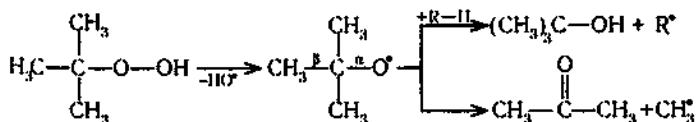
В процессе окисления предельных углеводов получают в качестве промежуточных продуктов органические гидропероксиды (гл. 4.3). В результате действия на углеводороды высокой температуры образуются свободные радикалы, которые присоединяют молекулярный кислород; возникающий при этом пероксидный радикал отрывает водород от другой молекулы углеводорода и дает новый радикал и молекулу гидропероксида:



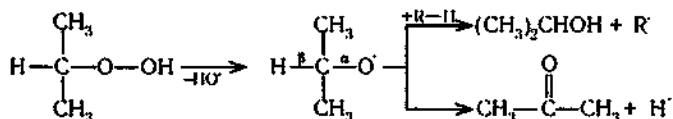
Дальнейшая судьба гидропероксидов зависит от их строения.

Первая стадия распада любого пероксида — это диссоциация по связи O—O. Возникающие свободные кислородные радикалы либо отрывают водородные атомы от присутствующих в системе водородсодержащих частиц и дают спирты, либо распадаются по β-связи (по отношению к свободной) и дают альдегиды или кетоны.

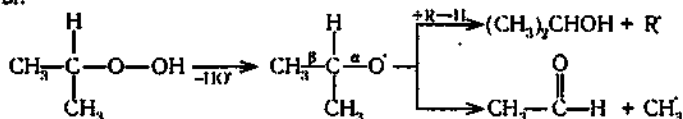
Третичные гидропероксиды благодаря высокой стойкости в определенных условиях могут быть и конечными продуктами окисления. Они распадаются с образованием спиртов или кетонов по схеме:



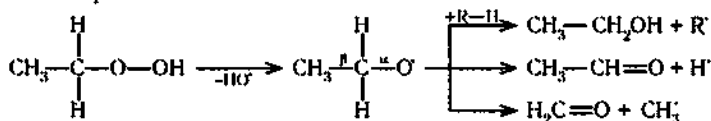
Направление распада гидропероксидов вторичных алкилов зависит от условий. При низких температурах они дают преимущественно кетоны и спирты по схеме:



При высоких температурах образуются преимущественно альдегиды и спирты:

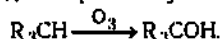


Гидропероксиды первичных алкилов в этих условиях разлагаются подобным же образом:



Последующее окисление спиртов и альдегидов приводит к кислотам.

Помимо окисления парафинов кислородом воздуха существуют и другие методы их окисления, приводящие иногда к селективному получению целевых продуктов. Так, например, окисление озонем на силикагеле идет по третичному атому углерода:



5. Крекинг углеводородов при высоких температурах. При температуре выше 1000°C все предельные углеводороды распадаются на углерод и водород. Этот процесс используется как дешевый метод получения водорода и газовой сажи. В определенных условиях удастся изолировать промежуточные продукты расщепления, в частности ацетилен. Пиролиз метана с образованием ацетилена является промышленным способом получения последнего (см. гл. 1.4).

Начальная температура распада предельных углеводородов зависит от их молекулярной массы и строения. Чем больше молекулярная масса, тем легче расщепляется углеводород при нагревании.

При $300-700^\circ\text{C}$ предельные углеводороды образуют сложную смесь предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Чем выше температура и больше глубина превращения, тем меньше состав этой смеси зависит от природы исходного углеводорода.

Основные процессы при крекинге — дегидрогенизация углеводорода и разрыв углеродной цепи. Одновременно происходит изомеризация и циклизация. Промежуточными продуктами во всех этих процессах являются свободные алифатические радикалы. Поэтому, чтобы понять механизм образования главнейших продуктов при крекинге углеводородов,

необходимо знать, какие процессы происходят со свободными радикалами после их образования.

Свободные ароматические радикалы известны с 1900 г. (см. гл. 25). Свободные алифатические радикалы были обнаружены только в 1929 г. Ф. Панетом. В опытах Панета инертный газ с парами тетраметилсвинца проходил через кварцевую трубку, которую нагревали в точке *a* (рис. 32).

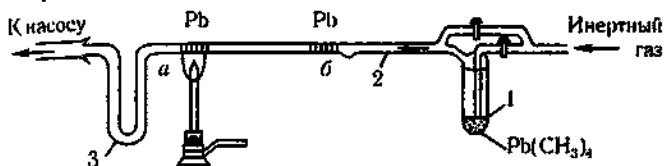
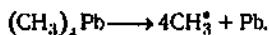
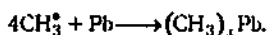


Рис. 32. Схема установки, использованной в опытах Панета: 1 — пробирка с тетраметилсвинцом; 2 — кварцевая трубка; 3 — ловушка

При этом на стенке трубки осаждалось «свинцовое зеркало»:



Затем трубку нагревали в точке *b* и здесь появлялось свинцовое зеркало, а первое зеркало исчезало, так как радикал реагирует со свинцом



а тетраметилсвинец уносился инертным газом. Тетраметилсвинец можно сконденсировать в ловушке, охлаждаемой снаружи жидким воздухом.

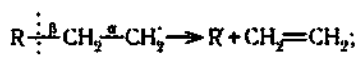
По расстоянию между точками *a* и *b*, скорости пропускания инертного газа и некоторым другим данным была вычислена продолжительность существования радикала метила (0,006 с), а позднее этила и других радикалов.

По способности снимать зеркала различных элементов свободные радикалы отличаются как друг от друга, так и от атомарного водорода. Последний, например, не снимает свинцовое зеркало. В настоящее время разработано много методов получения и определения природы алифатических радикалов.

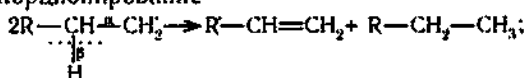
Продолжительность жизни свободных алифатических радикалов измеряется тысячными долями секунды, т. е. она значительно меньше продолжительности жизни атомарного водорода (0,1 с).

Свободные радикалы способны к следующим основным химическим превращениям (кроме захвата атома водорода с превращением в углеводород, при котором происходит передача цепи и количество свободных радикалов не изменяется):

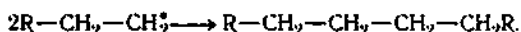
1) распад



2) диспропорционирование



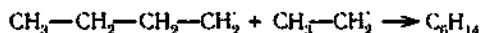
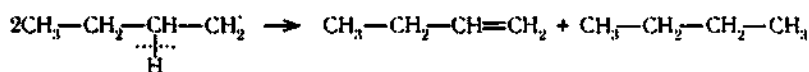
3) соединение



Распад свободных радикалов всегда идет по β -связи (по отношению к атому со свободным электроном) *. Неразветвленные радикалы менее склонны к реакциям диспропорционирования и более склонны к реакциям соединения. Для радикалов с разветвленной цепью наблюдается обратная картина.

Метильные радикалы образуют метан, этан, этилен и водород. Этил дает этилен, этан, бутан и водород.

Для радикала бутила характерны следующие реакции:



Для больших радикалов при распаде характерно образование непредельных углеводородов из остатка с большим числом углеродных атомов.

Учитывая соотношение в скоростях отрыва атомов водорода от первичного, вторичного и третичного углеродных атомов (1 : 2 : 10) и число этих атомов в молекуле парафина, можно с достаточной точностью предсказать состав продуктов крекинга простейших углеводородов на начальной стадии (до 10—20% превращения).

Введением в зону реакции катализаторов можно сильно изменить направление крекинга. Так, например, на некоторых катализаторах удается с хорошими выходами получать из предельных углеводородов олефины или диолефины, т. е. осуществлять процесс дегидрогенизации. В присутствии хлорида алюминия усиленно идут процессы изомеризации. На платине и некоторых других катализаторах успешно осуществляются процессы ароматизации — образования ароматических углеводородов.

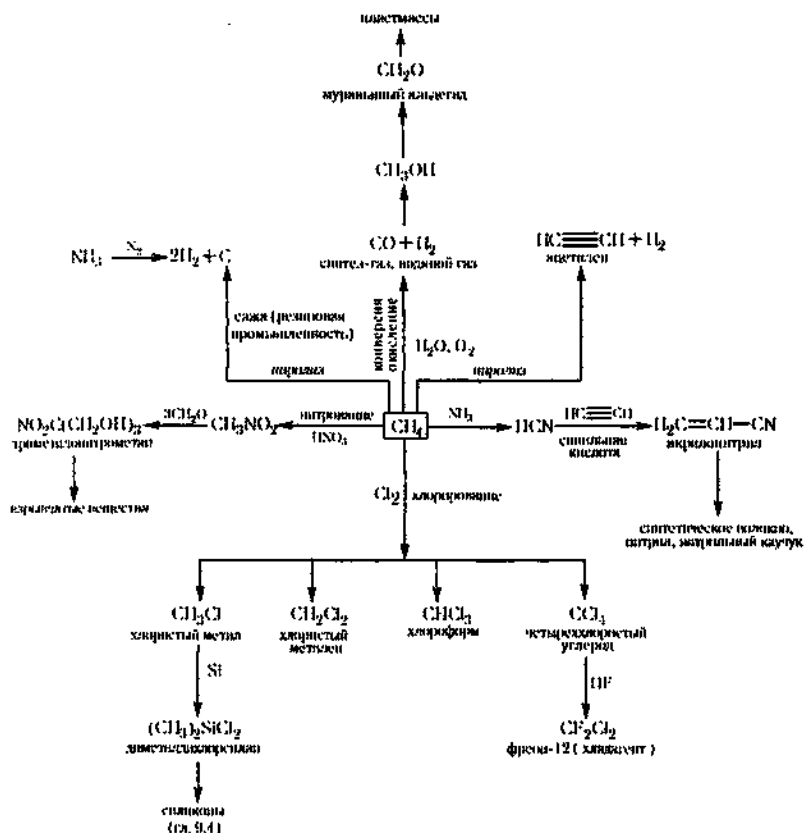
В технике исключительную роль играет крекинг нефтяного сырья для получения из высших углеводородов более ценных низших предельных и непредельных углеводородов.

Отдельные представители. Применение

Первый в ряду предельных углеводородов — метан (табл. 3) — является основной составной частью природных и попутных газов и широко используется в качестве промышленного и бытового газа. Химически перерабатывается главным образом в ацетилен, газовую сажу, фторо- и хлоропроизводные (схема 1).

* β -Связь разрыхлена вследствие взаимодействия ее электронов с неспаренным электроном (сверхсопряжение).

Схема 1. Промышленное использование метана



Этан, пропан, бутан и пентаны используются в технике для получения соответственно этилена, пропилена, дивинила и изопрена (дегидрирование, в последнем случае с изомеризацией). Смесь пропана и бутана используют в качестве топлива (бытовой сжиженный газ). В последнее время значительные количества бутана используют в технике для получения уксусной кислоты (окисление) (см. гл. 6).

Жидкие углеводороды используются как моторное топливо. Для двигателей внутреннего сгорания требуется топливо с высоким «октановым числом».

В процессе химической подготовки паровоздушной смеси (топлива и воздуха) в двигателе внутреннего сгорания накапливаются взрывчатые пероксиды, которые могут детонировать раньше, чем наступит необходимый момент для воспламенения смеси, т. е. раньше, чем поршень двигателя дойдет до нужного положения. Это вызывает порчу мотора (двигатель «стучит»). Необходимое для повышения мощности двигателя увеличение степени сжатия паровоздушной смеси в цилиндре двигателя усиливает детонацию. Поэтому от моторного топлива требуется, чтобы оно было максимально устойчиво к детонации.

Наиболее легко детонируют углеводороды с нормальным строением. Для того чтобы сравнить способность к детонации различных горючих материалов, построили специальную шкалу. За ноль в этой шкале принят *n*-гептан, за 100 — изооктан. Если исследуемое топливо детонирует так же, как смесь 76% изооктана и 24% *n*-гептана, то топливу присваивают октановое число 76. В настоящее время в качестве топлива для легковых автомобилей используется бензин с октановыми числами 72, 76, 93, 95.

Для получения высокооктановых бензинов в технике проводят крекинг нефтяных фракций в присутствии катализаторов.

Изооктан может быть получен из изобутана.

Высшие жидкие и твердые парафины используются как топливо (дизельное), смазочный материал, в виде твердого парафина, озокерита и т. д.

2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ, ОЛЕФИНЫ)

Этиленовыми углеводородами (алкенами или олефинами) называют такие углеводороды, в молекуле которых содержатся углеродные атомы, затрачивающие на соединение с соседним углеродным атомом две валентности, т. е. образующие двойную связь между соседними sp^2 -гибризованными атомами углерода.

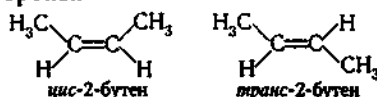
Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен $CH_2=CH_2$. Строение молекулы этилена изображено на рис. 19.

Изомерия. Номенклатура

Структурная изомерия начинается в этом ряду, как и в ряду предельных углеводородов, с члена ряда C_4 , однако число изомеров значительно больше.

Данные о числе структурных изомеров для первых девяти членов ряда приведены в табл. 4.

Наряду с изомерией, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается структурная изомерия, обусловленная положением двойной связи в цепи. Кроме того, в ряду олефинов имеет место пространственная (геометрическая), так называемая *цис-транс*-изомерия. *цис*-Изомеры содержат определенные (в частном случае одинаковые) атомы или группы атомов при углеродах с двойной связью по одну сторону от плоскости этой связи, *транс*-изомеры — по разные стороны:



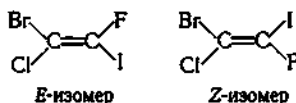
Существование геометрической *цис-транс*-изомерии в ряду олефинов связано с тем, что π -связь не допускает свободного вращения вокруг оси σ -связи между двумя углеродными ато-

Таблица 4. Зависимость числа структурных изомеров олефинов от числа углеродных атомов

Число углеродных атомов	Число изомеров олефинов
1	—
2	1
3	1
4	3
5	5
6	13
7	27
8	66
9	154

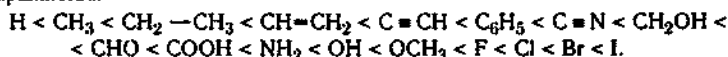
мами. Переход одного геометрического изомера в другой возможен лишь при высоких температурах, когда энергия теплового движения достаточна для разрыва π -связи, при освещении благодаря поглощению световой энергии или при действии катализаторов, также ослабляющих π -связь.

Обозначение геометрических изомеров как *цис*- и *транс*-форм в более сложных случаях встречает затруднение. Примером может служить геометрическая изомерия 1-бром-1-хлор-2-фтор-2-йодэтена:



Для таких случаев предложена номенклатура, включающая понятие старшинства замещающих групп. В зависимости от расположения старших групп один из изомеров обозначается как *E* (от нем. *Entgegen* — напротив), а другой — как *Z* (от нем. *Zusammen* — вместе). В *Z*-изомере старшие заместители расположены по одну сторону от плоскости π -связи, в *E*-изомере — по разные.

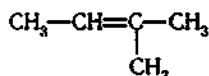
Старшинство групп определяется атомным номером элемента, атом которого связан с атомом углерода двойной связи, а при одном и том же элементе атомными номерами следующих элементов вдоль цепи заместителя. Ниже приведен ряд заместителей в порядке возрастания старшинства:



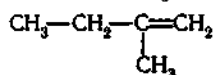
По этой номенклатуре *цис*-2-бутен является *Z*-изомером, а *транс*-2-бутен — *E*-изомером.

Названия олефинов по систематической номенклатуре образуют из названий аналогично построенных парафинов, заменяя суффиксы *-ан* на *ен*-, причем цифрой показывают положение двойной связи (после какого атома идет двойная связь). За главную цепь принимают самую длинную цепь с двойной связью. Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца цепи, к которому двойная связь ближе. Для первого члена ряда сохраняется и тривиальное название — этилен. В разговорной речи иногда употребляются тривиальные и старые рациональные названия олефинов. Так, например, олефины часто называют как алкилзамещенные родоначальника ряда — этилена или по соответствующему парафину, меняя окончание *-ан* на *-илен*. Приведем названия нескольких углеводородов:

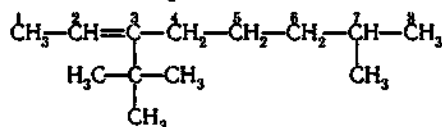
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	этен, этилен
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	пропен, метилэтилен, пропилен
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1-бутен, этилэтилен, бутилен
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	2-бутен, <i>симм</i> -диметилэтилен, псевдобутилен
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$	2-метилпропен, <i>несимм</i> -диметилэтилен, изобутилен
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1-пентен, пропилэтилен, амилен
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	2-пентен, <i>симм</i> -метилэтилэтилен
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH} - \text{CH}_3$	3-метил-1-бутен, изопропилэтилен



2-метил-2-бутен, триметилэтилен



2-метил-1-бутен,
нессим-метилэтилэтилен



3-трет-бутил-7-метил-2-октен

Следует заметить, что в русской литературе до последнего времени цифру, указывающую положение двойной связи, ставили после окончания *-ен*, что создавало неудобства при склонении названий углеводородов.

Непредельные углеводородные радикалы называют, добавляя к корню суффикс *-енил*: этенил $\text{CH}_2=\text{CH}-$, 1-пропенил $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$, 2-пропенил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Укоренились некоторые эмпирические названия: винил $\text{CH}_2=\text{CH}-$, аллил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, изопропенил $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$, кротил $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

Способы получения

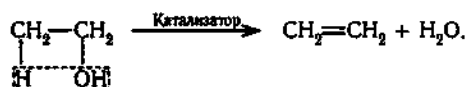
Олефины встречаются в некоторых нефтях. Особенно велико их содержание в канадской нефти. В чистом виде из нефти выделены углеводороды от C_6H_{12} до $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$.

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

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



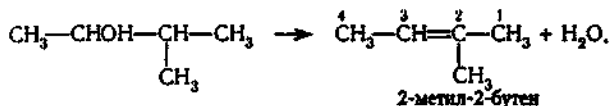
2. Наиболее распространенным способом получения олефинов в лабораторных условиях является дегидратация (отщепление воды) спиртов:



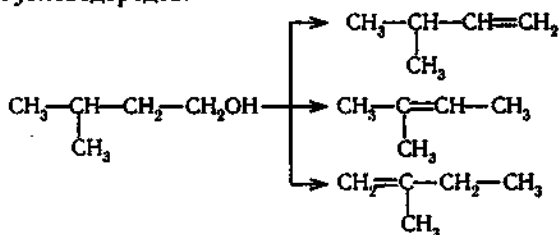
В качестве катализаторов дегидратации используют различные кислоты (серную, фосфорную), кислые соли (KHSO_4), оксид фосфора (V), оксид алюминия, соли алюминия и др.

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

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

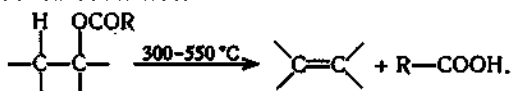


В процессе дегидратации двойная связь часто перемещается и строение полученного углеводорода не соответствует строению исходного спирта. Так, например, при дегидратации изоамилового спирта обычно получается смесь трех углеводородов:



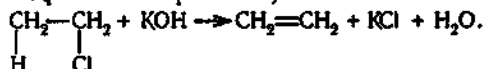
Об изомеризации углеродного скелета при дегидратации см. гл. 3. Механизм дегидратации спиртов приведен там же.

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

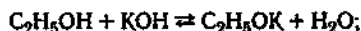


Естественно, могут быть использованы только эфиры, имеющие в β-положении водородные атомы. Для получения высших олефинов используется пиролиз спиртов в присутствии уксусного ангидрида.

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

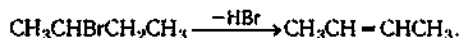


Обычно для этих целей применяется спиртовой раствор КОН или NaOH. Однако в этом случае может пойти побочная реакция — образование простого эфира:



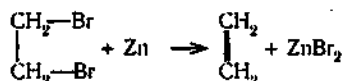
Поэтому иногда отщепляют галогеноводород с помощью твердой измельченной щелочи или органических оснований — диметиланилина или хинолина.

Направление дегидрогалогенирования при этом соответствует уже рассмотренному правилу Зайцева:



Механизм дегидрогалогенирования приведен на с. 118, 119.

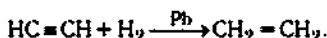
5. Для получения олефинов иногда используют метод отщепления галогенов от дигалогенопроизводных с атомами галогена у соседних углеродных атомов. Ранее для этих целей использовалась цинковая пыль (или стружки) в водно-спиртовой среде:



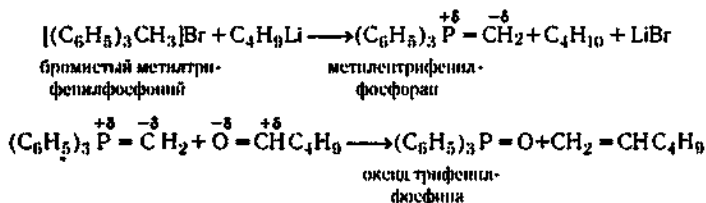
Однако вероятность изомеризации образующегося алкена под влиянием галогенида цинка заставила искать другие реагенты. Среди них применяются иодид натрия в метаноле или ацетоне, соли хрома (II), тиосульфат натрия в диметилсульфоксиде, алюмогидрид лития.

Реакция эта важна как метод, позволяющий временно «защитить» двойную связь: алкен может быть переведен в дибромид, а затем регенерирован.

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



7. В последнее время для синтеза олефинов с концевой двойной связью очень часто используется реакция *Виттига*:



Физические свойства

Первые четыре члена гомологического ряда этиленовых углеводородов — газы. Олефины с числом углеродных атомов от 5 до 17 — жидкости. Далее идут твердые тела.

Олефины с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем их изомеры с разветвленной цепью. Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения олефина. *цис*-Изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем *транс*-изомеры. Перемещение двойной связи в центр молекулы повышает температуру плавления. *транс*-Изомеры плавятся при более высокой температуре, чем *цис*-изомеры.

Плотность олефинов меньше единицы, но больше, чем плотность соответствующих парафинов. В гомологическом ряду она увеличивается. Для олефинов характерны более высокие показатели преломления света, чем для парафинов.

Растворимость олефинов в воде весьма мала, но выше, чем парафинов. Следует заметить, что олефины растворяются в растворах некоторых солей тяжелых металлов, образуя с ними комплексные соединения (например, в растворах Cu_2Cl_2).

Для олефинов характерно избирательное поглощение инфракрасных лучей, поэтому инфракрасные спектры с успехом используются для установления их строения. Так, например, для винильной группы валентным колебаниям двойной связи отвечает полоса около 1650 см^{-1} , а деформационным колебаниям связей $C-H$ — интенсивные полосы 920 и 980 см^{-1} . Аналогичным колебаниям в группировке $CH=CH$ соответствуют полосы 1660 и 965 см^{-1} (*транс*) или 670 см^{-1} (*цис*), а в группировке $CN_2=C$ — полосы 1660 и 890 см^{-1} .

Валентным и деформационным колебаниям связи $C-H$ у двойной связи также отвечают иные колебания, чем в случае алканов, а именно $3100-3000$ и около 1420 см^{-1} соответственно.

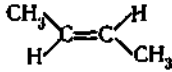
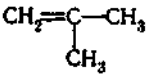
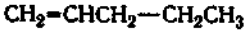
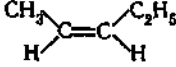
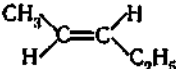
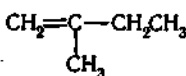
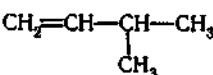
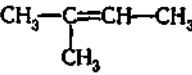
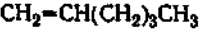
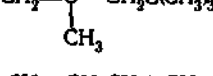
В ультрафиолетовой области спектра олефины поглощают при $180-200\text{ нм}$.

Спектры ядерного магнитного резонанса также весьма характерны для олефиновых протонов. Эти протоны дают химические сдвиги около $4,5-6\text{ м. д.}$, т. е. в более слабом поле, чем протоны у насыщенных атомов углерода.

В табл. 5 приводятся важнейшие константы первых представителей ряда олефинов.

Таблица 5. Физические свойства некоторых этиленовых углеводородов

Углеводород		Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
Этилен	$CH_2=CH_2$	-169,2	-103,8	0,570 ¹	1,363 ²
Пропилен	$CH_2=CH-CH_3$	-185,2	-47,7	0,670 ¹	1,3623 ¹
1-Бутен	$CH_2=CH-C_2H_5$	-185,3	-6,3	0,630 ¹	1,3777 ³
<i>цис</i> -2-Бутен	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$	-138,9	3,5	0,644 ²	1,3992 ⁴

Углеводород	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
транс-2-Бутен 	105,9	0,9	0,660 ³	1,3842 ⁴
Изобутилен 	-140,8	-6,9	0,6313	1,3796
1-Пентен 	-165,2	30,1	0,641	1,3715
цис-2-Пентен 	-151,4	37,0	0,656	1,3822
транс-2-Пентен 	-140,2	36,4	0,649	1,3793
2-Метил-1-бутен 	-137,6	231,2	0,650	1,3777
3-Метил-1-бутен 	-168,5	20,1	0,633	1,3630
2-Метил-2-бутен 	-133,6	38,6	0,662	1,3869
1-Гексен 	-139,8	63,5	0,673	1,3877
1-Гептен 	-119	93,6	0,697	1,3998
1-Октен 	-101,7	121,3	0,716	1,4090
2,4,4-Триметил-1-пентен 	93,5	101,4	0,715	1,4096
1-Децен 	-66,3	170,6	0,740	1,4215
1-Октадецен 	18	179 (2 · 10 ³ Па)	0,791	1,4443

¹ При температуре кипения. ² При -100 °С. ³ При -10 °С. ⁴ При -25 °С.

Химические свойства

Главным структурным элементом, определяющим реакционную способность олефинов, является двойная связь, представляющая собой сочетание σ - и π -связей (sp^2 -гибридизация). При сравнении структурных и

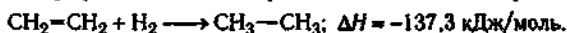
энергетических параметров молекул алканов и алкенов видно, что двойная связь значительно короче и прочнее ординарной связи. Однако энергия двойной связи меньше, чем энергия двух ординарных, на 92,1 кДж/моль. Поэтому двойная связь легко переходит в две ординарные σ -связи путем присоединения по месту двойной связи двух атомов или атомных групп. Скорость такого присоединения определяется характером присоединения молекулы и характером заместителей у двойной связи.

	Н — CH ₂ — CH ₂ R		Н — CH ₂ — CH = CH — Н			
Длина связи, нм	0,110	0,1535	0,100	0,150	0,134	0,108
Энергия связи, кДж/моль	427,1	349,6	322,4	360	607,1	435,5

Таким образом, для олефинов наиболее типичны *реакции присоединения*. Однако следует иметь в виду, что олефины способны и к реакциям замещения, причем некоторые из них идут значительно легче, чем у парафинов. Наиболее легко замещается водород у α -углеродного атома по отношению к двойной связи благодаря σ , π -сопряжению (сверхсопряжению): орбитали СН-связей в α -положении к двойной в некоторой степени перекрываются с негибридизованными орбиталями π -связей. При разрыве таких СН-связей образуется радикал, стабилизированный сопряжением (ср. с. 47).

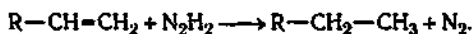
В реакциях присоединения двойная связь обычно выступает как донор электронов. Поэтому для олефинов характерна реакция электрофильного присоединения (A_E).

1. **Гидрирование.** Алкены непосредственно молекулярный водород не присоединяют. Эту реакцию можно осуществить только в присутствии гетерогенных (Pd, Pt, Ni) или гомогенных (например, хлортрис-трифенилфосфин-родия $RhCl(Ph_3P)_3$) катализаторов. Наиболее часто проводят каталитическое гидрирование на гетерогенных катализаторах:

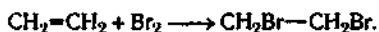


Поскольку для гидрирования необходима адсорбция молекулы олефина на катализаторе по двойной связи, олефины гидрируются тем легче, чем меньше заместителей имеется у двойной связи, — *правило С. В. Лебедева*.

Известен также метод химического гидрирования с помощью сильных восстановителей, например динида $NH=NH$, образующегося при действии на гидразин окислителей:



2. **Галогенирование.** Олефины легко присоединяют галогены:



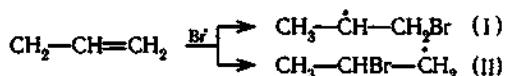
Скорость реакции зависит от природы галогена и строения олефина. Фтор реагирует с воспламенением*, иод — медленно на солнечном свете.

* Присоединение двух атомов фтора сопровождается выделением 452,2 кДж/моль, тогда как для разрыва С—С-связи требуется 350 кДж/моль. Присоединение двух атомов хлора сопровождается выделением всего 138,2 кДж/моль.

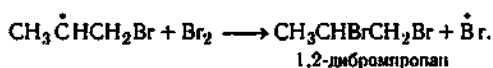
Реакция присоединения облегчается при увеличении числа заместителей у двойной связи. Это объясняют большей поляризацией этиленовой связи под влиянием замещающих радикалов и увеличением устойчивости промежуточных радикалов или ионов благодаря сверхсопряжению.

Галогены могут присоединяться к олефинам по радикальному или ионному механизму.

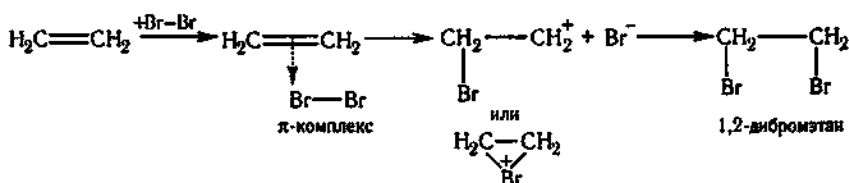
При радикальном присоединении атомы галогена (обычно получают по схеме $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Br}\cdot$) присоединяются к наиболее доступному из атомов углерода с образованием наиболее стабильного из возможных радикалов, в случае, например, пропилена возможно образование двух радикалов:



Легче образуется и более стабилен радикал (I). В этой радикале свободный электрон сопряжен с электронами пяти СН-связей, тогда как в радикале (II) он сопряжен только с электронами СН-связи. К тому же крайний углеродный атом более доступен для атаки. Радикал (I) далее реагирует с молекулой галогена с генерацией нового атома галогена:



Чаще происходит присоединение по ионному электрофильному механизму. Молекула галогена атакует двойную связь, захватывая электроны и образуя так называемый π -комплекс. Затем отделяется отрицательный ион галогена. К возникающему карбениевому или бромониевому катиону (ср. σ -комплекс, гл. 15) присоединяется отрицательный ион галогена:

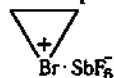


Относительно природы промежуточного катиона можно сделать заключение по стереохимическим результатам реакции. Свободный карбениевый катион — плоский и, следовательно, присоединение к нему не будет стереоспецифическим. Бромониевый катион, наоборот, должен приводить к образованию только *транс*-аддукта (аддукт — продукт присоединения). По-видимому, рассматриваемые реакции могут идти с образованием обоих типов катионов, так как известны случаи как стереоспецифического, так и нестереоспецифического галогенирования.

Присоединение, по-видимому, идет через бромониевый катион, так как в тех случаях, где может быть доказана конфигурация, были получены продукты присоединения *транс*-конфигурации.

Возможность существования бромониевых ионов доказана получением

стойких солей, например



В рамках теории МО реакция электрофильного присоединения брома к этилену может быть описана следующим образом. При активированном столкновении молекул этилена и брома происходит обратное образование π -комплекса путем перекрывания высшей занятой орбитали этилена π -типа со свободной молекулярной орбиталью брома (σ^* -типа) (рис. 33). Далее с выделением иона происходит образование либо бромониевого π -комплекса путем перекрывания свободной АО катиона брома с высшей занятой π -орбиталью этилена, либо карбениевого иона (σ -комплекса) путем перекрывания низшей вакантной орбитали бром-катиона с высшей занятой σ -орбиталью одного из атомов углерода с появлением вакантной орбитали (одноэлектронной) у соседнего атома углерода.

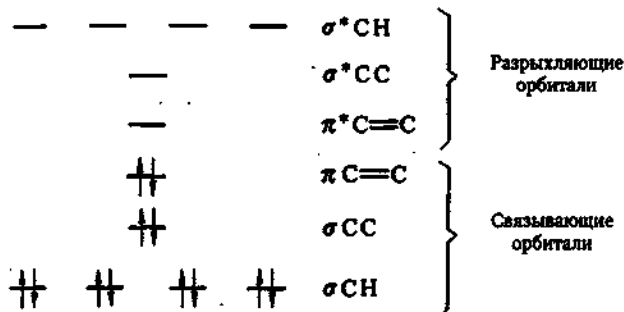
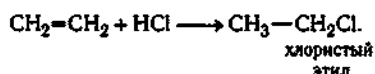


Рис. 33. Схема молекулярных орбиталей этилена

Реакция олефинов с галогенами служит для качественного и количественного определения их в смесях. По количеству поглощенного брома можно установить содержание олефина.

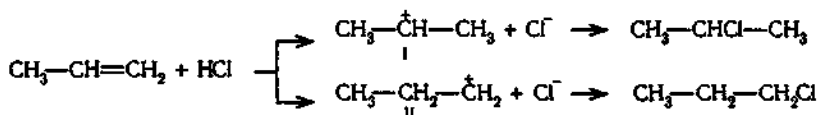
3. Гидрогалогенирование. Олефины присоединяют также все галогеноводороды:



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

Механизм электрофильного присоединения галогеноводородов двухступенчатый, как и механизм присоединения галогенов, однако π -комплексы в этом случае, вероятно, не образуются: реакции идут через карбениевые ионы и, следовательно, должны быть нестереоспецифичными. Наблюдаемая в ряде случаев стереоспецифичность объясняется тем, что в реакции участвуют не свободные карбениевые ионы, а ионные пары карбениевый ион — анион.

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



Относительные возможности двух направлений реакции гидрогалогенирования хорошо иллюстрирует приведенный на рис. 34 график. Более устойчивому карбениевому иону отвечает более устойчивое переходное состояние с меньшей энергией активации (E'_a), обеспечивающее большую скорость реакции.

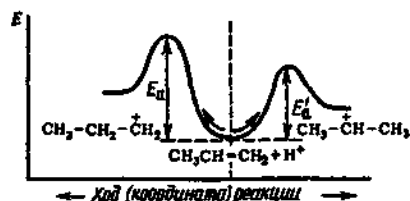


Рис. 34. Схема потенциальных кривых гидрогалогенирования

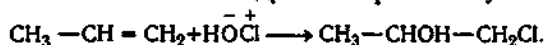
Правило Марковникова соблюдается только при ионном (гетеролитическом) механизме присоединения галогеноводородов. При радикальном (гомолитическом) механизме присоединения галогеноводорода происходит в обратном порядке — *перексидный эффект Караша*.

Радикальное присоединение наблюдается, например, при действии на олефины бромистого водорода в присутствии пероксидов (или кислорода). Последние взаимодействуют с бромистым водородом и освобождают атомы брома, которые и присоединяются по месту двойной связи к крайнему углеродному атому, так как при этом образуется более стабильный радикал. Возникающий радикал продолжает реакцию:



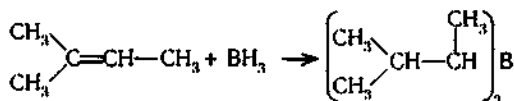
Радикальное присоединение HF и HI никогда не наблюдалось.

4. Гипогалогенирование. Присоединение к олефинам гипогалогенирующих кислот и их эфиров также происходит по правилу Марковникова: более электроотрицательный в гипогалогенирующих кислотах хлор направляется преимущественно к наиболее гидрогенизированному атому углерода:



этилена производят при давлении не ниже 9,9 МПа (100 атм) и температуре 300—350 °С на силикагеле, пропитанном смесью фосфорной и вольфрамовой кислот.

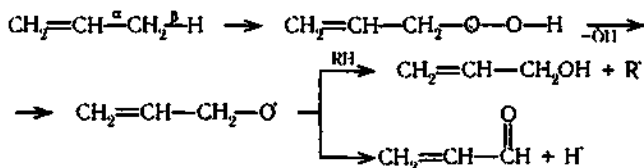
6. Гидроборирование. Олефины присоединяют по двойной связи бороводороды. Мономерный бороводород применяется в виде комплекса с тетрагидрофураном или аминами. В зависимости от реагентов реакция проводится при температурах 0—100 °С. Процесс обычно не останавливается на стадии образования моноалкилборана. Конечными продуктами являются триалкилбораны. Направление присоединения соответствует правилу Марковникова (бор направляется к более гидрогенизированному атому углерода), хотя определяющими здесь являются пространственные, а не электронные факторы:



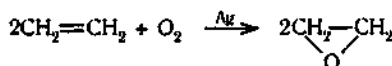
Реакция гидроборирования используется для превращения алкенов в спирты с ориентацией гидроксила против правила Марковникова (гл. 3.1).

Окисление. Олефины окисляются кислородом воздуха или другими окислителями. Направление окисления зависит от условий реакции и выбора окислителя.

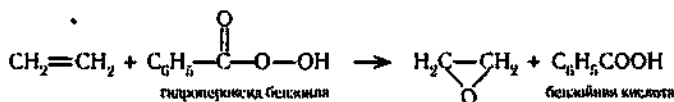
а) Олефины с кислородом воздуха без катализатора образуют гидропероксиды, распадающиеся с образованием спиртов и карбонильных соединений. Воздействию кислорода с разрывом связи подвергается обычно наиболее подвижный водородный атом, находящийся в β-положении по отношению к двойной:



б) Кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора олефины окисляются до органических оксидов (эпоксидов, см. гл. 4.2):



Аналогично действуют гидропероксиды ацилов (реакция Прилежаева):

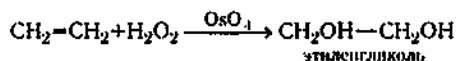
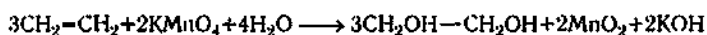


Олефины можно также окислять в эпоксы с помощью полимерного реагента — смолы, содержащей связанные с ароматическим ядром карбоксильные группы и обработанной H_2O_2 в кислой среде. Прореагировавшая смола вновь переводится в активное состояние обработкой H_2O_2 .

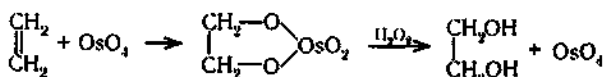
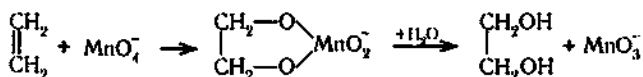
В современной лабораторной и промышленной практике в качестве матриц, на которых фиксируются реагенты или катализаторы, широко используются твердые синтетические высокомолекулярные материалы (*твердофазный синтез*). Это могут быть сшитые нерастворимые или линейные растворимые высокомолекулярные соединения. Наиболее часто используются модифицированные или сополимерные материалы на основе полистирола (гл. 15), полиакрилов, полиметилакрилатов (гл. 6.3), полиамидов и т. п. Используют также полисахариды (гл. 33.3) и продукты их модификации. Особенности реакций на полимерных носителях является легкость регенерации носителя и легкость выделения продуктов реакции. Последнее часто достигается простым фильтрованием, центрифугированием или осаждением полимера подходящим растворителем. Эти особенности дают возможность в промышленности легко автоматизировать процессы.

В качестве полимерных реагентов могут быть использованы и ионообменные смолы. Ионообменные смолы в хлоридной, бромидной или иодидной формах, обработанные, например, бромом, могут быть использованы для бромирования олефинов и других органических соединений. Смолы в гидридной форме могут превращать вицинальные дибромиды в олефины.

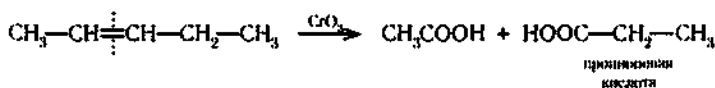
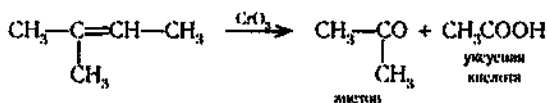
в) Разбавленный раствор перманганата калия (*реакция Вагнера*) или пероксид водорода в присутствии катализаторов (CrO_3 , OsO_4 и др.) с олефинами образуют гликоли. По месту двойной связи присоединяются два гидроксильных:



Вероятные механизмы этих реакций:



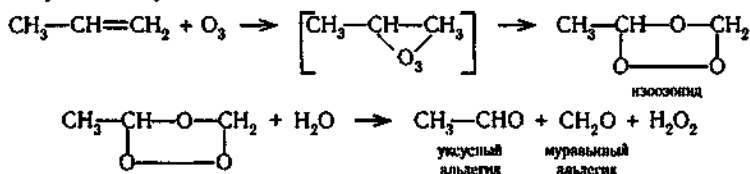
г) При действии концентрированных растворов окислителей (перманганат калия, хромовая кислота, азотная кислота) молекула олефина разрывается по месту двойной связи, образуя кетоны или кислоты:



Эта реакция широко использовалась для определения строения олефинов, так как по образовавшимся кислотам и кетонам можно сделать заключение о строении и составе радикалов, связанных с этиленовой группировкой в исходном соединении.

Для синтетических целей реакция окисления водным раствором перманганата используется редко из-за низкого выхода целевых продуктов. Однако продукты окисления могут быть получены с высоким выходом при использовании перманганата калия, растворенного в бензоле в присутствии краун-эфира (гл. 4.20, или водного раствора перманганата и периодата (реагент Лемае—Рудлеффа) или перманганата калия с примесью тетраоксида рутения. Существуют и реагенты, позволяющие остановить окисление на стадии образования альдегидов, например CrO_2Cl_2 и хромилтрихлорэтанат.

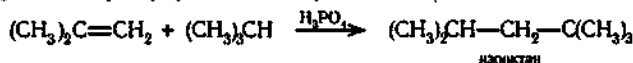
д) При определении строения олефинов в качестве специфического окислителя используется озон — реакция озонирования Гарриеса (озонолиз). Озон присоединяется по месту двойной связи, образуя нестойкие, взрывчатые озониды. При обработке водой они образуют пероксид водорода и карбонильные соединения*:



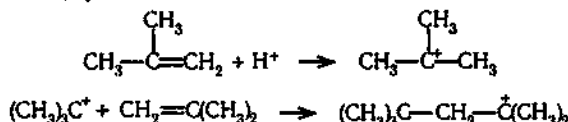
Альдегиды при этом могут окисляться пероксидом водорода до кислот.

С целью сохранения альдегидов среди продуктов реакции расщепление озонидов проводят путем восстановления [с помощью $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ или LiAlH_4 и др.]. Полученные таким путем альдегиды использованы в синтезе феромонов (Г. А. Толстиков).

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

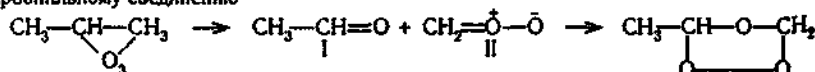


или термическое (при 500°C и $10-30$ МПа, или $100-300$ атм):

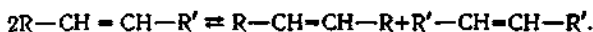


Этим путем можно получать парафины с изостроением, например изоктан, представляющие большой интерес как высокооктановое моторное топливо.

* Превращение первичного озониды в изоозонид протекает в две стадии: распад первичного озониды на карбонильное соединение I и карбонилксид II и присоединение карбонилксиды к карбонильному соединению

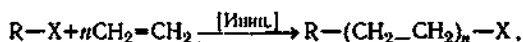


8. Диспропорционирование. Реакции диспропорционирования (*метатезис*) олефинов протекают в присутствии *катализаторов Циглера* (последние получают взаимодействием WCl_6 и $MoCl_5$ с этилалюминий-дихлоридом):



На основании экспериментальных данных, полученных с помощью дейтерированных олефинов, предполагают, что диспропорционирование осуществляется через промежуточное образование четырехчленного цикла. Эта реакция имеет промышленное значение; так, например, из этилена и 2-бутена можно получать пропилен.

9. Теломеризация. Теломеризацией называют особый вид оборванной на ранних стадиях цепной полимеризации непредельных соединений с участием других непредельных или предельных соединений, поставляющих концевые группы. Последние являются также передатчиками цепи. В результате теломеризации образуется смесь продуктов различной, но небольшой молекулярной массы (*теломеры*):



где $n=1, 2, 3$ и т. д.

Теломеризация может проходить по радикальному или ионному механизмам. В первом случае реакции инициируют УФ-излучением или в качестве инициаторов применяют пероксиды, во втором случае в качестве катализаторов используют ионные соединения, например кислоты Льюиса (ср. гл. 1.4).

Продукты теломеризации используются в различных направлениях, например в синтезе галогензамещенных кислот (гл. 6.2).

10. Полимеризация. Одним из наиболее важных для современной техники превращений олефинов является *реакция полимеризации*. Полимеризацией называют процесс образования высокомолекулярного вещества (*полимера*) путем соединения с помощью главных валентностей молекул исходного низкомолекулярного вещества (*мономера*).

Полимеризация олефинов может быть вызвана нагреванием, сверхвысоким давлением, облучением, действием свободных радикалов или катализаторов.

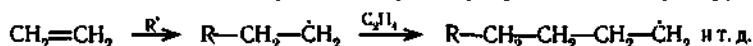
В реакцию полимеризации могут вступать как индивидуальные вещества, так и смеси мономеров. В последнем случае говорят о смешанной полимеризации — *сополимеризации*.

Склонность к полимеризации зависит от строения олефинов: обычно замещение водорода радикалами по обоим концам двойной связи мешает полимеризации (пространственные трудности).

Полимеризация олефинов в зависимости от механизма может быть двух видов: радикальная или ионная.

Радикальная полимеризация вызывается (инициируется) веществами, способными в условиях реакции распадаться на свободные

радикалы (пероксиды, диазоаминосоединения и другие вещества), а также действием теплоты, света. Растущая частица полимера вплоть до момента стабилизации представляет собой свободный радикал. Радикалы-инициаторы входят в состав молекул полимера, образуя его концевую группу:



Обрыв цепи происходит при столкновении с молекулой регулятора роста цепи, которым может быть специально добавленное вещество, легко отдающее атом водорода или галогена.

Каталитическая, ионная (катионная и анионная) полимеризация происходит благодаря образованию из молекул мономера реакционноспособных ионов.

Катализаторами катионной полимеризации являются кислоты, хлориды алюминия, бора и т. д. При каталитической полимеризации катализатор обычно регенерируется и не входит в состав полимера. Процесс может иметь цепной характер и протекать с очень большой скоростью. Поэтому ионную полимеризацию проводят при очень низких температурах.

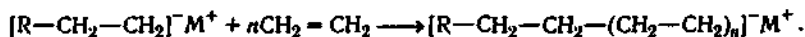
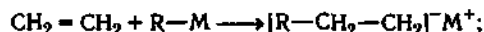
Механизм катионной полимеризации этилена в присутствии AlCl_3 и следов HCl можно представить следующим образом:



Обрыв цепи может произойти вследствие захвата растущим катионом аниона или с потерей протона и образованием концевой двойной связи.

Интерес к этому виду полимеризации обусловлен успешным его применением для получения полиэтилена низкого давления (в присутствии R_2AlCl и TiCl_3 — катализаторов Циглера—Натта), а также стереорегулярных полимеров (см. ниже). Катализаторами анионной полимеризации служат щелочные металлы, их амиды, металлоорганические соединения и т. д.

Механизм анионной полимеризации под влиянием металлалкилов можно представить следующим образом:



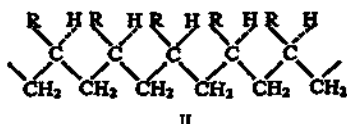
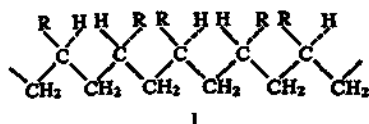
На реакцию полимеризации сильное влияние оказывает присутствие в мономере ничтожных примесей. Некоторые примеси, например многоатомные фенолы, ароматические амины, хиноны, способны задерживать полимеризацию. Такие вещества называются *ингибиторами* (замедлителями). Ингибиторами пользуются при хранении мономеров.

В результате полимеризации могут получаться жидкие вещества различной консистенции или твердые вещества. Многие из них широко применяются в технике. Изменяя условия полимеризации, а также применяя полимеризацию смеси различных веществ, можно получать продукты с заданными свойствами. В определенных условиях полимеризация может

быть прекращена на ранних стадиях процесса в результате обрыва реакционной цепи.

Различают три типа твердых полимеров: эластомеры (каучуки), термопласты и термореактивные полимеры. Последние при нагревании теряют пластичность и растворимость.

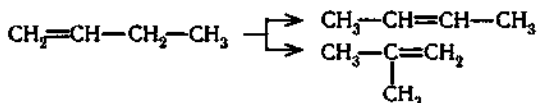
Полимеры, содержащие асимметрические атомы углерода (см. гл. 11.1), могут быть пространственно упорядоченными (стереорегулярными) — *синдиотактическими* (I) и *изотактическими* (II) — или неупорядоченными — *атактическими*:



Как видно из формул, различия между этими полимерами связаны с расположением заместителей в пространстве по отношению к главной цепи. Конфигурация полимеров в значительной степени определяет их свойства.

Широкое использование полимеров в быту и технике в значительной степени определило современную научно-техническую революцию, но в то же время породило серьезную экологическую проблему. Биосфера Земли непрерывно загрязняется полимерами и продуктами их переработки или разложения, некоторые из которых обладают большой токсичностью. Поэтому в последнее время много внимания уделяется получению «биodeградирующих» полимеров, которые могли бы по истечении определенного времени перерабатываться микроорганизмами с образованием безвредных веществ.

11. Изомеризация. При высоких температурах или в присутствии катализаторов олефины способны изомеризоваться. При этом происходит или перемещение двойной связи (обычно в центр молекулы), или изменение строения углеродного скелета, или то и другое одновременно:



Отдельные представители. Применение

Этилен в больших количествах выделяют из газов крекинга и коксования и используют для получения полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид), растворителей (спирт, дихлорэтан, эфиры гликолей), *антифризов* (жидкостей, понижающих температуру замерзания воды), уксусного альдегида и уксусной кислоты.

В последнее время этилен стал применяться в качестве регулятора роста растений: используются вещества, разлагающиеся в растениях с образованием этилена.

Пропилен также выделяют из промышленных газов и применяют, главным образом, для получения полипропилена и изопропилового спирта. Из

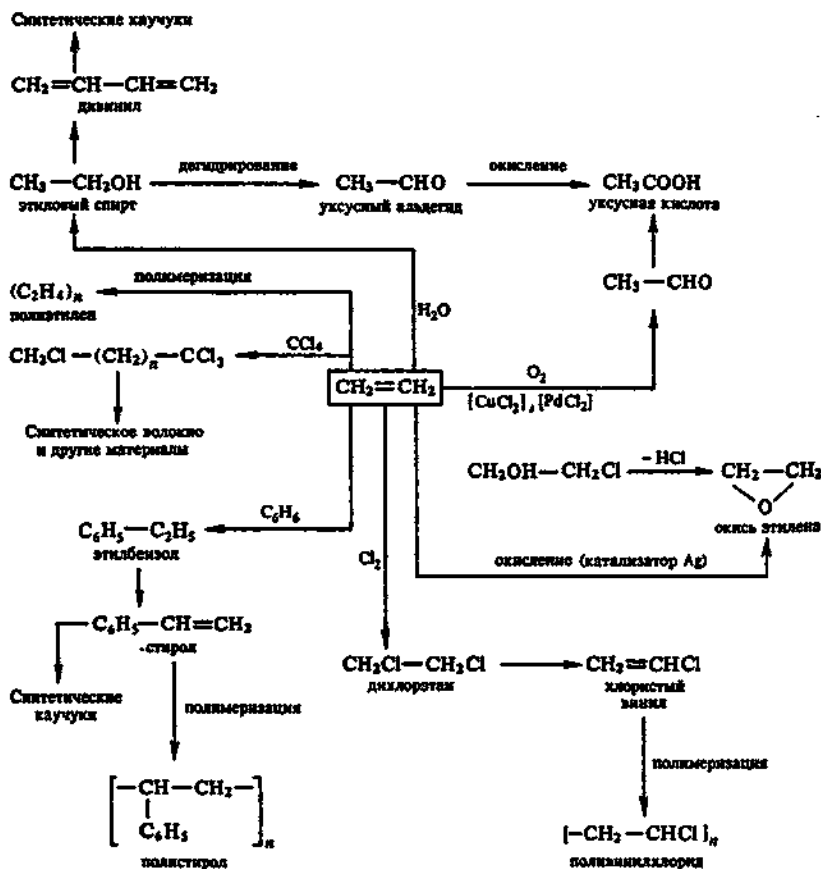
последнего получают ацетон. Исходя из пропилена можно также получить акрилонитрил (гл. 6.3), глицерин (гл. 3.4) и фенол (гл. 20, А). Ниже приведены схемы промышленного использования этилена и пропилена.

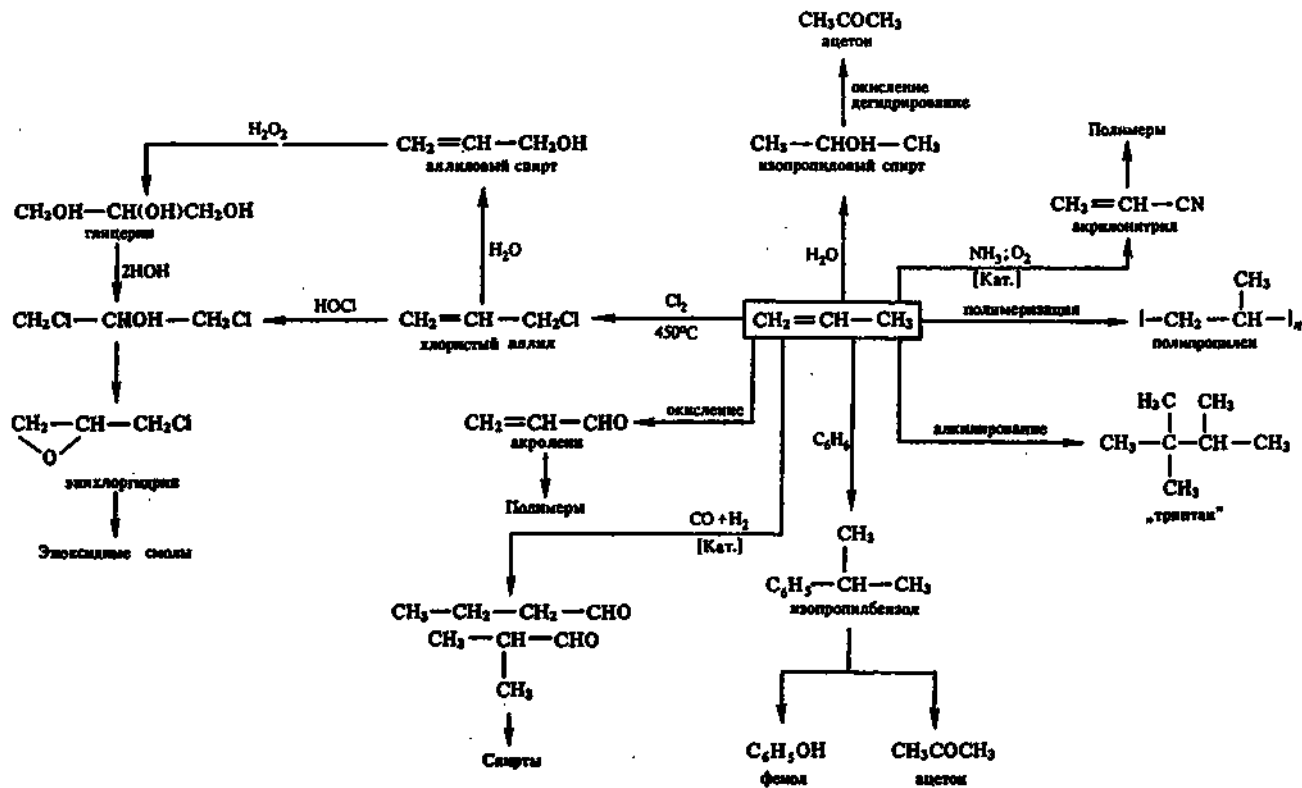
Бутилены с нормальным строением перерабатываются на дивинил (важнейший мономер в производстве синтетического каучука). Изобутилен используют для синтеза изопрена (мономер, используемый в производстве изопренового каучука), высокооктанового топлива (изооктана) полиизобутилена.

Пентены (амилены) с нормальным строением изометризируются в изомилены, и последние дегидрируются в изопрен (гл. 1.3).

Один из высших гомологов этилена *цис*-9-трикозен $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ — вещество, привлекающее самцов до машней мухи. Он используется для прекращения ее размножения. Такие вещества называются *феромонами*.

Схема 2. Промышленное использование этилена





3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)

Диеновые углеводороды имеют две двойные связи в молекуле, т. е. на четыре атома водорода меньше, чем соответствующие им предельные углеводороды. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} . Поскольку для образования двух двойных связей необходимо по крайней мере три атома углерода, в этом ряду гомологи с одним и двумя атомами углерода не существуют.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основных типа:

- 1) углеводороды с *кумулярованными* (примыкающими к одному атому углерода) двойными связями — аллен и его гомологи;
- 2) углеводороды с *сопряженными* (конъюгированными) двойными связями — дивинил и его гомологи;
- 3) углеводороды с *изолированными* двойными связями.

Диеновые углеводороды по систематической номенклатуре называются так же, как и этиленовые углеводороды, только вместо суффикса *-ен* ставится суффикс *-адиен* (так как двойных связей две). Положение двойных связей, как обычно, показывают цифрами. Для некоторых диенов сохранились тривиальные или старые рациональные названия:

$CH_2=C=CH_2$	пропадиен, аллен
$CH_3-CH=C=CH_2$	1,2-бутадиен, метилаллен
$CH_2=CH-CH=CH_2$	1,3-бутадиен, дивинил
$\begin{array}{c} CH_2-C-CH=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2-метил-1,3-бутадиен, изопрен
$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	1,3-пентадиен, пиперилен
$\begin{array}{c} CH_2-C-C=CH_2 \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	2,3-диметил-1,3-бутадиен
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	1,5-гексадиен, диаллил

Диеновые углеводороды первых двух типов проявляют своеобразные свойства. Для углеводородов третьего типа характерны обычные реакции этиленовых углеводородов, только в них принимают участие не одна, а обе связи с большей или меньшей селективностью.

Аллины. В молекуле аллена и других соединений с кумулированными связями π -связи располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Плоскости, в которых располагаются две пары водородных атомов, также взаимно перпендикулярны. Два крайних углеродных атома алленовой системы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, средний — sp -гибридизации (рис. 35).

Эти особенности квантово-механического строения проявляются в физических и химических свойствах алленов. В частности, в ряду алленов при двух различных заместителях у конечных углеродных атомов возможна оптическая активность благодаря молекулярной асимметрии. Два пространственных изомера, относящиеся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению, при наложении не совпадают и, следовательно, представляют собой две различные изомерные молекулы. Подробнее об оптической изомерии см. гл. 10.

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

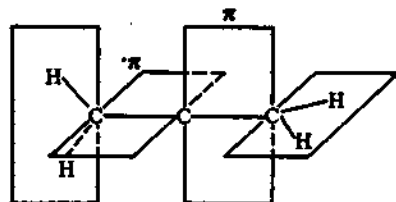
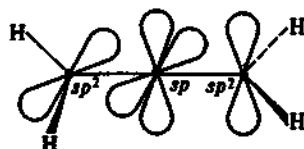
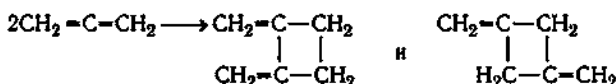


Рис. 35. Схематическое изображение строения молекулы аллена

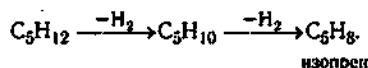
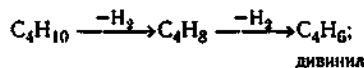


1,3-Алкадиены. Наибольшего внимания заслуживают углеводороды с сопряженными двойными связями. Родоначальником этого ряда является дивинил (1,3-бутадиен).

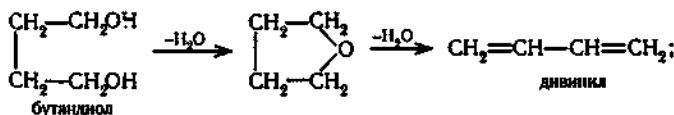
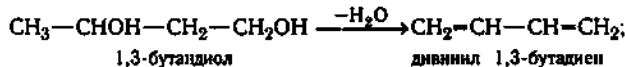
Способы получения 1,3-алкадиенов

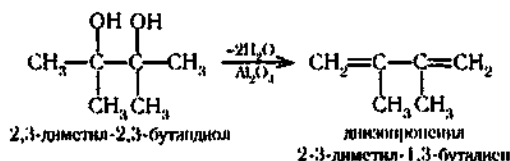
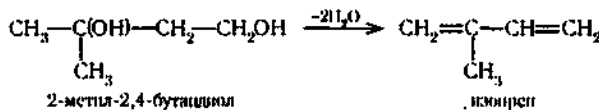
Способы получения углеводородов ряда дивинила в большинстве случаев не отличаются от способов получения олефинов, только соответствующие реакции необходимо проводить дважды или в качестве исходного вещества применять соединения, уже содержащие двойную связь.

1. Дивинил и изопрен получают в промышленности дегидрогенизацией соответственно бутано-бутиленовых или изопентан-амиленовых смесей обычно над катализаторами, содержащими Cr_2O_3 :

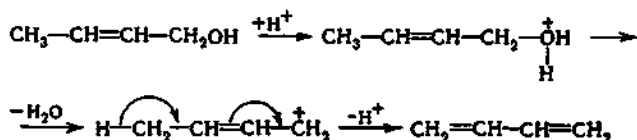


2. Дивинил, изопрен, динизопропил (в промышленных масштабах) получают дегидратацией гликолей (гл. 3.3):



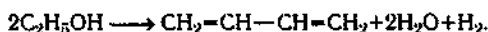


3. Алкадиены получают также дегидратацией непредельных спиртов. Так, например, дивинил — дегидратацией кротилового спирта:

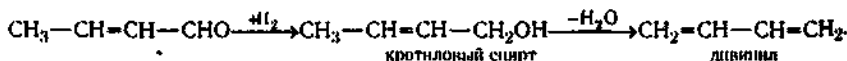
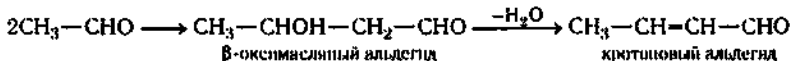
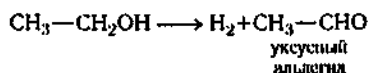


Не обязательно применять готовый кротильовый спирт. Очень большую роль в промышленном производстве дивинила сыграл метод С. В. Лебедева, в котором кротильовый спирт является только промежуточным продуктом.

Пары этилового спирта пропускают над дегидратирующим и дегидрирующим катализаторами, в результате чего получается дивинил с выходом более 70% (от теоретического):



При этом на катализаторе протекают следующие реакции (Ю. А. Горин):



Физические свойства 1,3-алкадиенов

Дивинил при обычных условиях — газ. Изопрен и другие простейшие алкадиены — жидкости. Обычные закономерности, свойственные гомологическим рядам углеводородов, действуют и в этом ряду.

Для алкадиенов с сопряженными двойными связями характерны anomalously высокие показатели преломления света. Благодаря этой особенности найденные молекулярные рефракции алкадиенов значительно больше вычисленных. Разница между найденной и вычисленной величинами составляет обычно 1—1,5 единиц. Она называется *молекулярной экзальтацией*.

Показатель преломления жидких веществ может быть использован для определения их строения и чистоты. Его функцией является молекулярная рефракция MR :

$$MR_{11} = \frac{M(n_D^{20} - 1)}{d(n_D^{20} + 2)} = \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha.$$

В этом уравнении, называемом формулой Лорентца — Лоренца, величина MR_{11} , измеряемая в см^3 , характеризует поляризуемость вещества и зависит от его строения; α — электронная поляризуемость; N_1 — число Лошмидта.

Для экспериментального определения молекулярной рефракции необходимо измерить рефрактометром показатель преломления (n_{11}) и определить плотность вещества (d), а также знать его молекулярную массу (M).

Молекулярная рефракция может быть также рассчитана по атомным или связевым рефракциям по аддитивной схеме. Атомные или связевые рефракции приводятся в обычных справочниках. Они рассчитаны на основе сопоставления данных для большего числа органических соединений.

Для 1,3-бутадиена найдена молекулярная рефракция 21,10. Атомная рефракция углерода 2,418, водорода 1,100. Инкремент двойной связи 1,733, откуда молекулярная рефракция равна $4 \times 2,418 + 6 \times 1,10 + 2 \times 1,733 = 19,74$, а молекулярная экзальтация $21,10 - 19,74 = 1,36$.

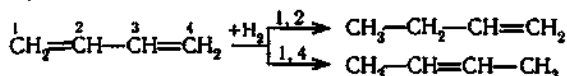
Алкадиены поглощают ультрафиолетовое излучение в значительно более длинноволновой области, чем алкены. Например, 1,3-бутадиен поглощает при 217 нм. Накопление в молекуле сопряженных двойных связей ведет к дальнейшему смещению максимума поглощения из ультрафиолетовой области в видимую область: при четырех сопряженных двойных связях появляется желтая окраска.

В ИК-спектрах для 1,3-алкадиенов характерно снижение частоты и увеличение интенсивности полосы валентных колебаний двойных связей (примерно до 1600 см^{-1}).

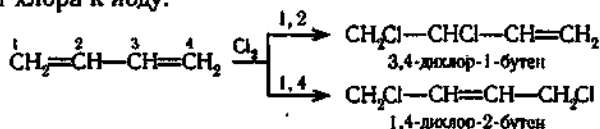
Химические свойства 1,3-алкадиенов

Две сопряженные π -связи образуют общее электронное облако — все четыре углеродных атома находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (см. Введение, 4.4, а также рис. 29). Это приводит к укорочению простой связи (до 0,146 нм) и к стабилизации молекулы. Так, например, энергия образования молекулы дивинила на 14,6 кДж/моль больше по сравнению с вычисленной энергией образования углеводорода того же состава, но без учета сопряжения двойных связей. Эту разность называют энергией резонанса. Эта особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные вещества не только по одной из двойных связей, но и к крайним атомам сопряженной системы — в 1,4-положение с перемещением двойной связи.

1. Гидрирование. Каталитически возбужденный водород присоединяется в 1,2- и 1,4-положения:

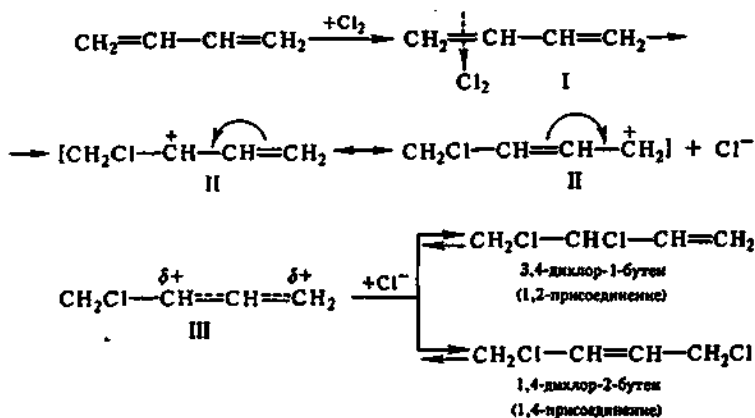


2. Присоединение галогенов. Галогены также способны присоединяться к сопряженным системам в 1,2- и 1,4-положения, причем количество 1,4-продукта зависит от строения диенового углеводорода, природы галогена и условий реакции. Выход продукта 1,4-присоединения возрастает при повышении температуры (до известного предела) и при переходе от хлора к йоду:



Как и в случае этиленовых соединений, присоединение может происходить как по ионному, так и по радикальному механизму.

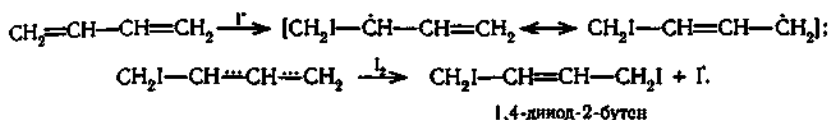
При ионном механизме присоединения, например хлора, первоначально возникающий π -комплекс (I) быстро превращается в сопряженный карбений-хлорониевый ион с положительным зарядом на C_2 и C_4 , который можно изобразить двумя граничными формулами (II) или одной мезомерной формулой (III). Этот ион присоединяет далее анион хлора в положения 2 и 4 с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Последние, в свою очередь, могут изомеризоваться в подходящих условиях один в другой до достижения состояния равновесия через тот же самый промежуточный карбениевый ион:



Если в условиях реакции присоединения система близка к состоянию равновесия, содержание каждого измера в продуктах реакции зависит от положения равновесия. Обычно 1,4-продукт энергетически более выгоден и потому преобладает.

Наоборот, когда система далека от состояния равновесия, может образоваться преимущественно 1,2-продукт, если энергия активации в реакции его образования ниже, чем в реакции образования 1,4-продукта. Так, в случае присоединения хлора к дивинилу получается примерно равное количество 1,2- и 1,4-дихлорбутенов, в случае же присоединения брома получается около 66% 1,4-продукта, так как связь C—Br менее прочна, чем связь C—Cl, и равновесие для бромида достигается легче. Повышенные температуры приближает систему к равновесному состоянию.

При радикальном присоединении атома галогена образуется сопряженный радикал, который также обладает двойственной реакционной способностью, однако образуется преимущественно 1,4-аддукт:



Электрофильное присоединение хлора к бутадиеву в рамках теории молекулярных орбиталей может быть описано следующим образом.

Молекула бутадиена имеет две π -связи, следовательно, четыре молекулярные π -орбитали (две связывающие и две разрыхляющие).

Наличие очень низкой ψ_1 орбитали с перекрыванием всех четырех π -орбиталей в той же фазе объясняет ее повышенную устойчивость.

При активированном столкновении молекулы бутадиена с молекулой хлора высшая занятая МО бутадиена ψ_2 перекрывается со свободной АО Cl^+ с образованием молекулярных орбиталей связи C—Cl и освобождением Cl^- . В результате возникает карбениевый ион аллильного типа с двумя электронами на трех π -орбиталях, одна из которых (ψ_2) имеет на втором атоме углерода узел (рис. 36).

Этот ион далее взаимодействует с ионом хлора: высшая занятая орбиталь этого иона перекрывается с низшей вакантной орбиталью аллильного иона. При этом новая связь C—Cl может образоваться либо с атомом C_1 , либо с атомом C_2 (на атоме C_2 узел).

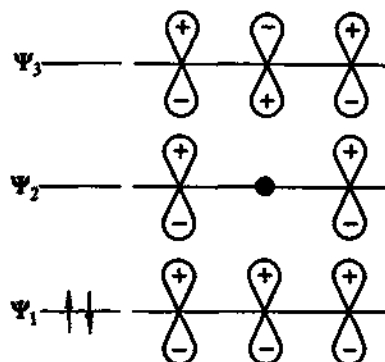
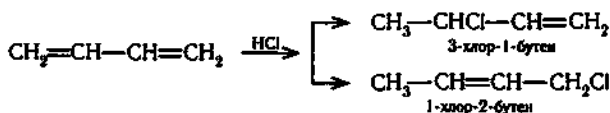


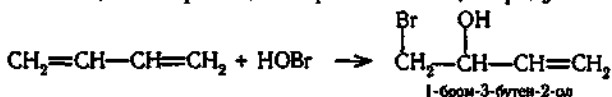
Рис. 36. Схема молекулярных π -орбиталей аллильного катиона (даны в стилизованной форме)

3. Гидрогалогенирование. В реакциях присоединения галогеноводородов действуют те же закономерности:

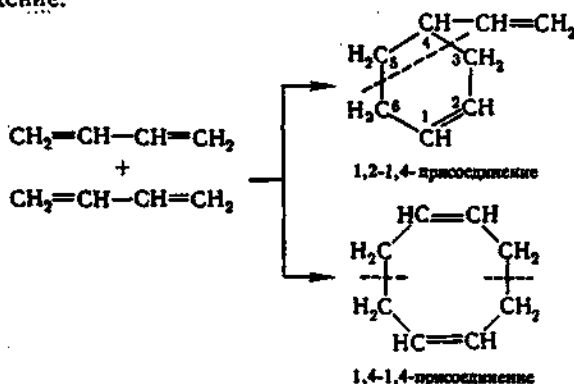


4. Гипогалогенирование. Гипогалогенные кислоты и их эфиры присоединяются преимущественно в 1,2-положения. Здесь система в момент реакции особенно далека от состояния равновесия (связь C—O значительно

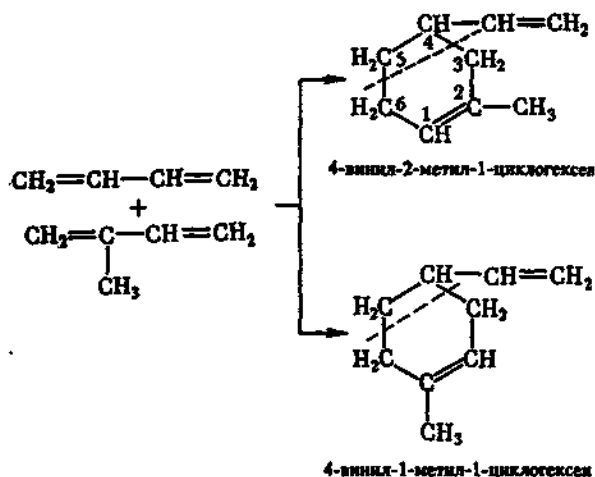
прочнее связей C—Hlg), а энергия активации в реакции образования 1,2-продукта ниже, чем в реакции образования 1,4-продукта:



5. Димеризация. При нагревании молекулы диеновых углеводород способны присоединяться друг к другу таким образом, что одна из них реагирует в 1,2-, а другая в 1,4-положениях. Одновременно в небольших количествах получается также продукт присоединения обеих молекул в 1,4-положение:

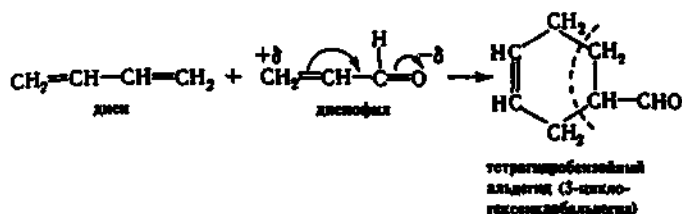


В такую реакцию димеризации могут вступать и молекулы различных диенов:



6. Диеновый синтез. Особенно легко такие реакции идут в том случае, когда одна из реагирующих молекул имеет активированную двойную связь, электрофильность которой повышена благодаря сопряжению

с электроотрицательными атомами. Подобные конденсации получили название *диенового синтеза* или *реакции Дильса—Альдера*:



Эта реакция широко используется для качественного и количественного определения диеновых углеводородов, а также для синтеза различных соединений с шестичленными циклами (гл. 14).

Реакции диенового синтеза и димеризации алкадиенов идут через циклическое переходное состояние с одновременным или почти одновременным образованием обеих новых связей, т. е. как *перациклические* процессы (с. 43).

Возможность и условия протекания подобного рода реакций циклизации, проходящих без промежуточного образования радикалов или ионов, подчиняются закономерностям, носящим название *правил Вудворта—Гофмана*. Согласно этим правилам, для того чтобы замкнулся цикл, орбитали, образующие новые связи, должны иметь возможность перекрыться с образованием связывающих орбиталей, т. е. должны быть направлены друг к другу сегментами одинакового знака (см. Введение, 5).

Если для этого не требуется возбуждение какой-либо из реагирующих молекул (переход электронов на более высокий уровень с изменением знака сегментов), то процесс разрешен по симметрии как термический, т. е. реакция будет идти или ускоряться при нагревании. Если для указанной выше ориентации орбиталей необходимо перевести электроны одной из молекул на более высокий уровень (на разрыхляющую орбиталь), реакция разрешена по симметрии только как фотохимический процесс.

В реакции диенового синтеза при образовании шестичленного цикла в обоих возможных вариантах, а именно при перекрывании высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)

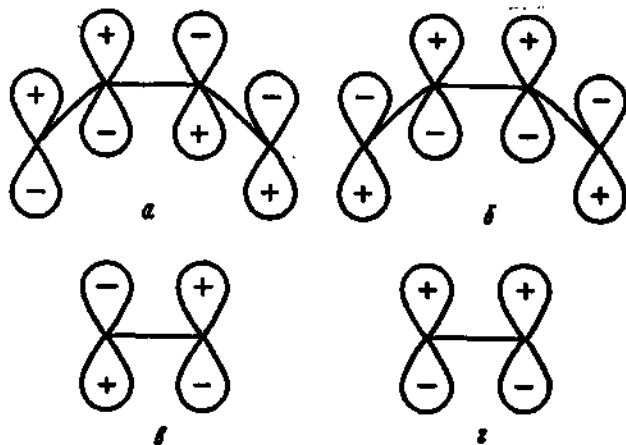
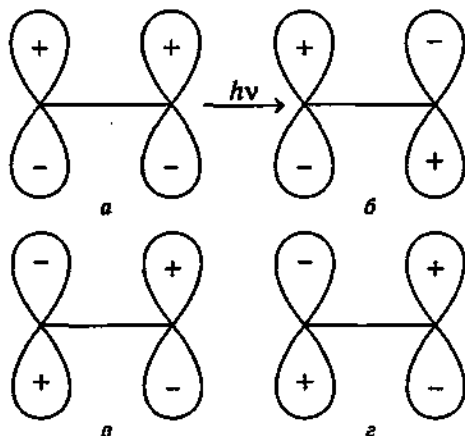


Рис. 37. Схема диенового синтеза:

а — ВЗМО диена (связывающая) (см. рис. 30, 2); б — НСМО диена (разрыхляющая) (рис. 30, 3);
 в — НСМО диенофила (разрыхляющая π); г — ВЗМО диенофила (связывающая π)



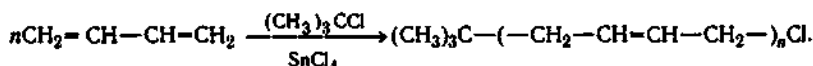
Разрыхляющее взаимодействие Связывающее взаимодействие

Рис. 38. Схема циклизации двух молекул этилена:
 а — ВЗМО (связывающая π); б — ВЗМО (разрыхляющая π); в и г — НСМО (разрыхляющая π)

молекулы с помощью УФ-излучения, благодаря которому электроны в одной из молекул перейдут с орбитали π на орбиталь π^* (разрыхляющую) и тогда орбитали обеих реагирующих молекул станут обращены друг к другу сегментами одинакового знака и, следовательно, станет возможным связующее взаимодействие (рис. 38 б).

Разумеется, такие реакции могут идти и по радикальному или каталитическому механизмам с образованием промежуточных частиц. К таким процессам правила Вудворта—Гофмана отношения не имеют.

7. Теломеризация. Описаны реакции теломеризации (с. 87) алкадиенов с галогенопроизводными, водой, спиртами, кислотами, аминами и др. например:



Эти реакции используются, в частности, в многостадийном синтезе алифатических и моноциклических терпенов (с. 589).

8. Полимеризация. Важной особенностью диеновых углеводородов с сопряженными связями является способность их полимеризоваться каучукоподобные продукты.

Скорость полимеризации зависит от строения диенов и внешних условий. Замещение в середине молекулы облегчает, а на конце молекулы затрудняет полимеризацию: изопрен полимеризуется быстрее, пиперил — медленнее, чем дивинил. При нагревании и под давлением полимеризация ускоряется.

Промышленный интерес представляет цепная полимеризация диеновых углеводородов под влиянием катализаторов или инициаторов. В качестве катализаторов используются щелочные металлы, металлорганические соединения.

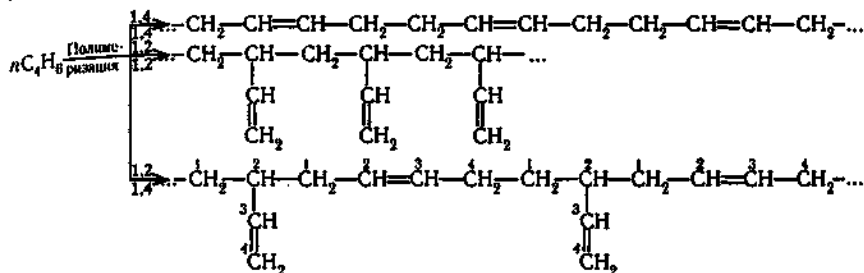
алкадиена (см. рис. 30 и 33) с их свободной разрыхляющей орбиталью (НСМО) диенофила (рис. 37 а) или при перекрывании ВЗМО диенофила с НСМО (разрыхляющей) алкадиена (рис. 37 б), перекрывание орбиталей возможно без перемещения электронов в какой-либо из реагирующих молекул на более высокие уровни (с участием атомов 1,4-алкадиена и 1,2-диенофила).

Таким образом, диеновый синтез разрешен как термический процесс.

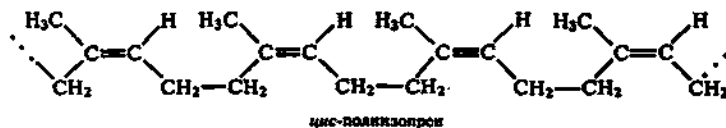
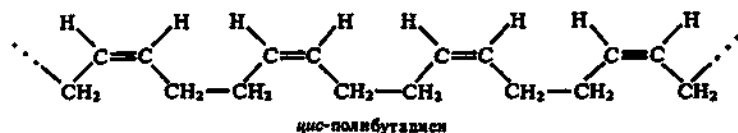
В противоположность диеновому синтезу замыкание двух молекул алкена в четырехчленный цикл запрещено по симметрии как термический процесс, так как ВЗМО одной молекулы алкена и НСМО другой будут направлены друг к другу различными по знаку сегментами (рис. 38 а). Для того чтобы реакция пошла, необходимо возбуждение

ческие соединения, в качестве инициаторов — органические и неорганические пероксиды.

При полимеризации отдельные молекулы мономеров могут соединяться друг с другом в 1,2-, в 1,4-положении или одна молекула реагирует в 1,2-, а другая — в 1,4-положении:



Наиболее ценные продукты получают при *стереорегулярной* (пространственно упорядоченной) *полимеризации* в 1,4-положении с образованием *цис*-конфигурации каждого остатка. Таким образом, реакция идет на катализаторах, приготовленных на основе металлорганических соединений, например алюминий- или литийорганических (К. Циглер, Дж. Натта, А. А. Коротков):



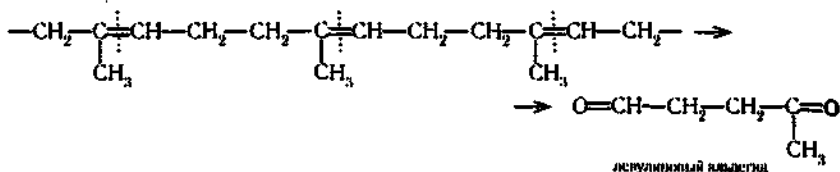
Большое значение имеет сополимеризация диеновых углеводородов с другими мономерами — стиролом, акрилонитрилом и др.

Натуральный и синтетический каучуки

Натуральный каучук добывается из сока некоторых растений. К каучковым растениям относятся гевея, гваюлла, кок-сагыз, тау-сагыз, обыкновенный одуванчик. При коагуляции млечного сока перечисленных растений выделяется каучук. Промышленное значение имеет в настоящее время получение натурального каучука только на основе культивируемых плантаций тропического дерева гевеи.

По химическому составу и строению натуральный каучук представляет собой стереорегулярный *цис*-полимер изопрена, *транс*-полимер изопрена встречается в природе в виде *гуттаперчи*.

Строение каучука было доказано *методом озонирования* (Гарриес). Получение при озоноллизе левулинового альдегида подтверждает упорядоченное 1,4-строение:



Натуральный каучук имеют только немногие страны. Остальные либо покупают натуральный каучук, либо заменяют его синтетическим. Пионером в организации крупного промышленного производства синтетического каучука был Советский Союз.

В настоящее время производят синтетические каучуки на основе следующих мономеров: дивинила, изопрена, хлоропрена (с. 129), а также изолефинов, этилена (+пропилен) и изобутилена.

Шинный каучук получают сополимеризацией бутадиена со стиролом, каучуки, устойчивые к действию бензина и масел, — сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом (с. 108); химически стойкий бутилкаучук — сополимеризацией изобутилена с дивинилом или изопреном.

Каучук — пластичный материал. Для того чтобы придать ему прочность, износоустойчивость, эластичность, стойкость к изменениям температуры, к действию растворителей и химических реагентов, его подвергают вулканизации нагреванием с серой или ее соединениям (вулканизатор) в смеси с наполнителями (сажа и др.). Имеются и другие вулканизирующие средства. В процессе вулканизации происходит «сшивание» линейных молекул каучука в еще более крупные сетчатые (трехмерные) молекулы: получается резина.

Различные виды синтетического и натурального каучука очень широко применяются в промышленности транспортных средств, машиностроении, электротехнике, обувной промышленности и т. д.

4. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

Ацетиленовыми углеводородами называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых имеются атомы углерода, затрачивающие на соединение с соседним атомом углерода три валентности, т. е. образующие тройную связь (*sp*-гибридизация орбиталей атомов углерода, см. рис. 21, 22).

Ацетиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2} . Родоначальником этого ряда является ацетилен $HC \equiv CH$.

Изомерия. Номенклатура

Структурная изомерия начинается в ряду ацетиленовых углеводородов с C_4 . Однако изомеры C_4H_6 различаются только положением тройной связи, но не строением углеродного скелета. Структурная изомерия, обусловленная строением углеродного скелета, начинается с пятого члена ряда.

Эта особенность в строении, связанная с тем, что ацетиленовая группировка только двухвалентна, обуславливает меньшее число изомеров в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов по сравнению с этиленовыми. По числу изомеров ацетиленовые углеводороды занимают среднее положение между предельными и олефинами (см. табл. 6).

Ацетиленовые углеводороды по систематической номенклатуре называют, пользуясь теми же правилами, что и в случае предельных углеводородов, но суффикс *-ан-* заменяют суффиксом *-ин-*. Главную цепь выбирают так, чтобы в нее попала тройная связь, и нумеруют с того конца, к которому ближе тройная связь. Простейшие ацетиленовые углеводороды часто называют как алкилзамещенные ацетилена, т. е. по рациональной номенклатуре:

$HC \equiv CH$	этин, ацетилен
$HC \equiv C - CH_3$	пропин, метилацетилен
$HC \equiv C - CH_2 - CH_3$	1-бутин, этилацетилен
$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	2-бутин, диметилацетилен
$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	1-пентин, пропилацетилен
$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$	2-пентин, метилэтилацетилен
$CH_3 - C \equiv C - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CH_3$	3-метил-1-бутин, изопропилацетилен

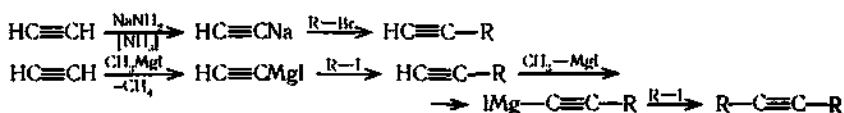
Таблица 6. Зависимость числа структурных изомеров парафинов, олефинов и ацетиленов от числа атомов углерода в молекуле

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

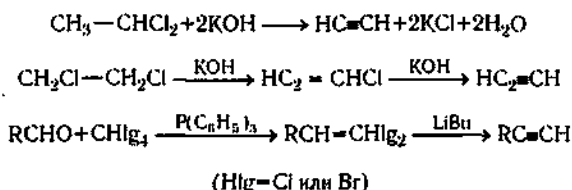
Способы получения

Ацетиленовые углеводороды получают либо алкилированием ацетилена, либо отщеплением галогеноводородов (или галогенов) от полигалогенопроизводных.

1. Алкилирование ацетилена осуществляют, превращая ацетилен в металлоорганические соединения, чаще всего в натрий-ацетилен или магний-галоген-ацетилен (Ж. И. Иошич). В первом случае реакцию ведут в жидком аммиаке и действуют амидом натрия *, во втором случае — в эфире или тетрагидрофуране, причем образуются моно- и диалкилацетилены:



2. Ацетиленовые углеводороды образуются при действии спиртовой щелочи, порошкообразного KOH, амида натрия или бутил-лития на геминальные и вицинальные дигалогенопроизводные предельных углеводородов или на галогенопроизводные олефинов, содержащие галоген у атома углерода с двойной связью:



Физические свойства

Основные закономерности в изменении температур кипения и плавления в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов (табл. 7) сходны с закономерностями в ряду этиленовых углеводородов.

Положение тройной связи в цепи еще больше влияет на температуру кипения. Так, например, 1-бутин кипит при 8,5 °C, а 2-бутин — при 27 °C, тогда как оба бутана и все бутилены при обычных условиях — вещества газообразные.

Плотность и показатель преломления ацетиленов значительно выше, чем олефинов и тем более парафинов.

Ацетиленовые углеводороды имеют в инфракрасном спектре характерные полосы поглощения валентных колебаний тройной связи при 4,75—4,2 мкм (2100—2300 см⁻¹).

УФ-излучение алкины, как и алкены, поглощают в области ниже 200 нм. В спектрах ЯМР протоны группировки C≡C—H дают сигнал в более сильном поле, чем протоны у двойной связи.

* Реакцию с амидом натрия можно проводить только с первичными галогеналкилами. Вторичные и третичные галогеналкилы при этом отщепляют галогеноводород.

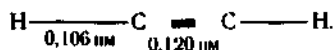
Таблица 7. Физические свойства некоторых ацетиленовых углеводородов

Углеводород	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
Ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$	—81,8	—83,6	0,565 ¹	—
Метилацетилен, пропин $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	—102,7	—23,3	0,670 ¹	1,3747 ¹
1-Бутин $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	—122,5	+8,5	0,678 ²	1,3962 ²
2-Бутин $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	—32,3	+27,0	0,691	1,3921
1-Пентин $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	—98,0	+39,7	0,691	1,3852
2-Пентин $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	—101,0	+56,1	0,710	1,4039
3-Метил-1-бутин $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	—	+28,0	0,665	1,3723
1-Гексин $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	—132,0	+71,4	0,716	1,3984
1-Гептин $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	—80,9	+99,8	0,733	1,4084
1-Октадецин $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	+28,0	180,0 ($2 \cdot 10^3$ Па)	0,870	1,4544

¹ При температуре кипения.² При 0 °С.

Химические свойства

При рассмотрении химических свойств ацетиленовых углеводородов следует учитывать особенности тройной связи: по сравнению с алкенами алкины несколько менее активны в реакциях электрофильного присоединения и более активны в реакциях с нуклеофилами (амины, алколяты, меркаптиды)*. Эти особенности ацетиленовой группировки объясняются ее строением. Оба углеродных атома в ацетилене находятся в *sp*-гибридном состоянии. Между тем чем больше доля *s*-орбитали в гибридном состоянии, тем ближе электроны находятся к ядру (вспомним, что радиусы *s*- и *p*-орбиталей относятся друг к другу, как $1:\sqrt{3}$) и, следовательно, тем труднее эти электроны вовлекаются в химические превращения с участием электрофилов. С другой стороны, ядра углерода в ацетилене гораздо более доступны для нуклеофильных реагентов благодаря его линейному строению:

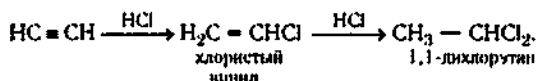


Этими особенностями строения и объясняется то, что промежуточный карбениевый ион, образующийся из этилена, примерно на 40 кДж/моль стабильнее катиона, образующегося из ацетилена. Большое влияние на

* Следует, однако, иметь в виду, что ацетилены, как и этилены, легче реагируют с электрофильными реагентами, чем с нуклеофильными.

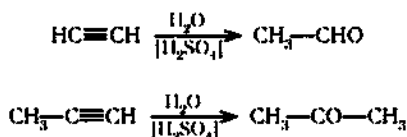
Причиной *транс*-присоединения, возможно, является бромониевая структура промежуточного иона (см. с. 80).

3. Гидрогалогенирование. Галогеноводороды присоединяются к ацетиленам по электрофильному механизму непосредственно или в присутствии катализатора, например SnCl_2Cl_2 , HgCl_2 и др. При этом обычно получаются смеси этиленовых моногалогенозамещенных и предельных дигалогенозамещенных производных углеводородов:

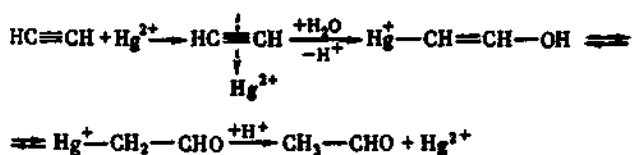


Реакции присоединения галогенов и галогеноводородов к ацетиленам могут проходить по радикальному механизму. При электрофильном присоединении соблюдается правило Марковникова, при радикальном механизме наблюдается противоположное направление присоединения.

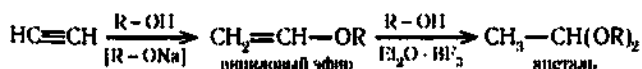
4. Гидратация. Ацетилены очень легко присоединяют воду и кислоты. Присоединение сильных кислот часто идет без катализаторов, присоединение воды ведут либо в присутствии сульфата ртути (*реакция Кучерова*), либо над гетерогенными катализаторами. При этом из ацетилена получается уксусный альдегид, а из других ацетиленовых углеводородов — кетоны:



Первая реакция используется в промышленном синтезе уксусного альдегида из ацетилена. Возможный механизм реакции Кучерова:

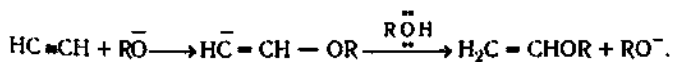


5. Присоединение спиртов. Спирты присоединяются к ацетиленам в присутствии алкоголятов:

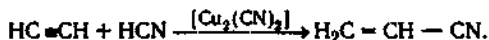


Этим способом получают виниловые эфиры (гл. 4.1), применяемые как мономеры, а также ацетали (гл. 5.1).

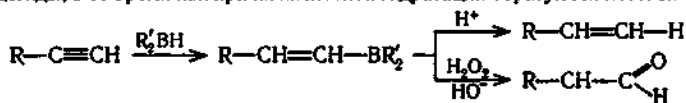
Присоединение спиртов в присутствии алкоголятов — это типичная реакция нуклеофильного присоединения. Ее механизм можно представить следующим образом:



6. Присоединение синильной кислоты. Ацетилен присоединяет синильную кислоту в присутствии солей меди с образованием очень важного мономера — акрилонитрила (гл. 6.3 и 8.3):

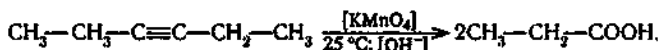


7. Присоединение бороводородов. Алкины присоединяют бораны с образованием ненасыщенных алкенборанов, которые могут быть переведены карбоновыми кислотами в *цис*-алкены или окислены и гидролизваны в альдегиды или кетоны. Терминальные алкины дают альдегиды, в то время как при их кислотной гидратации образуются кетоны:



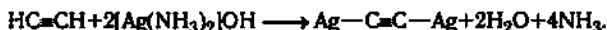
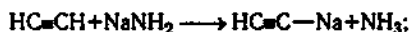
8. Окисление. Алкины, подобно алкенам, могут подвергаться окислению по месту тройной связи. Продуктами окисления являются соответствующие карбоновые кислоты.

Однако тройная связь более стойка к окислению, чем двойная. В качестве окислителей применяются перманганат калия, озон и др. Реакция окисления алкинов используется преимущественно для определения их строения:



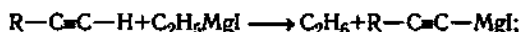
При окислении гомологов ацетилена кислородом воздуха реакция направляется преимущественно на C—H-связь в β-положении к тройной связи; образуется соответствующий гидропероксид (ср. с. 67).

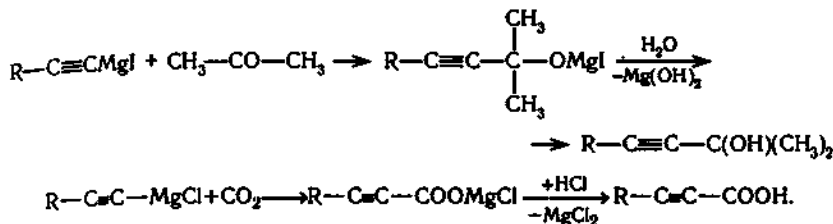
9. Металлирование. Реакция Фаворского. Водородные атомы ацетилена способны замещаться металлами при действии сильных оснований с образованием ацетиленидов. При этом ацетилен реагирует как более сильная кислота, чем кислота, соответствующая использованному основанию:



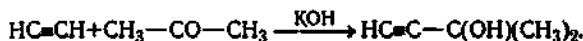
Ацетилениды тяжелых металлов (меди, серебра) обладают исключительной взрывчатостью.

Ацетилениды, подобно другим металлорганическим соединениям (гл. 9), легко вступают в реакции нуклеофильного замещения или присоединения с галогенопроизводными, альдегидами, кетонами, CO₂, образуя важные кислородсодержащие соединения — спирты, кислоты. Чаще всего для этих реакций в лаборатории используется ацетиленид натрия в жидком аммиаке или смешанный ацетиленид магния (комплекс Иосифа), образующийся при действии ацетилена на магниорганические соединения с предельными радикалами:

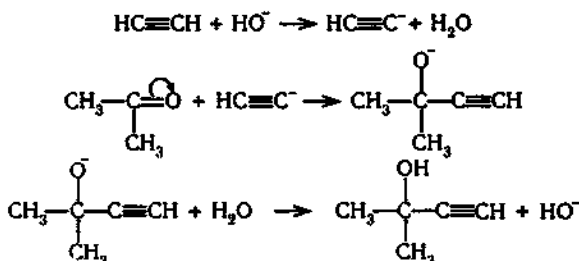




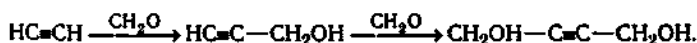
А. Е. Фаворский предложил проводить подобные синтезы в абсолютном эфире в присутствии сухого порошкообразного KOH:



Предполагается, что в этой реакции обратимо возникает ацетиленидный анион:



В промышленности осуществляется конденсация ацетилена с муравьиным альдегидом в присутствии ацетиленда меди, стабилизированного соединениями висмута. В результате получают пропаргиловый спирт и бутиндиол (*метод В. Пенне*):

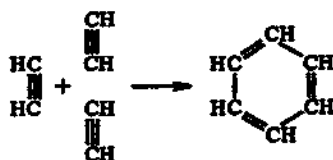


10. Замещение водорода галогенами. Водородные атомы у ацетиленовой связи замещаются также атомами галогенов (хлор, бром, йод) при действии гипогалогенитов. В случае ацетилена при этом образуются самовоспламеняющиеся на воздухе вещества:

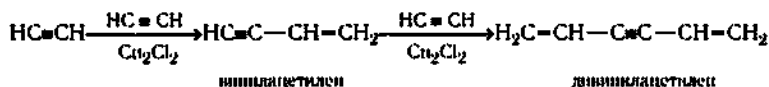


11. Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды способны полимеризоваться в нескольких направлениях:

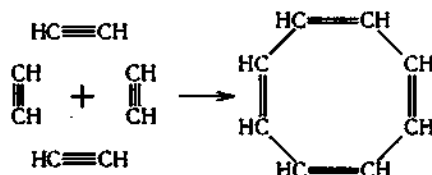
а) при нагревании в присутствии активированного угля (Н. Д. Зелинский) или лучше в присутствии $Ni(CO)_4(C_6H_5)_3P_2$ (В. Реппе) ацетилен образует бензол:



б) под воздействием комплексных солей меди происходит линейная полимеризация ацетилена с образованием преимущественно винилацетилена и дивинилацетилена:



в) при действии на ацетилен комплексных соединений никеля образуются циклооктаатраен и другие полимеры ацетилена:

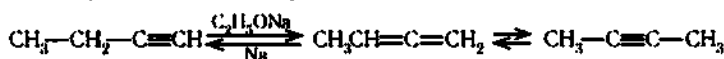


Все эти процессы имеют практическое применение.

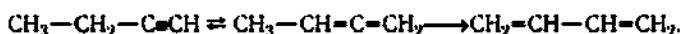
12. Изомеризация. Ацетиленовые углеводороды способны к изомеризации с перемещением тройной связи или с превращением в диеновые углеводороды.

При действии щелочных металлов или очень сильных оснований, таких, как амид натрия, 3-аминопропиламид калия, тройная связь легко перемещается из внутреннего положения в терминальное: равновесие сдвигается в сторону ацетиленидного аниона. При действии спиртовых растворов щелочей тройная связь переходит с конца молекулы в центр с образованием более термодинамически стабильного алкина (стабилизация сверхсопряжением).

Промежуточными продуктами в этих превращениях являются алленовые углеводороды (А. Е. Фаворский):



В присутствии некоторых катализаторов ацетиленовые углеводороды могут превращаться в сопряженные диеновые, опять-таки через стадию алленовых углеводородов (Я. М. Слободин):



Отдельные представители. Применение

Из ацетиленовых углеводородов наиболее важное промышленное значение имеет ацетилен.

Ацетилен. Получается в технике действием воды на карбид кальция или пиролизом природных газов (см. Введение).

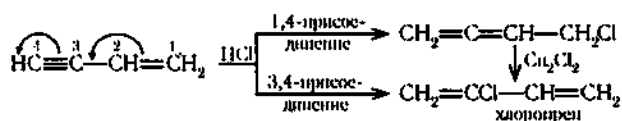
Сжиженный ацетилен представляет большую опасность, так как он склонен к взрывному разложению. Теплота распада ацетилена на элемен-

ты составляет 226,9 кДж/моль, в то время как для этилена она равна 52,4 кДж/моль, а для этана — 84,6 кДж/моль. Поэтому сжатый ацетилен хранят в баллонах, наполненных адсорбентом, пропитанным подходящим растворителем (обычно ацетоном) под давлением до 2,5 МПа (25 атм).

При горении ацетилена в кислороде развивается очень высокая температура (до 3000 °С), поэтому он широко применяется для так называемой ацетиленовой сварки и резки металлов. В последнее десятилетие ацетилен получил большое применение в химической промышленности, преимущественно для получения пластмасс, каучука, растворителей. Промышленное использование ацетилена показано на схеме 4.

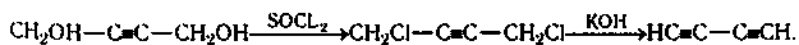
Винилацетилен. Значительная часть ацетилена в промышленности перерабатывается на винилацетилен. Кроме того, винилацетилен образуется в качестве побочного продукта при получении ацетилена электрокрекингом из метана.

Винилацетилен — при обычных условиях газ. Т. кип. +5 °С. Подобно дивинилу он присоединяет галогены в 3,4- (по ацетиленовой связи) и в 1,4-положения. Аналогично присоединяются и галогеноводороды:

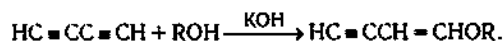


В присутствии катализаторов (Cu_2Cl_2 и др.) 1,4-аддукты легко изомеризуются в 3,4-аддукты. Эта реакция используется в синтезе хлоропренового каучука из винилацетилена (гл. 2.3).

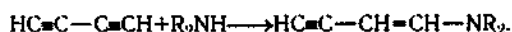
Диацетилен. Диацетилен (т. кип. 10 °С, взрывается выше 60 °С) получается в технике в качестве побочного продукта в производстве ацетилена пиролизом метана. В лаборатории он может быть получен из бутиндиола:



Появление в соединении двух тройных связей сильно увеличивает склонность его к реакциям с нуклеофильными реагентами. Диацетилен легко присоединяет спирты в присутствии щелочей:

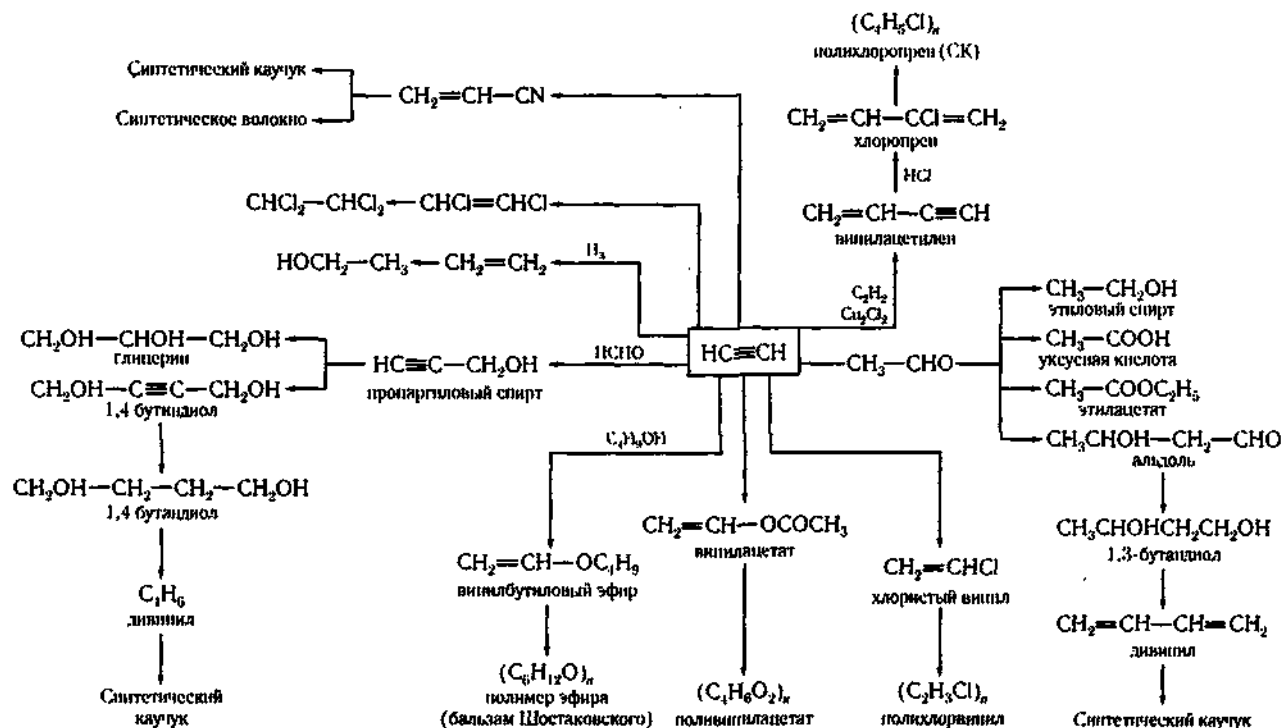


Амины присоединяются к нему на холоду с выделением тепла:



Ди- и полиацетиленовые соединения встречаются в природе преимущественно в высших растениях (Ф. Больман).

Схема 4. Промышленное использование ацетилена



МОНО- И ПОЛИГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

1. МОНОГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов носят название *галогеналкилов*. Их общая формула $C_nH_{2n+1}Hg$. В зависимости от положения атома галогена, характера атома углерода, с которым атомы галогена связаны, различают первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные: RCH_2-Cl , R_2CH-Cl и R_3C-Cl .

Изомерия. Номенклатура

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

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

CH_3-Cl	хлорметан, хлористый метил (рис. 39)
CH_3-CH_2Cl	хлорэтан, хлористый этил
$CH_3-CH_2-CH_2Cl$	1-хлорпропан, хлористый пропил
$CH_3-CHCl-CH_3$	2-хлорпропан, хлористый изопропил, или хлористый вторичный пропил
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$	1-хлорбутан, хлористый бутил
$CH_3-CHCl-CH_2-CH_3$	2-хлорбутан, хлористый вторичный бутил
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2Cl$	2-метил-1-хлорпропан, хлористый изобутил
$CH_3-CCl-CH_3$	2-метил-2-хлорпропан, хлористый третичный бутил
$\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$	

Способы получения

Моногалогенопроизводные получают из предельных углеводородов реакцией замещения, из олефинов — присоединением галогеноводородов, из спиртов — реакцией с галогеноводородами и галогенидами фосфора.



Рис. 39. Модель молекулы хлористого метила

1. Получение моногалогенопроизводных из предельных углеводородов реакцией замещения атомов водорода галогенами — наиболее важный технический метод. Особенности реакции замещения водорода атомами галогена были подробно рассмотрены выше*.

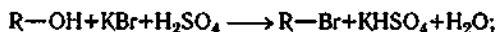
2. Присоединение галогеноводородов к олефинам идет обычно на холоду (гл. 1.2). Этот способ особенно удобен для получения моногалогенопроизводных, так как реакция не сопровождается образованием побочных продуктов — полигалогенопроизводных, как это происходит при использовании первого метода.

3. Очень часто галогенопроизводные получают замещением гидроксильной группы спиртов галогеном:

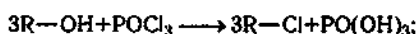
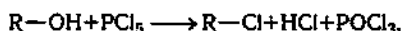
а) действием галогеноводородов



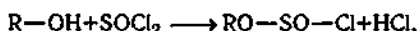
или



б) галогенидов фосфора



в) хлористого тионила



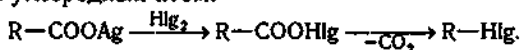
При работе с PCl_3 в качестве побочного продукта образуется сложный эфир $P(OR)_3$.

Галогениды фосфора иногда получают непосредственно в реакционной системе взаимодействием красного фосфора с бромом или иодом.

Легче всего замещается галогеном гидроксил у третичного атома углерода. В этом случае часто достаточно взболтать спирт с концентрированной галогеноводородной кислотой. В первичных спиртах гидроксил при действии галогеноводородов замещается только в присутствии катализаторов: кислот, галогенидов цинка и т. д.

Применение хлористого тионила $SOCl_2$ для получения хлоралкилов особенно удобно, так как все побочные продукты этой реакции — растворимые в воде газы, которые легко отделяются от полученного галогеналкила.

4. Моногалогенопроизводные получают действием галогенов на сухие серебряные соли карбоновых кислот. При этом углеродная цепь укорачивается на один углеродный атом:



* Следует отметить, что в органической химии ярко выражена взаимосвязь и взаимная обусловленность различных ее разделов. Одни и те же реакции на протяжении всего курса приводятся в одних случаях как характеризующие свойства данного класса соединений, а в других — как метод получения другого класса веществ.

5. Фтористые алкилы получают обменной реакцией из хлористых, бромистых или иодистых алкилов действием фторидов Hg, Ag, Co, Sb и др. Например:



Реакции между хлористыми и бромистыми алкилами и KF в обычных условиях не проходят. Однако их можно провести взаимодействием KF с галогеналкилами в бензоле в присутствии краун-эфира — 8-краун-6 (гл. 4.2). С хорошим выходом и в мягких условиях обменные реакции можно проводить с помощью ионообменных смол (гл. 1.2).

Физические свойства

Физические свойства галогенопроизводных зависят от природы галогена, состава и строения углеводородного радикала.

При обычных условиях фтористые метил, этил, пропил и бутил, хлористые метил и этил, бромистый метил являются газами. Все остальные галогеналкилы — жидкости, высшие представители — твердые вещества.

Температура кипения галогеналкилов с одинаковым углеродным скелетом возрастает от фтористых к иодистым алкилам; при одном и том же числе углеродных атомов температура кипения ниже всего у третичных галогеналкилов.

Плотность галогеналкилов возрастает при переходе от фтористых к иодистым.

Низшие галогеналкилы обладают сладковатым запахом. Они практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются растворителями.

Галогеналкилы обладают значительной полярностью.

В ИК-спектрах полоса валентных колебаний связи C—F находится в области длин волн 1000—1350 см⁻¹, связи C—Cl — около 600—800 см⁻¹.

Химические свойства

Галогеналкилы — один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. С их помощью вводят в различные органические соединения алкильные радикалы, т. е. они являются *алкилирующими реагентами*. Наиболее характерны для них реакции нуклеофильного замещения (S_N), а также отщепления (E).

При нуклеофильном замещении нуклеофил атакует молекулу, предоставляя для образования новой связи свои электроны. Электроны разрывающейся связи уходят вместе с освобождающимся ионом. Такие реакции идут только в жидкой фазе, обычно в растворах. В газовой фазе они идти не могут, так как диссоциация, например, связи C—Cl требует затраты более 921,1 кДж/моль. В жидкой фазе затрата энергии на диссоциацию

значительно ниже (около 251,2 кДж/моль) благодаря выделению теплоты гидратации (сольватации) ионов.

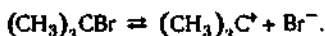
Скорость замещения атомов галогенов в галогеналкилах весьма различна и в значительной степени зависит от строения радикалов, с которыми связан атом галогена, а также от природы галогена, нуклеофила и растворителя. Заключение о влиянии строения радикала на скорость нуклеофильного замещения можно сделать, сравнивая относительные скорости гидролиза галогеналкилов в присутствии гидроксильных ионов (80%-ный этанол при 55 °C):

Бромистый алкил	CH_3Br	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
Относительная скорость гидролиза	2140	171	5	1010

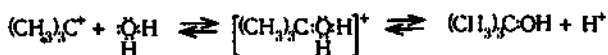
В случае бромистого метила и бромистого этила скорость гидролиза пропорциональна концентрации как гидроксильных ионов, так и галогеналкила (реакция нуклеофильного замещения второго порядка $\text{S}_{\text{N}}2$). Для бромистого изопропила нельзя установить простого математического соотношения между концентрацией реагентов и скоростью реакции. В случае третичного бромистого бутила скорость реакции зависит только от концентрации галогеналкила и не зависит от концентрации гидроксильных ионов (реакция нуклеофильного замещения первого порядка $\text{S}_{\text{N}}1$).

Это можно объяснить, допустив, что замещение при углеродном атоме может происходить двумя различными путями, причем в определенных условиях могут иметь место одновременно оба процесса.

Гидролиз третичного бромистого бутила проходит по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$. Это — двухстадийный процесс. Первая стадия — обратимая диссоциация галогеналкила на ионы (мономолекулярная реакция):



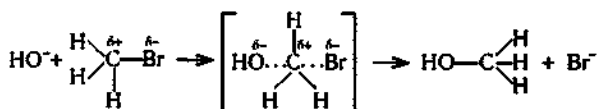
Диссоциация идет медленно с образованием интермедиа — карбениевого катиона, который далее быстро реагирует с молекулами растворителя или реагента, способными давать пару электронов для заполнения вакантной орбитали углеродного атома:



Скорость реакции в целом определяется скоростью наиболее медленного процесса, т. е. скоростью диссоциации, и потому весь процесс замещения проходит в соответствии с кинетическим уравнением реакции первого порядка.

В случае бромистого метила реакция имеет совершенно другой одностадийный механизм — $\text{S}_{\text{N}}2$.

Гидроксильный ион атакует молекулу бромистого метила, вытесняя бром в виде иона, причем разрыв связи углерод — галоген и образование новой связи углерод — кислород происходит одновременно:



Реакция идет через переходное состояние, в котором связь углерод — галоген удлинена и ослаблена, в то время как связь углерод — кислород образовалась только частично.

В представленных теории МО переходное состояние при бимолекулярном нуклеофильном замещении возникает в результате перекрывания высшей занятой орбитали нуклеофила и низшей вакантной орбитали реагирующей молекулы.

В переходном состоянии орбитали нуклеофила и уходящей группы перекрываются с противоположными долями одной и той же p -орбитали углеродного атома реакционного центра, находящегося в состоянии sp^2 -гибридизации. Такое состояние возможно только на максимуме кривой потенциальной энергии и ни в коем случае не может рассматриваться как промежуточное соединение — интермедиат. При переходе с потерей энергии к химическому соединению одна из групп должна уйти, так как атом углерода не может иметь более четырех заместителей и, следовательно, удерживать более 8 электронов.

Атака в принципе может осуществляться тремя способами: с тыла, с фронта и *латеральная* (боковая). Вычисления, основанные на физической теории, показывают, что энергия образования переходного состояния является наименьшей, когда нуклеофильный ион (или молекула) атакует реагирующую молекулу с противоположной стороны (с тыла) по отношению к замещаемой группе (галогену).

В реакциях гидролиза, проходящих по этому механизму, скорость пропорциональна концентрации галогеналкила и реагента, вызывающего гидролиз. Весь процесс хорошо описывается уравнением второго порядка и обозначается S_N2 (замещение нуклеофильное, бимолекулярное).

По мономолекулярному механизму наиболее легко реагируют третичные, по бимолекулярному — первичные галогенопроизводные.

По способности к замещению галогены располагаются в ряд $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, совпадающий с рядом увеличения основности.

Нуклеофильная активность реагентов увеличивается в ряду $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{HO}^-$. Этот ряд не совпадает с ростом основности соответствующих реагентов*.

По отношению к изменению природы растворителя особенно чувствительны реакции типа S_N1 , так как сама возможность подобных реакций определяется ионизирующей способностью растворителей.

В реакциях, протекающих по механизму S_N1 , при нейтральном субстрате скорость возрастает с увеличением полярности растворителя. В протонных растворителях они идут быстрее, чем в апротонных. В реакциях,

* Основность определяется константой кислотно-основного равновесия (см. гл. 1.4). Это термодинамический фактор. Нуклеофильность определяется константой скорости соответствующих реакций, следовательно, это кинетический фактор.

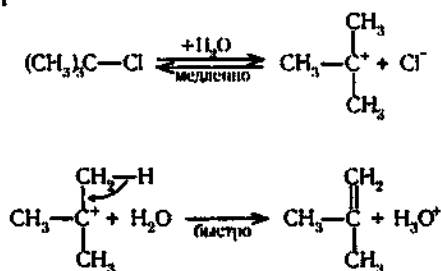
протекающих по механизму S_N2 , увеличение полярности растворителей ведет к уменьшению скорости реакции, за исключением реакций нейтральных веществ с нейтральными нуклеофилами, когда скорость сильно возрастает.

Механизмы замещения S_N1 и S_N2 в жирном ряду преобладают, однако известны и другие механизмы, например тетраэдрический, отщепления — присоединения. Они рассмотрены в других разделах (с. 127).

В каждом отдельном случае в зависимости от природы субстрата, нуклеофила, уходящей группы и условий реакции осуществляется тот механизм, который требует меньшей энергии активации, т. е. обуславливает большую скорость реакции.

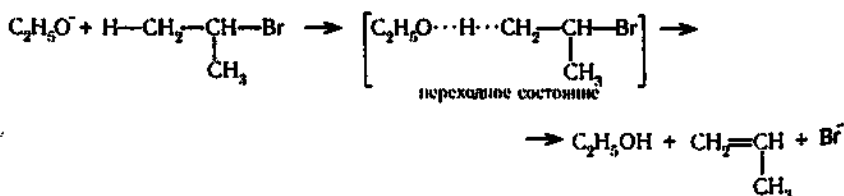
Галогенопроизводные способны также отщеплять галогеноводороды с образованием олефинов, т. е. выступать в реакции β -элиминирования. Наиболее часто элиминирование в растворах проходит по ионным механизмам $E1$ и $E2$.

Реакции, протекающие по $E1$ -механизму, не требуют присутствия каких-либо реагентов, но необходим ионизирующий растворитель. Стадией, определяющей скорость реакции, является образование интермедиата — карбениевого иона, который переходит в стабильное соединение (олефин), отщепляя протон:



Реакции отщепления типа $E1$ обычно сопровождаются реакциями замещения S_N1 . Разветвленность алкильной группы благоприятствует увеличению выхода олефина.

Реакции отщепления, протекающие по бимолекулярному механизму $E2$, требуют присутствия основания. Отрыв протона и потеря галогена происходят одновременно (без образования промежуточного соединения) через переходное состояние, в котором нуклеофильный реагент образует связь с протоном в той мере, в какой происходит отщепление галогена, например:



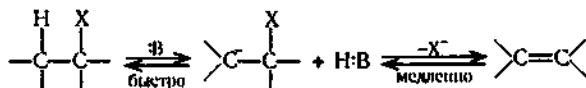
Скорость такой реакции пропорциональна концентрации обоих реагентов. Обычно одновременно с отщеплением происходит и нуклеофильное замещение по механизму S_N2 .

Если имеется возможность для отщепления галогеноводорода в двух направлениях, образуется преимущественно более разветвленный (энергетически более выгодный) олефин — правило Зайцева.

Однако направление элиминирования зависит от природы галогена. Так, при дегидрогалогенировании 2-галогенпентанов выход 1-пентена изменяется следующим образом: $C_5H_{11}F$ 83%, $C_5H_{11}Cl$ 37%, $C_5H_{11}Br$ 25%, $C_5H_{11}I$ 20%.

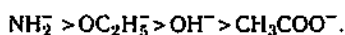
При термическом элиминировании реакции большей частью идут через циклическое переходное состояние с противоположным направлением элиминирования, поскольку их скорость зависит от статистического фактора (числа атомов водорода, способных к отщеплению).

Кроме указанных механизмов отщепления галогеноводородов существует еще особый $E1cB$ механизм (мономолекулярное отщепление сопряженным основанием), при котором отрыв протона предшествует потере уходящей группы:



В этом случае скорость реакции ограничивается наиболее медленной второй стадией. Скорость реакции на этой стадии, как и в случае бимолекулярного отщепления, зависит от концентрации аниона.

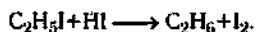
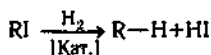
Активность оснований в реакциях, протекающих по механизму $E2$, изменяется в том же направлении, что и их сила:



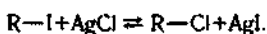
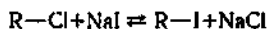
При обоих механизмах скорость отщепления галогеноводородов убывает в ряду: третичные > вторичные > первичные и $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$.

Рассмотрим отдельные реакции галогенопроизводных.

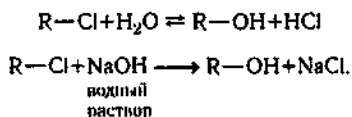
1. При каталитическом гидрировании галогеналкилов или действии на них водорода в момент выделения, а также иодоводорода происходит замещение атома галогена водородом:



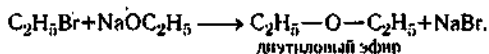
2. Действуя раствором соли галогеноводородной кислоты в спирте или ацетоне на галогенопроизводные, можно заменить один галоген другим. Если заменяют хлор бромом или иодом, то следует вести реакцию с солями щелочных металлов, хлориды которых хуже растворимы, чем бромиды и иодиды. При замещении галогена с большой атомной массой галогеном с меньшей атомной массой следует применять соли серебра, так как иодид серебра менее растворим, чем бромид и особенно хлорид:



3. Большое значение (для получения спиртов из углеводов) имеет реакция галогеналкилов с водой (гидролиз). Гидролиз ведут в присутствии едких щелочей или карбонатов щелочных металлов при нагревании, иногда при температуре выше температуры кипения воды (в автоклаве):

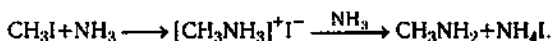


4. При действии на галогеналкилы алкоколятов образуются простые эфиры:

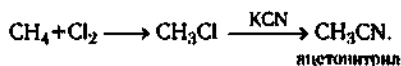


Кроме того, в больших или меньших количествах образуются непредельные углеводороды.

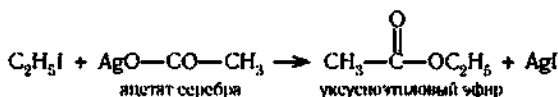
5. При взаимодействии с аммиаком и аминами галогеналкилы алкилируют их с образованием соответствующих первичных, вторичных или третичных аминов, а также солей аммониевых оснований (гл. 3.2). Приведем здесь только реакцию образования первичного амина:



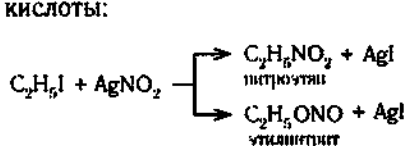
6. Реакцией галогеналкилов с солями синильной кислоты получают цианистые алкилы (нитрилы) и изонитрилы. Пользуясь этой реакцией, можно перейти от предельных углеводов к карбоновым кислотам (гл. 6):



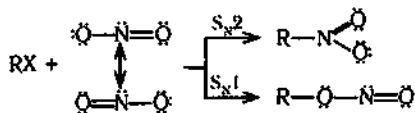
7. При нагревании с солями органических кислот галогеналкилы дают сложные эфиры:



8. При нагревании с нитритом серебра они образуют нитросоединения и эфиры азотистой кислоты:

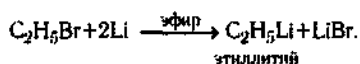


Атакующая в этой реакции нуклеофильная частица — ион NO_2^- — проявляет двойственную реакционную способность (амбидентные свойства), т. е. может присоединять радикал по азоту (механизм $\text{S}_{\text{N}}2$) или кислороду (механизм $\text{S}_{\text{N}}1$):

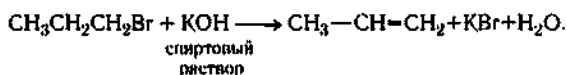


Механизм реакции, а следовательно, и ее направление сильно зависят от природы растворителя. Сольватирующие растворители (вода, спирты) способствуют образованию эфира.

9. При действии на галогеналкилы многих металлов галоген замещается металлом. Это наиболее важный метод синтеза металлоорганических соединений. Например:



10. При действии спиртового раствора едких щелочей или органических соединений (хинолин, диметиланилин) галогеналкилы отщепляют галогеноводород и дают олефины. Например:



Механизм реакции рассмотрен в гл. 2.

Отдельные представители. Применение

В технике из галогеналкилов наибольшее применение имеют *хлористый метил* и *хлористый этил*. Их получают хлорированием соответствующих предельных углеводородов. Хлористый этил получают также при соединении сухого хлористого водорода к этилену в присутствии хлорида железа FeCl_3 .

В химической промышленности хлористый метил и хлористый этил применяются как алкилирующие средства. Хлористый этил применяется в больших количествах для получения антидетонатора тетраэтилсвинца (ТЭС), а также в медицине для кратковременного наркоза и для местной анестезии (обезболивания), в частности, в зубо врачебной практике.

2. ДИ- И ПОЛИГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

Изомерия. Номенклатура

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

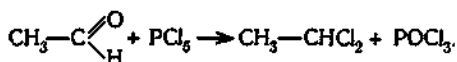
CH_2Cl_2	дихлорметан, хлористый метилен
CHCl_3	трихлорметан, хлороформ
CCl_4	тетрахлорметан, четыреххлористый углерод
CH_3CHCl_2	1,1-дихлорэтан, хлористый этилиден
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,2-дихлорэтан, хлористый этилен
$\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,1,2-трихлорэтан
CCl_3-CH_3	1,1,1-трихлорэтан
$\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,1,1,2-тетрахлорэтан
$\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$	1,1,2,2-тетрахлорэтан

Способы получения

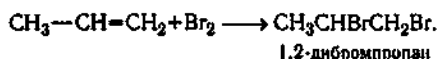
Полигалогенопроизводные обычно получают из углеводов или из кислородсодержащих соединений.

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

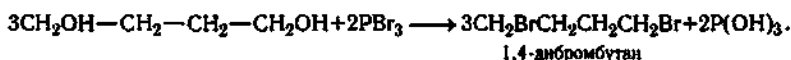
2. Геминальные дигалогенопроизводные образуются при действии пентагалогенидов фосфора на альдегиды и кетоны (гл. 5.1). Например:



3. Визинальные дигалогенопроизводные можно получить присоединением галогенов к непредельным углеводам:



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

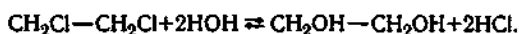


Физические и химические свойства

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

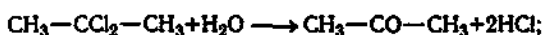
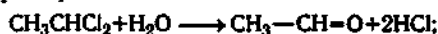
Ди- и полигалогенопроизводные, как и галогеналкилы, вступают в различные реакции нуклеофильного замещения (с водой, аммиаком и т. п.).

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

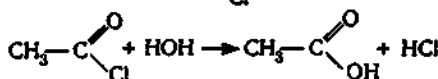
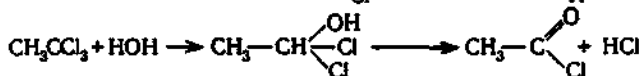
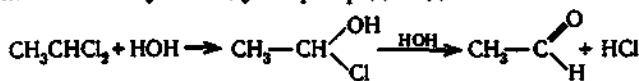


* Названия двухвалентных радикалов, имеющих две свободные валентности у одного и того же углеродного атома, производятся заменой окончания *-ан* предельного углеводорода на *-илиден* (кроме метилена).

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



Реакции во всех случаях идут через ряд стадий:

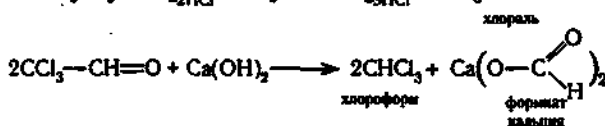
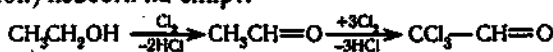


Отдельные представители. Применение

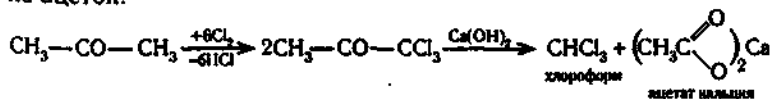
Наибольшее значение в технике имеют продукты хлорирования метана и этана, а также фторхлориды.

Хлористый метилен CH_2Cl_2 — жидкость с т. кип. 41°C . Применяется как негорючий и легко летучий растворитель.

Хлороформ. Кипит при 61°C . Применяется как растворитель (ранее он применялся главным образом в медицине для общего наркоза). В промышленности хлороформ получают действием хлора и щелочи или хлорной (белильной) извести на спирт:



или на ацетон:



При действии на хлороформ щелочей в качестве промежуточного продукта образуется дихлоркарбен, используемый в современной органической химии для введения метиленовой группы.

Дихлоркарбен может рассматриваться как галогенопроизводное простейшего двухвалентного радикала метилена (карбена). Двухвалентные радикалы, как и одновалентные, часто являются промежуточными продуктами в реакциях органических соединений. Специальное название карбены они получили потому, что по свойствам они не являются полными аналогами одновалентных радикалов. Наличие двух несвязанных электронов у

одного и того же атома углерода придает карбенам специфические свойства. Спины этих электронов (в зависимости от природы карбена и метода его получения) могут быть параллельными (*триплетное состояние*) и антипараллельными (*синглетное состояние*).

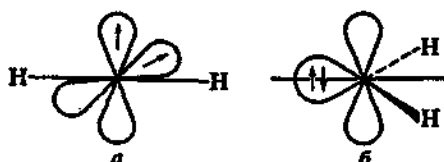


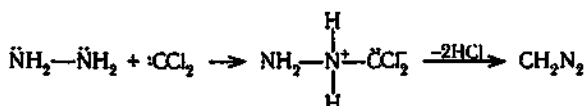
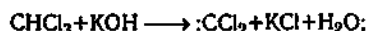
Рис. 40. Схема двух состояний карбена: триплетного (а) и синглетного

В триплетном состоянии карбены проявляют некоторые свойства бирадикалов. В синглетном состоянии они, с одной стороны, обладают дефицитом электронов, что роднит их с ионами карбения (с. 33), с другой стороны, имеют свободную электронную пару, что делает их аналогами карбанионов.

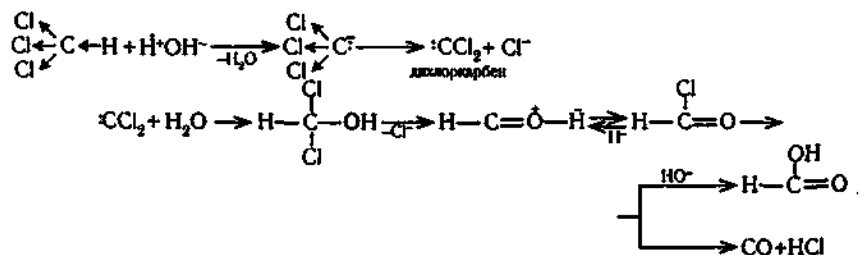
Поэтому карбены могут проявлять как электрофильные, так и нуклеофильные свойства в зависимости от способности связанных с карбениевым углеродом атомов или групп оттягивать или нагнетать электроны, а также от характера реагента.

В триплетном метилеене имеет место *sp*-гибридизация и два свободных электрона расположены на двух негибридизованных *p*-орбиталях, в синглетном — оба электрона находятся на гибридной орбитали, которая имеет больший *s*-характер и, следовательно, меньшую энергию (рис. 40). Таким образом, следовало бы ожидать, что синглетное состояние будет более устойчивым. Однако уменьшение взаимного отталкивания электронов в триплетном состоянии (вследствие того, что электроны расположены на *p*-орбиталях и спины их параллельны) компенсирует выигрыш энергии, связанный с большим *s*-характером, и для незамещенного метилена в невозбужденном состоянии триплетное состояние более устойчиво, чем синглетное. В то же время для дихлоркарбена более устойчиво синглетное состояние.

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



и упомянутый выше гидролиз хлороформа:



Другие примеры см. гл. 8.3, 15, 28 и др.

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

При тушении пожаров с помощью CCl_4 возможны отравления, так как при окислении CCl_4 может образоваться фосген.

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

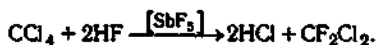
Гексахлорэтан. Кристаллическое вещество с т. пл. $187-188^\circ\text{C}$ (в запаянном капилляре). Применяется как инсектицид (средство борьбы с вредными насекомыми), в качестве глистогонного средства (в ветеринарии), а также для производства дымовых шашек.

Большое применение в технике охлаждения получили **полифторхлоруглеводороды (фреоны)**.

Производные метана обозначают двухзначными, а производные этана — трехзначными числами. Последняя цифра указывает число атомов фтора, предпоследняя — содержание водорода: 1 — пергалогенированные соединения (нет атомов водорода), 2 — есть один атом водорода, 3 — два атома водорода и т. д. Например, F-12 — дифтордихлорметан CF_2Cl_2 ; F-22 — дифторхлорметан CHF_2Cl ; F-114 — тетрафтордихлорэтан $\text{CClF}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$ и т. д.

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

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



Важное применение получил **фторотан** $\text{CF}_3-\text{CHClBr}$ — бесцветная тяжелая жидкость с запахом, напоминающим хлороформ. Это одно из самых эффективных средств для общего наркоза. Имеет ряд преимуществ перед хлороформом: мало токсичен, почти не дает стадии возбуждения, наркоз быстро проходит*.

Инертные перфторуглеродные жидкости предложено применять в качестве заменителей плазмы крови.

Широкое применение фреонов в технике и в быту создало угрозу для существования в стратосфере озонового слоя, защищающего Землю от жесткого ультрафиолетового излучения. Пары галогенопроизводных фотохимически расщепляются в стратосфере с образованием атомов галогенов, которые вызывают превращение озона в кислород.

* В науке о лекарственных веществах — фармакологии — все эти вещества классифицируются в зависимости от их основного влияния на различные биологические функции человеческого организма. Средства для общего наркоза — фторотан, хлороформ, а также приведенные ниже этиловый эфир, циклопропан действуют преимущественно на центральную нервную систему.

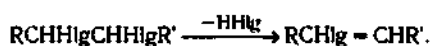
3. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

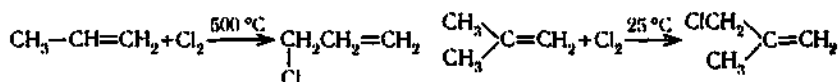
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	хлорэтен, хлористый винил
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1,1-дихлорэтен, хлористый винилиден
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1,2-дихлорэтен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$	1-хлор-1-пропен
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3-хлор-1-пропен, хлористый аллил

Способы получения. Для получения непредельных галогенопроизводных могут быть использованы следующие методы.

1. Отщепление галогеноводородов от предельных ди- и полигалогенопроизводных:

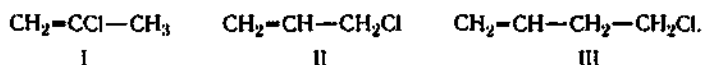


2. Прямое галогенирование алкенов обычно проводят при высоких температурах. Для каждого алкена имеется критическая температура, выше которой замещение является главной реакцией. Разветвленные алкены уже при обычной температуре дают продукты замещения аллильного типа:



Физические свойства в гомологическом ряду непредельных галогеноводородов подчиняются обычным закономерностям.

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



Для галогенопроизводных первой группы характерна малая реакционная способность атома галогена и двойной связи. Здесь атомы галогена далеко не всегда можно заместить на какие-либо другие атомы и группы. Реакции присоединения по двойной связи идут очень медленно.

Взаимное влияние двойной связи и атома галогена объясняется сопряжением между свободными электронами атомов галогена и двойной связью. В результате этого сопряжения связь галогена с углеродом укорачивается (см. табл. 8). Дипольный момент связи понижается, так как индук-

ционная составляющая дипольного момента и значительно меньший момент, возникающий благодаря сопряжению, направлены в различные стороны:



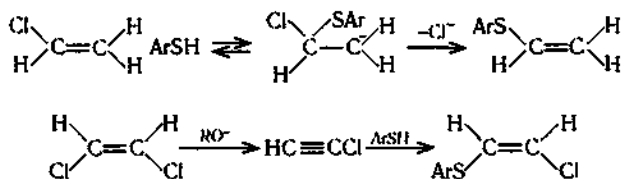
Таблица 8. Длина связей и дипольные моменты предельных и непредельных хлорпроизводных

Вещество	Длина связи, нм			Дипольный момент	
	C—Cl	C=C	C—C	D	Кл · м · 10 ²⁹
CH ₃ —CH ₂ —Cl	0,176	—	0,154	2,05	6,85
CH ₂ =CH ₂	—	0,135	—	0	0
CH ₂ =CH—Cl	0,169	0,138	—	1,44	2,95

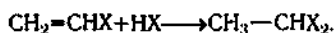
Укорочение связи C—Hlg можно объяснить и большей электроотрицательностью sp^2 -гибридизированного атома углерода по сравнению с sp^3 -гибридизированным. Он сильнее притягивает электроны связи. Последняя становится короче и, следовательно, прочнее. Малая вероятность замещения галогена по механизму S_N1 обусловлена также тем, что молекулы винильных галогенидов стабилизированы сопряжением, в то время как в ионе $>\text{C}=\text{C}^+$ такая стабилизация невозможна.

Атом фтора у двойной связи значительно более подвижен, чем атомы других галогенов. Он легко замещается в реакциях с нуклеофилами.

Реакции замещения по механизмам S_N1 и S_N2 в ряду непредельных галогенопроизводных — редкое явление. Для некоторых известных реакций замещения галогена установлен механизм «присоединение — отщепление» или «отщепление — присоединение». Например:



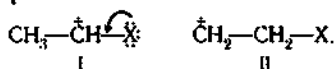
Индукционный эффект атома галогена сильно уменьшает электронную плотность двойной связи, благодаря чему затрудняется электрофильное присоединение. Присоединение идет по правилу Марковникова:



Во-первых, при электрофильной атаке только в этом случае возможно сопряженное переходное состояние:



Во-вторых, из двух возможных промежуточных катионов более устойчив, а следовательно, более вероятен катион (I), так как его заряд частично компенсируется сопряжением с галогеном:



Этиленовые фторпроизводные очень часто в реакциях присоединения не подчиняются обычным правилам, определяющим направление присоединения, вследствие сильной электроотрицательности атома фтора (И. Л. Кнуянц, Г. Мак-Би).

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



В аллильном карбениевом ионе обе возможные граничные структуры равноценны, что указывает на высокую делокализацию электронной плотности, а следовательно, на стабильность иона. Квантово-химическая модель этого иона представлена на рис. 41.

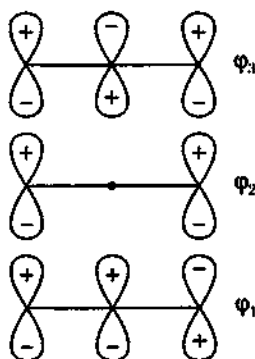


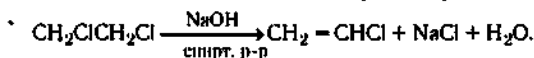
Рис. 41. Квантовохимическая модель аллильного карбениевого иона (одна орбиталь свободна)

Несмотря на то, что в молекулах галогеналлилов атом галогена сильно оттягивает электроны, электрофильные реагенты присоединяются к ним в соответствии с правилом Марковникова. Только при дальнейшем накоплении галогенов, например в случае трифторпропена $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, присоединение идет с нарушением правила Марковникова.

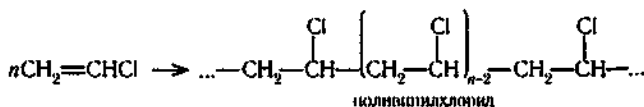
Галогенопроизводные третьей группы существенно не отличаются по свойствам от предельных галогенопроизводных, с одной стороны, и от олефинов — с другой.

Отдельные представители. Наибольшее техническое значение из галогенопроизводных непредельных углеводородов имеют хлористый винил, хлористый аллил, тетрафторэтилен, хлоропрен.

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



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

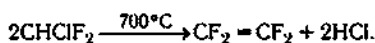


Полимеры хлористого винила широко применяются в производстве изоляционных материалов, грампластинок, плащей и других изделий.

Хлористый аллил — бесцветная жидкость с т. кип. 45 °С. Получается высокотемпературным хлорированием пропилена (с. 126). Применяется как исходное вещество для получения аллилового спирта и глицерина (гл. 3.4).

Хлоропрен (т. кип. 59 °С) получают присоединением хлороводорода к винилацетилену в присутствии Cu_2Cl_2 или дегидрохлорированием 3,4-дихлор-2-бутена (гл. 1.3). Применяется для получения синтетического каучука, устойчивого к истиранию, огню, плохо пропускающего газы. Полимеризация хлоропрена и вулканизация полученного каучука происходят самопроизвольно под влиянием кислорода воздуха.

Тетрафторэтилен — бесцветный газ, т. кип. -76,3 °С, т. пл. -142,5 °С, плотность 1,533 (-80 °С). Получается при пиролизе фреона-22:



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

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

ГЛАВА 3

ОДНО- И МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Спиртами, или алкоголями, называют гидроксильные производные углеводородов. Спирты могут быть предельными и непредельными. Атомность спиртов определяется числом гидроксильных групп —ОН.

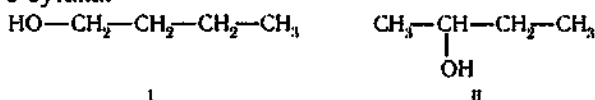
1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. В зависимости от того, при каком углеродном атоме, первичном, вторичном или третичном, находится гидроксил, различают

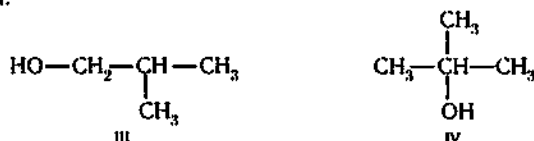
спирты первичные $R-CH_2OH$ (I, III), вторичные R_2CHOH (II) и третичные R_3C-OH (IV).

Изомерия. Номенклатура

Изомерия спиртов зависит от строения углеродной цепи и положения гидроксильной группы в цепи. Так, например, спирты состава C_4H_9OH можно рассматривать как производные углеводородов C_4H_{10} , нормального бутана и изобутана, в которых один атом водорода замещен группой OH . Для нормального бутана:



для изобутана:



Обычно спирты называют по радикалу, связанному с гидроксильной группой. По систематической номенклатуре название спирта составляется из названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением к суффиксу *-ан* суффикса *-ол* и указанием номера углеродного атома, при котором находится гидроксил (табл. 9). Кроме того, спирты можно называть как замещенные метилового спирта — *карбинолы*.

Таблица 9. Номенклатура спиртов

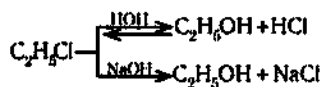
Формула	Название	
	тривиальное	ИЮПАК
CH_3OH	Метиловый (древесный)	Метанол
CH_3-CH_2OH	Этиловый (вишневый)	Этанол
$\overset{3}{CH_3}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_2}OH$	Пропиловый	1-Пропанол
$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}OH-\overset{3}{CH_3}$	Изопропиловый	2-Пропанол
$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_2}OH$	Бутиловый	1-Бутанол
$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}OH-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$	Вторичный бутиловый	2-Бутанол

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Изобутиловый	2-Метил-1-пропанол
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Третичный бутиловый	2-Метил-2-пропанол
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	Амиловый	1-Пентанол
$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Вторичный амиловый	2-Пентанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Оптические активный амиловый	2-Метил-1-бутанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изоамиловый	3-Метил-1-бутанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентиловый	2,2-Диметил-1-пропанол

Способы получения

Существует много способов получения спиртов. Здесь приводятся лишь простейшие из них.

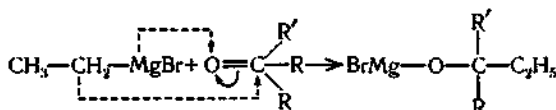
1. Спирты получают гидролизом галогеналкилов при нагревании с водой или водным раствором щелочей. В первом случае реакция обратима:



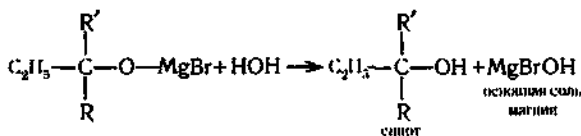
2. Синтез спиртов осуществляется действием металлоорганических, в частности магниорганических, соединений на альдегиды, кетоны и сложные эфиры. Впервые такой синтез с применением цинкорганических соединений был осуществлен А. М. Бутлеровым и его учениками А. М. Зайцевым и Е. Е. Вагнером.

Синтез спиртов с помощью магниорганических соединений, разработанный В. Гриньяром, проходит по следующей общей схеме. В альдегидах,

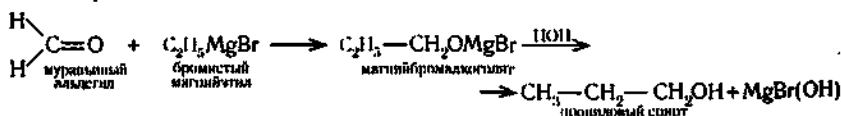
кетонах и сложных эфирах имеется карбонильная группа, в которой электронное облако смещено к атому кислорода, что условно изображают так: $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$. Благодаря этому смещению у атома углерода возникает некоторый положительный заряд, а у атома кислорода — дробный отрицательный заряд. В магнийгалогеналкиле R—MgBr остаток R ведет себя как нуклеофильная частица, легко присоединяющаяся к углеродному атому карбонильной группы. Реакция проходит по схеме



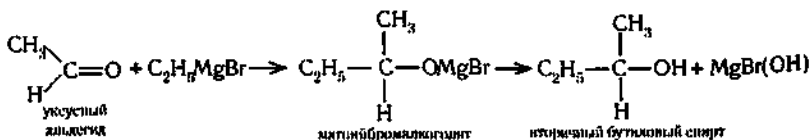
Полученное соединение (магнийбромалкоголят) легко гидролизуется с образованием соответствующего спирта:



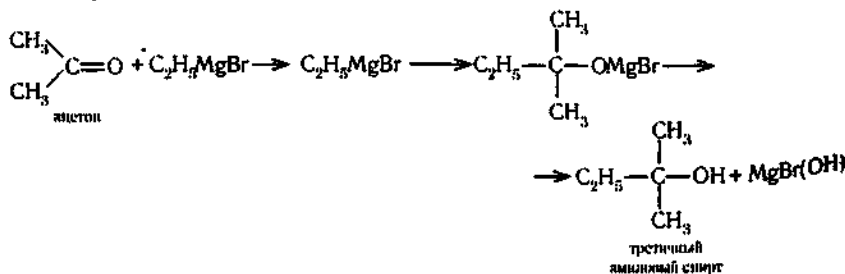
Синтезы по этой схеме с муравьиным альдегидом приводят к первичным спиртам:



Со всеми другими альдегидами образуются вторичные спирты:

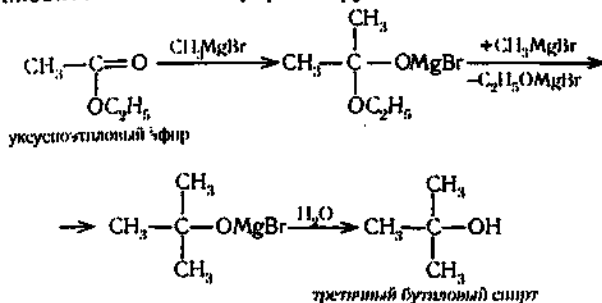


Взаимодействием магнийгалогеналкилов с кетонами получают третичные спирты:



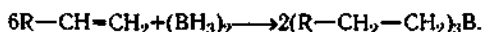
Взаимодействие магнийгалогеналкилов со сложными эфирами (кроме эфиров муравьиной кислоты) также приводит к третичным спиртам, причем с большим выходом, чем из кетонов. Сложные эфиры муравьиной кислоты в этих условиях образуют вторичные спирты.

Реакция идет в две стадии: сначала, как обычно, происходит присоединение магнийорганического соединения по группе $>C=O$, а затем в реакцию вступает новая молекула магнийгалогеналкила. При этом алкил последнего становится на место эфирной группы $-OR$:

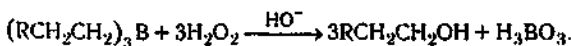


3. Спирты получают также гидратацией (присоединение воды) этиленовых углеводородов (см. гл. 1.2). Реакция проходит в строгом соответствии с правилом Марковникова.

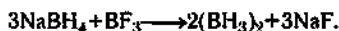
4. Спирты с другой ориентацией гидроксила получают из алкенов реакцией гидроборирования диборанами с последующим окислением. Димерный гидрид бора присоединяется к алкенам с образованием боралкилов (по обычной схеме электрофильного присоединения):



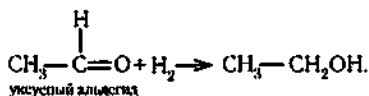
Последние окисляются пероксидом водорода с образованием спиртов и борной кислоты:



Реакцию проводят в тетрагидрофуране или другом подходящем растворителе. Диборан получают в том же растворителе по реакции



5. Восстановление альдегидов, кетонов и сложных эфиров в присутствии Ni, Co, Cu, Pt, Pd и некоторых других катализаторов приводит к образованию спиртов: первичных — при восстановлении альдегидов и сложных эфиров и вторичных — при восстановлении кетонов:



Ассоциация оказывает существенное влияние на физические свойства спиртов, так как в жидкости присутствуют димерные, тримерные и полимерные молекулы.

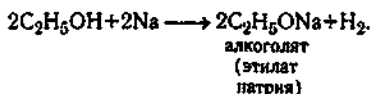
Для спиртов характерно поглощение в инфракрасной области около 2,8 мкм (3600 см^{-1}) — валентные колебания неассоциированного гидроксильного и около 3,1 мкм (3200 см^{-1}) — аналогичные колебания ассоциированного гидроксильного.

Химические свойства

Химические свойства спиртов обусловлены присутствием реакционноспособной гидроксильной группы —ОН. Реакции с участием этой группы проходят с разрывом связи О—Н или С—О.

1. Кислотно-основные свойства. Спирты — вещества нейтральные, но в незначительной степени они проявляют амфотерные свойства.

При взаимодействии спиртов со щелочными металлами водород гидроксильной группы замещается металлом с образованием алкоголятов:

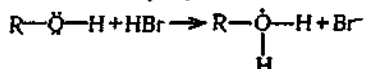


Алколяты легко разлагаются водой:



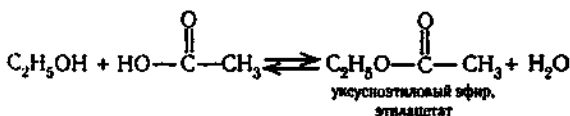
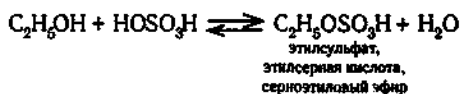
так как спирты более слабые кислоты, чем вода (с. 106). Кислотные свойства спиртов убывают в следующем порядке: первичные > вторичные > третичные.

Как и вода, спирты проявляют и основные свойства: они реагируют на холоду с сильными кислотами, образуя соли алкилосония*:



Основные свойства спиртов убывают в противоположном порядке по сравнению с кислотными.

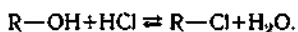
2. Этерификация. Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами с образованием соответствующих сложных эфиров и воды:



* При нагревании, а в случае третичных спиртов и на холоду, оксониевые соли галогеноводородных кислот превращаются в галогенопроизводные.

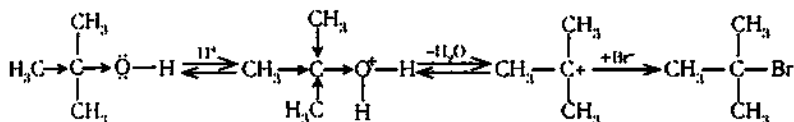
4. Замещение гидроксильной группы. Гидроксильная группа спиртов способна замещаться галогеном при взаимодействии спиртов: а) с галогеноводородными кислотами, б) с галогенидами фосфора (например, PCl_3 , POCl_3 , PCl_5) или в) с тионилхлоридом (хлорангидридом сернистой кислоты SOCl_2).

а) Реакция спиртов с галогеноводородами обратима:

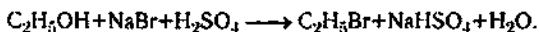


Третичные спирты вступают в эту реакцию значительно легче вторичных и первичных, вторичные — легче первичных. Это объясняется электроноотталкивающим действием алкильных групп (что облегчает отщепление гидроксила) и большей устойчивостью образующегося катиона (благодаря сверхсопряжению) при протекании реакций по механизму E1 .

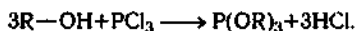
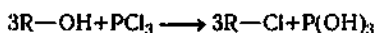
Гидроксил — трудноотходящая группа. Обычно его переводят действием кислот в оксониевую группировку или действием ацилирующих реагентов — в сложный эфир (ацетат, тозилат). Например:



Реакцию галогеноводорода со спиртами часто проводят так, что галогеноводород образуется непосредственно в реакционной среде, например при нагревании спирта с бромидом натрия и серной кислотой:



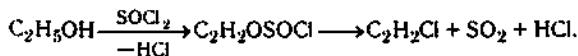
б) При реакции спиртов с галогенидами фосфора могут получаться в зависимости от условий, как галогенопроизводные, так и эфиры фосфористой кислоты:



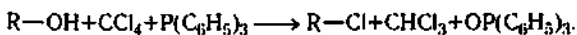
В случае применения PCl_5 последний переходит в хлороксид фосфора, например:



в) Реакция с тионилхлоридом идет с образованием алкилхлорида, хлороводорода и диоксида серы:



г) Спирты можно превращать в хлориды и реакцией с CCl_4 и трифенилфосфином:

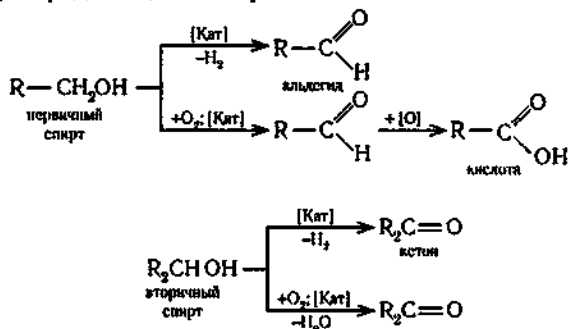


5. **Окисление.** Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов при 300—500 °С такими окислителями, как хромовая смесь, хромовый ангидрид, твердый комплекс CrO_3 с пирридином, KMnO_4 , специально приготовленный диоксид марганца $\text{RO}_4 + \text{NaIO}_4$, Ag_2CO_3 (осажденный на цеолите) и др.:



а также дегидрируются при 100—180 °С над Cu , Ag , Ni , Co , Pt и Pd . Во всех этих случаях первичные спирты дают альдегиды, вторичные — кетоны.

Альдегиды при дальнейшем окислении дают кислоты с тем же числом углеродных атомов. Кетоны могут быть окислены дальше до двух кислот с разрывом углеродной цепи. Третичные спирты окисляются очень трудно с разрывом углеродной цепи и образованием смеси кислот и кетонов:



По скорости (легкости) окисления и его продуктам можно судить о строении спиртов.

6. При взаимодействии спиртов с магнийгалогеналкилами водорода гидроксильной группы замещается на магнийгалоген и выделяется углеводород:



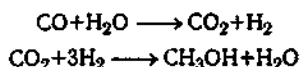
По количеству выделившегося метана судят о процентном содержании спирта в смесях (метод Чугаева—Церевитинова—Терентьева).

Отдельные представители. Применение

Метиловый (древесный) спирт, метанол CH_3OH , представляет собой бесцветную жидкость со слабым спиртовым запахом. Т. кип. 64,7 °С.

В настоящее время основными способами получения метанола являются окисление метана на селективном медном катализаторе и синтез из оксида углерода и водорода в присутствии, например, цинк-хромового катализатора (примерно 90% оксида цинка и около 10% оксида хрома) при 20—30 МПа (200—300 атм) и 400 °С или медного катализатора при 250 °С и 7 МПа (70 атм).

Эта реакция представляет собой не простое восстановление оксида углерода — в ней принимает участие вода:



Метанол имеет широкое и разностороннее применение. Значительные количества его потребляются в производстве формальдегида, он служит полупродуктом в производстве муравьиной кислоты, метилацетата, метил- и диметиланилина, метиламинов и многих красителей, фармацевтических препаратов, душистых веществ и т. д. Метанол — хороший растворитель, поэтому он широко применяется в лакокрасочной промышленности. В нефтеперерабатывающей промышленности его применяют в качестве растворителя щелочи при очистке бензинов от меркаптанов, а также при выделении толуола путем азеотропной ректификации.

Метиловый спирт является сильным ядом: в пищеварительном тракте он образует формальдегид и муравьиную кислоту.

Этиловый (винный) спирт, этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис. 42) — бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом; т. кип. $78,3^\circ\text{C}$. Смешивается с водой в любых соотношениях и образует с ней азеотропную (нераздельно кипящую) смесь состава 95,57% спирта и 4,43% воды. Для получения совершенно чистого безводного, или абсолютного, спирта пользуются преимущественно двумя методами. К водному спирту прибавляют немного бензола и полученную смесь подвергают фракционированной разгонке. При этом сначала гонится смесь воды, спирта и бензола, затем спирта с бензолом и, наконец, чистый спирт. По другому методу нагревают 96%-ный спирт с оксидом кальция или прокаленным сульфатом меди (II) или применяют молекулярные сита. При этом основная масса воды удаляется, но 0,2—0,3% ее прочно удерживаются в спирте и от них можно избавиться отгонкой спирта с добавлением металлического кальция или магния, связывающих воду в соответствующие гидроксиды.

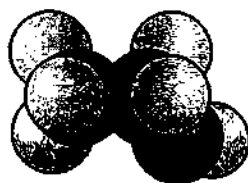


Рис. 42. Модель молекулы этилового спирта

В технике этанол по объему производства занимает первое место среди других органических продуктов.

Этиловый спирт получают брожением сахаристых веществ, чаще всего глюкозы (виноградного сахара), под влиянием энзимов (см. гл. 32.2) и дрожжей по общей схеме:



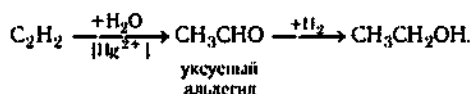
глюкоза

Глюкоза или содержится в готовом виде в исходных продуктах, например в соке винограда, при брожении которого получается виноградное вино

с содержанием от 8 до 12% спирта, или ее получают из так называемых полисахаридов — крахмала или клетчатки (целлюлозы). Общая формула полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. При полном гидролизе они образуют глюкозу. В качестве крахмалосодержащих веществ преимущественно используют хлебные злаки (пшеница, рожь, ячмень), рис, кукуруза, и особенно картофель, т. е. пищевые продукты.

Задача возможно более полной замены пищевых продуктов при производстве веществ, используемых для технических целей, в частности спирта, непищевым сырьем в производстве этанола успешно разрешается в двух направлениях. Первое направление — это замена крахмала клетчаткой (целлюлозой), содержащейся в громадных количествах в отходах лесной, целлюлозной и деревообрабатывающей промышленности (сучья, ветки, опилки, стружки, сульфитные щелоки и др.). Эта отрасль промышленности под названием гидролизной получила в нашей стране широкое развитие. Второе направление — синтез спирта из этилена его гидратацией (см. гл. 1.2).

В некоторых странах этиловый спирт получают из ацетилена, который реакцией Кучерова переводят в уксусный альдегид, а последний гидрируют в присутствии металлического катализатора (меди или палладия) в этиловый спирт:

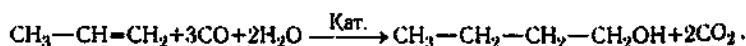


Этиловый спирт в больших количествах потребляется в производстве дивинила (перерабатывается в синтетические каучуки), этилового эфира, хлороформа, хлораля CCl_3CHO (используется для получения инсектицида ДДТ, см. с. 441), этилена высокой чистоты, этилацетата $CH_3COOC_2H_5$ и других сложных эфиров, употребляемых в качестве растворителей лаков и душистых веществ (фруктовые эссенции). В качестве растворителя широко применяется и сам этиловый спирт, особенно в производстве фармацевтических, душистых, красящих и других веществ. Этиловый спирт — хорошее антисептическое средство.

Пропиловый спирт $CH_3-CH_2-CH_2OH$ получают оксосинтезом из этилена, окислением пропана, а *изопропиловый* $CH_3-CH(OH)-CH_3$ — гидратацией пропилена. Эти спирты, а также их сложные эфиры применяются как растворители. В ряде случаев они заменяют этиловый спирт.

Изопропиловый спирт окислением (над серебряным катализатором при 450—500 °C) или дегидрированием переводят в ацетон.

Бутиловый спирт $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ в промышленности получают гидрированием масляного альдегида (продукт оксосинтеза, см. гл. 5.1), оксосинтезом из пропилена в присутствии пентакарбонила железа и аминов:



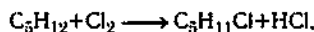
а также брожением глюкозы под влиянием особых бактерий (*Bacterium acetobutylicum*). При этом одновременно образуется ацетон. Глюкозу получают гидролизом крахмала и клетчатки (см. гл. 33.1).

Бутиловый спирт и его сложные эфиры применяют в больших количествах в качестве растворителей лаков и смол.

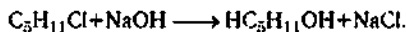
Изобутиловый спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ — маслянистая жидкость, не смешивающаяся с водой. Побочный продукт в синтезе метанола из оксида углерода. Его применяют для получения изобутилена, изомасляного альдегида и изомасляной кислоты, а также в качестве растворителя.

Трет-Бутиловый спирт $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ — легкоплавкое твердое вещество (т. пл. $25,5^\circ\text{C}$) с запахом плесени. Впервые был синтезирован А. М. Бутлеровым при действии цинкдиметила $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ на хлористый ацетил $\text{CH}_3\text{—COCl}$. В промышленности его получают гидратацией изобутилена и применяют для введения в органические соединения трет-бутильной группы.

Амиловые спирты $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Известно восемь изомерных амиловых спиртов. В промышленных масштабах амиловые спирты получают из пентанов или из амиленов. В первом случае пентан хлорируют:

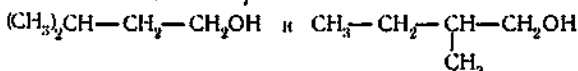


а образовавшуюся смесь монохлорпентанов подвергают гидролизу:



Для получения амиловых спиртов из амиленов последние подвергают сернокислотной гидратации. При этом образуются только вторичные и третичные спирты.

Первичные изоамиловые спирты



составляют главную часть *сивушного масла**, откуда их получают перегонкой.

Амиловые спирты и их эфиры — хорошие растворители. Изоамилацетат *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OSOC}_2\text{H}_5$ (грушевая эссенция) применяется при изготовлении прохладительных напитков и некоторых кондитерских изделий.

Высшие спирты встречаются в природе, но получают и синтетическим путем. Они в последнее время приобрели большое значение в производстве моющих средств — алкилсульфатов, искусственного воска (сложные эфиры высших спиртов и высших жирных кислот) и других продуктов.

В природе встречаются, например, спирты: *цетиловый* $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}_2\text{OH}$, *цериловый* $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{CH}_2\text{OH}$, *мирицилоновый* $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{CH}_2\text{OH}$. Первый из них в виде сложного эфира пальмитиновой кислоты $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}_2\text{—OCO—C}_{15}\text{H}_{31}$ составляет главную часть *спермацети*, добываемого из черепных полостей кита. Цериловый спирт тоже в виде сложного эфира, но уже церотиновой кислоты $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{CH}_2\text{—O—CO—C}_{25}\text{H}_{51}$ содержится в китайском воске

* Сивушные масла образуются в качестве побочных продуктов при получении этилового спирта из картофеля или злаков.

Отдельные представители. Рассмотрим технические методы получения и важнейшее применение некоторых ненасыщенных спиртов.

Виниловый спирт — это енольная форма уксусного альдегида (см. гл. 5.1). В момент образования он в обычных условиях быстро превращается в устойчивый *таутомер* — уксусный альдегид. Однако в определенных условиях (например, пиролизом гликоля) его все же можно получить и хранить в течение нескольких минут или часов (в растворах).

Простые и сложные эфиры винилового спирта — достаточно устойчивые соединения. Применяются в промышленности (см. гл. 4.1). Полимер винилового спирта, получаемый гидролизом винилацетата, — белый растворимый в воде порошок. На его основе получают синтетическое волокно *винол* и лекарственные препараты (С. Н. Ушаков).

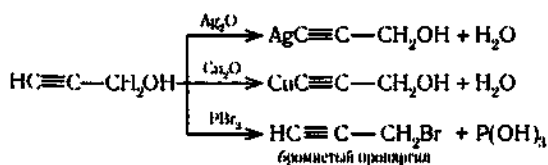
Аллиловый спирт — бесцветная жидкость, т. кип. $97,5^{\circ}\text{C}$, с острым неприятным запахом; смешивается с водой в любых соотношениях; является промежуточным продуктом при синтезе глицерина (гл. 3.4).

Обладает свойствами как спиртов, так и непредельных углеводов.

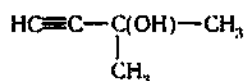
Получают аллиловый спирт гидролизом хлористого аллила — продукта высокотемпературного хлорирования пропилена — 5%-ным раствором щелочи.

Пропаргиловый спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ — бесцветная жидкость неприятного запаха, кипящая при $114,7^{\circ}\text{C}$; является промежуточным продуктом при получении аллилового спирта и глицерина, а также в производстве дивинила. Получают пропаргиловый спирт конденсацией ацетилена с формальдегидом (с. 109).

Пропаргиловый спирт проявляет химические свойства однозамещенного ацетилена и первичного спирта; при обработке его аммиачным раствором оксида серебра или Cu_2Cl_2 образуются соответствующие серебряные или медные взрывчатые ацетилениды. При взаимодействии с галогенидами фосфора, например с трехбромистым фосфором, спиртовая группа замещается галогеном:



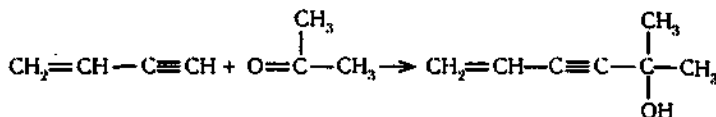
Диметилацетиленкарбинол или 2-метил-3-бутин-2-ол



и другие третичные ацетиленовые спирты получают из ацетилена и соответствующих кетон в присутствии тонко измельченного совершенно сухого КОН в абсолютном эфире (А. Е. Фаворский) или при действии карбонильных соединений на ацетиленд патрия в жидком аммиаке (Г. Мерлинг).

Этот спирт может служить исходным веществом в синтезе изопрена.

Аналогичным путем из винилацетилен и кетонов И. Н. Назаров получил многие винилацетиленовые спирты, например *диметилвинилацетиленкарбинол*:



Полнимеризацией диметилвинилацетиленкарбинола получают универсальный карбинольный клей, весьма прочно склеивающий металл с металлом, деревом и стеклом, дерево со стеклом и прочими материалами.

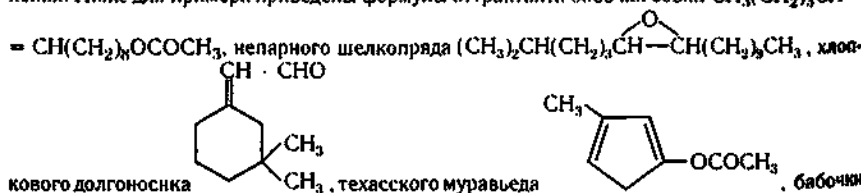
Многие высшие непредельные спирты с одной и двумя двойными связями являются феромонами насекомых.

Феромонами называют вещества, вырабатываемые и выделяемые живыми организмами в окружающую среду и вызывающие ответную реакцию у воспринимающих их особей того же вида. Наиболее изучены феромоны насекомых.

Феромоны могут быть половыми (привлекающими партнеров), следовыми, тревожными и т. п. Для них характерны эффективность действия при очень большом разбавлении и высокая специфичность. Минимальные воспринимаемые концентрации порядка 10^{-12} – 10^{-14} мкг/мл. Для ответной реакции достаточно попадания в рецептор одной или нескольких молекул феромона.

Феромоны вырабатываются различными клетками или специальными железами. Восприятие их другой особью осуществляется с помощью весьма чувствительных рецепторов — «антенны».

Феромоны насекомых очень сильно отличаются друг от друга по своей химической природе. Это могут быть углеводороды, спирты, эфиры, карбонильные и гетероциклические соединения. Ниже для примера приведены формулы аттрактанта бабочки совки $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{OCOCCH}_3$, непарного шелкопряда $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, хлопкового долгоносика $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, техасского муравьеда $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, бабочки «монарх» $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$.



Действие феромонов может быть значительно усилено инертными примесями самой различной природы (наблюдается синергизм).

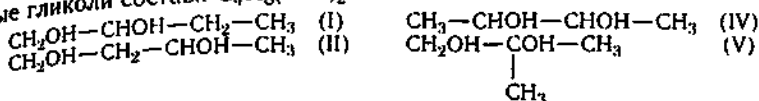
3. ДВУХАТОМНЫЕ СПИРТЫ (ГЛИКОЛИ)

Спирты, содержащие несколько гидроксильных групп, называют многоатомными (двухатомными, трехатомными, четырехатомными и т. д.). Двухатомные спирты называют *гликолями*.

Общая формула предельных гликолей $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Два гидроксильных у одного атома углерода обычно не удерживаются. Вещества с таким строением в момент образования теряют воду и образуют альдегид или кетон (правило Эрленмейера). Однако эфиры подобных гликолей — вполне устойчивые соединения (ацетали, см. гл. 5.1). Обычные гликоли содержат гидроксильные группы у различных атомов углерода.

Изомерия. Номенклатура

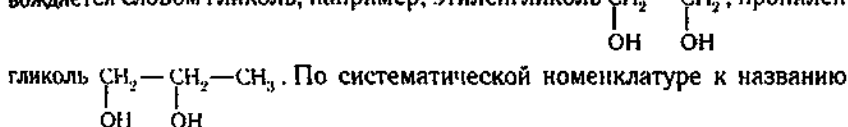
В качестве примера изомерии двухатомных спиртов приведем изомерные гликоли состава $C_4H_8(OH)_2$:



В зависимости от положения гидроксильных групп различают α -гликоли (группы OH у рядом стоящих углеродных атомов — I, IV, V), β -гликоли (группы OH в 1,3-положении — II, VI), γ -гликоли (группы OH в 1,4-положении — III), δ -гликоли и т. д.

По характеру углеродных атомов, несущих гидроксильные группы, различают гликоли первично-вторичные (I, II), дупервичные (III, VI), двувторичные (IV), первично-третичные (V) и т. д.

Названия гликолей производят от названия этиленовых углеводов (α -гликоли) или от названия предельных углеводов (систематическая номенклатура). В первом случае название этиленового углеводорода сопровождается словом гликоль; например, этиленгликоль $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, пропилен-

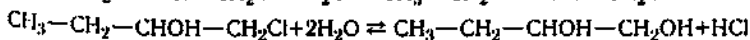
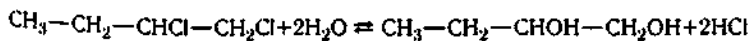


предельного углеводорода добавляют суффикс -диол и указывают положение гидроксильных групп. Например, этандиол $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, 1,2-пропандиол $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$, 1,3-бутандиол $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$, 2-метил-1,2-пропандиол $\text{CH}_2\text{OH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{COH}}-\text{CH}_3$, 2,3-диметил-2,3-бутандиол $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{COH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{COH}}-\text{CH}_3$.

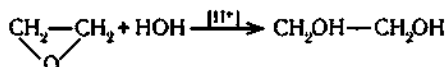
Способы получения

Гликоли можно получить теми же способами, что и одноатомные спирты, или другими. Здесь приведены важнейшие способы.

1. Гидролиз дигалогенопроизводных предельных углеводородов или хлоргидринов:

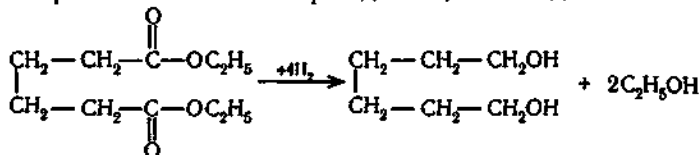


2. Гидратация α -оксидов:



3. Окисление олефинов пероксидом водорода или перманганатом калия (см. гл. 1.2).

4. Полиметиленгликоли общей формулы $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$ можно получать каталитическим (или с помощью LiAlH_4) восстановлением эфиров дикарбоновых кислот. Например, диэтиловый эфир адипиновой кислоты при восстановлении переходит в 1,6-гександиол:



диэтиловый эфир адипиновой кислоты

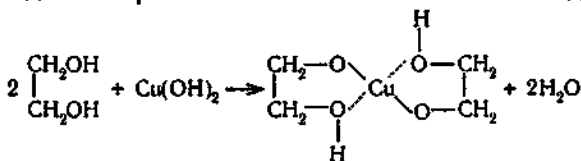
Физические и химические свойства

Низшие члены ряда гликолей — густые жидкости, высшие — кристаллические вещества. Температура кипения гликолей значительно выше температуры кипения спиртов, что является следствием усиления ассоциации молекул (образование водородных связей) из-за наличия в гликолях двух гидроксильных групп. Гликоли хорошо растворимы в воде (лучше, чем одноатомные спирты), имеют сладкий вкус; плотность простейших гликолей больше единицы.

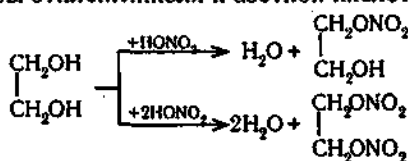
Химические свойства гликолей аналогичны свойствам одноатомных спиртов. Однако у гликолей могут вступать в реакции как одна, так и обе гидроксильные группы.

1. С щелочными металлами гликоли образуют полный и неполный гликоляты: $\text{CH}_2\text{ONa}-\text{CH}_2\text{ONa}$, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{ONa}$.

Гликоляты образуются не только со щелочными металлами, но и с оксидами некоторых других металлов, например с гидроксидом меди. При действии щелочи на сульфат меди (II) образуется голубой осадок гидроксида меди (II). Этот осадок не растворяется в спирте, но очень легко на холоде растворяется в гликоле вследствие образования комплексного гликолята меди:



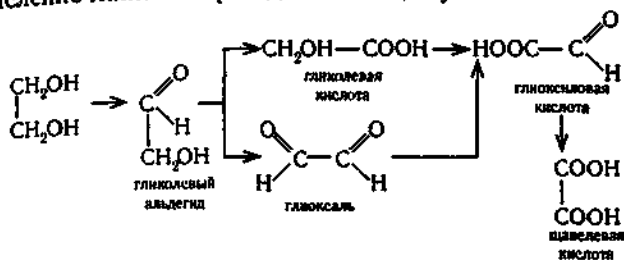
2. С минеральными и органическими кислотами получают полные и неполные эфиры. Например, в приведенной реакции образуются неполный и полный эфиры этиленгликоля и азотной кислоты — *нитраты*:



Соответственно можно получить полные и неполные простые эфиры, например диэтиловый эфир этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$

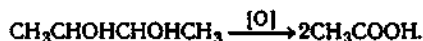
и моноэтиловый эфир $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Последний под названием *этилцеллозольв* применяется как растворитель в производстве нитролаков, бездымного пороха (пироксилина), ацетатного шелка и других производных целлюлозы (гл. 33.3).

3. Окисление гликолей проходит сложно, ступенчато:

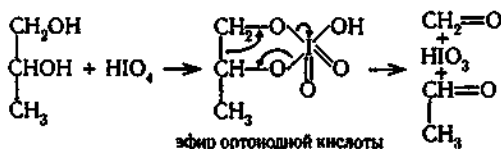


При этом, как и в случае одноатомных спиртов, по продуктам окисления можно судить о строении гликоля.

Если при окислении гликоля состава $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ (возможно 6 изомеров) в продуктах окисления обнаруживают только уксусную кислоту, то гликоль мог иметь только формулу 2,3-бутандиола:

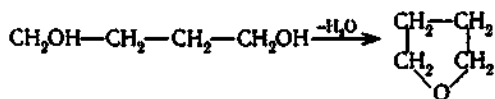
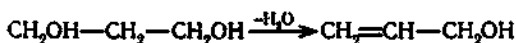


Специфическим методом окисления α -гликолей до карбонильных соединений является окисление с помощью иодной кислоты. Промежуточным продуктом в этой реакции являются циклические кислые эфиры *ортоиодной кислоты*, распадающиеся с разрывом углерод-углеродной связи:

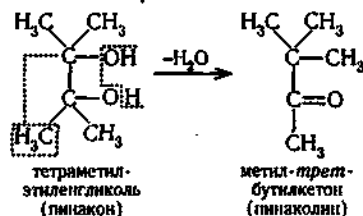


Реакция идет с почти количественным выходом. Гликоли другого строения и спирты в эту реакцию не вступают.

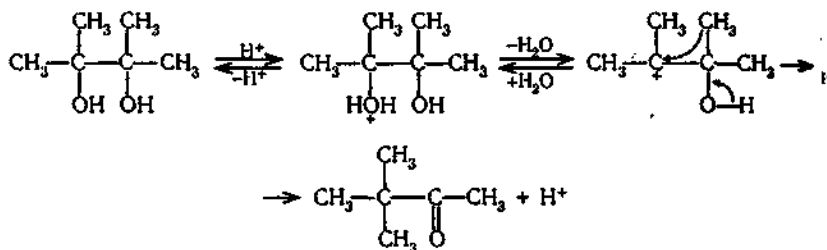
4. Отщепление воды от гликолей может иметь внутримолекулярный и межмолекулярный характер. Направление отщепления воды зависит от условий реакции. Примеры внутримолекулярного выделения воды (для α -, β - и γ -гликолей):



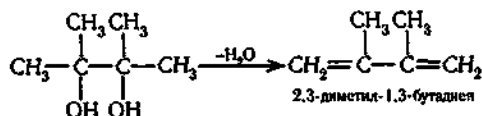
Своеобразную изомеризацию претерпевают α -двутретичные гликоли, называемые *пинаконами*, в присутствии серной кислоты. Дегидратация их приводит к кетонам:



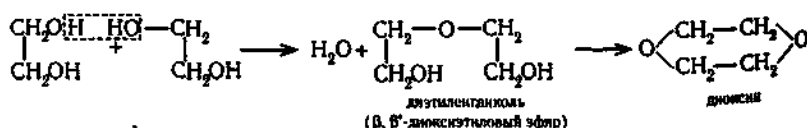
Подобные кетоны имеют общее название *пинаколины* и поэтому перигруппировка называется *пинаколиновой*. Механизм ее можно представить следующим образом:



При дегидратации пинаконов в присутствии оксида алюминия образуются преимущественно непредельные алкадиеновые углеводороды, например:



Межмолекулярное выделение воды приводит к образованию оксифи-ров (спиртоэфиров) или циклических простых эфиров (см. гл. 4.2):



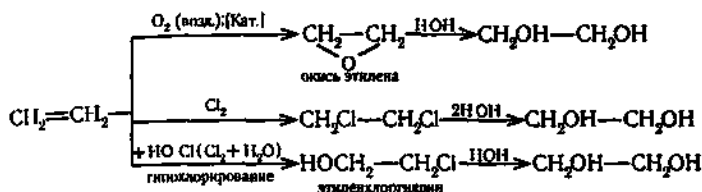
Отдельные представители. Применение

Из представителей гликолей заслуживают внимания этиленгликоль, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоли (полиметиленгликоли), 1,4-бутандиол.

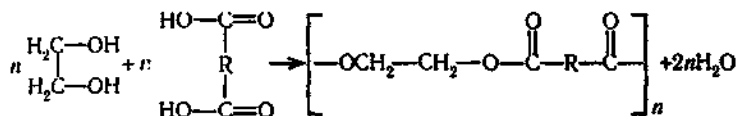
Этиленгликоль — вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус, т. кип. 198 °С. Сильно понижает температуру замерзания воды. Так, на-

пример, 60%-ный водный раствор гликоля замерзает при -49°C . Его с успехом применяют для приготовления антифриза. Этиленгликоль весьма гигроскопичен, поэтому его применяют при изготовлении печатных красок (текстильных, типографских и штемпельных) и т. д. Азотнокислый эфир этиленгликоля — динитроэтиленгликоль — сильное взрывчатое вещество, заменяющее нитроглицерин.

В промышленном масштабе этиленгликоль получают из этилена по следующим трем схемам:

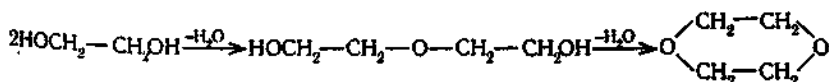


С двухосновными кислотами этиленгликоль вступает в реакцию поликонденсации, образуя высокомолекулярные полиэфиры:



Полиэфиры этиленгликоля широко применяются в различных отраслях промышленности: как пленкообразующие вещества для лаков и красок, в производстве пластмасс и особенно *синтетических волокон* (например, *лавсана*) (см. гл. 24.В). Этиленгликоль используется также в производстве полиуретановых смол, применяемых для изготовления клеев, лаков, синтетического волокна, синтетического каучука и т. д.

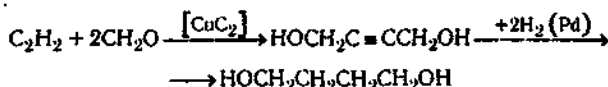
При межмолекулярной дегидратации этиленгликоля могут быть получены в зависимости от условий диэтиленгликоль или диоксан:



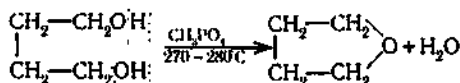
Диэтиленгликоль — жидкость, т. кип. $245,5^{\circ}\text{C}$; применяется как растворитель и для заполнения тормозных гидравлических приспособлений; в текстильной промышленности его используют при отделке и крашении тканей.

Диоксан — жидкость, кипящая при 101°C , растворим в воде в любых соотношениях. Образует азеотропную смесь с водой. Обычно его получают взаимодействием гликоля с дихлорэтаном. Применяется в качестве растворителя для эфиров целлюлозы, масел, жиров. Может служить полупродуктом в некоторых синтезах. Диоксан ядовит. При хранении образует взрывоопасные пероксиды. Эти два обстоятельства необходимо учитывать при работе с диоксаном.

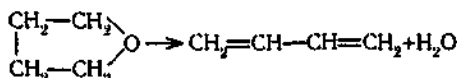
1,4-Бутандиол — жидкость с т. пл. 19 °С, т. кип. 229 °С. Его промышленное получение основано на конденсации ацетилена с формальдегидом в присутствии медного катализатора (В. Реппе):



Бутандиол при перегонке над фосфорной кислотой (в смеси с NaH_2PO_4 и $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$) образует тетрагидрофуран:



Тетрагидрофуран — жидкость с т. кип. 65 °С. Применяется в качестве растворителя природных и синтетических смол, эфиров целлюлозы и ацетилена, для получения 1,3-бутадиена:



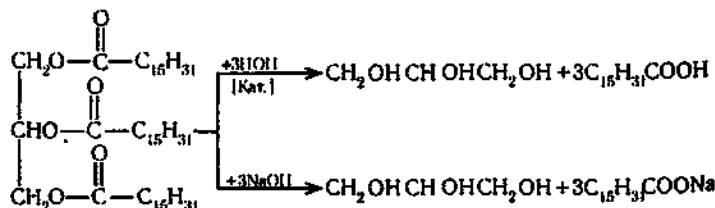
Катализатором дегидратации служит тот же смешанный катализатор H_3PO_4 , NaH_2PO_4 и $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.

4. ТРЕХАТОМНЫЕ СПИРТЫ. ГЛИЦЕРИН

Первым представителем трехатомных спиртов является глицерин (1,2,3-пропантриол) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

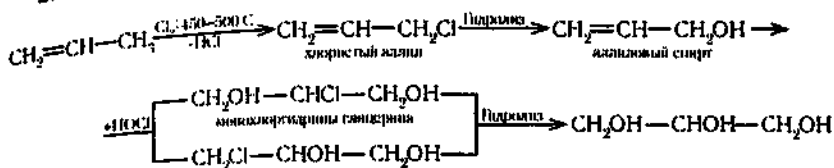
Способы получения. Глицерин получают из жиров или синтезом из пропилена или ацетилена.

1. Гидролиз жиров на примере трипальмитата глицерина можно изобразить схемой:

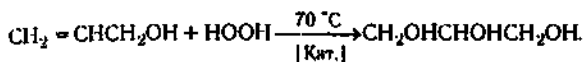


При щелочном гидролизе получают натриевые соли высших жирных кислот (в данном случае пальмитиновой кислоты) — **мыла**; отсюда этот процесс и вообще гидролиз сложных эфиров при действии щелочей называется **омылением**.

2. Синтез глицерина из пропилена осуществляется по схеме

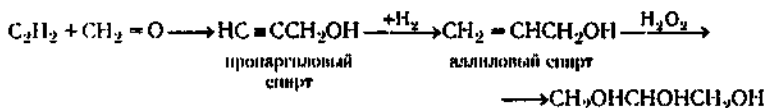


По другому методу аллиловый спирт обрабатывают пероксидом водорода:



Пероксид водорода присоединяется сравнительно легко в присутствии катализаторов, например вольфрамовой кислоты.

3. Для синтеза глицерина используют также конденсацию ацетилена с формальдегидом в пропаргиловый спирт; последний гидрированием над палладием переводят в аллиловый спирт, который одним из описанных методов превращают в глицерин:



Разработанные и внедренные в производство синтетические методы получения глицерина успешно разрешили важную народно-хозяйственную задачу — сократился расход пищевых жиров на технические цели.

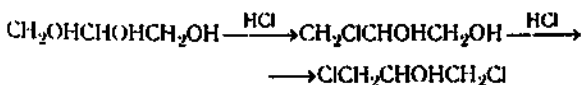
Физические свойства. Глицерин — нейтральная, вязкая, бесцветная жидкость, сладкая на вкус. Трудно кристаллизуется. Т. пл. 17°C , плотность 1,26. Очень гигроскопичен. Смешивается с водой в любых соотношениях. При атмосферном давлении кипит при 290°C с частичным разложением, поэтому для его очистки перегонку производят под вакуумом.

Химические свойства глицерина обусловлены в первую очередь присутствием трех гидроксильных групп.

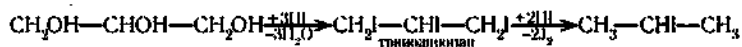
1. Водородные атомы гидроксильных групп в глицерине замещаются на металл при действии не только щелочных металлов, но и гидроксидов железа, меди, кальция, бария и др. Полученные при этом соединения называются *глицератами*.

Глицераты тяжелых металлов, в том числе и меди, имеют комплексный характер, подобно гликоляту меди.

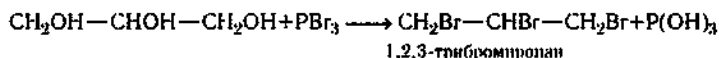
2. При взаимодействии с галогеноводородами (HCl и HBr) получают моно- и дихлор- или бромгидрины глицерина, например:



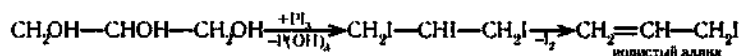
В реакции с иодистым водородом могут быть замещены все гидроксильные группы глицерина, но образующийся при этом триидпропан восстанавливается иодистым водородом в иодистый изопропил:



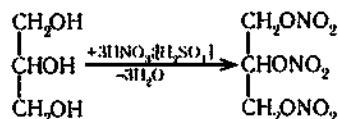
3. При действии галогенидов фосфора замещаются галогеном все три гидроксильных:



При взаимодействии с иодом и фосфором образующийся 1,2,3-триидпропан распадается на иод и иодистый аллил:

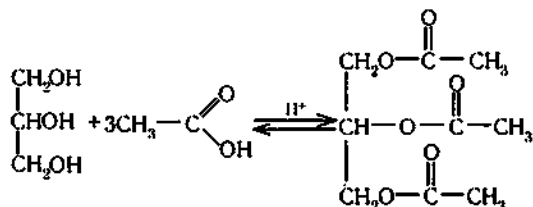


4. При взаимодействии глицерина с неорганическими и органическими кислотами получаются полные и неполные сложные эфиры. Приводим реакцию образования полного эфира азотной кислоты:



Полный азотнокислый эфир глицерина — глицеринтринитрат — нитроглицерин (обычное, но химически неправильное название) — взрывчатое вещество, применяемое для изготовления динамита.

Аналогично получается и полный уксуснокислый эфир глицерина:

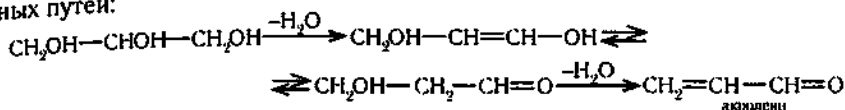


Примеры неполных эфиров — моноацетат и диацетат глицерина: $\text{CH}_2(\text{OSOCCH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_2(\text{OSOCCH}_3)_2\text{CHOHCH}_2\text{OSOCCH}_3$.

Особенно большое практическое значение имеют полиэфиры глицерина и ароматической двухосновной кислоты (фталевой кислоты, см. гл. 25.3). Эти полиэфиры — глицеринофталевые смолы, которые называют также глифталями, широко применяются для изготовления лаков.

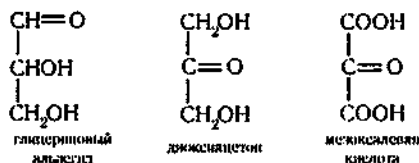
5. При дегидратации глицерина (нагреванием с гидросульфатом калия и с некоторыми другими водоотнимающими веществами) образуется простейший непредельный альдегид *акролеин* с острым неприятным запахом

и раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, носа и дыхательных путей:



Акролен образуется при пригорании жиров и жиросодержащих веществ.

6. Глицерин подвергается окислению, как и все первичные и вторичные спирты. Состав продуктов окисления зависит от природы окислителя. Начальными продуктами окисления являются *глицериновый альдегид* и *диоксиацетон*, конечным продуктом (без разрыва углеродной цепи) — *мезоксалева кислота* $\text{HO}-\text{CO}-\text{CO}-\text{COOH}$:



Применение. Глицерин в больших количествах потребляется в химической, пищевой (для изготовления кондитерских изделий, ликеров, прохладительных напитков и др.), текстильной и полиграфической промышленности (добавляется в печатную краску для предохранения от высыхания), а также в других отраслях производства.

Его применяют в производстве пластических масс и лаков (глифталевые смолы), взрывчатых веществ и порохов, косметических и лекарственных препаратов, а также в качестве антифриза.

ГЛАВА 4 ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

1. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ (ОКИСИ АЛКИЛОВ)

Простые эфиры можно представить как соединения, образованные замещением обоих атомов водорода молекулы воды двумя алкильными радикалами или замещением гидроксильного водорода спиртов одним алкильным радикалом.

Изомерия. Номенклатура

Общая формула простых эфиров $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ или $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$. В первом случае оба радикала одинаковые, а во втором — разные. Простые эфиры с различными радикалами называются смешанными эфирами. По общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ эфиры изомерны спиртам.

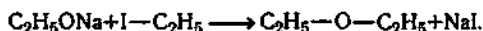
Как видно из общей формулы простых эфиров, их изомерия и номенклатура обусловлены характером радикалов:

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	диметилловый эфир, метилловый эфир*, метоксиметан (систематическая номенклатура)
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	метилэтиловый эфир, метоксиэтан
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	диэтиловый или этиловый эфир, этоксиэтан
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	этилпропиловый эфир, 1-этоксипропан
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	этилпропиловый эфир, 2-этоксипропан
$\text{CH}_3-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	метил-втор-бутиловый эфир, 2-метоксибутан и т. д.

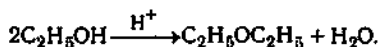
Способы получения

Простые эфиры обычно получают одним из следующих общих способов.

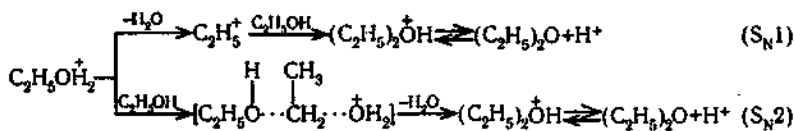
1. Реакцией галогенопроизводных с алкоголями — реакция Вильямсона:



2. Дегидратацией спиртов под влиянием кислот, особенно серной кислоты:



Механизм этой реакции можно представить в виде следующей схемы:



Физические свойства

Два первых представителя эфиров, метилловый и метилэтиловый, при обычных условиях — газы. Все остальные простые эфиры — жидкости, которые кипят при температурах, значительно более низких, чем соответствующие спирты. Например: этиловый спирт кипит при 78,3 °C, а метилловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (с тем же элементарным составом) — при -24 °C, этиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ — при 35,6 °C. Это связано с отсутствием водородной связи между молекулами эфиров.

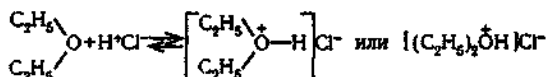
Эфиры плохо растворимы в воде, их плотность ниже единицы, они обладают характерным приятным запахом.

* В случае одинаковых радикалов приставка *ди-* часто опускается.

Химические свойства

Простые эфиры — нейтральные и малоактивные соединения. Разбавленные минеральные кислоты, щелочи, металлический натрий и PCl_5 на холоду на них не действуют.

1. Образование оксониевых соединений. Простые эфиры присоединяют кислоты; протон кислоты присоединяется к кислороду эфира за счет его неподеленных электронов:

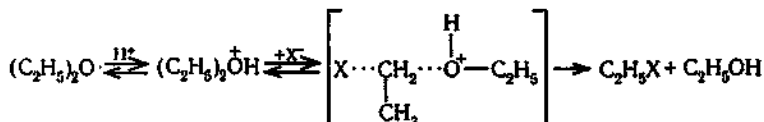
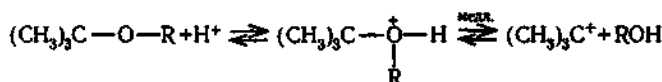
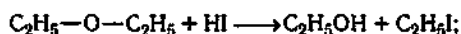


Образующиеся комплексные соли напоминают соли аммония:

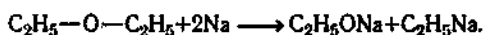


По аналогии с солями аммония эти кислородсодержащие соединения называются оксониевыми (*соли оксония*).

2. Ацидолиз. Концентрированные кислоты (серная, нитрифицирующая), а также некоторые другие реагенты (хлорное железо в уксусном ангидриде, ацетилтозилаты) расщепляют простые эфиры по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ (эфиры третичных спиртов) или $\text{S}_{\text{N}}2$ (эфиры первичных спиртов):



3. Расщепление. Металлический натрий при нагревании также расщепляет простые эфиры (П. П. Шорыгин):



Отдельные представители. Применение

Из простых эфиров наибольшего внимания заслуживает этиловый эфир, часто называемый просто эфиром. Он получается дегидратацией этилового спирта.

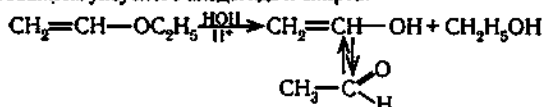
Этиловый эфир — бесцветная прозрачная жидкость с приятным запахом, т. кип. $35,6^\circ\text{C}$, плотность 0,7135. Он мало растворим в воде: в 100

частях воды при 20 °С растворяется 6,5 частей эфира; вода также частично растворяется в эфире; в 100 частях эфира около 1,25 частей воды. Эфир смешивается со спиртом в любых соотношениях, легко испаряется и воспламеняется. При обращении с эфиром следует всегда учитывать, что, во-первых, пары его примерно в 2,5 раза тяжелее воздуха и потому не сразу с ним смешиваются, что увеличивает опасность взрыва и пожара, и, во-вторых, при хранении эфир окисляется с образованием взрывчатых перекисных соединений. Поэтому перед работой необходимо проверить, не содержит ли эфир перекиси. Для этого пробу эфира встряхивают с подкисленным раствором иодида калия. Побурение раствора свидетельствует о наличии перекисей, которые окисляют иодистый водород до иода.

Чтобы очистить эфир от перекисей, его встряхивают с водным раствором сульфата железа (II) или с CaH_2 .

Этиловый эфир находит разностороннее применение, особенно в качестве хорошего растворителя. В медицине его употребляют для наркоза и усиления сердечной деятельности.

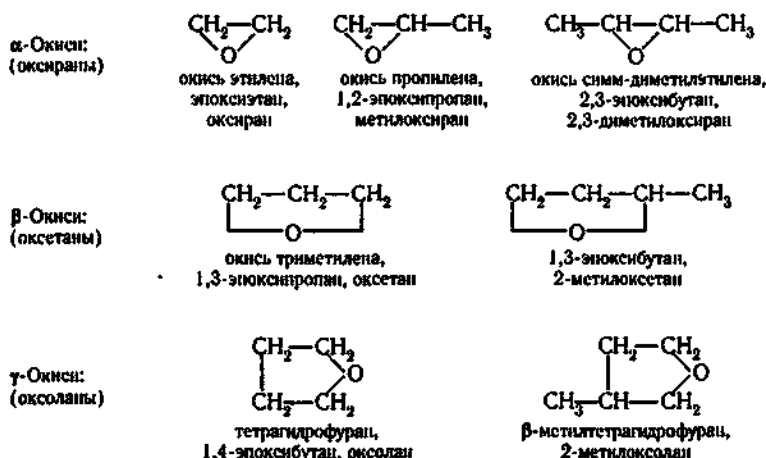
Эфиры непредельных спиртов. Известны эфиры и с непредельными этиленовыми и ацетиленовыми радикалами. Наибольшее значение имеют виниловые эфиры, образующиеся при взаимодействии ацетилена со спиртом (с. 107). В отличие от предельных эфиров виниловые эфиры подвергаются гидролизу при действии даже разбавленных растворов кислот уже на холоду с образованием уксусного альдегида и спирта:



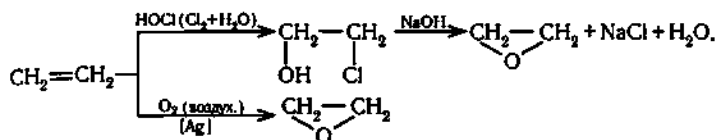
В практике используется способность виниловых эфиров полимеризоваться; полимер винилбутилового эфира ускоряет заживление ран (бальзам М. Ф. Шостаковского).

Дивиниловый эфир используется как анестетик.

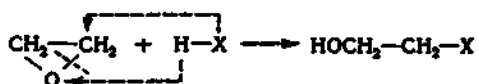
2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ (ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯ)



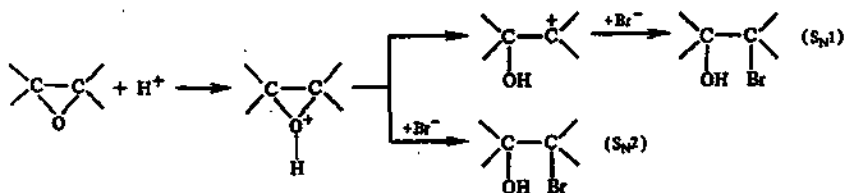
Оксид этилена — жидкость (т. кип. 10,7 °С, плотность 0,897 при 0 °С), с водой смешивается в любых соотношениях. Имеет важное техническое значение (см. схему 5). В промышленности его получают главным образом из этилена двумя способами: через этиленхлоргидрин путем его дегидрохлорирования или прямым каталитическим окислением этилена (гл. 1.2):



Оксид этилена относится к весьма реакционноспособным соединениям, поэтому она широко применяется при различных синтезах в больших промышленных масштабах. Реакции присоединения к оксиду этилена легко проходят с разрывом связи С—О. При этом активный атом водорода присоединяющейся молекулы неизменно направляется к кислороду, а остальная часть ее — к углероду окисного кольца по общей схеме:



Все эти реакции в кислой среде могут проходить по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{S}_{\text{N}}2$, в щелочной среде — по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$. Определить механизм реакции в первом случае помогает ее стереохимическая направленность. Отсутствие стереоспецифичности указывает на промежуточное образование карбениевого иона (механизм $\text{S}_{\text{N}}1$), обращение конфигурации — на участке в реакции циклического оксониевого иона (механизм $\text{S}_{\text{N}}2$):



1. Как уже было показано ранее, присоединение воды к оксиду этилена приводит к образованию этиленгликоля, ди- и триэтиленгликоля:

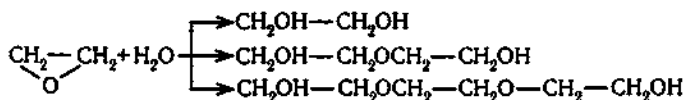
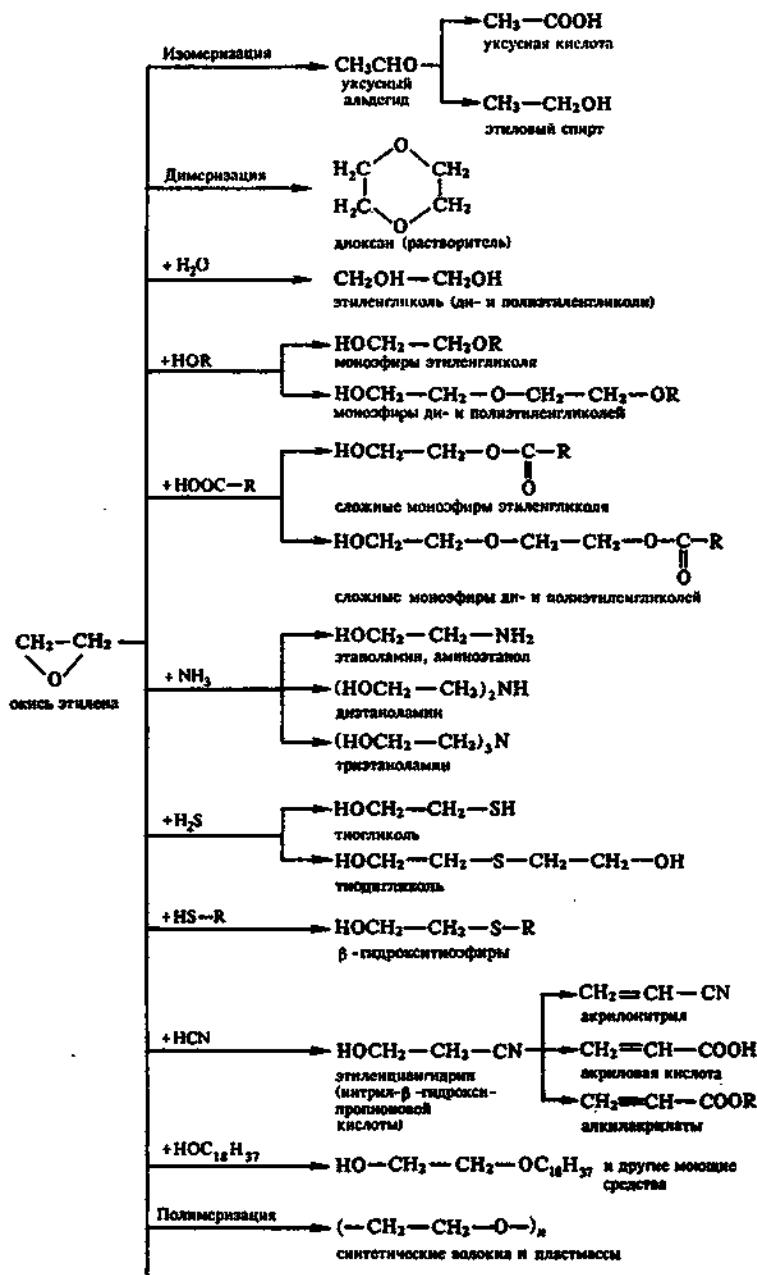
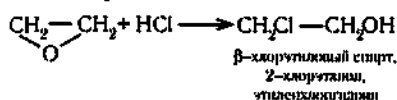


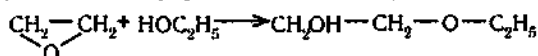
Схема 5. Некоторые примеры промышленного органического синтеза на основе окиси этилена



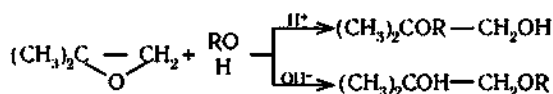
2. Оксид этилена легко присоединяет галогеноводороды с образованием галогенозамещенных спиртов:



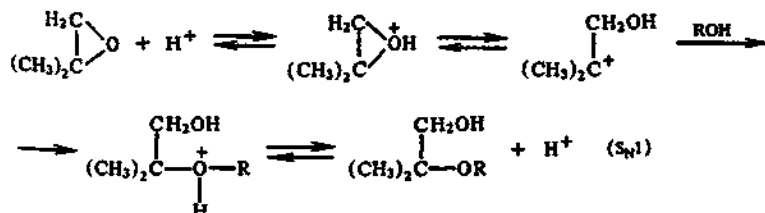
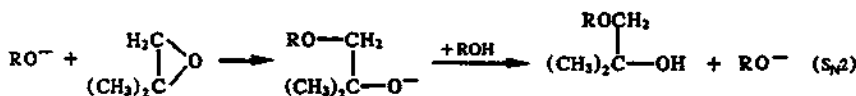
3. Присоединение спирта к оксиду этилена в присутствии кислот или щелочей приводит к образованию очень ценного растворителя — *этил-целлозольва* (неполного эфира этиленгликоля):



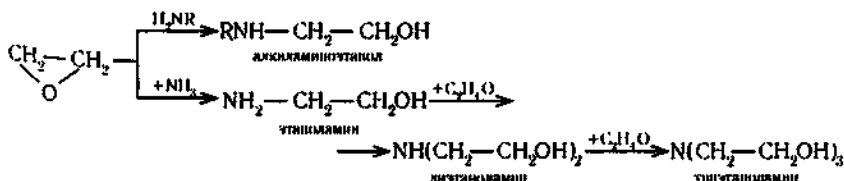
Несимметричные оксиды присоединяют спирты в присутствии кислых или щелочных катализаторов по-разному. Например, в случае оксида изобутилена получают неполные трехатомные или первичные эфиры гликоля (А. А. Петров):



Это правило связано с различным механизмом действия указанных катализаторов. Щелочи увеличивают нуклеофильную активность реагента, превращая спирт в алкоголят, анион которого и атакует крайний углеродный атом оксида (механизм S_N2). Кислоты дают с оксидами оксониевые соединения, способные непосредственно присоединять спирт с разрывом более поляризованной связи оксидного кольца (механизм S_N1):

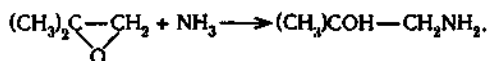


4. Оксид этилена присоединяет аммиак и амины с образованием аминоспиртов:

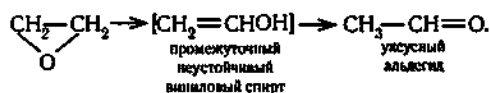


Этаноламины применяют для очистки газов от CO_2 и H_2S , с которыми этаноламины образуют легко разлагающиеся при нагревании соли.

Несимметричные оксиды присоединяют аммиак и амины по правилу К. А. Красуского: аминогруппа направляется преимущественно к более гидrogenизированному углеродному атому кольца:



5. При нагревании до 300—400 или до 150—300 °C в присутствии некоторых катализаторов (Al_2O_3 , H_3PO_4 и др.) оксид этилена изомеризуется в уксусный альдегид:



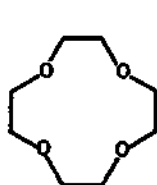
В схеме 5 приведены основные превращения оксида этилена.

Краун-эфиры. В последнее время в лабораторной практике и технике получили широкое применение так называемые *краун-эфиры* (от англ. *crown* — корона). Они представляют собой полиэфиры с большими циклами, включающими несколько атомов кислорода. Краун-эфиры могут образовывать с солями металлов комплексы, способные растворяться в неполярных растворителях. Обычно это кристаллические вещества, которые очищают хроматографически. Токсичны.

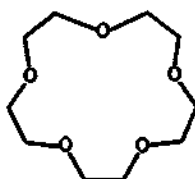
Названия краун-эфиров образуют с учетом числа и природы заместителей, общего числа атомов углерода и кислорода в полиэфирном цикле и числа атомов кислорода в цикле.

Получают краун-эфиры чаще всего действием на гликоли бис-β-хлор-эфиров в присутствии щелочей.

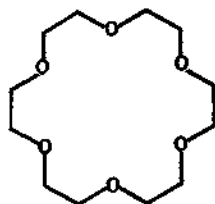
Различные краун-эфиры связывают различные катионы. Например, [12]-краун-4 связывает ионы лития, но не калия, в то время как дициклогексил-[18]-краун-6 связывает ионы калия, но не лития.



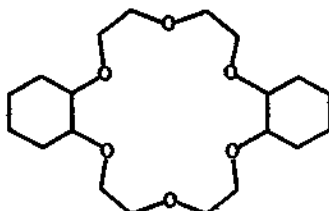
[12] краун-4



[15] краун-5



[18] краун-6



дидицилогексил - [18] краун-6

Краун-эфиры широко используют для разделения катионов, а в органическом синтезе для перевода неорганических соединений в растворимое в органических растворителях состояние. Так, например, краун-эфиры ускоряют омыление сложных эфиров с помощью водных растворов КОН (гл. 6.1), делают возможным окисление органических соединений KMnO_4 в бензоле (гл. 1.2 и др.).

С помощью оптически активных краун-эфиров можно разделять *рацемические смеси* на антиподы (гл. 10).

В органическом синтезе нашли также применение и макроциклические полиаминоэфиры — *криптан-ды*, образующие с катионами металлов соединения включения — *криптан-ты*.

3. ПОНЯТИЕ ОБ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Подобно тому как спирты и простые эфиры можно рассматривать как продукты замещения одного или обоих атомов водорода в молекуле воды алкилами, так и органические гидропероксиды и пероксиды можно рассматривать как алкильные или ацильные производные пероксида водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Соединения типа $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{R}-\text{CO}-\text{OOH}$ соответственно называются гидропероксидами алкилов или ацилов, а типа $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ и $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ — пероксидами алкилов или ацилов. Например:

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	гидропероксид метила
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	гидропероксид этила
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	гидропероксид ацетила (надукусная кислота)
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3$	пероксид метила
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3$	пероксид метилэтила
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	пероксид этила
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	пероксид ацетила

Гидропероксиды и пероксиды алкилов обычно получают действием спиртов на концентрированную H_2O_2 . Это маслянистые жидкости с неприятным запахом, обжигающие кожу. Гидропероксиды и пероксиды первичных алкилов малоустойчивы и при перегреве легко взрываются.

Изомерия. Номенклатура

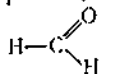
Общая формула предельных альдегидов и кетонов $C_nH_{2n}O$.

Изомерия альдегидов связана со строением радикалов. Так, например,

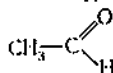
известно четыре альдегида с формулой C_4H_8O (см. ниже).

Альдегиды называют или по кислотам, в которые они переходят при окислении (с тем же числом углеродных атомов), или по предельным углеводородам с добавлением суффикса *-аль* (систематическая номенклатура).

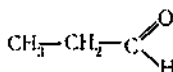
Примеры:



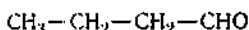
муравьиный альдегид (формальдегид), метаналь (рис. 43 а)



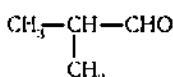
уксусный альдегид, этаналь (рис. 43 б)



пропионовый альдегид, пропаналь



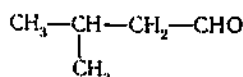
масляный альдегид, бутаналь



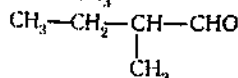
изомасляный альдегид, 2-метилпропаналь



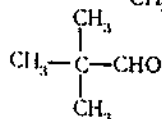
валериановый альдегид, пентаналь



изовалериановый альдегид, 3-метилбутаналь



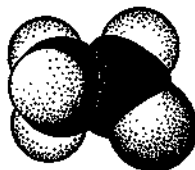
метилэтилуксусный альдегид, 2-метилбутаналь



триметилюксусный альдегид, 2,2-диметилпропаналь



а



б

Рис. 43. Модель молекулы муравьиного (а) и уксусного (б) альдегидов

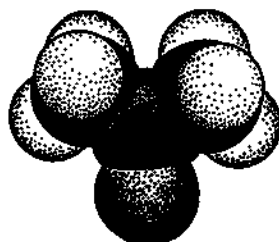
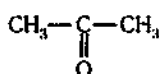
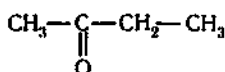


Рис. 44. Модель молекулы ацетона

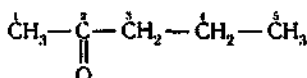
Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи. Кетоны называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой. По систематической номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляется суффикс *-он* и указывается номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом:



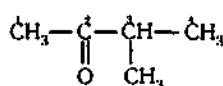
ацетон (тривиальное название),
диметилкетон, пропанон (рис. 44)



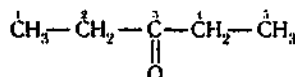
метилэтилкетон,
бутанон



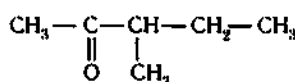
метилпропилкетон,
2-пентанон



метилизопропилкетон,
3-метил-2-бутанон



диэтилкетон, 3-пентанон



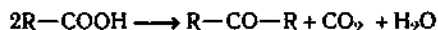
метил-*нтор*-бутилкетон,
3-метил-2-пентанон

Способы получения

Альдегиды и кетоны получают рядом общих методов.

1. Окислением или каталитическим дегидрированием первичных спиртов получают альдегиды, вторичных — кетоны. Эти реакции уже приводились при рассмотрении химических свойств спиртов.

2. Альдегиды и кетоны удобно также получать пиролизом кислот и их смесей в виде паров над оксидами некоторых металлов (ThO_2 , MnO_2 , CaO , ZnO) при 400—450 °C:

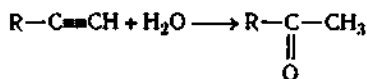
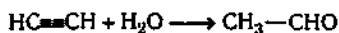


Во многих учебниках указывается, что альдегиды и кетоны могут быть получены пиролизом *Ca*- и *Ba*-солей карбоновых кислот. В действительности эта реакция дает очень низкие выходы. Однако некоторые метилкетоны все же могут быть получены пиролизом смесей бариевых или железных солей уксусной и какой-либо другой кислоты. Все эти реакции имеют радикальный механизм.

3. Гидролиз геминальных дигалогенопроизводных приводит к альдегидам, если оба галогена находятся у одного из крайних атомов углерода, и кетонам, если атомы галогена находятся у одного из средних атомов угле-

рода. Эти реакции уже упоминались при изучении химических свойств ди-галогенопроизводных углеводов (гл. 2.2).

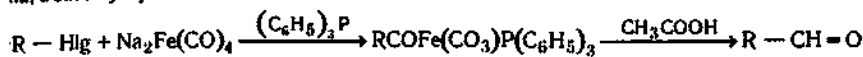
4. Гидратация ацетилена и его гомологов в условиях реакции Кучерова (с. 107) приводит соответственно к уксусному альдегиду или кетонам:



5. Карбонильные соединения с высокими выходами (порядка 80%) образуются при окислении соответствующих спиртов смесями диметилсульфоксида с уксусным ангидридом или безводной фосфорной кислотой.

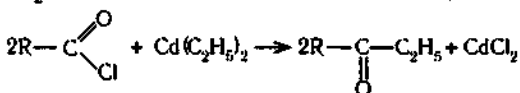
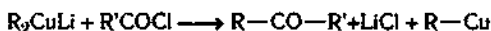


6. Превращение галогеналкилов в альдегиды с удлинением цепи на один атом углерода достигается обработкой их натрийтетракарбонилферратом в присутствии трифенилфосфина, а затем уксусной кислотой:

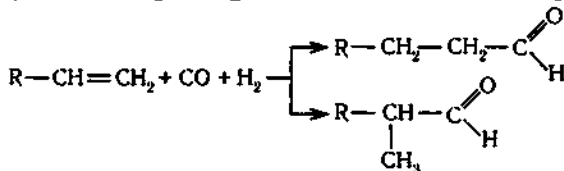


Имеется несколько модификаций этого метода.

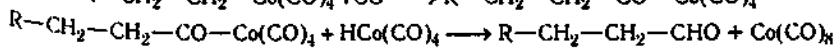
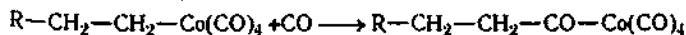
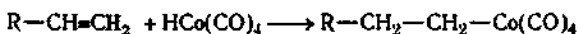
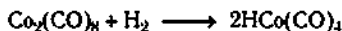
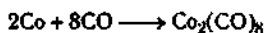
7. Кетоны с хорошими выходами получают при взаимодействии хлорангидридов кислот с литийдиалкилкупратами и кадмийалкилами:



8. В технике альдегиды получают прямым присоединением CO и H_2 к олефинам (*оксосинтез*) при 100—200 °С под давлением 10—20 МПа (100—200 атм) в присутствии кобальтового или никелевого катализаторов (например, $\text{Co} + \text{ThO}_2 + \text{MgO}$, нанесенные на *кизельгур*):



Реакцию с этиленом и пропиленом проводят в газовой фазе, а с более сложными олефинами (C_4-C_{20}) — в жидкой фазе. Как видно из приведенной схемы, при оксосинтезе получают альдегиды, содержащие на один атом углерода больше, чем исходные олефины. Этот синтез имеет важное значение для получения высших первичных спиртов (каталитическим восстановлением альдегидов). Механизм оксосинтеза можно представить следующим образом:



Муравьиный альдегид — газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды и кетоны — жидкости, легко растворимые в воде; низшие альдегиды обладают удушливым запахом, который при сильном разведении становится приятным (напоминает запах плодов). Кетоны пахнут довольно приятно.

При одном и том же составе и строении углеродной цепи кетоны кипят при несколько более высоких температурах, чем альдегиды. Температуры кипения альдегидов и кетонов с нормальным строением цепи выше, чем у соединений изостроения. Например, валериановый альдегид кипит при 103,4 °С, а изовалериановый — при 92,5 °С. Альдегиды и кетоны кипят при температуре, значительно более низкой, чем спирты с тем же числом углеродных атомов, например у пропионового альдегида т. кип. 48,8 °С, у ацетона 65,1 °С, у *n*-пропилового спирта 97,8 °С. Это показывает, что альдегиды и кетоны в отличие от спиртов не являются сильно ассоциированными жидкостями. В то же время температуры кипения карбонильных соединений значительно выше температур кипения углеводородов с той же молекулярной массой, что связано с их высокой полярностью. Плотность альдегидов и кетонов ниже единицы.

В ИК-спектрах для СО-группы характерно интенсивное поглощение при 1720 см⁻¹. В спектре ЯМР сигнал водорода альдегидной группы находится в очень слабом поле.

Химические свойства

Альдегиды и кетоны отличаются большой реакционной способностью. Большинство их реакций обусловлено присутствием активной карбонильной группы. Двойная связь карбонильной группы сходна по физической природе с двойной связью между двумя углеродными атомами (σ -связь + π -связь) (рис. 45). Однако в то время как $E_{C-C} < 2E_{C-C}$, энергия связи C=O (749,4 кДж/моль) больше, чем энергия двух простых C—O-связей (2×358 кДж/моль). С другой стороны, кислород является более электроотрицательным элементом, чем углерод, и потому электронная плотность

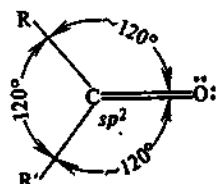
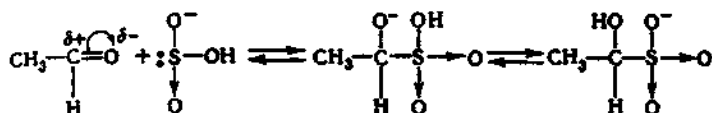


Рис. 45. Схематическое изображение строения молекулы альдегидов и кетонов: R — алкил, R' — H в альдегидах и алкил в кетонах

вблизи атома кислорода больше, чем вблизи атома углерода. Дипольный момент карбонильной группы — около $9 \cdot 10^{-30}$ Кл/м (2,7 D). Благодаря такой поляризации углеродный атом карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Соответственно атом кислорода является нуклеофильным. В реакциях присоединения отрицательно поляризованная часть присоединяющейся молекулы всегда направляется к углеродному атому карбонильной группы, в то время как ее положительно поляризованная часть направляется к кислородному атому.

Реакция присоединения нуклеофильных реагентов по месту карбонильной связи — ступенчатый процесс. Схематически реакцию присоединения, например гидросульфита натрия к уксусному альдегиду, можно изобразить следующим образом:

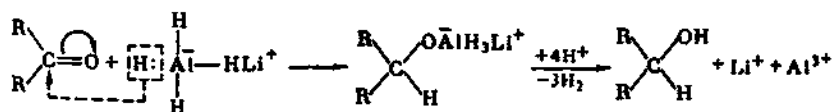


Радикалы, способные увеличивать положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, сильно повышают реакционную способность альдегидов и кетонов; радикалы или атомы, уменьшающие положительный заряд на этом углеродном атоме, оказывают противоположное действие.

Помимо реакций присоединения по карбонильной группе для альдегидов и кетонов характерны также реакции с участием соседних с карбонильной группой углеродных радикалов, обусловленные электроноакцепторным влиянием на них карбонильной группы. К ним относятся реакции окисления, галогенирования, конденсации.

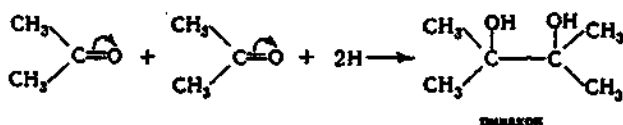
А. Гидрирование. Присоединение водорода к альдегидам и кетонам происходит в присутствии катализаторов гидрирования (Ni, Co, Cu, Pt, Pd и др.). При этом альдегиды переходят в первичные, а кетоны — во вторичные спирты. На этом основан один из методов получения спиртов.

В последнее время в качестве восстанавливающего агента часто применяют литийалюмингидрид LiAlH_4 . Реакция идет с переносом гидридного иона:



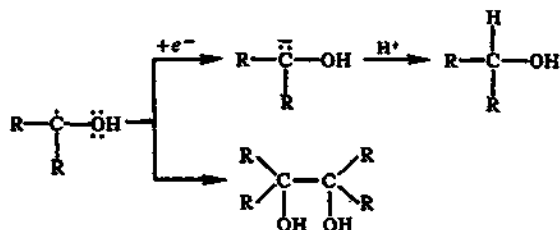
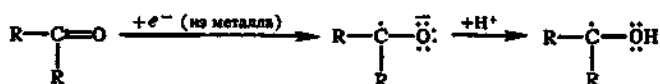
Преимуществом восстановления с помощью LiAlH_4 является то, что этот реагент не восстанавливает двойные углерод-углеродные связи.

При восстановлении альдегидов или кетонов водородом в момент выделения (с помощью щелочных металлов или амальгамированного магния) образуются наряду с соответствующими спиртами также гликоли:



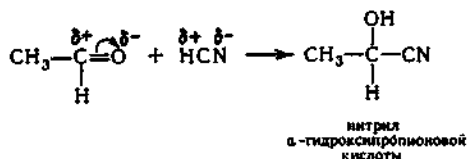
Соотношение между образующимися спиртом и гликолем зависит от природы карбонильного соединения и условий восстановления. При восстановлении кетонов в продуктах реакции в апротонных растворителях преобладают пинаконы; в случае алифатических насыщенных альдегидов

гликоли образуются в малых количествах. Реакция протекает с промежуточным образованием свободных радикалов:

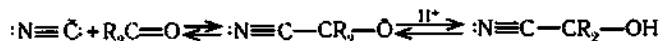


Б. Реакции нуклеофильного присоединения. 1. Присоединение магнийгалогеналкилов подробно разобрано при описании методов получения спиртов (гл. 3.1).

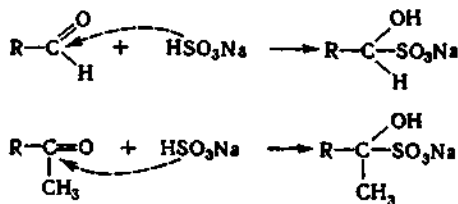
2. Присоединение синильной кислоты приводит к образованию α-оксинитрилов, омылением которых получают α-гидроксикислоты (гл. 10):



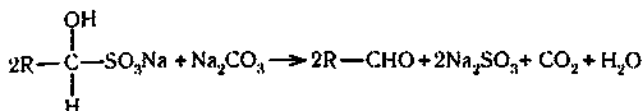
Эта реакция начинается нуклеофильной атакой углеродного атома ионом CN^- . Цианистый водород присоединяется очень медленно. Добавление капли раствора цианистого калия значительно ускоряет реакцию, в то время как добавление минеральной кислоты уменьшает скорость реакции практически до нуля. Это показывает, что активным реагентом при образовании циангидрина является ион CN^- :



3. Присоединение гидросульфита натрия дает кристаллические вещества, обычно называемые гидросульфитными производными альдегидов или кетонов:

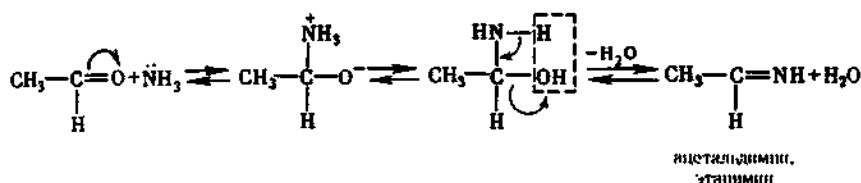


При нагревании с раствором соды или минеральных кислот гидросульфитные производные разлагаются с выделением свободного альдегида или кетона, например:

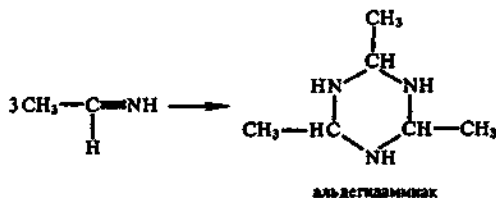


Реакция с гидросульфитом натрия используется для качественного определения альдегидов и кетонов, а также для их выделения и очистки. Следует, однако, заметить, что в реакцию с гидросульфитом натрия в жирном ряду вступают только метилкетоны, имеющие группировку $\text{CH}_3-\text{CO}-$.

4. Взаимодействие с аммиаком позволяет различать альдегиды и кетоны. Альдегиды выделяют воду, образуя *альдимины*:

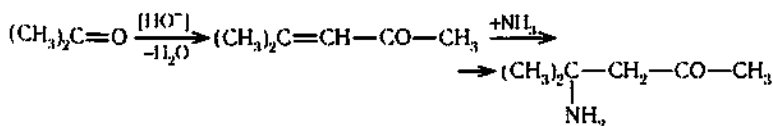


которые легко полимеризуются (циклизуются в кристаллические тримеры — *альдегидаммиаки* *):



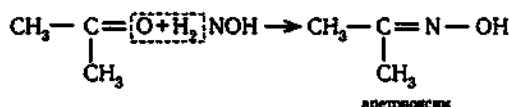
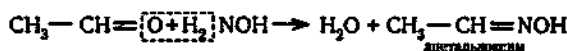
При циклизации разрывается двойная связь $\text{C}=\text{N}$ и три молекулы имина соединяются в шестичленный цикл с чередующимися атомами углерода и азота.

Кетоны с аммиаком подобных соединений не образуют. Они реагируют очень медленно и более сложно, например так:



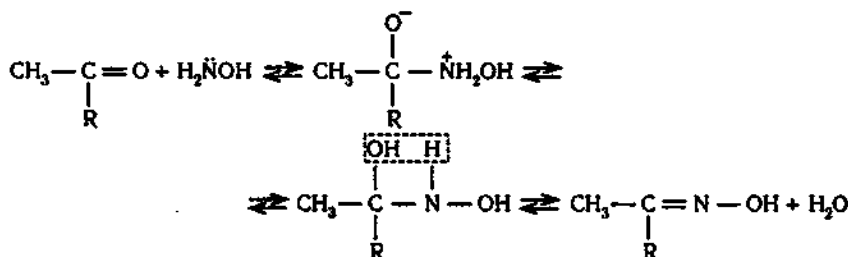
* Ацетальдегидаммиак под названием *вулканит* применяется в качестве ускорителя при вулканизации каучуков.

5. С гидроксиламином альдегиды и кетоны, выделяя воду, образуют *оксимы* (альдоксимы и кетоксимы):

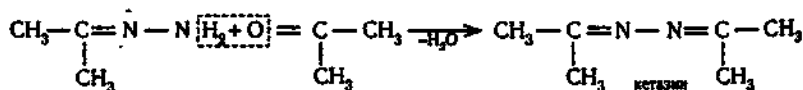
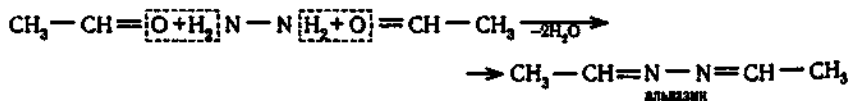
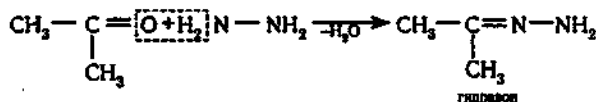


Эти реакции применяют для количественного определения карбонильных соединений *.

Механизм реакции ($\text{R}=\text{H}$ или Alk):

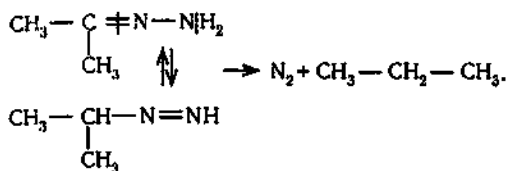


6. Особый интерес представляют реакции карбонильных соединений с гидразином и его замещенными. В зависимости от условий гидразин вступает в реакцию с альдегидами и кетонами в соотношении 1 : 1 или 1 : 2. В первом случае образуются *гидразоны*, а во втором — *азины* (альдазины и кетазины):



* При взаимодействии альдегидов с солянокислым гидроксиламином освобождается соляная кислота, которую можно оттитровать и произвести соответствующий расчет.

Гидразоны кетонов и альдегидов при нагревании с твердым КОН выделяют азот и дают предельные углеводороды (*реакция Кижнера*):



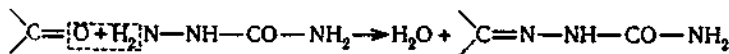
В настоящее время эту реакцию проводят нагреванием карбонильного соединения с гидразином в высококипящих полярных растворителях (ди- и триэтиленгликоли) в присутствии щелочи. Реакция может быть проведена и при комнатной температуре при действии *трет*-бутилкатали в диметилсульфоксиде (гл. 7.1).

Альдегиды и кетоны с замещенными гидразинами — с фенилгидразином* $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$ и семикарбазидом $\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ образуют соответственно фенилгидразоны и семикарбазоны. Это кристаллические вещества. Они служат для качественного и количественного определения карбонильных соединений, а также для их выделения и очистки.

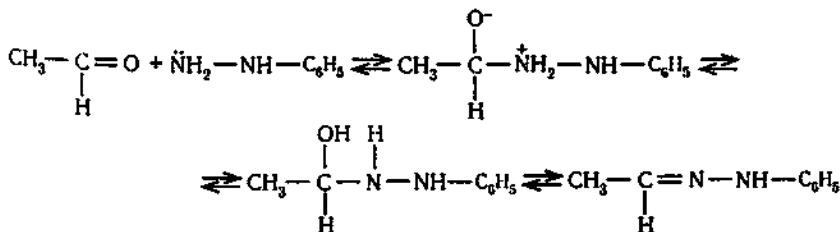
Образование фенилгидразонов:



Семикарбазоны образуются по схеме:



Реакции альдегидов и кетонов с производными гидразина по механизму аналогичны их реакциям с аммиаком и гидроксиламином. Например, для ацетальдегида и фенилгидразина:

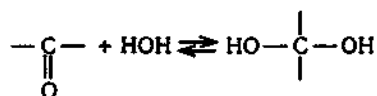


Для этих реакций характерен кислотный катализ**.

* Еще лучше с 2,4-динитрофенилгидразином.

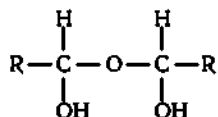
** Реакцию часто проводят в буферных растворах, так как при высокой концентрации кислоты уменьшается реакционная способность азотистого основания (образование соли).

7. Альдегиды и кетоны способны присоединять по карбонильной группе воду с образованием гидратов — геминальных гликолей. Эти соединения во многих случаях существуют только в растворах. Положение равновесия зависит от строения карбонилсодержащего соединения:

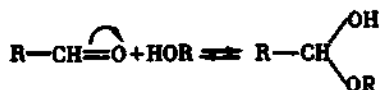


Так, формальдегид при 20 °С существует в водном растворе на 99,99% в форме гидрата, ацетальдегид — на 58%; в случае ацетона содержание гидрата незначительно, а хлораль и трихлорацетон образуют стойкие кристаллические гидраты.

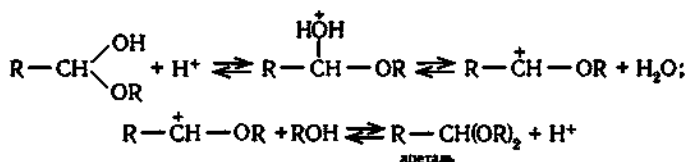
Альдегиды с более высокой молекулярной массой (C_7 и выше) образуют с водой устойчивые при низких температурах твердые полугидраты:



8. При действии на альдегиды спиртов образуются полуацетали:



В присутствии следов минеральной кислоты образуются ацетали:

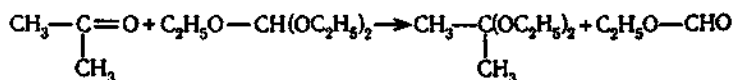


Ацетали — жидкости с приятным эфирным запахом. При нагревании с разбавленными минеральными кислотами (но не щелочами) они подвергаются гидролизу с образованием спиртов и выделением альдегидов:

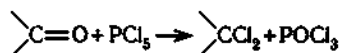


Ацеталь, полученный из масляного альдегида и поливинилового спирта, используется в качестве клея при изготовлении безосколочных стекол.

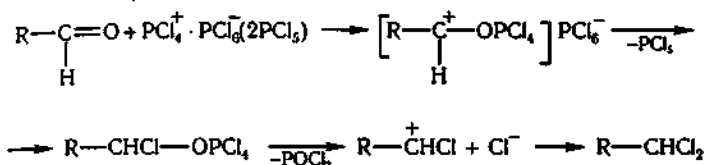
Ацетали кетонов получают более сложно — действием на кетоны этиловых эфиров ортомуравьиной $\text{HC(OC}_2\text{H}_5)_2$ или ортокремниевой кислоты:



9. Альдегиды и кетоны при взаимодействии с PCl_5 обменивают атом кислорода на два атома хлора, что используется для получения геминальных дихлоралканов:

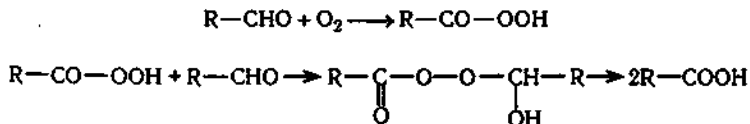


Эта реакция в стадии, определяющей характер конечного продукта, также является реакцией нуклеофильного присоединения:

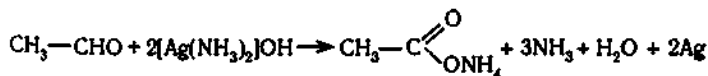


В. Реакции окисления. Окисление альдегидов идет значительно легче, чем кетонов. Кроме того, окисление альдегидов приводит к образованию кислот без изменения углеродного скелета, в то время как кетоны окисляются с образованием двух более простых кислот или кислоты и кетона.

Альдегиды окисляются кислородом воздуха до карбоновых кислот. Промежуточными продуктами являются гидропероксиды:



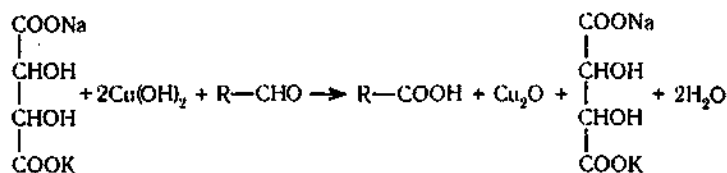
Аммиачный раствор гидроксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ при легком нагревании с альдегидами (но не с кетонами) окисляет их в кислоты с образованием свободного металлического серебра. Если пробирка, в которой идет реакция, была предварительно обезжирена изнутри, то серебро ложится тонким слоем на ее внутренней поверхности — образуется серебряное зеркало:



Эта реакция, известная под названием *реакции серебряного зеркала*, служит для качественного определения альдегидов.

Для альдегидов характерна также реакция с так называемой *фелинговой жидкостью*. Последняя представляет собой водно-щелочной раствор комплексной соли, образовавшейся из гидроксида меди и натрийкальевой соли винной кислоты. При нагревании альдегидов с фелинговой

жидкостью медь (II) восстанавливается до меди (I), а альдегид окисляется до кислоты:



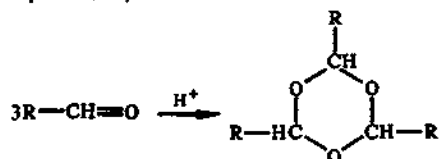
Красная окись меди Cu_2O почти количественно выпадает в осадок. Реакция эта с кетонами не идет.

Альдегиды могут быть окислены в карбоновые кислоты с помощью многих обычных окислителей, таких, как дихромат калия, перманганат калия, по ионному механизму, причем первой стадией процесса обычно является присоединение окислителя по CO -группе.

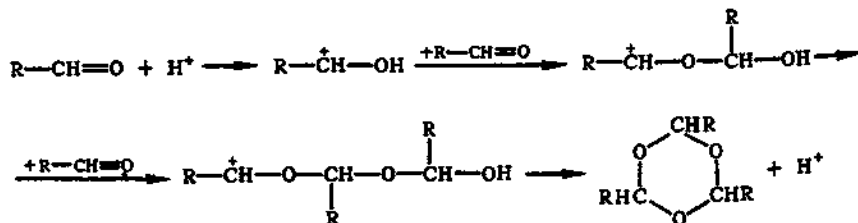
Окисление кетонов протекает с разрывом углеродной цепочки в разных направлениях в зависимости от строения кетонов.

По продуктам окисления можно судить о строении кетонов, а так как кетоны образуются при окислении вторичных спиртов, то, следовательно, и о строении этих спиртов.

Г. Реакции полимеризации. Эти реакции характерны только для альдегидов. При действии на альдегиды кислот происходит их тримеризация (частично и тетрамеризация):

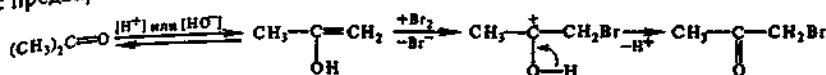


Механизм полимеризации может быть представлен в следующем виде:

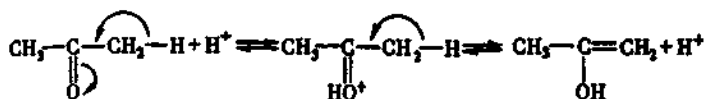
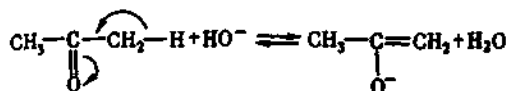


Д. Галогенирование. Альдегиды и кетоны реагируют с бромом и иодом с одинаковой скоростью независимо от концентрации галогена. Реакции ускоряются как кислотами, так и основаниями.

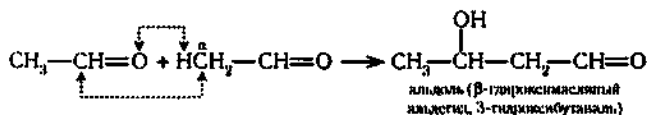
Подробное изучение этих реакций привело к выводу, что они идут с предварительным превращением карбонильного соединения в енол:



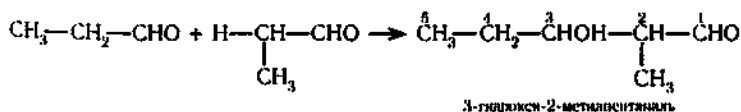
Щелочи и кислоты способствуют образованию енольных форм:



Е. Реакции конденсации. 1. Альдегиды в слабощелочной среде (в присутствии ацетата, карбоната или сульфита калия) подвергаются *альдольной конденсации* (А. П. Бородин) с образованием альдегидспиртов (гидроксиальдегидов), сокращенно называемых альдолями. *Альдоли* образуются в результате присоединения альдегида к карбонильной группе другой молекулы альдегида с разрывом связи $\text{C}-\text{H}$ в α -положении к карбонилу, как это показано на примере уксусного альдегида:



В случае альдольизации других альдегидов, например пропионового, в реакцию вступает только группа, находящаяся в α -положении к карбонилу, так как только водородные атомы этой группы в достаточной степени активируются карбонильной группой:

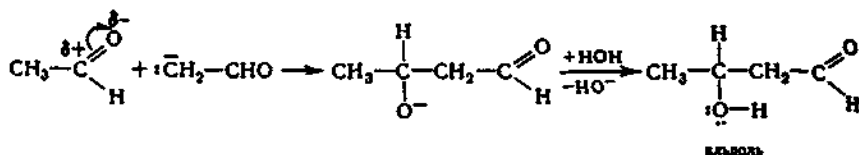


Если рядом с карбонилем находится четвертичный атом углерода, альдольизация невозможна. Например, триметилацетальдегид $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO}$ не дает альдоля.

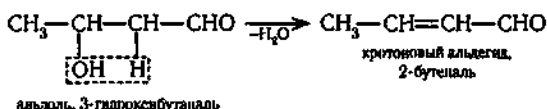
Механизм реакции альдольной конденсации, катализируемой основаниями, следующий. Альдегид проявляет свойства CH -кислоты (см. гл. 1.4). Гидроксильный ион (катализатор) обратимо отрывает протон от α -углеродного атома:



Образовавшийся *енолят-анион** — сильный нуклеофил. Он присоединяется к электрофильному атому углерода второй молекулы альдегида:

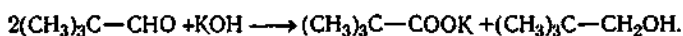


Альдоль при нагревании (без водоотнимающих веществ) отщепляет воду с образованием непредельного кротонового альдегида:



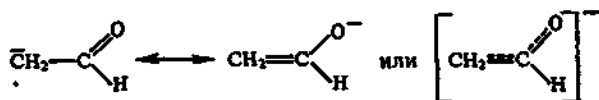
Поэтому переход от предельного альдегида к непредельному через альдоль называется *кротоновой конденсацией*. Дегидратация происходит благодаря очень большой подвижности водородных атомов в α -положении по отношению к карбонильной группе (сверхсопряжение), причем разрывается, как и во многих других случаях, β -связь по отношению к карбонильной группе.

При действии на альдегиды, способные к альдольной конденсации, сильных оснований (щелочей) в результате глубокой альдольной (или кротоновой) поликонденсации происходит осмоление. Альдегиды, не способные к альдольной конденсации, в этих условиях вступают в *реакцию Канниццаро***:



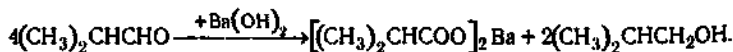
Альдольная конденсация кетонов происходит в более жестких условиях — в присутствии оснований, например $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При этом образуются β -кетонспирты, легко теряющие молекулу воды:

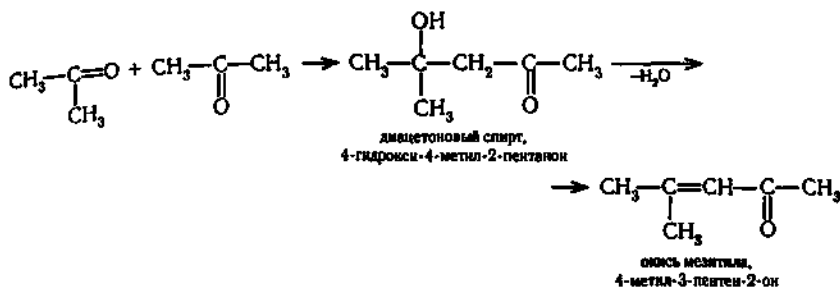
* Енолят-анион — сопряженный ион. Для него можно использовать одну из приведенных ниже формул:



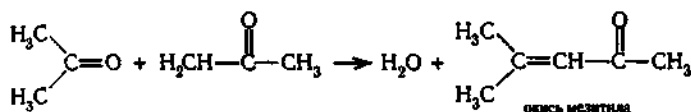
То, что реакция далее идет по углеродному реакционному центру, а не по кислородному, объясняется действием термодинамического фактора: реакция по углеродному центру экзотермическая ($-16,7$ кДж/моль), а по кислородному — эндотермическая ($83,7$ кДж/моль).

** В определенных условиях в реакцию Канниццаро вступают и альдегиды, имеющие в α -положении к карбонилу водородные атомы. так, например, изомасляный альдегид при нагревании до 150°C с гидроксидом бария дает изобутиловый спирт и изобутират бария:

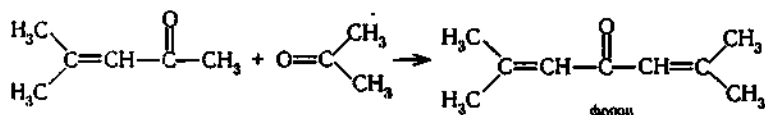




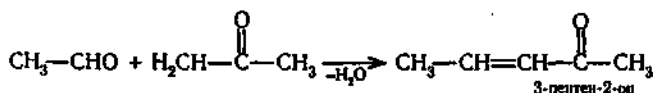
В еще более жестких условиях, например при нагревании с концентрированной серной кислотой, кетоны подвергаются межмолекулярной дегидратации с образованием непредельных кетонов:



Окись мезитила может реагировать с новой молекулой ацетона:

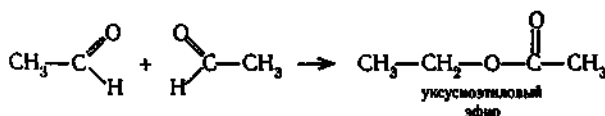


Возможна и конденсация между альдегидами и кетонами, например:

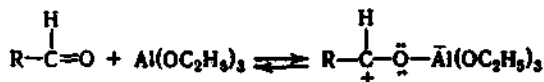


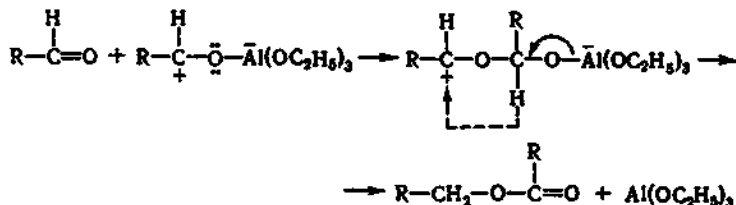
Во всех этих реакциях вначале идет альдольная конденсация, а затем дегидратация образовавшегося гидроксикетона.

2. *Сложноэфирная конденсация* альдегидов проходит при действии на них алколюлятов алюминия в неводной среде (В. Е. Тищенко).



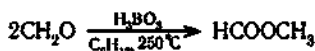
Механизм этой реакции в случае применения этилата алюминия можно представить следующим образом:



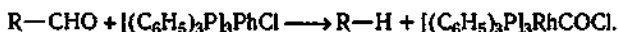


Взаимодействие алюминия с кислородным атомом альдегида значительно увеличивает электрофильность карбонильного углеродного атома, что облегчает конденсацию, перенос гидридного иона (указан стрелкой).

Недавно было показано, что H_3BO_3 является эффективным катализатором сложной конденсации. Так, параформальдегид при нагревании с H_3BO_3 в автоклаве образует метилформат:



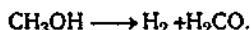
Ж. Декарбонилирование. Альдегиды при нагревании с трис(трифенилфосфин)родид-хлоридом претерпевают декарбонилирование с образованием углеводов:



При изучении химических превращений альдегидов и кетонов необходимо обратить внимание на существенные различия между ними. Альдегиды легко окисляются без изменения углеродной цепи (реакция серебряного зеркала), кетоны окисляются трудно с разрывом цепи. Альдегиды полимеризуются под влиянием кислот, образуют альдегидааммиаки, со спиртами в присутствии кислот дают ацетали, вступают в сложное молекулярное конденсацию, дают окрашивание с фуксинсернистой кислотой. Кетоны не способны к подобным превращениям.

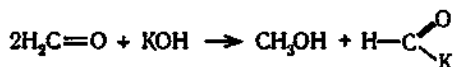
Отдельные представители. Применение

Муравьиный альдегид (формальдегид) — бесцветный газ с резким специфическим запахом, т. кип. -21°C . Он ядовит, действует раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Хорошо растворим в воде, 40%-ный водный раствор формальдегида называется формалином. В промышленности формальдегид получают двумя методами — неполным окислением метана и его некоторых гомологов и каталитическим окислением или дегидрированием метанола (при $650-700^{\circ}\text{C}$ над серебряным катализатором):

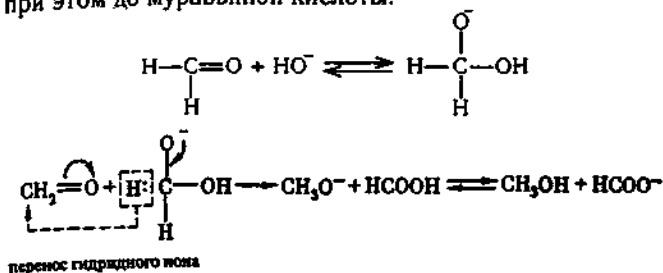


Благодаря отсутствию алкильного радикала формальдегиду присущи некоторые особые свойства.

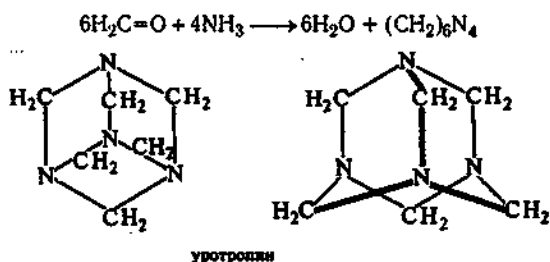
1. В щелочной среде он претерпевает реакцию окисления — восстановления (реакция Каннищаро):



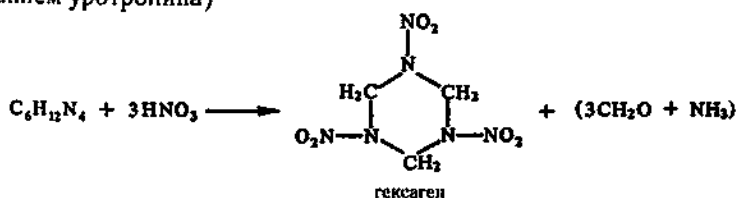
Одни молекулы формальдегида восстанавливаются другими, окисляющимися при этом до муравьиной кислоты:



2. При легком нагревании формальдегида (формалина) с аммиаком получается гексаметиленetetрамин (*уротропин*), синтезированный впервые А. М. Бутлеровым:

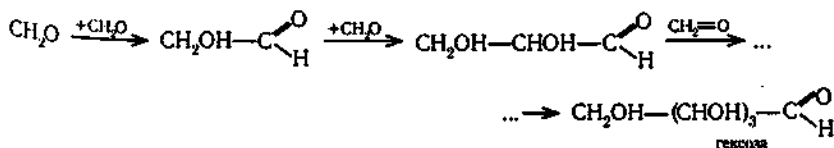


Уротропин в больших количествах применяют в производстве фенол-формальдегидных смол, взрывчатых веществ (гексогена, получаемого нитрованием уротропина)

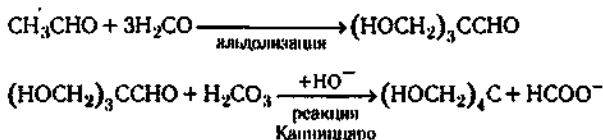


в медицине (в качестве мочегонного средства, как составная часть антигипотензивного препарата кальцекса, при лечении почечных заболеваний и др.).

3. В щелочной среде, например в присутствии известкового молока, как это впервые было показано А. М. Бутлеровым, формальдегид подвергается альдольной конденсации с образованием оксисахаридов вплоть до гексоз и еще более сложных сахаров, например:

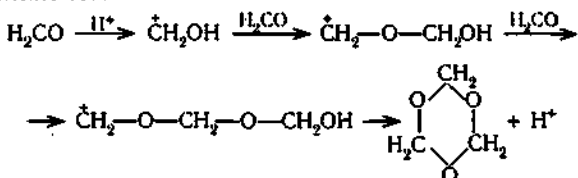


В присутствии щелочей формальдегид может конденсироваться и с другими альдегидами, образуя многоатомные спирты. Так, конденсацией формальдегида с уксусным альдегидом получают четырехатомный спирт — *пентаэритрит* $C(CH_2OH)_4$:



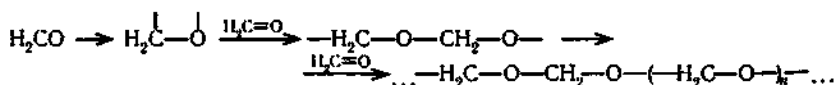
Пентаэритрит используется для получения смол и весьма сильного взрывчатого вещества — тетранитропентаэритрита (ТЭН) $C(CH_2ONO_2)_4$.

4. Формальдегид способен к полимеризации с образованием циклических и линейных полимеров. Под влиянием разбавленных кислот он образует циклический кристаллический (т. пл. $63^\circ C$) тример, называемый *триоксиметиленом*:



Тример не проявляет химических свойств альдегида, однако способен к деполимеризации с регенерацией формальдегида.

Совершенно сухой газообразный формальдегид в присутствии специфических катализаторов (например, карбонила железа) образует высокомолекулярный полиформальдегид с т. пл. $185^\circ C$:



Он не растворим при обычных температурах ни в одном растворителе, обладает высокой прочностью и применяется для изготовления синтетического волокна и разнообразных изделий (труб, листов и т. д.).

Полимеры формальдегида, образующиеся в водных растворах, имеют общую формулу $HO(CH_2-O-CH_2-O)_nH$, где n колеблется в широких пределах. При n от 8 до 100 этот полимер называется параформальдегидом (параформом). Он выпадает в виде белого осадка при стоянии концентрированных растворов формалина и имеет т. пл. $121^\circ C$.

При нагревании с разбавленной серной кислотой парформ и триоксиметилен нацело превращаются в газообразный формальдегид, на чем и основано их применение в качестве транспортабельного сырья для получения формальдегида.

Спрессованные таблетки и палочки уротропина, а также параформа или триоксиметилена применяются в качестве горючего (сухой спирт).

5. Формальдегид способен вступать в различные реакции конденсации с образованием синтетических смол, широко применяемых в промышленности. Так, поликонденсацией формальдегида с фенолом получают фенолформальдегидные смолы, с мочевиной или меламином — карбамидные смолы.

6. Продуктом конденсации формальдегида с изобутиленом (в присутствии H_2SO_4) является 4,4-диметил-1,3-диоксан, который при нагревании до 200—240 °C в присутствии катализаторов ($\text{SiO}_2 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) разлагается с образованием изопрена (гл. 1.3).

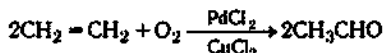
7. О различных синтезах на основе формальдегида сказано выше, например о производстве глицерина и его промежуточных продуктах. О некоторых других синтезах, например нитро- и аминоспиртов, см. гл. 12.

Формалин широко применяется в качестве дезинфицирующего вещества для дезинфекции зерно- и овошехранилищ, парников, теплиц, для протравливания семян и т. д.

Уксусный альдегид, ацетальдегид CH_3CHO , — жидкость с резким неприятным запахом. Т. кип. 21°C . Пары ацетальдегида вызывают раздражение слизистых оболочек, удушье, головную боль. Ацетальдегид хорошо растворим в воде и во многих органических растворителях.

Промышленные методы получения ацетальдегида уже были рассмотрены: гидратация ацетилена, дегидрирование этилового спирта, изомеризация окиси этилена (см. схему 5), каталитическое окисление воздуха предельных углеводородов.

В последнее время ацетальдегид получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии катализатора по схеме:

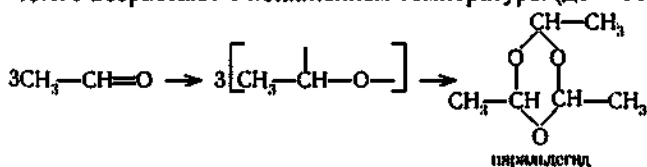


Другие 1-алкены образуют в этой реакции метилкетоны.

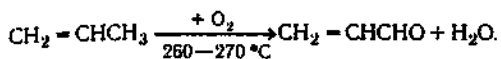
Из ацетальдегида в промышленных масштабах получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этиловый спирт, альдоль, бутиловый спирт, ацеталл, этилацетат, пентаэритрит и ряд других веществ.

Подобно формальдегиду, он конденсируется с фенолом, аминами и другими веществами, образуя синтетические смолы, которые используются в производстве различных полимерных материалов.

Под действием небольшого количества серной кислоты ацетальдегид полимеризуется в *паральдегид* ($C_2H_4O_3$)₃ и *метальдегид* (C_2H_4O)₄; количества последнего возрастают с понижением температуры (до $-10^\circ C$):



2. Прямое каталитическое окисление пропилена

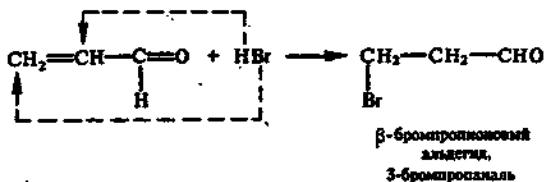


3. Дегидратация глицерина (гл. 3.4).

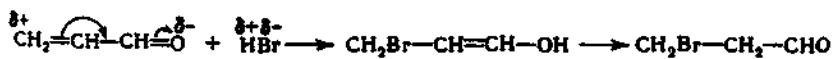
Акролеин — бесцветная жидкость с т. кип. $52,5^\circ\text{C}$, пл. $0,841$, очень острым запахом, раздражающим слизистые оболочки.

Акролеину присущи реакции, свойственные этиленовым углеводородам и альдегидам. Взаимное влияние двойной этиленовой связи и карбонильной группы находит отражение в некоторых особенностях акролеина.

1. Порядок присоединения HBr не соответствует правилу Марковникова:



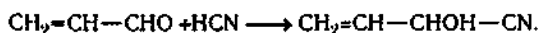
В случае акролеина, кротонового альдегида и других непредельных соединений с сопряженными двойной и карбонильной связями присоединение галогеноводородов происходит по концам сопряженной системы, причем положительно поляризованный водород направляется к отрицательно поляризованному кислороду, а отрицательно поляризованный галоген — к положительно поляризованному углероду карбонильного соединения:



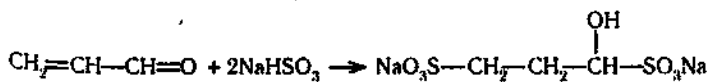
Образующаяся енольная форма альдегида немедленно превращается в более устойчивую карбонильную форму.

Таким образом, хотя водород и не направляется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, как этого требует правило Марковникова, тем не менее присоединение происходит в соответствии с электронной поляризацией реагирующих частиц, т. е. по существу в соответствии с той более общей закономерностью, которая проявляется и в реакциях присоединения по правилу Марковникова галогеноводородов к несимметричным олефинам.

2. Синильная кислота присоединяется к акролеину по карбонильной группе:



3. Гидросульфит натрия присоединяется не только по карбонильной группе, но и по этиленовой связи:



4. При хранении акролеин очень легко полимеризуется. В присутствии незначительных количеств гидрохинона он более стоек.

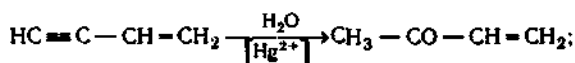
Акролеин используется для получения пластмасс, отличающихся большой твердостью. При конденсации акролеина с пентаэритритом получают полимеры, по внешнему виду похожие на обычное стекло.

Предложено использовать акролеин в качестве исходного вещества в синтезе глицерина, а также метионина (с. 219).

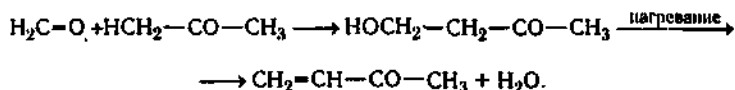
Кротоновый альдегид $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$ (2-бутеналь) — жидкость с резким запахом; т. кип. 105°C . Получается кротоновой конденсацией ацетальдегида. Применяется для получения масляного альдегида, бутанола, масляной кислоты, а также малеинового ангидрида (гл. 6.5).

Метилвинилкетон, 3-бутен-2-он $\text{CH}_3\text{—CO—CH=CH}_2$, — простейший представитель ненасыщенных кетонов. Получается преимущественно двумя способами:

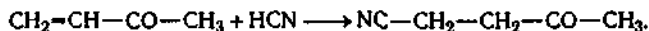
1) гидратацией винилацетилена:



2) конденсацией формальдегида с ацетоном и последующей дегидратацией (при нагревании) образовавшегося кетоспирта:



Метилвинилкетон — жидкость с т. кип. 81°C . Проявляет свойства как кетона, так и этиленовых соединений. В отличие от акролеина метилвинилкетон присоединяет HCN не по карбонильной группе, а по двойной связи:

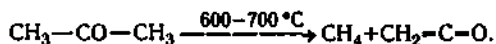


Метилвинилкетон легко полимеризуется в бесцветную стекловидную массу, применяемую в производстве изделий из полимерных материалов.

3. КЕТЕНЫ

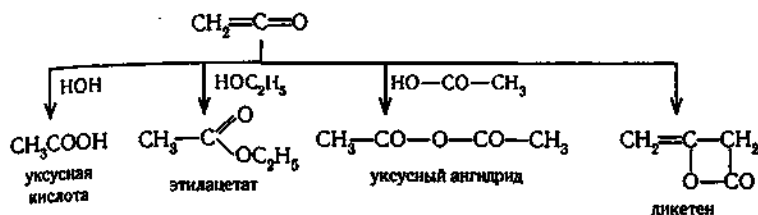
Кетены — своеобразные соединения, напоминающие по строению предельные кетоны и аллены.

Кетен — первый представитель ряда кетенов. Это газ с резким запахом. Его в больших количествах получают пиролизом ацетона:



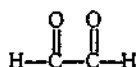
Кетен не проявляет обычных свойств кетонов — не дает оксима, фенилгидразона, отличается большой склонностью к реакциям присоединения (обычно по связи C=O). При хранении образует димер — *дикетен*.

В химической промышленности из кетена в крупных масштабах получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этилацетат, дикетен, ацетоуксусный эфир (см. гл. 12) и другие вещества, являющиеся полупродуктами в производстве красителей, лекарственных веществ (например, синтез через дикетен, см. гл. 5.3):

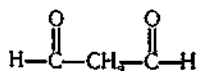


4. ДИАЛЬДЕГИДЫ И ДИКЕТОНЫ

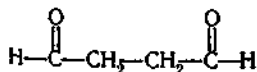
Диальдегиды и дикетоны — соединения, содержащие две карбонильные группы в молекуле. По взаимному положению этих групп различают α -, β -, γ - и т. д. диальдегиды и дикетоны. Приведем несколько примеров диальдегидов и дикетонов:



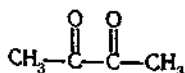
глиоксаль, или этандиаль (α -диальдегид)



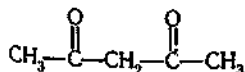
малоновый альдегид (β -диальдегид)



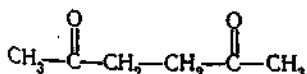
янтарный альдегид, 1,4-бутандиаль (γ -диальдегид)



диацетил *, бутандион (α -дикетон)

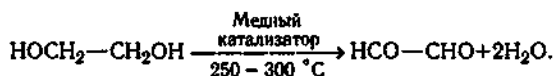


ацетилацетон, 2,4-пентандион (β -дикетон)



ацетонилацетон, 2,5-гександион (γ -дикетон)

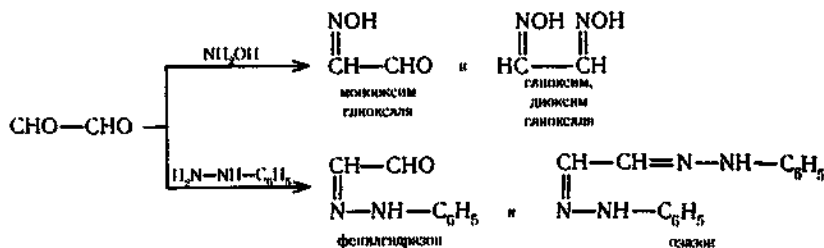
Глиоксаль получают осторожным окислением таких органических соединений, как спирт, уксусный альдегид, этиленгликоль и др., диоксидом селена или кислородом воздуха в присутствии катализатора:



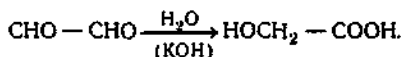
* $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ остаток уксусной кислоты, называется ацетилом.

Это твердое вещество желтого цвета с т. пл. 15 °С и т. кип. 50,4 °С; в расплавленном состоянии очень быстро полимеризуется в твердый бесцветный полимер (тример).

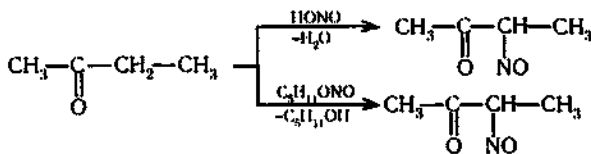
Глиоксаль обладает всеми свойствами альдегидов. В реакции может участвовать как одна, так и две карбонильные группы, например:



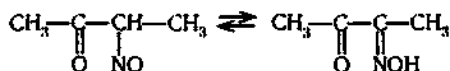
При воздействии концентрированного раствора гидроксида калия глиоксаль превращается в оксиуксусную (гликолевую) кислоту (внутримолекулярное окисление — восстановление, реакция Канницзаро):



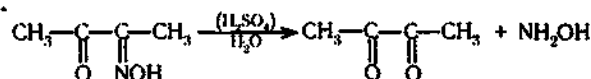
Диацетил получают из метилэтилкетона обработкой азотистой кислотой или ее амилевым эфиром:



Образующийся нитрозокетон изомеризуется в монооксим дикетона:



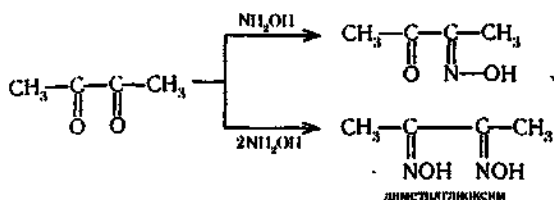
При кипячении последнего с разбавленной серной кислотой получают диацетил и гидросиламин:



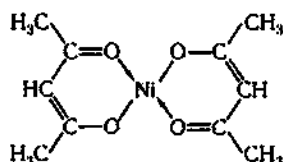
Диацетил — желтая жидкость с острым запахом, т. кип. 88 °С. Пары диацетила имеют желтый цвет.

Диацетил обладает свойствами кетонов, причем в реакцию может вступать или одна, или обе карбонильные группы. Например, диацетил с гид-

роксиламином может образовывать моно- или диоксим, последний называется *диметилглиоксимом*:

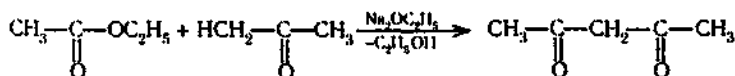


Диметилглиоксим с солями никеля дает яркий красно-фиолетовый кристаллический осадок. Эта реакция, открытая Л. А. Чугаевым, служит для качественного и количественного определения никеля. Осадок — внутрикомплексная соль (кешневидное, *хелатное* соединение):

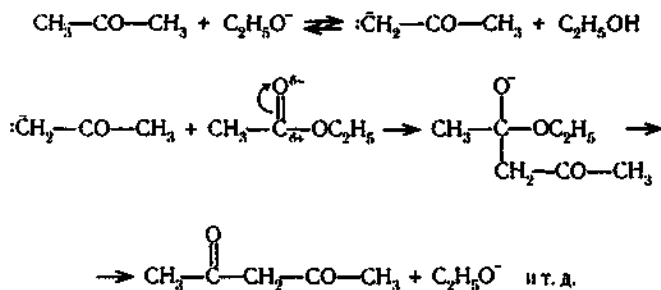


Диацетил применяют для придания соответствующего запаха маргарину и сырам.

Ацетилацетон — жидкость, обладающая приятным запахом, т. кип. 137 °С. Получается конденсацией этилацетата с ацетоном в присутствии алкоголята натрия:

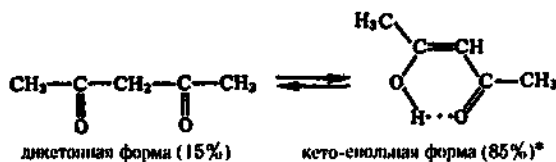


Механизм этой реакции представляется в следующем виде. Аннион этилата отщепляет протон от молекулы кетона (кетон является более кислым соединением, чем сложный эфир) с образованием реакционноспособного анниона, который, будучи нуклеофильным реагентом, присоединяется к электрофильному углероду эфира:



Ацетилацетон, как и другие аналогичные β-дикетоны, реагирует с участием одной или двух карбонильных групп. Но для него характерны и свойства непредельного кетоспирта, что обусловлено способностью β-дикетонов

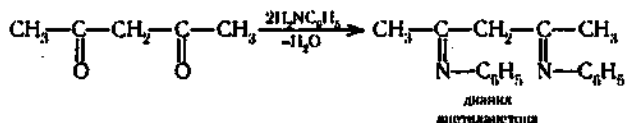
к таутомерному превращению — самопроизвольной обратимой равновесной изомеризации — *кето-енольной таутомерии*:



В свободном виде ацетилацетон представляет собой равновесную смесь дикетона и непредельного кетоспирта с сильным преобладанием последнего. Большая устойчивость енольной формы (в отличие от монокетон, гл. 5.1) обусловлена возможностью образования внутримолекулярной водородной связи.

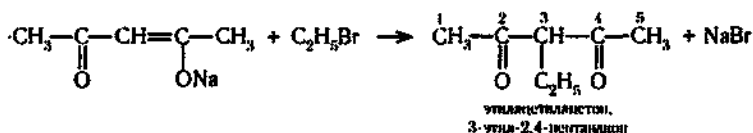
В химические превращения ацетилацетон вступает и как дикетон и как непредельный кетоспирт.

Так, например, при взаимодействии с избытком анилина ацетилацетон реагирует как дикетон: в реакцию вступают обе карбонильные группы:

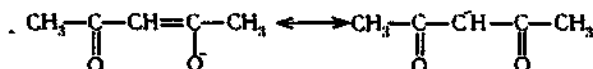


С другой стороны, при взаимодействии с металлическим натрием ацетилацетон реагирует как непредельный спирт, образуя енолят. С раствором хлорида железа FeCl_3 он дает интенсивную окраску, специфическую для соединений, содержащих гидроксильную группу у атома углерода с двойной связью и т. п.

Натрийенолят ацетилацетона при взаимодействии с галогеналкилами превращается в алкилазамещенный ацетилацетон, т. е. наблюдается замещение не у атома кислорода, а у атома углерода:

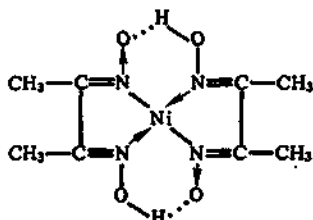


Это проявление двойственной реакционной способности — *амбидентности* — аниона алколата ацетилацетона:



Другие металлы — железо, медь, алюминий, хром и т. д. — также образуют еноляты. Эти еноляты имеют строение внутримолекулярных *хелатных солей* типа:

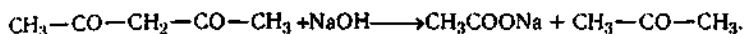
* Непредельные спирты этиленового ряда по систематической номенклатуре имеют окончание *-енол*.



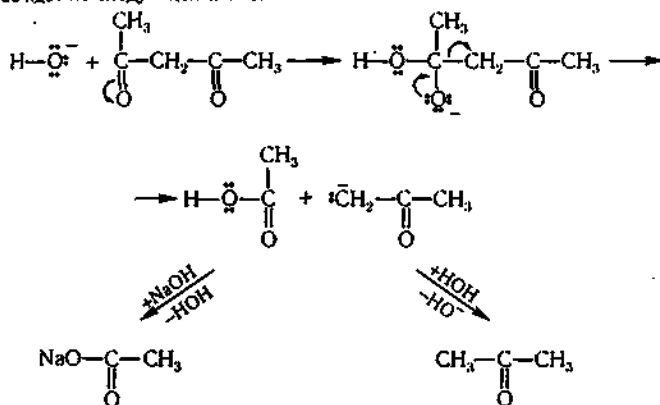
Многие из них перегоняются или возгоняются без разложения, что было использовано для точного определения валентности некоторых металлов (например, алюминия и бериллия).

Подробнее о кето-енольной таутомерии и двойственной реакционной способности см. гл. 11.

Ацетилацетон быстро гидролизуется теплыми едкими щелочами с образованием соли уксусной кислоты и ацетона:



Процесс идет по следующей схеме:



ГЛАВА 6

ОДНО- И МНОГООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Органические карбоновые кислоты характеризуются наличием *карбоксильной группы* $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$. По числу этих групп различают одно-, двух-, трех- и вообще многоосновные кислоты. Органические кислоты могут быть предельными (насыщенными) — карбоксил связан с алкилом — и непредельными (ненасыщенными) — карбоксил связан с непредельным радикалом.

1. ОДНООСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу $C_nH_{2n}O_2$ или $C_nH_{2n+1}COOH$.

Изомерия. Номенклатура

Кислоты с числом углеродных атомов меньше четырех не имеют изомеров, кислота с четырьмя атомами углерода имеет два изомера, для кислот общей формулы $C_5H_{10}O_2$ известно четыре изомера. Число изомеров, как и следовало ожидать, увеличивается по мере возрастания длины углеродной цепи.

Кислоты от C_1 до C_3 имеют следующие формулы и названия (тривиальная и систематическая номенклатура):

$H-COOH$	муравьиная, метановая кислота
CH_3-COOH	уксусная, этановая кислота
CH_3-CH_2-COOH	пропионовая, пропановая кислота
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	масляная, бутановая кислота
$\begin{array}{c} \overset{3}{CH_3}-\overset{2}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}}-\overset{1}{COOH} \end{array}$	изомасляная, диметилуксусная, 2-метилпропановая кислота
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	валериановая, пентановая кислота
$\begin{array}{c} \overset{1}{CH_3}-\overset{3}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{COOH} \end{array}$	изопропилуксусная, 3-метилбутановая кислота
$\begin{array}{c} \overset{1}{CH_3}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}}-\overset{1}{COOH} \end{array}$	метилэтилуксусная, 2-метилбутановая кислота
$\begin{array}{c} \overset{3}{CH_3}-\overset{2}{\underset{\underset{\overset{CH_3}{ }}{C}}{C}}-\overset{1}{COOH} \\ \underset{\underset{CH_3}{ }}{\quad} \end{array}$	триметилуксусная, 2,2-диметилпропановая кислота

По систематической номенклатуре кислоты называют по соответствующим предельным углеводородам с добавлением окончания *-овая* и слова *кислота*, причем счет цепи начинается от карбоксильной группы.

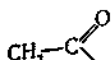
Тривиальные названия некоторых других кислот:

$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	капроновая кислота
$CH_3-(CH_2)_5-COOH$	энантовая кислота
$CH_3-(CH_2)_{11}-COOH$	лауриновая кислота
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	пальмитиновая кислота
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	стеариновая кислота

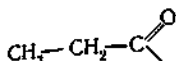
Радикалы кислот — *ацилы* — имеют следующие названия:



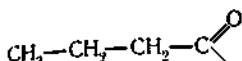
формил, метаноил (радикал муравьиной кислоты)



ацетил, этаноил (радикал уксусной кислоты)



пропионил, пропанонил (радикал пропионовой кислоты)

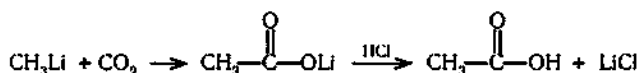


бутирил, бутаноил (радикал масляной кислоты)

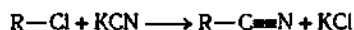
Способы получения

Известен ряд общих способов получения кислот. Многие из них уже были рассмотрены ранее:

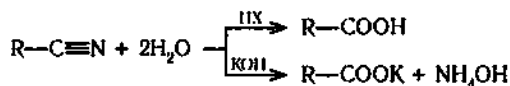
1. Окисление первичных спиртов (гл. 3.1).
2. Окисление альдегидов (гл. 5.1).
3. Синтез через металлорганические соединения, например:



4. Гидролиз (омыление) нитрилов ($\text{R}-\text{CN}$), в свою очередь получаемых взаимодействием галогеналкилов с цианидом калия:



Реакцию проводят, нагревая нитрилы с водными растворами минеральных кислот или щелочей. При этом в кислой среде азот выделяется в виде аммонийной соли, а в щелочной — в виде аммонийного основания, кислота же получается в виде соли:



В промышленности кислоты получают следующими способами:

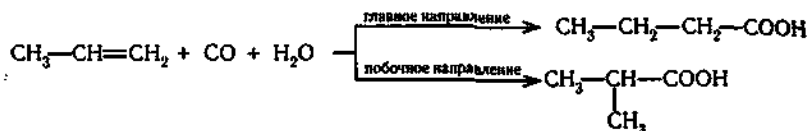
1. Окисление парафиновых углеводородов воздухом или техническим кислородом при высокой температуре в присутствии или в отсутствие катализаторов. Низшие углеводороды (с числом атомов углерода до 8) окисляются главным образом в паровой фазе, при повышенном давлении, а высшие углеводороды (парафины $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, для получения кислот $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ — $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$) — преимущественно в жидкой фазе. Окисление проводят при температуре около 500 °С и атмосферном давлении или при 400 °С под давлением 12—20 МПа (130—200 атм). Катализаторами

служат металлы, их соли и оксиды. При получении высших жирных кислот в присутствии катализаторов температуру снижают до 130—150 °С. При окислении углеводородов обычно образуется смесь кислот с различным количеством углеродных атомов.

2. Оксосинтез применяют в двух вариантах:

а) с его помощью получают альдегиды и окисляют их в соответствующие кислоты;

б) взаимодействием олефинов с оксидом углерода (II) и водяным паром в присутствии катализаторов (тетракарбонил никеля, H_3PO_4 и др.) при температуре 300—400 °С и давлении $2-5 \cdot 10^7$ Па (200—500 атм) получают смесь кислот нормального и изо строения, например:



Физические свойства

Низшие кислоты с числом атомов углерода до 3 — легкоподвижные бесцветные жидкости с характерным острым запахом; они смешиваются с водой в любых соотношениях. Большинство кислот C_4-C_9 — маслянистые жидкости с неприятным запахом. Растворимость их в воде сильно уменьшается по мере возрастания молекулярных масс. Кислоты от C_{10} и выше — твердые вещества, нерастворимые в воде. Плотности муравьиной и уксусной кислот больше единицы, остальных — меньше единицы. Температура кипения кислот возрастает по мере увеличения молекулярной массы, при этом и том же числе углеродных атомов кислоты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем кислоты изо строения. Например, валериановая кислота $CH_3-(CH_2)_4-COOH$ кипит при 186,0 °С, а изомерная ей триметилуксусная $(CH_3)_3C-COOH$ при 163,7 °С.

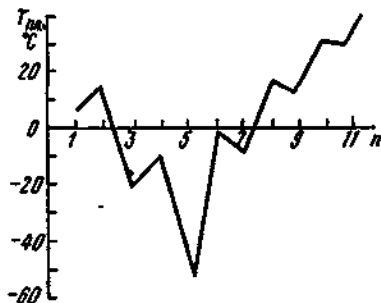
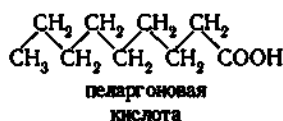
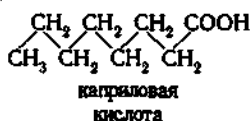
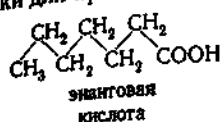


Рис. 46. Зависимость температуры плавления одноосновных кислот от числа атомов углерода в молекуле кислоты

У кислот нормального строения наблюдается интересная закономерность: температура плавления кислот с четным числом углеродных атомов выше, чем температура плавления соседних кислот с нечетным числом углеродных атомов. Каприловая кислота $C_7H_{15}COOH$ плавится, например, при 16,2 °С, а рядом стоящие энантовая $C_6H_{13}COOH$ и пеларгоновая $C_8H_{17}COOH$ имеют соответственно т. пл. -10,5 и 12,5 °С (рис. 46). Это явление объясняют различным про-

пространственным расположением метильной и карбоксильной групп относительно друг друга. В кислотах четного ряда они расположены по разные стороны от оси молекулы, а нечетного — по одну сторону, что схематически для приведенных примеров можно изобразить так:

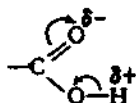


Благодаря более симметричному строению молекулы кислоты с четным числом углеродных атомов сильнее взаимодействуют между собой в кристаллической решетке и ее труднее разрушить при нагревании.

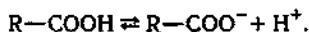
Сравнение температур кипения кислот и спиртов с одинаковым числом углеродных атомов показывает, что кислоты кипят при значительно более высоких температурах, чем спирты. Например, температура кипения уксусной кислоты 118,5 °C, а этилового спирта 78,3 °C. Это можно объяснить тем, что молекулы кислот более ассоциированы. Об этом свидетельствуют также молекулярная масса и плотность паров некоторых кислот. Экспериментальное определение этих констант приводит к удвоенным величинам.

Химические свойства

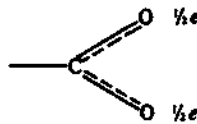
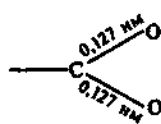
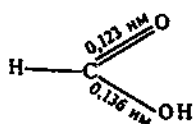
Кислотный характер карбоновых кислот ярко выражен. Это объясняется взаимным влиянием атомов в карбоксильной группе: в ней электронная плотность смещена в сторону наиболее электроноакцепторного атома — кислорода:



Это ослабляет связь между кислородом и водородом и облегчает отделение иона водорода, т. е. диссоциацию кислоты:



Связи между атомами углерода и кислорода в карбоксильной группе в соответствии с обычной формулой не равноценны, тогда как в карбоксилатном ионе оба атома кислорода равноценны: три *p*-электрона делокализованы между тремя ядрами (рис. 47):



Степень диссоциации, а следовательно, и сила кислот зависят также от величины и характера радикала, связанного с карбоксильной группой:

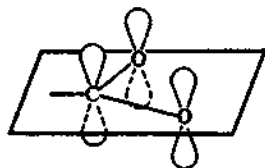


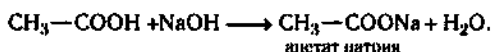
Рис. 47. Схема строения карбоксилатного иона

константа диссоциации кислот немного уменьшается с увеличением радикала. Например, для уксусной кислоты $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$, а для валериановой — $K = 1,50 \cdot 10^{-5}$. Из жирных кислот наиболее сильной является муравьиная кислота ($K = 2,14 \cdot 10^{-4}$). В общем органические карбоновые кислоты являются слабыми кислотами.

Сила карбоновых кислот увеличивается, если водородные атомы радикала, особенно у соседнего с карбоксильной группой углерода, замещаются электроноакцепторными (электронооттягивающими) атомами или группами.

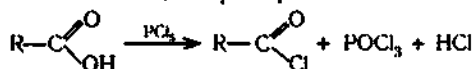
С участием карбоксильной группы кислоты образуют ряд *производных кислот*: соли, галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы и др.

1. Карбоновые кислоты способны образовывать соли с металлами, с их оксидами и гидроксидами:

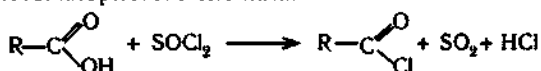


Свойства солей карбоновых кислот уже рассматривались ранее. Пиролизом натриевых солей в присутствии твердой щелочи, а также электролизом получают углеводороды.

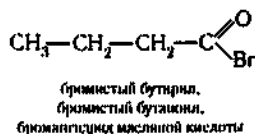
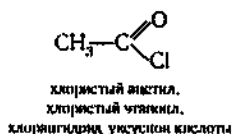
2. При действии галогенидов фосфора на карбоновые кислоты образуются *галогенангидриды кислот*. При этом, как и в случае спиртов, гидроксил замещается галогеном, например:



Хлорангидриды кислот могут быть получены также действием на органические кислоты хлористого тионила:



Галогенангидриды кислот можно называть по кислоте и галогену, например хлорангидрид уксусной кислоты. Но чаще их называют по кислотному радикалу $\text{R—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$ — *ацилу*. Перед названием ацила указывают галоген. Например:

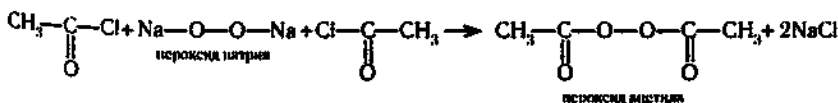
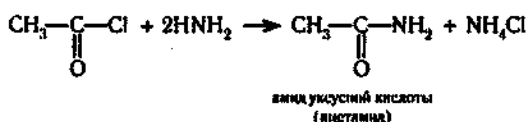
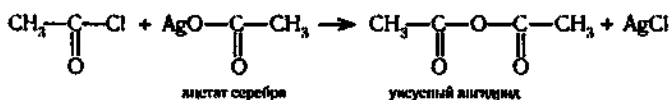
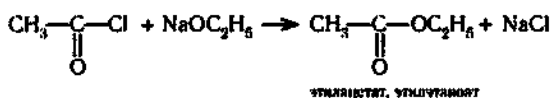
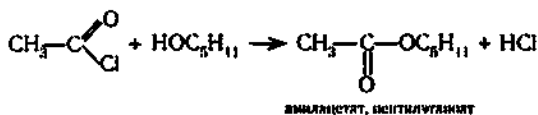


Низшие галогенангидриды — жидкости с весьма резким запахом, раздражающим слизистые оболочки.

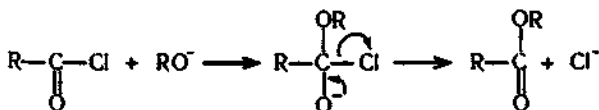
Галоген в галогенангидридах обладает большой реакционной способностью убывающей в ряду:



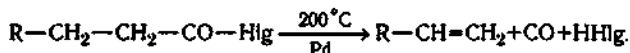
При взаимодействии галогенангидридов с соединениями, содержащими атом металла или активный атом водорода, происходит замена его кислотным остатком. Подобные реакции называются *ацилированием*, в частности ацетилизацией (если в новую молекулу входит ацетил). Рассмотрим некоторые из таких реакций на примере хлористого ацетила:



Таким образом, исходя из галогенангидридов кислот можно получить все производные кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, пероксиды и др. Все эти реакции являются реакциями нуклеофильного замещения и идут в большинстве случаев по *тетраэдрическому* механизму (в случае слабых электрофилов по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$). Например:

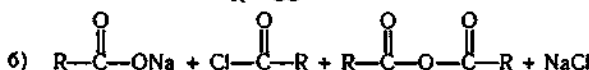
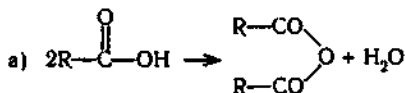


Галогенангидриды кислот, имеющие в β -положении атомы водорода, при нагревании в присутствии каталитических количеств палладия легко декарбонилируются с образованием олефинов:



Ацилгалогениды, не имеющие в β -положении атомов водорода, дают при этом алкилгалогениды с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходном ацилгалогениде.

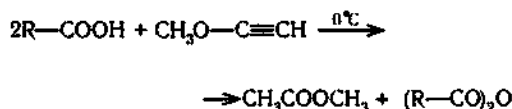
3. При дегидратации кислот или при взаимодействии солей кислот с их галогенангидридами образуется ангидриды кислот:



Первый способ применим не для всех кислот. Так получают, например, ангидрид уксусной кислоты. Пары кислоты пропускают при высокой температуре над Al_2O_3 , продукты реакции быстро охлаждают и отделяют воду. Ангидрид трифторуксусной кислоты получают действием на кислоту сильного водоотнимающего средства P_2O_5 . Второй способ более универсален.

Чтобы получить смешанный ангидрид, берут соответствующие производные разных кислот. Например, натриевая соль масляной кислоты с хлористым ацетилом образует уксусно-масляный ангидрид.

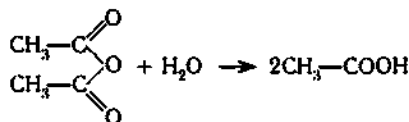
Для получения ангидридов кислот удобным реагентом является метоксиацетилен:



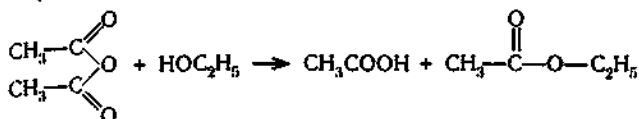
Ангидриды низших кислот — легкоподвижные жидкости с острым запахом; в воде плохо растворимы или вовсе нерастворимы. Кипят при более высокой температуре, чем соответствующие кислоты.

Ангидриды кислот обладают большой химической активностью и являются, как и галогенангидриды, хорошими ацилирующими агентами:

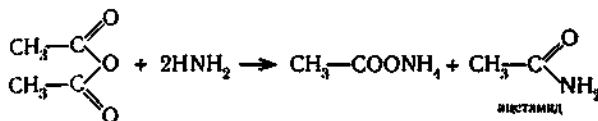
а) при легком нагревании с водой они образуют соответствующие кислоты:



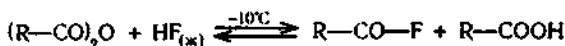
б) со спиртами образуют смесь кислоты и сложного эфира:



в) с аммиаком дают смесь соли кислоты и ее амида:

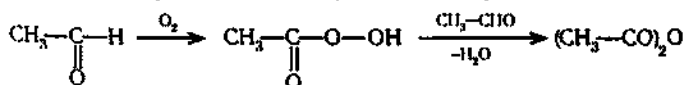


г) ангидриды кислот реагируют с галогеноводородами с образованием галогенангидридов кислот. Эта реакция особенно важна для получения фторангидридов:



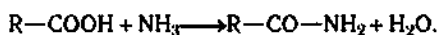
Все эти реакции идут подобно реакциям хлорангидридов кислот в большинстве случаев по тетраэдрическому механизму.

Уксусный ангидрид широко применяется при ацетилировании органических гидроксилсодержащих соединений (например, в производстве ацетатного шелка). В промышленности его получают окислением уксусного альдегида кислородом воздуха на медно-кобальтовом катализаторе. При этом вначале образуется гидропероксид ацетила, реагирующий с уксусным альдегидом с образованием уксусного ангидрида:

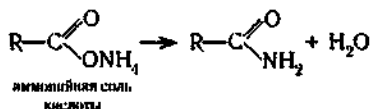


В небольших количествах уксусный ангидрид получают также из ацетона через кетен (см. гл. 5.3).

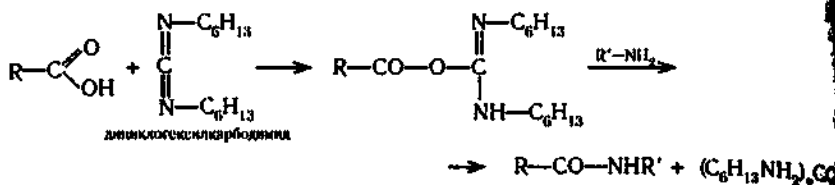
4. При пропускании паров кислот вместе с аммиаком над дегидратирующими катализаторами получают **амиды кислот**:



Амиды кислот получают также действием NH_3 на галогенангидриды или ангидриды кислот (см. выше) или из аммонийных солей кислот. При сухой перегонке этих солей отщепляется вода с образованием амидов кислот:

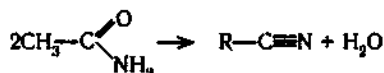


Одним из наиболее важных современных реагентов, используемым для получения кислот, является дициклогексилкарбодимид:

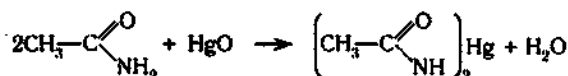


Амиды кислот — кристаллические вещества (кроме жидкого амид муравьиной кислоты — формамида). Они подвержены различным превращениям:

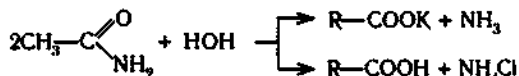
а) при нагревании с P_2O_5 отщепляется вода с образованием нитрилов кислот:



б) водород аминогруппы NH_2 сравнительно легко замещается металлами. Ацетамид, например, реагирует с оксидом ртути:



в) амиды при кипячении с водными растворами минеральных кислот и щелочей гидролизуются с образованием карбоновой кислоты или ее соли:



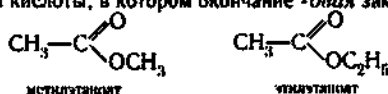
Амиды кислот образуются как промежуточный продукт при омылении нитрилов.

5. Характерной особенностью карбоновых кислот является их способность образовывать со спиртами в присутствии минеральных кислот сложные эфиры — реакция этерификации *:



Как указывалось ранее, эта реакция обратима. Равновесие (в случае простейших спиртов и кислот) наступает тогда, когда в реакцию вступает по 2/3 моль исходных веществ (Бертло, 1862). По исследованиям

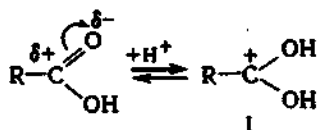
* Названия сложных эфиров образуют из названия спиртового радикала в качестве приставки и названия кислоты, в котором окончание *-овая* заменяется на *-ат*, например:



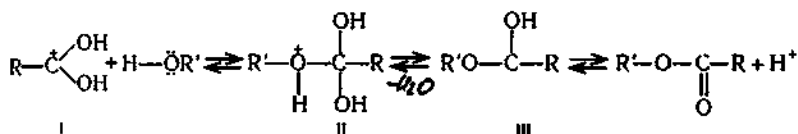
Их также называют по спиртовому радикалу и кислоте, добавляя слово *эфир*: метиловый или соответственно этиловый эфир уксусной кислоты. Общеприняты и такие названия: ацилформат, алкилацетат и др., соответственно метил- или этилацетат.

Н. А. и Б. Н. Меншуткиных, скорость реакции этерификации зависит от строения спиртов и кислот. Кислоты строения $R-CH_2-COOH$ скорее вступают в реакцию, чем кислоты строения $R_2CH-COOH$ и $R_3C-COOH$.

Роль катализаторов в реакции этерификации играют ионы водорода. Кислород карбонильной группы кислоты, захватывая протон, образует карбокатион I:

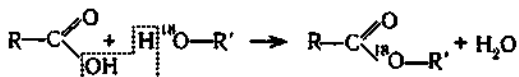


Карбокатион I присоединяет молекулу спирта за счет неподеленных электронов атома кислорода с образованием промежуточного тетраэдрического комплекса II, который способен обратимо распадаться с отщеплением воды и образованием нового карбокатиона сложного эфира III. При диссоциации последнего образуется сложный эфир, причем освобождается катализатор — протон:



Большой интерес представлял вопрос: кислота или спирт отщепляют гидроксил при реакциях эфиробразования.

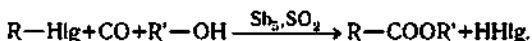
С помощью «меченых атомов» (тяжелого изотопа кислорода ^{18}O) было показано, что вода при этерификации образуется за счет водорода спирта и гидроксила кислоты:



Сложные эфиры получают также взаимодействием галогенацилов со спиртами и алкоголями и нагреванием солей карбоновых кислот с галогеналкилами и действием спиртов на ангидриды кислот.

Возможно получение сложных эфиров и с помощью ионообменных смол из карбоновых кислот и галогенопроизводных.

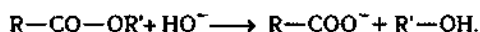
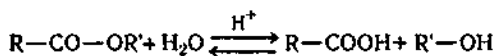
Они могут быть также получены из галогенопроизводных карбонилированием на катализаторах:



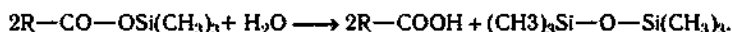
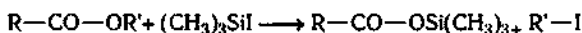
Сложные эфиры низших кислот и спиртов — жидкости с приятным запахом, имитирующим в некоторых случаях запах плодов. Их применяют в пищевой промышленности в качестве фруктовых эссенций (изоамилацетат — грушевая эссенция). Кроме того, они применяются как растворители (бутилацетат).

Преобразования сложных эфиров сходны с превращениями других производных кислот. Обычно они проходят по тетраэдрическому механизму. Сложные эфиры — мягкие алкилирующие средства.

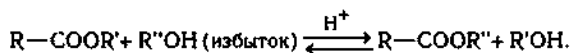
1. При нагревании с водой в присутствии кислот и щелочей, особенно в присутствии краун-эфиров (гл. 4.2), сложные эфиры подвергаются гидролизу с образованием соответственно кислот или их солей:



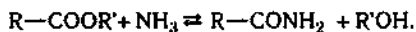
Для расщепления сложных эфиров используется также специфический реагент $(CH_3)_3SiI$:



2. При нагревании со спиртами в присутствии кислот сложные эфиры вступают в реакцию переэтерификации. Таким путем получают некоторые менее доступные сложные эфиры:



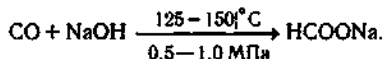
3. При обработке жидким аммиаком эфиры образуют амиды кислот:



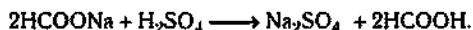
Отдельные представители. Применение

Муравьиная кислота $HCOOH$ — жидкость с резким запахом, т. кип. $100,8^\circ C$. Образует с водой азеотропную смесь, содержащую 77,5% кислоты и кипящую при $107^\circ C$. При попадании на кожу вызывает ожоги. Вдыхание ее паров вызывает сильное раздражение дыхательных путей.

В промышленности муравьиную кислоту получают из ее натриевой соли (формиата натрия), которая образуется при пропускании оксида углерода через раствор гидроксида натрия:

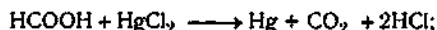


Полученную соль действием серной кислоты переводят в свободную кислоту:

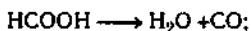


Муравьиная кислота обладает многими химическими свойствами обычных кислот. Но ей присущи и некоторые специфические свойства:

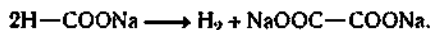
1. Она легко окисляется и служит поэтому хорошим восстановителем:



2. При нагревании с концентрированной H_2SO_4 распадается с образованием воды и CO :

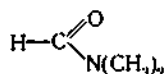


3. Формиаты щелочных металлов при сплавлении распадаются с образованием солей щавелевой кислоты:



Муравьиная кислота применяется (вместо уксусной кислоты) при крашении тканей, в кожевенном производстве, в консервном, спиртовом и пивоваренном производствах. Она применяется также в медицине, для приготовления катализаторов и в ряде синтезов.

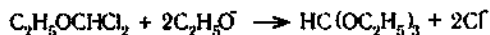
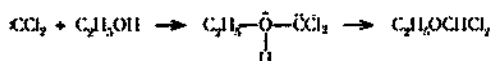
Из производных муравьиной кислоты в последнее время приобрел большое значение *диметилформамид*:



Эта жидкость с т. кип. 153°C является селективным растворителем при выделении ацетилена из газовых смесей (один объем диметилформамида растворяет при 25°C и обычном давлении 31,4 объема ацетилена) и при абсорбции хлороводорода, SO_2 , CO_2 и некоторых других газов. В качестве растворителя диметилформамид применяют при производстве волокна *нитрон*.

Известны также сложные эфиры муравьиной кислоты, отвечающие ее ортоформе $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ (в свободном состоянии не существует), например $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — ортомуравьиный эфир.

Его получают действием на хлороформ алкоголятов. Реакция идет с промежуточным образованием дихлоркарбена (гл. 2.2):

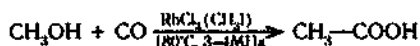


Уксусная кислота CH_3COOH (безводная) при $+16,6^\circ\text{C}$ застывает в кристаллическую массу, напоминающую кристаллы льда, поэтому такую

кислоту называют *ледяной*. Она обладает характерным острым (уксусным) запахом, смешивается с водой в любом соотношении и кипит при нормальном давлении без разложения при 118,5 °С. В промышленных масштабах ее получают рядом способов, рассмотренных ранее: 1) из ацетилена через уксусный альдегид; 2) при окислении предельных углеводов; 3) при окислении спирта.

В США уксусную кислоту получают главным образом окислением бутана.

Разработан способ получения уксусной кислоты оксосинтезом по схеме:

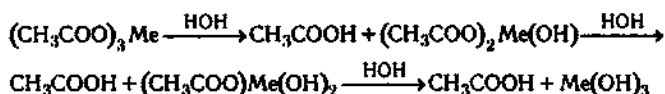


Ледяная уксусная кислота является прекрасным растворителем для многих органических веществ. Водные растворы кислоты поступают в продажу под названием столового уксуса (3—5%-ный раствор) и уксусной эссенции (70—80%-ный раствор). Ледяная и концентрированная уксусная кислота вызывают ожоги на коже.

В химическом отношении для уксусной кислоты характерны все свойства карбоновых кислот.

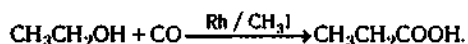
Уксусная кислота широко применяется при крашении и ситцепечатании, в кожевенном производстве, для получения сложных эфиров, используемых в лакокрасочной (растворители), пищевой (эссенции) и других отраслях промышленности. Уксусная кислота в больших количествах расходуется для производства уксусного ангидрида, винилацетата, как консервирующее и вкусовое вещество, а также в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ.

Большое практическое значение имеют соли уксусной кислоты — натрия, алюминия, хрома, железа, меди, свинца и др. Большинство этих солей растворимо в воде; при нагревании их водных растворов происходит ступенчатый гидролиз. Например, соли трехвалентных металлов (Al, Fe, Cr) гидролизуются по схеме



Этим пользуются в красильной промышленности для нанесения на ткань или пряжу гидроксидов алюминия, хрома и др.

Пропионовая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ плавится при -22°C и кипит при 141°C . Ее получают преимущественно окислением пентана. Она может быть получена также «оксосинтезом»:



Пропионовая кислота находит все большее применение в синтезе гербицидов, консервантов, полимерных материалов.

Высшие жирные кислоты. В природе в свободном состоянии и в составе жиров обнаружено несколько десятков предельных жирных кислот. Низшие члены ряда ($C_4—C_{10}$) входят в состав липидов молока. Кислоты с промежуточной длиной цепи ($C_8—H_{14}$) содержатся в маслах некоторых семян. Наиболее распространены в природе *пальмитиновая* $C_{15}H_{31}COOH$ и *стеариновая* $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты. В промышленности их получают гидролизом (омылением) жиров, а также каталитическим окислением парафинов. Соли этих кислот называют *мылами*.

Мылами называют соли щелочных металлов жирных кислот, содержащих 10—18 углеродных атомов. Они имеют длинную, препятствующую растворению в воде углеродную цепь, связанную со способствующим растворению карбоксилатным ионом, и поэтому действуют как смачивающие, эмульгирующие агенты и *детергенты* (моющие средства). Если углеродная цепь соли щелочного металла имеет менее 10 углеродных атомов, то мыло не вызывает эмульгирования масла. При содержании более чем 18 углеродных атомов в цепи соль не образует в воде коллоидного раствора.

В последние десятилетия стали производить синтетические продукты, обладающие свойствами мыл или эмульгирующих агентов. Таковы, например, натриевые соли вторичных алкилсульфатов, имеющих от 8 до 18 углеродных атомов. Их получают сульфированием олефиновых фракций продуктов крекинга нефти.

При каталитическом восстановлении жирных кислот, особенно из кокосового масла, образуется смесь жирных спиртов, которая превращается в моющие средства сульфированием. В настоящее время производится значительно больше синтетических моющих средств, чем мыла (свыше шестисот названий). Синтетические моющие средства в отличие от мыла нечувствительны к жесткой воде. Замена мыла синтетическими средствами уменьшает расход пищевых жиров на технические нужды: 1 т сульфонатов дает экономию 0,7 т жира.

Однако наряду с множеством достоинств синтетические моющие средства имеют и существенные недостатки. Главным из них является то, что некоторые из них плохо удаляются биологическим путем из сточных вод и токсичны для бактерий активного ила, вследствие чего нарушается биологическая очистка рек от загрязнений. Это делает воду непригодной для приготовления пищи и разведения рыбы.

Натриевые и калиевые мыла растворимы в воде и хорошо «моются». Соли магния, кальция, бария и некоторых других металлов очень плохо растворяются в воде; поэтому обычные мыла в жесткой воде, переходя в нерастворимое состояние, не «моются», не пенятся, становятся липкими.

Эфиры пальмитиновой кислоты составляют главную часть спермациета и пчелиного воска.

Получаемая при омылении жиров смесь твердых жирных кислот, главным образом $C_{15}H_{31}COOH$ и $C_{17}H_{35}COOH$, называется *стеарином*. Из стеарина с небольшой добавкой парафина изготовляют стеариновые свечи.

2. ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Галогенозамещенные карбоновые кислоты можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода углеводородного радикала карбоновой кислоты атомами галогенов. Существуют моно- и полигалогенозамещенные кислоты.

Изомерия. Номенклатура

Изомерия галогенозамещенных кислот зависит от строения углеводородного радикала и положения атомов галогена в цепи.

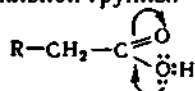
Взаимное положение галогена и карбоксильной группы показывают буквами греческого алфавита, например α -хлорпропионовая, $\text{CH}_3\text{—CHCl—COOH}$, β -хлорпропионовая $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—COOH}$, γ -броммасляная $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ кислоты.

По систематической номенклатуре названия галогенокислот производят от названия соответствующей карбоновой кислоты, указывая цифрой положение атома галогена, например 2-бромпропановая кислота $\text{CH}_3\text{—CHBr—COOH}$.

Способы получения

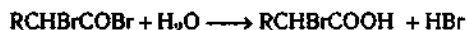
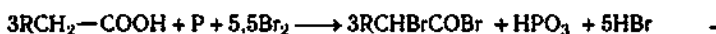
Галогенозамещенные кислоты могут быть получены рядом способов.

1. Непосредственное галогенирование кислот происходит с трудом и неселективно. Это обусловлено тем, что электронная ненасыщенность карбонильного углерода в значительной степени нейтрализована смещением электронов от гидроксильной группы:



Хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот галогенируются сравнительно легко.

Поэтому обычно при получении α -галогенозамещенных кислот используют *метод Гелль — Форльгард — Зелинского*, заключающийся в действии хлора или брома в присутствии фосфора:

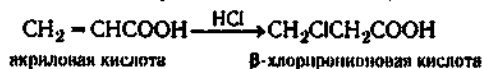


Хлорирование хлорангидридов алифатических кислот хлористым сульфурным, катализированное пероксидом водорода, дает преимущественно β - и γ -замещение. Например, хлорирование хлористого бутирила дает 10% α -, 45% β - и 45% γ -хлорбутирилхлорида. Аналогичная ориентация замещения наблюдается и при высокотемпературном парофазном галогенировании.

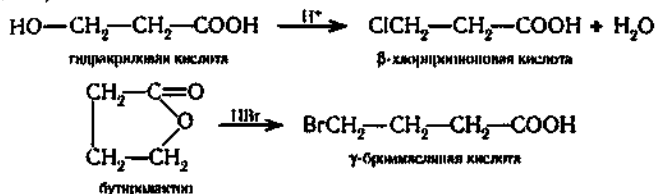
Иодзамещенные кислоты получают действием иода на кислоты в присутствии иодной кислоты или обменом галогена бромзамещенных кислот с иодидом калия.

Действие фтора на органические кислоты вызывает взрыв, поэтому фторзамещенные кислоты обычно получают обменом галогенов.

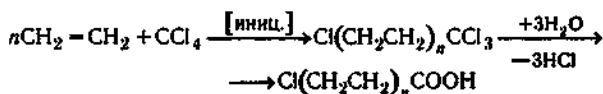
2. Присоединение галогеноводородов к ненасыщенным монокарбоновым кислотам. При этом атом галогена становится в положение, наиболее удаленное от карбоксильной группы, в соответствии с поляризацией кратной связи (см. раздел 3 — непредельные кислоты):



3. Действие галогеноводородных кислот на гидроксикислоты или лактоны (гл. 11):



4. Теломеризация олефинов с полигалогенопроизводными, например этилена с четыреххлористым углеродом в присутствии пероксидных инициаторов:



Выход продуктов с возрастанием n быстро падает: реакционная смесь содержит преимущественно вещества с $n = 1, 2$ и 3.

5. Фторзамещенные кислоты могут быть получены из соответствующих фторолефинов, а также диазотированием аминокислот в присутствии HF и пиридина.

Физические и химические свойства

Галогенозамещенные карбоновые кислоты могут быть либо жидкими, либо твердыми кристаллическими веществами.

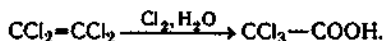
С одной стороны, для них характерны обычные реакции карбоновых кислот с образованием солей, эфиров, хлорангидридов и ангидридов, с другой стороны — сходство с галогеналкилами, обусловленное наличием в радикале галогена, который легко замещается окси-, амино- и другими группами.

Галогенозамещенные кислоты сильнее соответствующих незамещенных кислот. Влияние различных галогенов на их силу падает в ряду: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Кроме того, оно зависит от числа и положения атомов галогенов.

Кислота	$K \cdot 10^{-5}$	Кислота	$K \cdot 10^{-5}$
Уксусная	1,75	Дихлоруксусная	3320
Монофторуксусная	200	Трифторуксусная	50 000
Монохлоруксусная	150	Трихлоруксусная	20 000
Монобромуксусная	150	α -Хлормасляная	140
Моноиодуксусная	75	β -Хлормасляная	9
Дифторуксусная	5700	γ -Хлормасляная	3

Химические свойства галогенозамещенных кислот также зависят от положения галогена в молекуле.

Трихлоруксусная кислота $\text{CCl}_3\text{—COOH}$, т. кип. $196,5^\circ\text{C}$, т. пл. 58°C . Ее получают из хлораля окислением азотной кислотой, а также действием на тетрахлорэтилен хлора и воды на солнечном свете:



Трихлоруксусная кислота используется в медицине для прижиганий, а в виде натриевой соли — в качестве гербицида для уничтожения злаковых сорняков (пырей, куриное просо, овсюг и др.) в посевах хлопчатника, сахарной свеклы, лука, люцерны.

Монофторуксусная кислота FCH_2COOH , т. кип. $167\text{—}168,5^\circ\text{C}$, т. пл. $31\text{—}32^\circ\text{C}$. Ее получают нагреванием метилового эфира хлоруксусной кислоты с фторидом калия в автоклаве при 220°C . Полученный метиловый эфир при омылении может быть превращен либо в соль, либо в свободную фторуксусную кислоту. Кислота и ее производные чрезвычайно токсичны. Натриевая соль фторуксусной кислоты используется для истребления крыс.

В Южной Африке растет чрезвычайно ядовитое растение «гифблар» (*Dichapetalum suppositum*), действующим началом которого является фторацетат калия. Растение произрастает на почвах, богатых неорганическими фторидами.

Трифторуксусная кислота $\text{CF}_3\text{—COOH}$, т. кип. $72\text{—}72,5^\circ\text{C}$, является очень сильной кислотой. Получают ее окислением таких соединений, как $\text{CF}_3\text{—CCl=CCl}_2$, $\text{CF}_3\text{—CCl=CCl—CF}_3$, или электрохимическим фторированием уксусного ангидрида.

Трифторуксусная кислота — важный катализатор для ацилирования спиртов, гликолей, целлюлозы. Применяется для производства трифторуксусного ангидрида — бесцветной, очень едкой жидкости с т. кип. $39,5^\circ\text{C}$, т. пл. -56°C . Он широко используется в промышленности в качестве промотора реакции ацилирования, например в производстве ацетатного шелка.

Трифторнадуксусная кислота $\text{CF}_3\text{—COOOH}$ окисляет олефины в α -эпоксиды или гликоли; первичные амины, нитрозосоединения и оксимы — в нитросоединения; кетоны — в эфиры кислот.

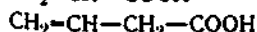
Тетрафторпропионовая кислота, получаемая присоединением HCN к тетрафторэтилену с последующим гидролизом нитрила, применяется в качестве гербицида (гл. 20.6) для борьбы с однолетними однодольными сорняками.

3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

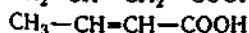
Непредельные одноосновные кислоты этиленового ряда имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{—COOH}$, ацетиленового и диэтиленового рядов $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{—COOH}$. Примеры непредельных одноосновных кислот:



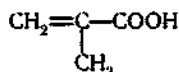
акриловая, пропеновая



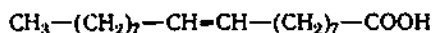
винилуксусная, 3-бутеновая



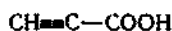
кротоновая, 2-бутеновая



α-метилакриловая, метилпропеновая метакриловая,



олеиновая



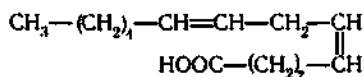
пропиловая, или пропиновая



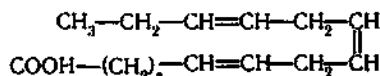
тетроловая, 2-бутиновая



стеароловая



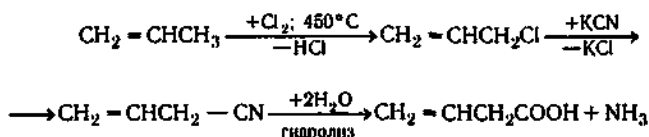
линолевая



линоленовая

Способы получения. Существуют два общих метода получения непредельных кислот.

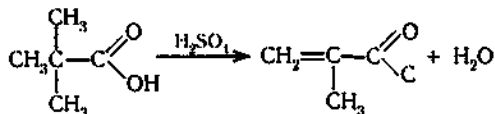
1. В исходном веществе имеется краткая связь, и задача сводится к введению карбоксильной группы. Примером может служить получение винилуксусной кислоты по схеме:



2. Исходят из предельной кислоты и переводят ее в ненасыщенную кислоту. Так, например, из β-бромпропионовой кислоты можно получить акриловую кислоту:



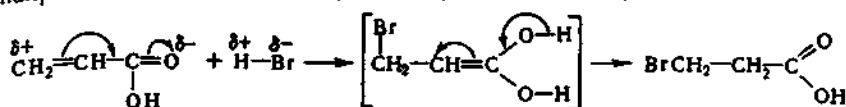
а из 2-гидрокси-2-метилпропановой кислоты — метакриловую кислоту:



Физические и химические свойства. Непредельные одноосновные кислоты отличаются от предельных более высокой плотностью и большими константами диссоциации.

Ненасыщенные кислоты образуют все обычные производные кислот — соли, ангидриды, галогенангидриды, амиды, сложные эфиры и др. С другой стороны, за счет кратной связи они вступают в реакции присоединения, окисления, полимеризации. Вследствие взаимного влияния карбоксила и кратной связи присоединение галогеноводородов к α-, β-непре-

дельным кислотам происходит не по правилу Марковникова, т. е. водород направляется к наименее гидрогенизированному углероду:



Ненасыщенные кислоты типа акриловой кислоты и их эфиры значительно легче подвергаются полимеризации, чем соответствующие им углеводороды.

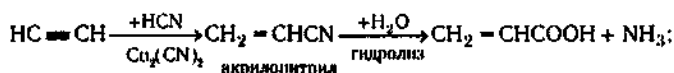
Отдельные представители. Применение. Рассмотрим наиболее важные одноосновные ненасыщенные кислоты и их эфиры.

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — жидкость с резким раздражающим кислым запахом, кипит при 140°C , плотность 1,0621. В промышленности ее получают по следующим схемам:

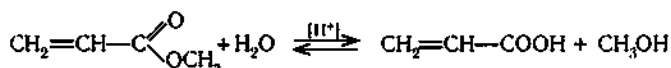
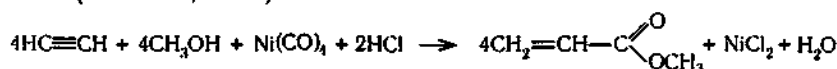
- 1) окислением акролеина кислородом воздуха:



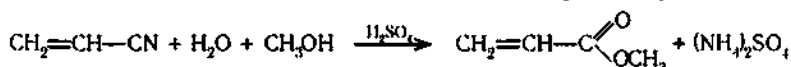
- 2) из акрилонитрила гидролизом:



- 3) из ацетилена, CO и CH_3OH в присутствии концентрированной соляной кислоты. Источником оксида углерода является тетракарбонил никеля (В. Реппе, 1944):

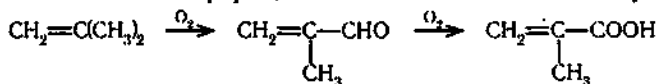


В технике используют производные акриловой кислоты — ее эфиры, особенно метиловый, называемый *метилакрилатом*. Его получают либо описанным выше способом, либо *алкоголизом* акрилонитрила:

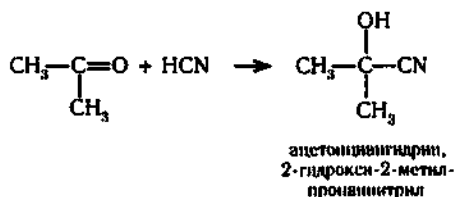


Метилакрилат легко полимеризуется с образованием прозрачных стекловидных веществ. Поэтому его применяют в производстве органического стекла и других ценных полимеров и сополимеров.

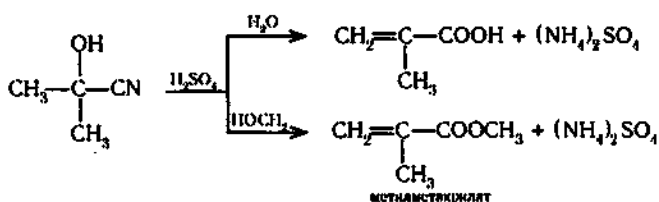
Метакриловая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ и ее эфиры получают в больших количествах методами, сходными с методами получения акриловой кислоты и ее эфиров, в частности окислением изобутилена:



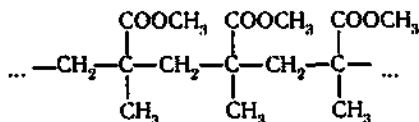
По другому способу исходным продуктом является ацетон, который с HCN дает нитрил α -гидроксиизомасляной кислоты:



Ацетонциангидрин при нагревании с серной кислотой подвергается дегидратации и омылению с образованием метакриловой кислоты. Эта реакция в присутствии одноатомного спирта, в данном случае метилового, приводит к соответствующему эфиру метакриловой кислоты, здесь — к метилметакрилату:



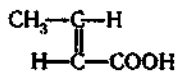
Метилметакрилат, как и другие акрилаты, при полимеризации или сополимеризации образует стекловидные полимеры (органические стекла) с весьма ценными техническими свойствами. Эти полимеры имеют цепную структуру:



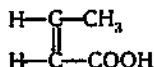
Кротоновая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ известна в двух модификациях. Одна (устойчивая, стабильная) твердая, т. пл. 72°C , т. кип. 189°C . Вторая (неустойчивая, лабильная) при обыкновенных условиях жидкая, т. пл. $15,5^\circ\text{C}$, т. кип. 172°C . В присутствии следов иода или брома под действием прямого солнечного света лабильная форма быстро и количественно превращается в стабильную форму. В остальном обе модификации кислоты имеют сходные свойства. Указанные различия между этими модификациями кислот являются следствием разного пространственного расположения атомов и групп атомов у двойной связи, т. е. геометрической или *цис-транс*-изомерии.

Стабильная форма представляет собой *транс*-изомер (I) (атомы водорода расположены по разные стороны относительно плоскости двойной связи). Лабильная форма — изокротоновая кислота — *цис*-изомер (II)

(атомы водорода расположены по одну сторону плоскости двойной связи):



(I) $K=2 \cdot 10^{-6}$
теплота сгорания
2001,3 кДж/моль

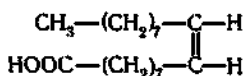


(II) $K=3,6 \cdot 10^{-5}$
теплота сгорания
2034,8 кДж/моль

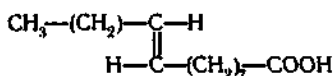
Природные высшие непредельные жирные кислоты. Известно более 100 ненасыщенных природных жирных кислот.

Из высших ненасыщенных кислот большое значение имеет *олеиновая кислота* $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, остаток которой наряду с остатками пальмитиновой и стеариновой кислот входит в состав жиров. Олеиновую кислоту получают омылением некоторых растительных масел. Это маслообразная жидкость без запаха и вкуса.

Олеиновой кислоте присущи свойства ненасыщенных кислот. Она обесцвечивает бромную воду (присоединение брома по двойной связи). Разбавленный раствор марганцевокалиевой соли при взбалтывании с олеиновой кислотой обесцвечивается, а олеиновая кислота переходит в дигидроксистеариновую кислоту (по месту двойной связи присоединяются две гидроксигруппы). При долгом стоянии или при взаимодействии с некоторыми химическими реагентами, например при встряхивании с азотистой кислотой (водным подкисленным раствором нитрита калия или натрия), жидкая олеиновая кислота (*цис*-изомер) переходит в твердую *элаидиновую кислоту* (*транс*-изомер). Теплота сгорания олеиновой кислоты 11 229 кДж/моль, элаидиновой кислоты 11 154 кДж/моль. Обе кислоты имеют прямую углеродную цепочку с двойной связью между девятым и десятым атомами углерода:



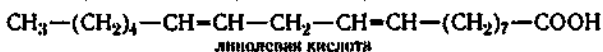
олеиновая кислота
(*цис*-изомер)



элаидиновая кислота
(*транс*-изомер)

Гидрирование (присоединение водорода по двойной связи) превращает олеиновую кислоту в твердую стеариновую кислоту. Щелочные соли олеиновой кислоты — олеиновые мыла — применяются в технике, например для промывания шерсти и для других целей.

Высшие жирные полиеновые кислоты имеют большое биологическое значение. Они входят в состав многих жиров (гл. 35.2). Почти все природные полиеновые кислоты являются неразветвленными соединениями с четным числом углеродных атомов с метиленразделенными двойными связями (от двух до шести, в *цис*-форме). Наиболее распространены кислоты состава C_{16} , C_{18} , C_{20} и C_{22} . Линолевая и линоленовая кислоты содержатся только в растительных маслах и не образуются в организмах животных. Последние должны обязательно получать их с пищей, так как эти кислоты участвуют в построении биологических мембран и служат исходным материалом для построения молекул простагландинов (гл. 14):



линолевая кислота



линоленовая кислота

В организмах животных найдены полиеновые метиленразделенные кислоты C_{20} и C_{22} . В некоторых растениях обнаружены также кислоты C_{18} с двумя и с четырьмя сопряженными двойными связями. Из них наиболее известна *элеостеариновая кислота* — основной компонент тунгового масла.

В природных маслах представлены в виде сложных эфиров и некоторые высшие ацетиленовые кислоты (преимущественно метиленразделенные полиацетиленовые).

4. ДВУХОСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

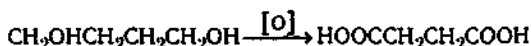
Двухосновные предельные (насыщенные) кислоты имеют общую формулу $C_nH_{2n}(COOH)_2$. Ниже приведены их важнейшие представители:

HOOC—COOH	щавелевая, этандиовая
HOOC—CH ₂ —COOH	малоновая, пропандиовая
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —COOH	янтарная, бутандиовая
HOOC— $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ —COOH	метилмалоновая, метилпропандиовая
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	глутаровая, пентандиовая
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	адипиновая, гександиовая
HOOC—(CH ₂) ₅ —COOH	пимелиновая, гептандиовая
HOOC—(CH ₂) ₆ —COOH	пробковая, октандиовая
HOOC—(CH ₂) ₇ —COOH	азеланиновая, нонандиовая
HOOC—(CH ₂) ₈ —COOH	себащиновая, декандиовая

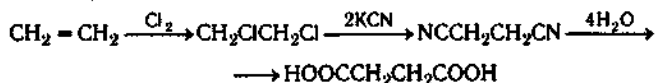
Способы получения

Общие методы получения двухосновных кислот аналогичны способам получения одноосновных, например:

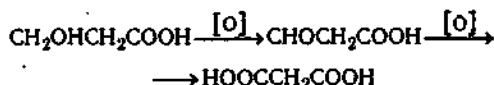
1. Окисление двупервичных гликолей:



2. Гидролиз (омыление) динитрилов:



3. Окисление гидроксикислот:

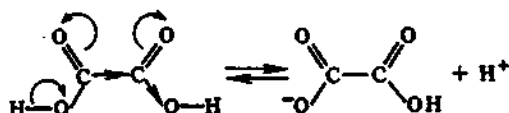


Физические и химические свойства

Двухосновные кислоты — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. Как и у одноосновных кислот, температура плавления кислот с четным числом углеродных атомов выше температуры плавления соседних кислот с нечетным числом атомов углерода. Например, адипиновая

кислота $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ имеет т. пл. 153°C , а глутаровая $(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$ и пимелиновая $(\text{CH}_2)_5(\text{COOH})_2$ — соответственно $97,5$ и $105,5^\circ\text{C}$.

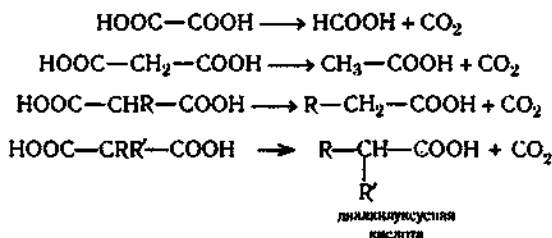
Двухосновные кислоты более сильные, чем одноосновные. Это объясняется взаимным влиянием карбоксильных групп, облегчающим диссоциацию:



Они способны давать в тех же условиях, что и одноосновные кислоты, полные и неполные производные кислот: соли нейтральные и кислые (например, оксалат калия $\text{KOOC}-\text{COOK}$, кислый оксалат калия $\text{KOOC}-\text{COOH}$), сложные эфиры — полные и неполные (например, диэтиловый эфир малоновой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$, моноэтиловый эфир малоновой кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$), амиды — полные и неполные, например, диамид янтарной кислоты (*сукцин-амид*) $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$, моноамид янтарной кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

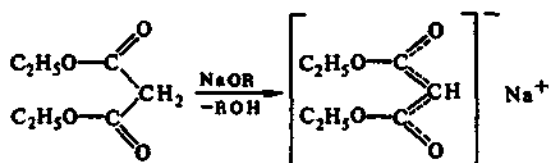
Вместе с тем наличие двух карбоксил в одной молекуле обуславливает некоторые особенности химических свойств двухосновных кислот.

1. *Щавелевая, малоновая кислоты* и одно- и двухзамещенные гомологи последней при нагревании несколько выше их температур плавления разлагаются (декарбоксилируются) с отщеплением одной карбоксильной группы в виде CO_2 :



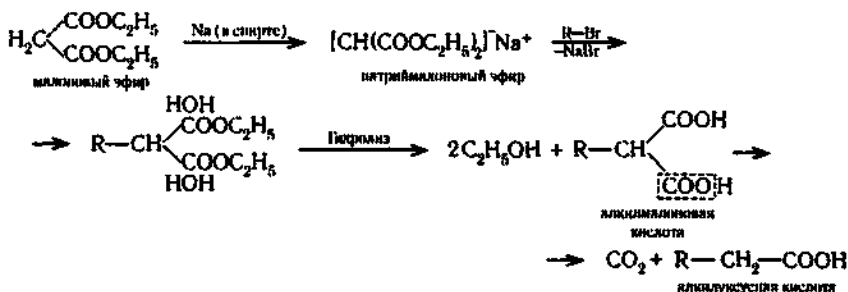
С другой стороны, в малоновой кислоте водородные атомы метиленовой группы $-\text{CH}_2-$ очень подвижны. С участием этих атомов малоновая кислота вступает в различные реакции замещения.

В эфирах малоновой кислоты они легко замещаются атомами щелочных металлов. Так, например, из диэтилового эфира малоновой кислоты при действии натрия или алкоголята натрия легко получается и *натрий-малоновый эфир*:



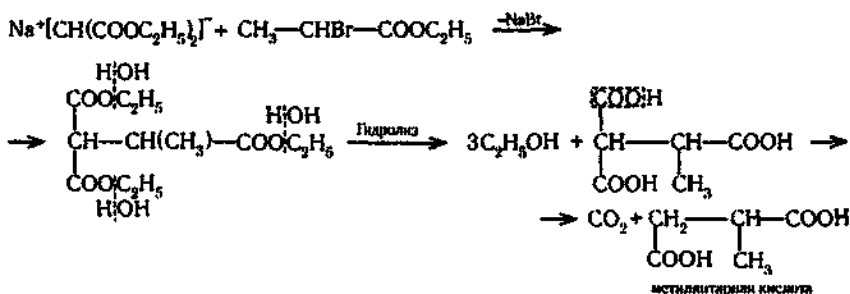
В анионе натриймалонового эфира отрицательный заряд рассредоточен между атомом углерода и двумя атомами кислорода, благодаря чему он весьма устойчив и легко образуется из малонового эфира. Эта особенность малонового эфира широко используется в лабораторной практике для получения одно- и двухосновных кислот. Приведем два примера:

а) Получение одноосновной кислоты:



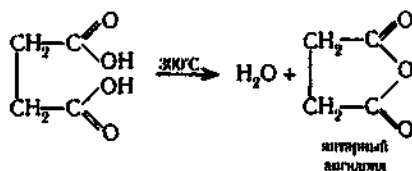
Для получения диалкилуксусной кислоты R_2CHCOOH по приведенной схеме последовательно замещают алкилами в группе $-\text{CH}_2-$ малонового эфира два атома водорода.

б) Получение двухосновной кислоты. Если на натриймалоновый эфир вместо RBr действовать эфирами α -бромзамещенных кислот $\text{BrCR}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$, то в конечном результате получают двухосновную кислоту:

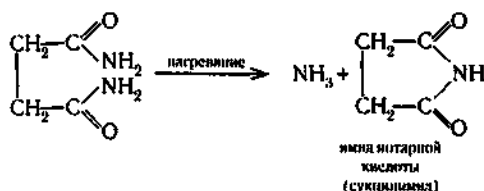


С помощью малонового эфира можно синтезировать и полиосновные кислоты.

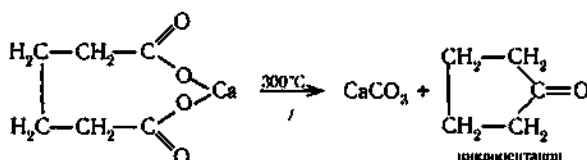
2. Особенностью *глутаровой и янтарной кислот* является способность к образованию циклических ангидридов. Эта реакция легко идет при нагревании, например, янтарной кислоты и ее гомологов:



Подобные циклические соединения получают и из амидов янтарной кислоты и ее гомологов:



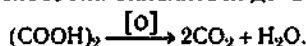
При пиролизе кальциевых или бариевых солей адипиновой, пимелиновой, пробковой кислот отщепляется CO_2 и образуются циклические кетоны:



Отдельные представители. Применение

Щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ содержится в виде солей во многих растениях, например в щавеле и кислице. Она кристаллизуется из водных растворов в виде дигидрата $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с т. пл. $101,5^\circ\text{C}$. Кристаллизационная вода удаляется медленной сушкой при $110-120^\circ\text{C}$. Безводная кислота плавится при 189°C .

Щавелевая кислота способна окисляться до CO_2 и воды:



На этом основано ее применение в качестве восстановителя и для установления титра перманганата калия.

При нагревании выше температуры плавления, особенно легко в присутствии концентрированной серной кислоты, щавелевая кислота разлагается:



Соли щавелевой кислоты (оксалаты) бывают средние и кислые. Известны также и молекулярные соединения кислых оксалатов с щавелевой кислотой, например $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — кисличная соль. На нерастворимости оксалата кальция даже в уксусной кислоте основано применение его в аналитической химии.

В промышленности щавелевую кислоту получают окислением древесных опилок кислородом воздуха при нагревании их с расплавленным KOH или смесью $\text{KOH} + \text{NaOH}$, а также при быстром нагревании до 400°C калиевой или натриевой соли муравьиной кислоты.

Щавелевая кислота применяется при полировке металлов, в деревообрабатывающей промышленности (отбелка орехового и красного дерева), при очистке урана, в качестве катализатора в процессах дегидратации,

в реакциях поликонденсации (например, при получении фенолформальдегидных смол), в красильной и кожевенной промышленности и т. п.

Малоновая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — кристаллическое вещество с т. пл. $130,3^\circ\text{C}$. О синтезах с помощью ее диэтилового эфира уже было сказано.

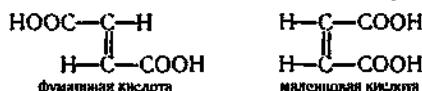
Янтарная кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — кристаллическое вещество с т. пл. $182,8^\circ\text{C}$. В промышленности ее получают гидрированием малеиновой кислоты и из природной смолы — янтаря — путем сухой перегонки.

Янтарную кислоту можно применять в реакциях поликонденсации с гликолями; некоторые эфиры янтарной кислоты служат пластификаторами.

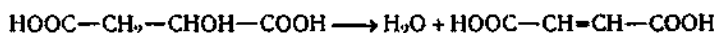
Адипиновая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ — белое кристаллическое вещество с т. пл. 153°C . Ее в больших количествах получают окислением азотной кислотой циклогексана, циклогексанола или циклогексанаона (см. гл. 14). Адипиновую кислоту применяют иногда в пищевой промышленности взамен винной и лимонной кислот, в основном же используют для производства полиамидных смол и волокна *нейлон* (с. 233).

5. ДВУХОСНОВНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Наиболее простые ненасыщенные двухосновные кислоты — *фумаровая* и *малеиновая* — имеют одну и ту же структурную формулу $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, но разные пространственные конфигурации. Фумаровая — *транс*-, а малеиновая — *цис*-изомер:



Обе кислоты получаются при нагревании яблочной кислоты:



В зависимости от режима нагревания получается тот или другой изомер.

Малеиновую кислоту в промышленных масштабах получают каталитическим окислением бензола или нафталина кислородом воздуха (см. гл. 15).

Эти кислоты резко отличаются по физическим и некоторым химическим свойствам. Фумаровая кислота имеет т. пл. $287-288^\circ\text{C}$ (в запаянном капилляре), а малеиновая плавится при 130°C . Фумаровая плохо растворима в воде (0,7 г кислоты в 100 мл H_2O при 25°C), малеиновая — очень хорошо (78,8 г в 100 мл H_2O при 25°C). Теплоты сгорания этих кислот неодинаковы: 1369,1 кДж/моль для малеиновой и 1339,8 кДж/моль для фумаровой.

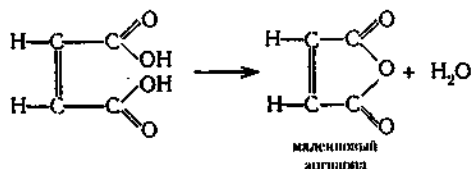
Эти кислоты сходны между собой по реакциям присоединения по месту двойной связи водорода (в обоих случаях образуется янтарная кислота), галогенов, например брома (образуется дибромаянтарная кислота), га-

логеноводородов, например бромоводорода (получается бромантарная кислота), воды (образуется яблочная кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$) и др. Окисление фумаровой и малеиновой кислот разбавленным раствором KMnO_4 приводит к винным кислотам: виноградной или мезовинной $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ (см. гл. 10.2).

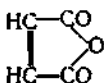
При некоторых реакциях присоединения происходит предварительный переход малеиновой кислоты в фумаровую.

Малеиновая кислота значительно сильнее фумаровой: их константы диссоциации соответственно $117 \cdot 10^{-2}$ и $9,3 \cdot 10^{-2}$.

Обе кислоты способны за счет карбоксильных групп образовывать соли, сложные эфиры, амиды и некоторые другие производные кислот. Однако фумаровая кислота не дает циклического ангидрида, а малеиновая легко его образует, так как оба ее карбоксила расположены по одну сторону от плоскости двойной связи:



Малеиновая кислота под действием брома, иода, азотистой кислоты легко переходит в устойчивую, стабильную форму — фумаровую кислоту. Обратный переход осуществляется под действием ультрафиолетовых лучей.

Малеиновый ангидрид , как уже говорилось, легко образу-

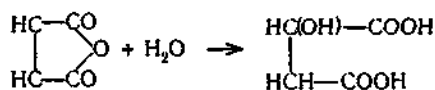
ется при нагревании малеиновой кислоты. Поэтому при каталитическом окислении бензола и нафталина получается не сама малеиновая кислота, а ее ангидрид.

Малеиновый ангидрид — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. $52,6^\circ\text{C}$; растворяясь в воде, он переходит в малеиновую кислоту.

Малеиновый ангидрид служит характерным реактивом для обнаружения 1,2-диеновых соединений: он легко вступает в реакцию диенового синтеза (см. гл. 1.3) и во многих случаях дает ценные продукты.

В последние годы он приобрел широкое применение в производстве полиэфирных смол, а также для получения сополимеров (со стиролом, акриловыми и метакриловыми эфирами).

Малеиновый ангидрид гидратацией переводится в яблочную кислоту, применяемую в пищевой промышленности:



СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

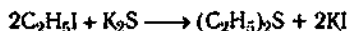
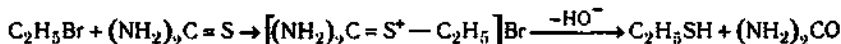
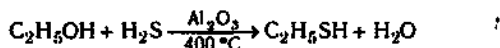
Сера является аналогом кислорода и потому может образовывать органические соединения, построенные аналогично соединениям кислорода. Хорошо изучены такие соединения серы, как тиоспирты, тиоэфиры, тиоальдегиды и тиокетоны, тиокислоты, а также сульфокислоты. В этом разделе будут рассмотрены тиоспирты, тиоэфиры и сульфокислоты. Некоторые данные о тиокислотах сообщаются в гл. 10.5.

1. ТИОСПИРТЫ (ТИОЛЫ) И ТИОЭФИРЫ (СУЛЬФИДЫ)

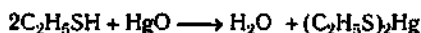
Подобно тому как спирты и простые эфиры можно рассматривать как алкильные производные воды, так и тиоспирты и тиоэфиры можно рассматривать как производные аналога воды — сероводорода, образованные замещением алкилами одного или обоих атомов водорода в его молекуле. Общая формула тиоспиртов, иначе называемых *тиолами* или *меркаптанами*, $R-SH$, а тиоэфиров (сульфидов) $R-S-R'$:

CH_3SH	метилмеркаптан, метантиол (систематическая номенклатура)
C_2H_5SH	этилмеркаптан, этантиол
$C_2H_5-S-C_2H_5$	диэтилсульфид, этилтиоэтан
$C_3H_7-S-C_2H_5$	этилпропилсульфид, 1-этилтиопропан

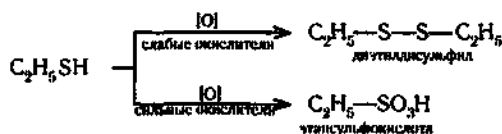
Тиоспирты и тиоэфиры получают из галогенопроизводных или спиртов следующими общими методами:



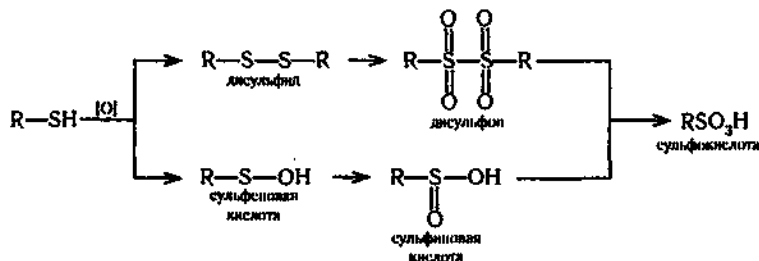
Меркаптаны кипят при значительно более низких температурах, чем соответствующие спирты, очевидно, из-за меньшей ассоциации их молекул. Для этилмеркаптана $t_{кип}$ 37 °C, а для этилового спирта 78,3 °C. Меркаптаны плохо растворимы в воде. Низшие меркаптаны имеют отвратительный запах. Меркаптаны в отличие от спиртов — слабые кислоты (H_2S — двухосновная слабая кислота, $K_a = 6 \cdot 10^{-8}$); для этантиола $K_a = 10^{-11}$. Поэтому тиолы, растворяясь в щелочах, образуют солеобразные соединения — тиолаты, или *меркаптиды*, $RSNa$:



Действие слабых окислителей на меркаптаны приводит к образованию *дисульфидов*. Сильные окислители дают *сульфокислоты*:



Таким образом, в отличие от спиртов при окислении тиолов окисляется не углерод, а сера. Реакция идет, вероятно, по одному из следующих путей:



Меркаптаны легко присоединяются к неопределённым соединениям по радикальному или нуклеофильному механизму. Радикальное присоединение:



Нуклеофильное присоединение:



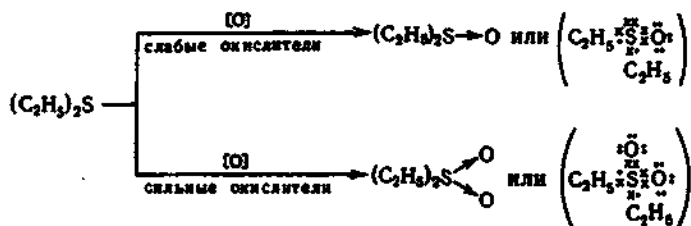
Некоторые меркаптаны имеют практическое применение. Метилмеркаптан, производимый в промышленности пропусканием смеси метилового спирта и сероводорода над глиноземом при 400 °С, используется для синтеза применяемого в медицине *метионина* $\text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHNH}_2\text{—COOH}$.

Этил- и изоамилмеркаптаны используются для одорации бытового газа. Поскольку по запаху их можно обнаружить даже в самых ничтожных количествах, а природный газ практически не имеет запаха, добавление незначительного количества изоамилмеркаптана дает возможность легко заметить утечку в газопроводах. Додецилмеркаптан $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ применяется как регулятор эмульсионной полимеризации в производстве синтетического каучука.

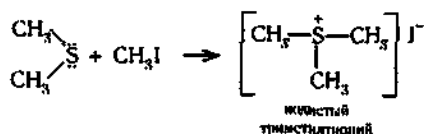
Сульфиды — жидкости, кипящие при температуре, близкой к температуре кипения меркаптанов с той же молекулярной массой. Этилмеркаптан, например, имеет т. кип 37 °С, а диметилсульфид 38 °С. Они нерастворимы

римы в воде и имеют эфирный запах. По химическим свойствам тиоэфи-ры — вещества нейтральные. Действие на них окислителей, как показали работы А. М. Зайцева, приводит к образованию сульфоксидов $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-R$

или сульфонов $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}}-R$ в зависимости от силы и количества окислителя:

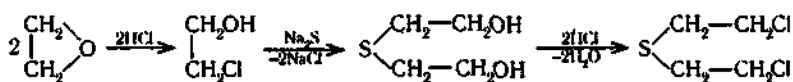


С алкилгалогенидами они образуют тиониевые (сульфониевые) соли:



К классу сульфидов относится боевое отравляющее вещество кожно-нарывного действия — *иприт* (β, β' -дихлордиэтилсульфид). Это бесцветная жидкость (т. кип. $217^\circ C$) с чесночным запахом.

Иприт можно получить по схеме:



Для дегазации иприта используется хлорная известь или хлорамины Б и Т (см. гл. 18). Дегазаторы превращают иприт в сульфоксид и другие вещества.

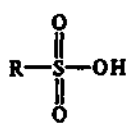
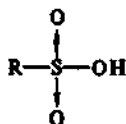
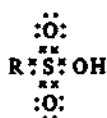
Диметилсульфоксид $(CH_3)_2S \rightarrow O$ широко применяется как высокополярный растворитель (дипольный момент $4,0 D$, или $1,34 \cdot 10^{-29}$ Кл/м).

2. ОРГАНИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Сульфокислотами называют производные углеводородов, содержащие в качестве заместителя сульфогруппу SO_3H .

В соответствии с октетной формулой сульфогруппа имеет две ковалентные и две семиполярные связи. Последние образованы с участием только электронов атома серы. Однако для сульфокислот может использоваться и формула с шестью ковалентными связями (двумя ординарными и двумя

двойными), так как атомы серы имеют свободные *d*-орбитали, на которых могут быть также размещены электроны (с расширением октета):



Действительное состояние атома серы — промежуточное между состояниями, отвечающими этим двум формулам.

Изомерия сульфокислот аналогична изомерии других замещенных углеводов. Называют сульфокислоты по названиям соответствующих им углеводов с добавлением слова *сульфокислота*. Например, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ — метансульфокислота, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_3\text{H}$ — этенсульфокислота.

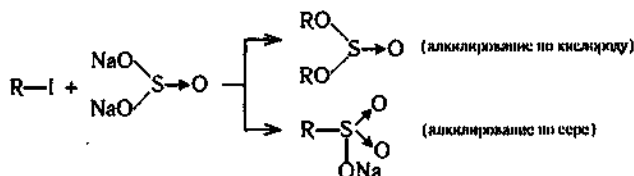
Способы получения. В лабораторной практике и в промышленности применяется несколько способов получения сульфокислот исходя из предельных или непредельных углеводов, галогенопроизводных, тиоспиртов, роданидов.

1. Сульфокислоты с третичным углеродным атомом могут быть получены прямым сульфированием соответствующих алканов серной кислотой. В промышленности смеси высших этиленовых углеводов сульфатируются триоксидом серы SO_3 . При этом получают сложные смеси сульфокислот и эфиров серной кислоты.

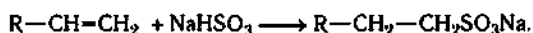
2. Наиболее распространенным промышленным методом получения сульфокислот и их производных является реакция сульфохлорирования алканов. Используется также сульфоокисление алканов (см. гл. 1.1).

3. В лабораторной практике сульфокислоты часто получают окислением тиоспиртов или роданидов (см. гл. 7.1).

4. Сульфокислоты наряду с эфирами серной кислоты получают алкилированием сульфита натрия галогенопроизводными:



5. Олефины в присутствии пероксидов присоединяют гидросульфиты с образованием солей сульфокислот:



Физические и химические свойства. Сульфокислоты жирного ряда — бесцветные кристаллические вещества. Гигроскопичны. Низшие представители легко растворяются в воде. По химическим свойствам они

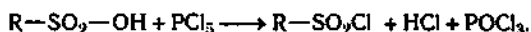
в значительной степени аналогичны серной кислоте и карбоновым кислотам. Однако в отличие от последних это сильные кислоты.

Из производных сульфокислот наибольший интерес представляют соли, хлорангидриды (сульфохлориды), эфиры и амиды.

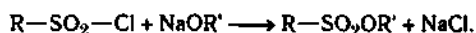
1. Соли сульфокислот получают обычной реакцией нейтрализации:



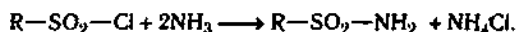
2. Хлорангидриды получают либо реакцией сульфохлорирования алканов, либо действием на сульфокислоты PCl_5 :



3. Эфиры могут быть получены этерификацией сульфокислот или из сульфохлоридов:



4. Амиды сульфокислот (сульфамиды) образуются при действии на сульфохлориды аммиака:



Применение. Соли высших предельных и непредельных сульфокислот применяются как поверхностно-активные вещества. Сульфохлориды применяются в кожевенной и текстильной промышленности. Сульфоамиды используются в промышленности как эмульгаторы, как поверхностно-активные вещества при обработке металлов, для изготовления отбеливающих средств и т. д.

ГЛАВА 8

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из органических соединений, содержащих азот, рассмотрим нитросоединения, амины, нитрилы и изоцианиды.

1. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Строение. Предельные нитросоединения имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}NO_2$ или $R-NO_2$. Они изомерны алкилнитритам (эфирам азотистой кислоты) с общей формулой $R-ONO$.

Отметим следующие различия между этими соединениями:

1. Алкилнитриты кипят при значительно более низкой температуре, чем нитросоединения.

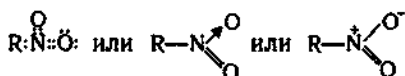
2. Нитросоединения высокополярны и имеют большой дипольный момент.

3. Алкилнитриты легко омыляются щелочами и минеральными кислотами с образованием соответствующих спиртов и азотистой кислоты или ее соли. Нитросоединения реагируют иначе.

4. Восстановление нитросоединений приводит к аминам, а алкилнитритов — к спиртам и гидроксиламину:

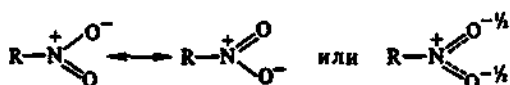


Нитросоединениям может быть придана следующая октетная формула, в соответствии с которой один из атомов кислорода образует с азотом двойную, другой — *сепиполярную связь*:

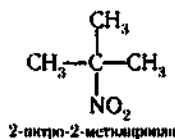
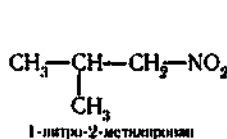
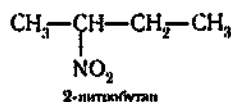
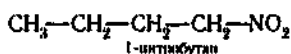
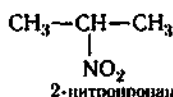
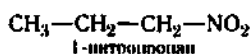
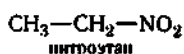
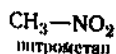


Эта формула вскрывает причину полярности нитросоединений, однако в реальной молекуле связи обоих атомов кислорода с азотом не отличаются друг от друга.

Поэтому правильнее изображать нитросоединения в виде двух граничных структур или формулой с дробными зарядами:



Изомерия. Номенклатура. Изомерия нитросоединений начинается, как и в случае других монозамещенных углеводородов (спиртов, галогеналкилов и др.), с производных пропана. Различают первичные, вторичные и третичные нитросоединения: $R-CH_2-NO_2$, R_2CH-NO_2 и R_3C-NO_2 . Нитросоединения обычно называют по углеводороду, добавляя приставку *нитро-*. По систематической номенклатуре цифрой указывается местонахождение нитрогруппы:



Способы получения. Получение нитросоединений, по М. И. Коновалову, нитрованием в газовой фазе и из галогеналкилов было рассмотрено в гл. 1.1 и 2.1.

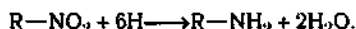
Физические свойства. Нитросоединения жирного ряда — жидкости, обладающие приятным запахом, перегоняющиеся без разложения; они мало растворимы в воде, ядовиты, не вызывают коррозии металлов, их водные растворы имеют нейтральную реакцию. Плотность соединений с числом атомов углерода менее четырех — выше 1, с числом атомов четырех и более — ниже 1.

Нитросоединения — полярные вещества; их дипольные моменты порядка $1,17—1,34 \cdot 10^{-29}$ Кл/м (3,5—4,0 D). Поэтому они кипят при более высоких температурах, чем спирты или карбонильные соединения.

В ИК-спектрах нитросоединений имеются интенсивные полосы в области длин волн 1375 и 1580 см^{-1} .

Химические свойства. Наиболее важные химические превращения нитросоединений связаны со своеобразной структурой нитрогруппы.

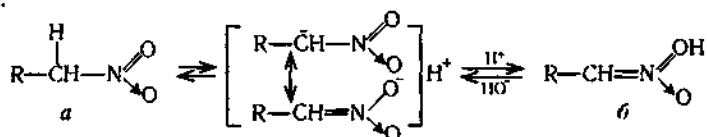
1. При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины:



2. Первичные и вторичные нитросоединения растворимы в щелочах с образованием солей, т. е. проявляют свойства сопряженных СН-кислот (см. гл. 1.4); pK_a нитрометана 10,2. Это явление объясняется высокой устойчивостью образующегося при диссоциации карбаниона, стабилизированного сопряжением, как это показано ниже. В щелочной среде нитросоединения перегруппировываются в соли *аци*-нитроформы.

Таким образом, нитросоединения следует рассматривать как таутомерные вещества, реагирующие в нитро- (*а*) и *аци*-нитроформах (*б*).

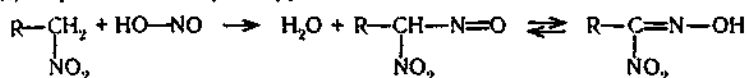
Если щелочные растворы нитросоединений обрабатывать минеральной кислотой, то происходит образование сильноокислой *аци*-формы нитросоединения, которая затем легко изомеризуется в обычную нейтральную форму:



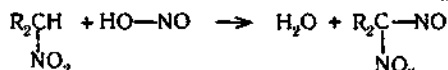
Поэтому нитросоединения относят к *псевдокислотам*. Для псевдокислот характерно, что сами они нейтральны, не обладают электропроводностью, тем не менее образуют нейтральные соли щелочных металлов. «Нейтрализация» нитросоединений основаниями (образование нейтральных солей) идет медленно, а нейтрализация истинных кислот происходит, как известно, мгновенно.

3. Активность водородных атомов у атома углерода, непосредственно связанного с нитрогруппой (СН-кислотность), проявляется и в ряде других реакций.

Первичные и вторичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой, а третичные не реагируют:



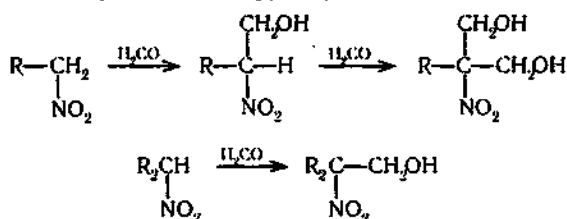
нитроэноловые кислоты



псевдонитролы

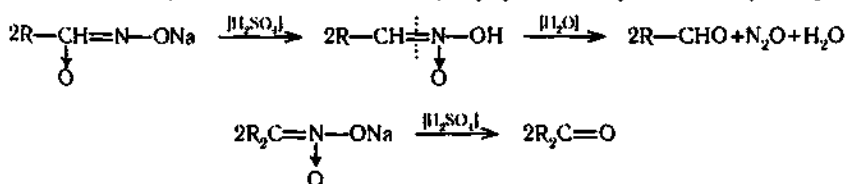
Щелочные соли нитроловых кислот в растворе имеют красный цвет. Псевдонитролы в растворах и в расплавах окрашены в синий или зелено-синий цвет.

4. Первичные и вторичные нитросоединения конденсируются в присутствии щелочей с альдегидами, образуя нитроспирты (нуклеофильное присоединение по карбонильной группе):



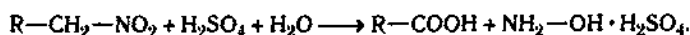
Нитрометан с формальдегидом дает три(гидроксиметил)нитрометан $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. При восстановлении последнего получается соответствующий аминспирт $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, используемый для производства моющих средств и эмульгаторов. Азотнокислые эфиры нитроспиртов, например $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3$, являются ценными взрывчатыми веществами.

5. Соли *аци*-формы первичных и вторичных нитросоединений на холоду в водных растворах при действии минеральных кислот образуют альдегиды или кетоны (в момент выделения *аци*-форма подвергается гидролизу):

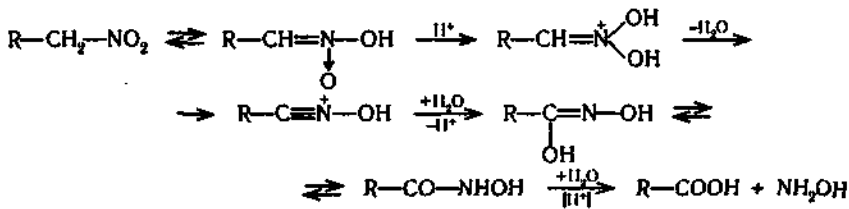


Существует несколько модификаций этого метода превращения нитросоединений в альдегиды и кетоны, позволяющих получать последние с хорошими выходами. Среди них следует отметить обработку нитросоединений TiCl_3 (реакция Нейфа). В случае первичных нитросоединений при замене воды метанолом удается получать ацетали альдегидов.

6. Первичные нитросоединения при нагревании с 85%-ной серной кислотой переходят в карбоновые кислоты с отщеплением гидросиламина:



Предполагаемый механизм реакции:



Реакция служит промышленным методом получения гидроксилamina и некоторых кислот.

Применение. Нитропарафины используются в технике как растворители, в производстве альдегидов, кислот, взрывчатых веществ, в реактивной технике, резиновой промышленности (вулканизаторы), при изготовлении пластмасс и т. д.

2. АМИНЫ

Амины можно рассматривать как соединения, образующиеся в результате замещения водородных атомов в аммиаке алкильными группами. В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено радикалами, различают амины первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N .

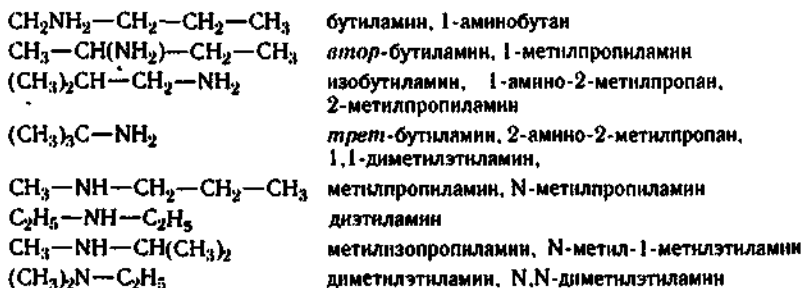
Таким образом, здесь понятия первичных, вторичных и третичных связаны не с характером углеродного атома, а со степенью замещения водородов при атоме азота аммиака.

Изомерия. Номенклатура

Изомерия аминов зависит от положения аминогруппы в углеродной цепи и от количества и строения радикалов, связанных с атомом азота.

Амины обычно называют по рациональной номенклатуре как алкилзамещенные аммиака.

По систематической номенклатуре названия аминов образуются добавлением суффикса *-амин* к названию соответствующего радикала. Ниже приведены названия аминов состава $C_4H_{11}N$:

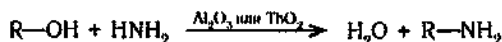


Таким образом, формуле $C_4H_{11}N$ отвечают четыре первичных амина, три вторичных и один третичный.

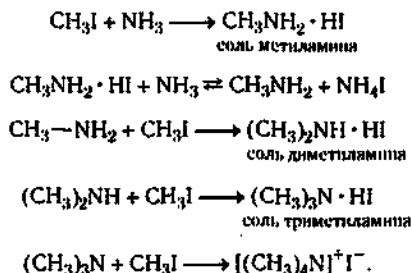
Способы получения

Амины широко применяют в технике и лабораторной практике и поэтому разработано много способов их получения.

1. Пропусканием паров спирта и аммиака при 300°C над катализатором (Al_2O_3 ; ThO_2) получают смесь первичных, вторичных и третичных аминов с преобладанием первичных:



2. Действием аммиака на галогенопроизводные (реакция нуклеофильного замещения) получают смесь солей различных аминов, так как образующиеся в ходе реакции амины (благодаря частичному разложению солей аммиаком) вступают, в свою очередь, в реакцию с галогеналкилами (А. Гофман):



Последний продукт рассматривают как полностью замещенное аммониевое соединение и называют *иодистым тетраметиламмонием*. Смесь аминов обрабатывают щелочью и подвергают перегонке с водяным паром. Первичные, вторичные и третичные амины отгоняются с водяным паром, а гидроксид полностью замещенного аммония $[(CH_3)_4N]OH$ остается в перегонной колбе. Разделение аминов производят, пользуясь их различной реакционной способностью.

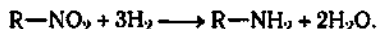
Реакционная способность алкилгалогенидов в реакции алкилирования аминов, как обычно, уменьшается в ряду: $R-I > R-Br > R-Cl > R-F$ и с увеличением степени замещения в амине и галогеналкиле. В реакциях с алкилхлоридами и алкилбромиды добавление алкилиодидов облегчает замещение.

3. Амиды кислот при расщеплении гипобромитом или гипохлоритом (А. Гофман) дают первичные амины:

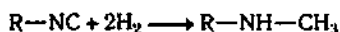


Механизм реакции см. гл. 24.5.

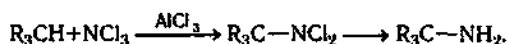
4. Нитросоединения восстанавливаются водородом в присутствии катализаторов Pt, Pd, Ni или другими способами с образованием первичных аминов:



5. Нитрилы при действии восстановителей или водорода в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) дают преимущественно первичные амины. Восстановление изоцианидов приводит к образованию преимущественно вторичных аминов:



6. Существует уникальная возможность непосредственного превращения предельных углеводородов в амины, но только с третичными углеводородными радикалами:



Физические свойства

Простейшие амины — метиламин, диметиламин и триметиламин — газы, хорошо растворимые в воде, обладающие аммиачным запахом. Остальные низшие амины — жидкости с запахом аммиака. Более сложные амины — жидкости с неприятным запахом рыбы. Высшие амины — твердые, нерастворимые в воде вещества, лишенные запаха.

Амины ассоциированы менее спиртов, и потому они кипят при более низких температурах, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. При равном числе атомов углерода выше всего температура кипения у первичных и ниже всего у третичных аминов. Так, диэтиламин кипит при 56 °С, а бутиламин — при 76 °С, *n*-гексиламин (первичный) кипит при 129 °С, дипропиламин (вторичный) — при 110,7 °С, а триэтиламин (третичный) — при 89,5 °С. Эта закономерность в изменении температуры кипения аминов обусловлена изменениями в ассоциации их молекул с образованием более или менее прочных водородных связей.

Простейшие амины в отличие от аммиака горят в воздухе.

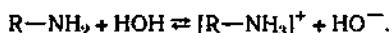
В ИК-спектрах первичных и вторичных аминов наблюдаются поглощение в области 3300—3500 см⁻¹, отвечающее валентным колебаниям N—H-связи. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи N—C, располагаются в области длин волн 1100—1300 см⁻¹ и трудно идентифицируются.

Химические свойства

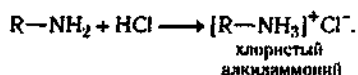
В химическом отношении амины очень сходны с аммиаком: вступают в различные реакции как нуклеофильные реагенты.

Молекулы аминов, как и аммиака, имеют пирамидальную симметрию, причем обращение конфигурации происходит 10^3 — 10^5 раз в 1 с (у аммиака $4 \cdot 10^{10}$ раз в 1 с). Нуклеофильные свойства аминов связаны с наличием у атома азота пары неподеленных электронов. При образовании за счет этих электронов химической связи получаются аммонийные ионы, имеющие тетраэдрическую структуру.

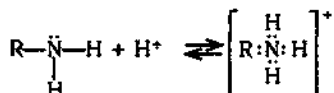
1. Водные растворы аминов имеют явно основной характер, что можно объяснить образованием полностью ионизированных алкилзамещенных гидроксида аммония:



2. Амины дают с минеральными кислотами алкилзамещенные аммонийные соли:

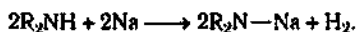


Основные свойства аминов ($K_b \approx 10^{-4}$) обусловлены способностью свободных (неподеленных) электронов атома азота присоединять протон (координационная связь):



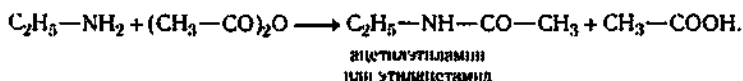
Основность аминов выше, чем аммиака, благодаря тому, что индукционный эффект радикалов увеличивает электронную плотность на атоме азота, электроны азота прочнее связывают протон.

Следует заметить, что первичные и вторичные амины проявляют и очень слабые кислотные свойства. Они образуют с щелочными металлами — алкил- или диалкиламины:



3. Амины вступают в реакцию алкилирования (см. гл. 2.1).

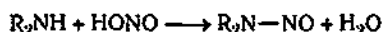
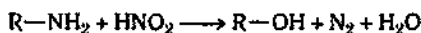
4. Амины можно ацилировать, в частности ацетилировать, действуя уксусным ангидридом или хлористым ацетилом:



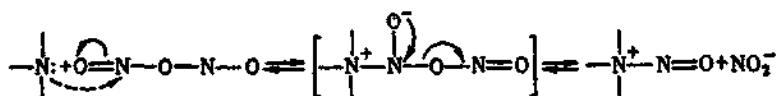
Реакция ацилирования — типичная реакция нуклеофильного замещения — может проходить по механизму S_N1 или S_N2 (см. гл. 2.1).

5. Азотистая кислота реагирует с первичными аминами с выделением азота и образованием спиртов, алкенов или других веществ, со вторичными

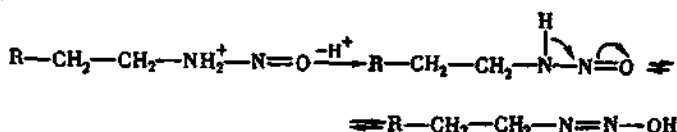
аминами — с образованием нитрозаминов. С третичными аминами на холоду она не реагирует:



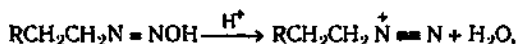
В реакции аминов с азотистой кислотой действующим реагентом является N_2O_3 , нитрующий амин по схеме:



а) В случае первичных аминов возникающий катион теряет протон и превращается в нитрозамин:



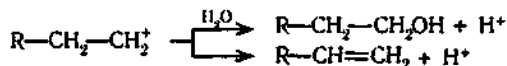
который в кислой среде дает очень нестойкую соль диазония *



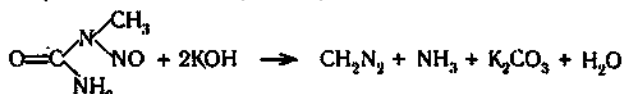
разлагающуюся с образованием карбениевого иона и выделением азота:



Конечными продуктами реакции являются обычно спирты, эфиры или углеводороды в зависимости от природы образующегося карбениевого иона:

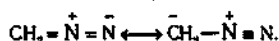


* Аллифатические диазосоединения, особенно диазометан CH_2N_2 , играют существенную роль в современном органическом синтезе. Диазометан обычно получают щелочным разложением нитрозокарбамидов (гл. 10.6)



а также действием хлороформа и спиртовых растворов щелочей на гидразин (гл. 9.2).

Диазометан — желтый газ (т. кип. -24°C). Ядовит. Взрывоопасен. Имеет линейное строение, которое невозможно выразить одной формулой. Его истинное состояние — промежуточное между изображенными двумя граничными структурами:



Главное применение диазометана — метилирование органических соединений — связано с его способностью легко давать диазониевый катион:

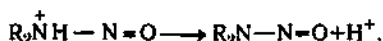


С диазометаном обычно работают в растворах (эфир, бензол).

Метиламин образует преимущественно диметиловый эфир, этиламин — этиловый спирт (выход 60%), а пропиламин — пропиловый спирт (7%), изопропиловый спирт (32%), пропилен, циклопропен, а также пропил- и изопропилнитриты. Для высших аминов еще более характерна изомеризация карбениевого иона.

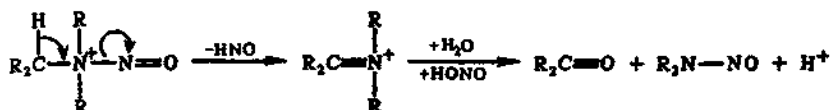
Таким образом, эта реакция не имеет препаративного значения.

б) В случае вторичных аминов катион отщепляет протон с образованием нитрозамина:

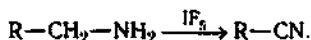


Нитрозамины — желтые или оранжевые масла. Концентрированными кислотами они расщепляются на исходный амин и азотистую кислоту.

в) Третичные амины в слабокислой среде (pH 3—6) при нагревании расщепляются с образованием вторичного амина и альдегида или кетона, причем вторичный амин дает с избытком азотистой кислоты нитрозамин:

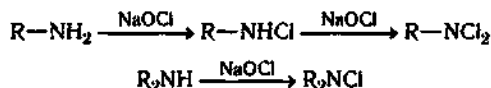


6. Первичные амины могут быть дегидрированы в нитрилы действием различных реагентов (IF_5 , $Pb(OCOCH_3)_4$ и др.) или каталитически:



Эта реакция — обратная получению аминов из нитрилов (гл. 8.3).

7. Первичные и вторичные амины замещают атомы водорода в аминогруппе галогенами при обработке гипогалогенидами с образованием N-галогенаминов:



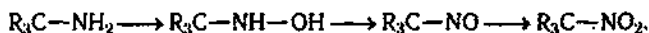
N-Галогенамины — обычно жидкости с резким запахом. Активные галогенирующие реагенты (гл. 18), сильные окислители. Взрывоопасны.

8. Амины легко окисляются. Третичные амины окисляются гидропероксидами до оксидов аминов:



Первичные амины типа $R-CH_2-NH_2$ окисляются персульфатами в щелочной среде в присутствии каталитических количеств $AgNO_3$ с образованием альдоксимов, гидролизующихся до альдегидов и аминов. Первичные амины типа R_2CH-NH_2 образуют в тех же условиях кетоны. Первичные амины типа R_3C-NH_2 при этом не изменяются.

В других условиях последние окисляются с образованием алкилгидроксиламина, нитрозосоединения и, наконец, нитросоединения:



В реакциях окисления других первичных и вторичных аминов получают сложные смеси продуктов окисления.

Применение

Амины применяются в качестве органических оснований и для реакции аминирования. Некоторые амины применяются как селективные растворители для извлечения урана из сернокислых растворов. Амины, обладающие

запахом рыбы, используются как приманка в борьбе с полевыми грызунами.

В последние годы третичные амины и соли четвертичных аммонийных оснований, особенно с большими алифатическими или жирноароматическими радикалами, получили широкое применение в качестве катализаторов межфазного катализа (см. гл. 2.2).

Понятие о диаминах

Соединения, содержащие две аминогруппы в молекуле, называются *диаминами*:

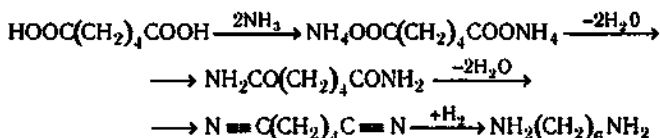
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	этилендиамин, 1,2-диаминэтан, 1,2-этан-диамин
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	триметилендиамин, 1,3-диаминопропан, 1,3-пропандиамин
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,2-диаминпропан, 1,2-пропандиамин
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	гексаметилендиамин, 1,6-диаминогексан, 1,6-гександиамин

Диамины могут быть получены теми же способами, что и моноамины: восстановлением динитросоединений, взаимодействием аммиака с диалогенидами, восстановлением динитрилов и др.

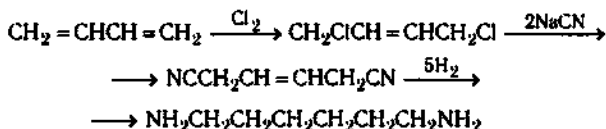
Низшие диамины растворимы в воде и являются более сильными основаниями, чем моноамины.

Диамины образуют соли с двумя эквивалентами кислот, могут алкилироваться и ацилироваться с участием как одной, так и обеих аминогрупп.

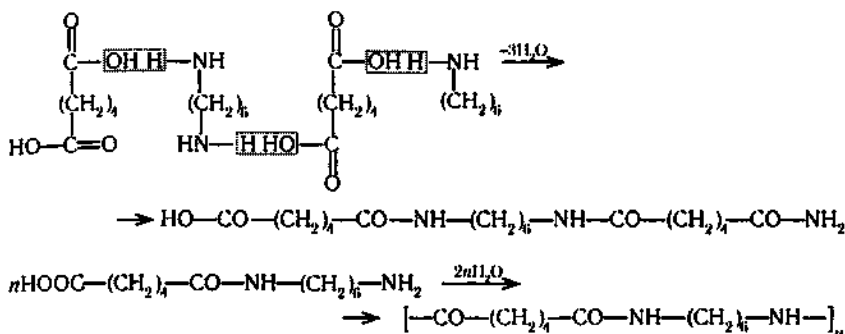
Гексаметилендиамин в промышленности получают из адипиновой кислоты. Аммонийная соль этой кислоты подвергается дегидратации с образованием диамида адипиновой кислоты и затем ее динитрила. Каталитическим восстановлением динитрила адипиновой кислоты получают гексаметилендиамин:



В другом промышленном способе получения гексаметилендиамина исходным веществом является дивинил:



Поликонденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином получают полиамиды с довольно высокой температурой плавления. Их применяют в производстве синтетического волокна, по свойствам весьма близкого к натуральному шелку, — *найлона*:



В полиамидах полиметиленовые цепи $-(\text{CH}_2)_4-$ и $-(\text{CH}_2)_6-$ связаны амидными группировками $-\text{CO}-\text{NH}-$, характерными для белковых веществ, к которым относятся шерсть и натуральный шелк (гл. 32.1).

3. НИТРИЛЫ И ИЗОЦИАНИДЫ

Нитрилы имеют общую формулу $\text{R}-\text{C} \equiv \text{N}$, а изоцианиды $\text{R}-\text{N} \equiv \text{C}$ или $\text{R}-\text{N}^+ \equiv \text{C}^-$.

Соответствующие октетные формулы (электроны, предоставленные для связи азотом, обозначены крестиком)



В нитрилах цианогруппа соединена с радикалом R атомом углерода, а в изоцианидах — атомом азота, причем азот с углеродом в этом случае связан семиполярной связью, о чем свидетельствует высокий дипольный момент изоцианидов.

В случае нитрилов атомы углерода и азота образуют между собой одну σ - и две π -связи, причем каждый из них дает для образования этих связей по три электрона. Атом углерода находится в состоянии *sp*-гибридизации.

В сравнении с $\text{C} \equiv \text{C}$ связь $\text{C} \equiv \text{N}$ отличается большей прочностью (на 368,4 кДж/моль) и высокой полярностью (дипольный момент около 4 D или $1,34 \cdot 10^{-29}$ Кл/м).

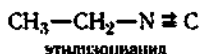
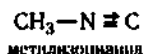
В молекулах изоцианидов атомы углерода и азота также образуют одну σ - и две π -связи, однако для образования этих связей атом азота дает четыре электрона, а атом углерода — только два, но предоставляет для электронов азота «пустую» *p*-орбиталь. Таким образом, в изоцианидной группировке одна из связей донорно-акцепторная.

Изомерия. Номенклатура

Нитрилы называют по кислотам, в которые они переходят при омылении, или по углеводородам, отвечающим общему числу углеродных атомов, с добавлением окончания *-нитрил*. Можно также их рассматривать как цианистые алкилы:

$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил), этаннитрил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	нитрил пропионовой кислоты (пропионитрил), пропанитрил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	нитрил масляной кислоты, бутанитрил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}\equiv\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	нитрил изомасляной кислоты, 2-метилпропанитрил

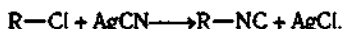
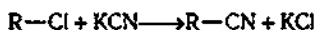
Изоцианиды (изонитрилы) обычно называют по радикалам с добавлением окончания *-изоцианид*:



Способы получения

Способы получения нитрилов и изоцианидов в соответствии с их различным строением большей частью сильно различаются.

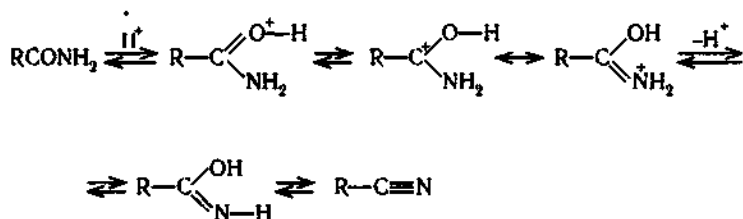
1. При взаимодействии с галогеналкилами соли синильной кислоты щелочных металлов дают преимущественно нитрилы, соли серебра — изоцианиды:



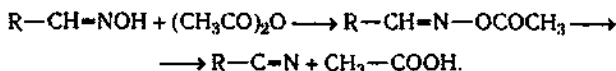
2. Амиды кислот при дегидратации превращаются в нитрилы:



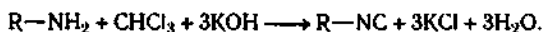
Механизм дегидратации:



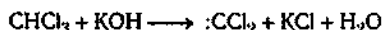
3. Альдоксими (но не кетоксими) при дегидратации уксусным ангидридом также образуют нитрилы. Вначале возникают эфиры альдоксимов, которые при нагревании разлагаются на нитрил и уксусную кислоту:



4. Для первичных аминов характерна так называемая изонитрильная реакция: при нагревании первичных аминов с хлороформом в присутствии КОН образуются изоцианиды, которые обнаруживаются по неприятному запаху:



Реакция протекает с промежуточным образованием нестойкого дихлоркарбена, который своей «октетной дыркой» присоединяется к свободной электронной паре атома азота. Потеря двух молекул HCl приводит к изоцианиду:



Вторичные и третичные амины не дают этой реакции и, следовательно, она может быть использована для открытия первичных аминов.

Физические свойства

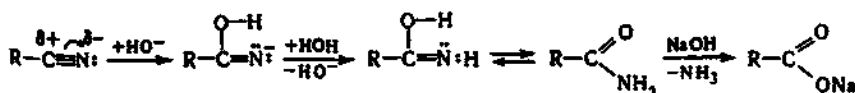
Низшие нитрилы (до C_{11}) — жидкости со слабым эфирным запахом, перегоняющиеся без разложения при атмосферном давлении; CH_3CN и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ растворимы в воде. Температура кипения нитрилов близка к температуре кипения соответствующих спиртов с тем же числом углеродных атомов, например: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 78,3 °C; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 97,8 °C; CH_3-CN 82 °C; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CN}$ 97,1 °C.

Изоцианиды кипят при несколько меньшей температуре, чем нитрилы с тем же числом углеродных атомов, например, для CH_3-CN т. кип. 82 °C, а для CH_3-NC — 59,6 °C.

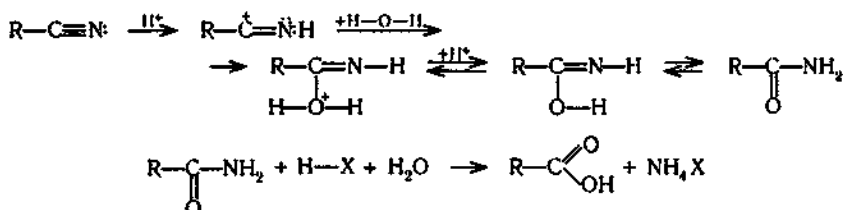
Химические свойства

Нитрилы и изоцианиды сильно отличаются по характеру химических превращений.

1. Нитрилы омыляются водными растворами минеральных кислот и щелочей с образованием соответствующих органических кислот. Механизм омыления нитрилов в щелочной среде:



в кислой среде (X — анион кислоты):

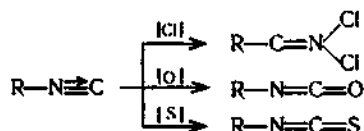


Изоцианиды гидролизуются только растворами минеральных кислот с образованием муравьиной кислоты и первичного амина:

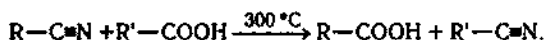


2. Восстановление нитрилов и изоцианидов приводит к аминам (с. 228).

Вследствие известной «ненасыщенности» углеродного атома изоцианиды способны к реакциям присоединения:



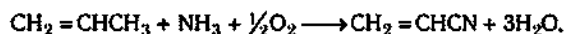
3. При нагревании нитрилов с кислотами происходит обмен радикалами, если взята кислота более слабая, чем отвечающая нитрилу. Методом меченых атомов установлено, что углерод-углеродная связь в реакции не участвует:



Отдельные представители. Применение

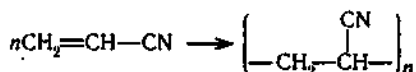
Ацетонитрил CH_3-CN , т. кип. 82°C , получается дегидратацией ацетамида. Применяется как полярный растворитель и как исходное вещество в различных синтезах.

Акрилонитрил (пропеннитрил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ получают из пропилена аммолизом по схеме:



а также из ацетилена. Это жидкость (т. кип. 78°C) со слабым приятным запахом.

Акрилонитрил применяют для получения синтетического волокна *акрилона* (нитрона):



и для производства дивинилнитрильного синтетического каучука марки СКН, обладающего масло- и бензостойкостью.

ГЛАВА 9

ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Подавляющее большинство органических соединений, являющихся объектом изучения классической органической химии, содержат кроме углерода и водорода атомы кислорода, азота, серы, и галогенов. В настоящее время получены органические соединения почти со всеми элементами периодической системы. Эту область органической химии А. Н. Несмеянов предложил называть элементарорганической химией. Таким образом, *элементарорганические соединения* — это соединения, которые кроме перечисленных выше обычных элементов содержат какие-либо другие элементы, атомы которых непосредственно связаны с углеродом. В табл. 10 показано распределение в периодической системе элементов по типу образуемых ими элементарорганических соединений.

Стойкость элементарорганических соединений весьма различна: некоторые из них не разлагаются при довольно высоких температурах и проявляют химическую инертность, другие — очень нестойки и реакционно-способны.

Строение. Номенклатура

В этом разделе рассмотрены только элементарорганические соединения с ковалентными или электровалентными связями. Представление о соединениях с орбитальными связями дано в гл. 27.

Большинство элементарорганических соединений имеет ковалентные связи элемент — углерод. Такие соединения летучи и растворимы в органических растворителях. Электроположительные элементы (типичные металлы) образуют металлорганические соединения с сильно полярными связями. Они нелетучи и нерастворимы в органических растворителях. Встречаются и соединения с ионными связями. Примером соединения с ионной связью может быть CH_3Na , с ковалентной — $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$; связь может быть и двойной, как в $\text{CH}_2=\text{Al}-\text{I}$.

Таблица 10. Распределение элементов в периодической системе по типу образуемых ими элементоорганических соединений

I — преимущественно ионные; II — преимущественно *d*-орбитальные; III — преимущественно ковалентные

I												III		H He			
Li Be												B C	N O F Ne				
Na Mg												Al Si	P S Cl Ar				
K Ca												Cu Zn Ga Ge As	Se Br Kr				
Rb Sr												Ag Cd In Sn Sb Te	I Xe				
Cs Ba												Au Hg Ti Pb Bi Po At	Rn				
Fr Ra																	
		II															
		Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni															
		Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd															
		La ¹ Hf Ta W Re Os Ir Pt															
		Ac ²															
		Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tu Yb Lu															
		Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr															

¹ Лантаноиды.

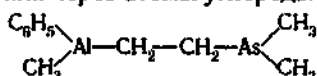
² Актинοиды.

В табл. II приведены данные о структуре связи углерод — металл (процент «ионности»).

Таблица II. Характер связи углерод — металл

Связь	Ионность, %	Связь	Ионность, %
C—K	51	C—Cl	22
C—Na	47	C—Zn	18
C—Li	43	C—Sn	12
C—Ca	43	C—Pb	12
C—Mg	35	C—Hg	9

В одно соединение может входить несколько атомов элементов, одинаковых или разных, связанных между собой непосредственно: $(C_6H_5)_3Ge-Sn(CH_3)_3$ или через атомы углерода:



Органические радикалы, связанные с металлом или неметаллом, могут содержать только заместители, не способные расщеплять связь углерод — элемент. Так, вещество $HO-CH_2-CH_2-MgBr$ не может быть получено, так как связь C—Mg энергично расщепляется гидроксилсодержащими соединениями, однако вещество $HO-CH_2-CH_2-HgBr$ устойчиво, так как ртутьорганические соединения стойки к действию гидроксилсодержащих соединений.

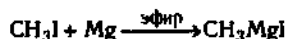
Элементорганические соединения бывают простые, например $(CH_3)_2Mg$, и смешанные, например CH_3MgBr .

Название металлорганического соединения складывается из названия радикала, связанного с металлом, и названия металла, например CH_3Na — метилнатрий, $(C_2H_5)_2Hg$ — диэтилртуть, C_2H_5MgBr — бромистый этилмагний. Соединения неметаллов и нехарактерных металлов можно рассматривать как гидриды элементов, в которых некоторые или все атомы водорода замещены органическими радикалами, например $(CH_3)_2PH$ — диметилфосфин; $(CH_3)_3B$ — триметилбор.

Общие способы получения

Наибольшее значение имеют следующие общие методы получения алифатических элементорганических соединений:

1. Реакция элементов с галогеналкилами:



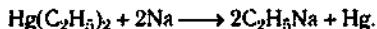
По этой схеме реагируют с галогенопроизводными многие элементы. Наиболее часто этот способ используется для приготовления магнийорганических соединений (*реактивов Гриньяра*) и литийалкилов.

Метод особенно удобен для получения соединений типичных металлов.

2. Реакция металлоорганических соединений с галогенидами более электроотрицательного элемента:



3. Реакция металлоорганических соединений с более электроположительными металлами:



Последние два способа используются для получения органических производных большинства элементов с применением реактивов Гриньяра или ртутьорганических соединений.

Вследствие высокой активности большинство алифатических металлоорганических соединений может быть получено только при полном отсутствии кислорода, а во многих случаях и влаги.

Химические свойства органических соединений типичных металлов резко отличаются от свойств соединений неметаллов. Следует отметить, что свойства органических соединений неметаллов различных групп сильно различаются между собой. Поэтому ниже кратко рассматриваются только общие свойства металлоорганических соединений. Свойства соединений других элементов рассматриваются по группам периодической системы.

Общие реакции металлоорганических соединений

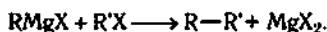
Металлоорганические соединения отличаются очень высокой реакционной способностью, некоторые из них на воздухе самовоспламеняются. Их активность является следствием высокой полярности связи металл — углерод с частичным положительным зарядом на металле и отрицательным — на углероде. Эта полярность возрастает по мере увеличения электроположительности металла. Максимум полярности достигается у соединений щелочных металлов, которые могут рассматриваться как соли углеводородов. Рассмотрим наиболее важные реакции металлоорганических соединений (на примере соединения магния).

А. Расщепление простых связей. 1. Реакция с веществами, содержащими активный водород (образование углеводородов):



HA может быть водой, спиртом, амином, кислотой, тиоспиртом. Эти реакции используются для определения «активного водорода» по Чугаеву — Церевитинову — Терентьеву (измеряется количество метана, выделяющегося из CH_3MgI).

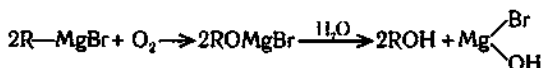
2. Реакция с галогеналкилами:



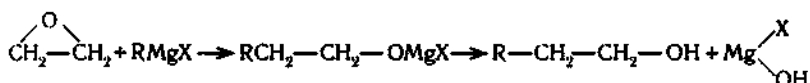
Это превращение иногда требует более высокой температуры (50—100 °С), чем обычно достигается в синтезах с применением реактивов Гриньяра в эфире, и осложняется некоторыми побочными процессами (образование предельных углеводородов $R-R'$ и олефинов).

3. Реакция с галогенидами MX_n (M — металл или неметалл, более электроотрицательный, чем магний). Это общий способ получения элементарноорганических соединений.

4. Реакции с электроотрицательными элементами. Реагенты Гриньяра окисляются всеми неметаллическими элементами VI и VII групп. Кислород, сера, селен и теллур образуют соответствующие производные спиртов, меркаптанов и т. п.:



5. Присоединение к эпоксидам может служить методом получения спиртов, содержащих в цепи атомов углерода больше, чем в исходном металлорганическом соединении:



Б. Присоединение по месту двойных связей. 1. Присоединение к карбонильной группе альдегидов, кетонов с последующим гидролизом продукта присоединения водой или разбавленной кислотой дает спирты и является одной из наиболее часто применяемых реакций:



2. Реакция с эфирами карбоновых кислот также приводит к получению спиртов:



Муравьиные эфиры дают вторичные, а все другие эфиры — третичные спирты.

3. Дioxid углерода легко присоединяет металлорганические соединения с образованием карбоновых кислот:



Наиболее удобным способом введения углекислоты в реакцию смесь является добавление твердой углекислоты. Аналогично углекислоте сероуглерод дает тиокислоты.

4. Металлорганические соединения присоединяются и по месту углерод-углеродной кратной связи, причем часто происходит полимеризация непредельного соединения (см. гл. 1.2).

Биологические свойства элементарганических соединений

За небольшими исключениями элементарганические соединения токсичны для человека и животных. Токсичность зависит от природы элемента и строения соединения. Особенно токсичны соединения мышьяка, сурьмы, свинца, таллия, бериллия, ртути. Токсичны и некоторые соединения кремния, олова и фосфора. Некоторые элементарганические соединения подавляют жизнедеятельность низших организмов: грибов, бактерий, на чем и основано их использование в технике, сельском хозяйстве и медицине. Применение любых элементарганических соединений требует тщательной проверки их токсичности и возможности биологического удаления во избежание загрязнения окружающей среды.

Многие микроорганизмы способны синтезировать элементарганические, в частности металлорганические, соединения. Это явление может иметь опасные экологические последствия.

1. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ

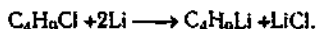
Общая формула органических соединений щелочных металлов $R-Me$.

Алкильные соединения натрия, калия, рубидия и цезия — бесцветные кристаллические вещества, нерастворимые в органических растворителях и разлагающиеся без плавления при нагревании; на воздухе самовоспламеняются, дают растворы в диметилцинке, проводят электрический ток.

Из известных металлорганических соединений они наиболее активны; взаимодействуют со всеми органическими соединениями, за исключением парафиновых углеводородов.

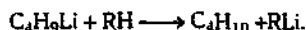
Литийорганические соединения растворяются в органических растворителях и образуют растворы, не проводящие электрический ток. Они перегоняются или сублимируются при нагревании, на воздухе самовоспламеняются.

Литийалкилы могут быть приготовлены в эфире, бензоле или циклогексане тем же способом, что и реактивы Гриньяра:



В этой реакции лучше применять хлористые алкилы, так как бромиды и особенно иодиды взаимодействуют с уже образовавшимся литийорганическим соединением по реакции Вюрца.

Литийорганические соединения могут быть также получены из бутиллития обменной реакцией:



Формула $R-Li$ не соответствует истинному, значительно более сложному строению этих соединений. В обычных растворителях они существуют в виде тетрамеров или гексамеров. Активность их падает с увеличением ассоциации. Поэтому электронодонорные растворители увеличивают их активность.

Кроме литийалкилов известны и другие органические полилитиевые соединения, например CLi_4 , C_2Li_4 , C_2Li_6 . Это твердые хрупкие вещества. При действии на них воды образуются углеводороды.

Литийалкилы часто применяются в органическом синтезе вместо реактивов Гриньяра благодаря большей реакционной способности.

2. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

Органические производные кальция, стронция и бария изучены сравнительно мало. Большое значение имеют только соединения магния.

Магнийорганические соединения

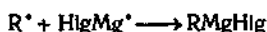
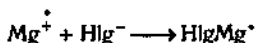
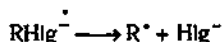
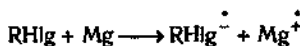
При приготовлении магнийорганических соединений (реактив Гриньяра) необходима абсолютная сухость всех материалов. Рекомендуется проводить реакции в атмосфере азота.

Очень важную роль играет растворитель. В смеси иодистого этила и магния при комнатной температуре реакция не идет *. Однако в присутствии простых эфиров галогеналкилы и магний реагируют легко с образованием эфиратов: $\text{RMgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Эфираты хорошо растворимы, и это дает возможность галогеналкилам проникать к поверхности металла, которая в иных условиях обволакивается металлоорганическим соединением.

Для приготовления реагентов Гриньяра могут быть также использованы другие донорные растворители, особенно тетрагидрофуран, а также третичные амины.

Образованию магнийорганических соединений при взаимодействии магния с галогеналкилами предшествует возникновение ионной пары:



Реакции с хлористыми алкилами обычно трудно инициируются, но дают лучшие выходы. Иодиды реагируют наиболее легко, но дают наименьшие выходы. Чаще всего используются бромиды.

Первичные галогеналкилы дают лучшие выходы, чем вторичные, а последние, в свою очередь, лучшие выходы, чем третичные.

В растворах гриньяровских реагентов обычно имеет место равновесие



В синтезах, осуществляемых с реактивами Гриньяра, участвуют как простые, так и смешанные магнийорганические соединения.

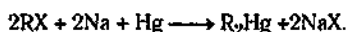
Различные синтезы с участием магнийорганических соединений описаны ранее.

* Разработаны способы проведения магнийорганических синтезов и без применения растворителей.

Ртутьорганические соединения

Ртутьорганические соединения обнаруживают большую стойкость по отношению к кислороду воздуха и влаге. Смешанные соединения особенно устойчивы. Например, хлористая метилртуть $\text{CH}_3\text{—HgCl}$ при перегонке с концентрированной соляной кислотой остается без изменений, а диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ при тех же условиях разлагается на хлористую метилртуть и метан.

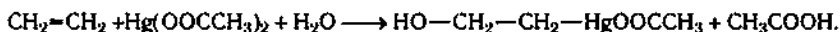
1. Наиболее общий способ получения диалкилртути — взаимодействие галогеналкилов или алкилсульфатов с амальгамой натрия в этилацетате:



2. Важный метод приготовления алифатических производных ртути — действие избытка реактива Гриньяра на галогениды ртути в эфире:

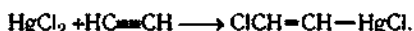


3. Реакция присоединения солей ртути к олефиновым двойным связям происходит количественно с исключительной легкостью:



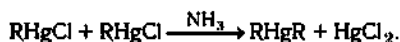
Если применяют соль минеральной кислоты, то выделяющуюся кислоту нейтрализуют по мере образования.

Хлорид ртути (II) в присутствии свободной соляной кислоты аналогично присоединяется к ацетилену (А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина):



Диалкильные производные ртути — легколетучие бесцветные жидкости, устойчивые к действию воздуха и воды; чрезвычайно ядовиты.

Смешанные ртутьорганические соединения способны, например, при действии аммиака симметризоваться:



Известна и обратная реакция:



Механизм этих реакций, проходивших по схеме электрофильного замещения, изучен О. А. Реутовым и И. П. Белецкой.

Ртутьорганические соединения являются важными фунгицидами и применяются для обработки семян, особенно хлебных злаков, перед посевом. Некоторые из этих соединений являются лекарственными препаратами.

В последнее время огромные количества ртути с промышленными стоками сбрасываются в реки и озера, откуда они попадают в мировой океан. Только в результате сжигания ископаемых углей в атмосферу ежегодно попадает около 8000 тонн ртути. Многие бактерии перерабатывают ее в катион CH_3Hg^+ и газообразную диметилртуть. Органические соединения ртути попадают в пищу человека, например, через рыбу. В Японии зарегистрировано много смертельных отравлений в результате употребления в пищу отравленной ртутью рыбы.

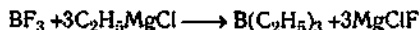
3. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

Алкильные соединения элементов главной подгруппы III группы имеют общую формулу R_3M . Эти соединения значительно менее полярны, чем алкильные производные элементов II группы. В своем нормальном ковалентном состоянии с валентностью 3 элементы III группы — мощные

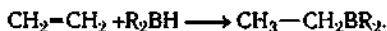
акцепторы электронов благодаря существованию в их валентной оболочке незаполненной орбитали. Алкильные группы, связанные с элементом III группы, наиболее подвижны по сравнению с теми же группами в других металлорганических соединениях.

Соединения бора

Бортриалкилы обычно получают реакцией бортрифторида с реактивами Гриньяра:



или присоединением бороводородов по кратным связям:

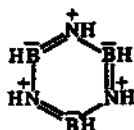


Бортриалкилы — бесцветные жидкости с запахом лука и редьки. Их синтез ведут в атмосфере азота, так как на воздухе они легко окисляются. При энергичном окислении бортриалкилы воспламеняются и горят зеленым пламенем. При регулируемом окислении кислородом воздуха они образуют алкилборные эфиры $\text{R}_2\text{B}-\text{OR}$ и $\text{RB}(\text{OR})_2$.

С водой бортриалкилы реагируют очень медленно. При гидролизе алкилборных эфиров холодной водой или разбавленными кислотами получают алкилборные кислоты.

Эфиры алкилборных кислот получают также при реакции цинкалкилов или реагентов Гриньяра с триэтилборным эфиром.

При взаимодействии дибора с аммиаком образуется бензоподобное вещество — боразол — бесцветная жидкость с т. кип. 55°C :



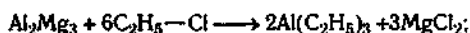
При взаимодействии бороводорода с ацетиленом образуется твердый карборан, молекула которого состоит из 10 атомов бора и двух атомов углерода (правильный двадцатигранник). Карборан отличается термической (до 600°C) и химической (не реагирует с кислотами и окислителями) стойкостью.

Соединения алюминия

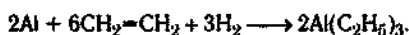
Алюминийалкилы более активно реагируют с водой, кислородом и т. д., чем органические соединения других элементов третьей группы. Химические свойства алюминийалкилов сходны с химическими свойствами соединений элементов II группы. Алкилзамещенные гидроксиды алюминия не существуют.

Триалкильные производные алюминия могут быть получены различными способами:

1) обработкой алюминий-магниевого сплава алкилгалогенидами:



2) непосредственным взаимодействием алюминия с водородом и олефином (К. Циглер):

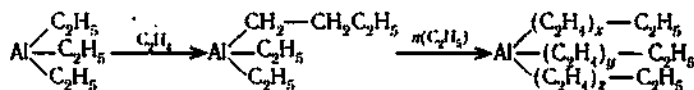


Алюминийалкилы — вязкие бесцветные жидкости; низшие члены гомологического ряда ассоциированы (димеры).

Алюминийалкилы быстро окисляются на воздухе, бурно реагируют с водой, часто с воспламенением, многие из них самопроизвольно загораются.

Наиболее новое и важное применение алюминийтриалкилов — использование их в качестве катализаторов при полимеризации олефинов.

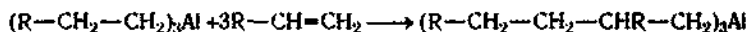
Триэтилалюминий реагирует с этиленом при 100—120 °С с образованием смеси различных соединений алюминия, дающих при гидролизе смесь n-углеводородов с четным числом атомов углерода в молекуле:



Трипропилалюминий с этиленом дает углеводороды с нечетным числом углеродных атомов.

Этим способом получают полиэтилен с молекулярной массой 5000—3 000 000. Свойства полиэтилена, полученного при низком давлении, отличаются от свойств полиэтилена, полученного при высоком давлении.

При более высоких температурах (200 °С и выше) триалкилалюминий реагирует с олефинами иначе. В зависимости от условий реакции образуются димеры или полимеры, триалкилалюминий регенерируется, играя роль катализатора:



Таким путем из 1-бутена получают 2-этил-1-гексен — исходный продукт в синтезе n-килола.

4. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Органические соединения кремния, германия, олова и свинца являются аналогами соединений углерода. Однако, за исключением тетраалкильных соединений, в которых элемент окружен углеводородными радикалами, сходство с чисто углеродными соединениями только формальное.

В отличие от металлоорганических соединений первых трех групп соединения IV группы электрононасыщены. Они не реагируют с кетонами и не присоединяют галогены или кислород. Кремнийалкилы достаточно стойки, и при их хлорировании замещение при атомах углерода происходит без разрыва кремнийуглеродных связей.

Атомы элементов этой группы могут соединяться между собой, образуя цепи небольшой длины. Четырехвалентные атомы имеют тетраэдрическое

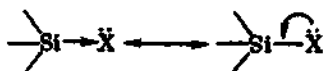
расположение валентностей. При наличии в соединениях асимметричных атомов кремния, германия и олова они могут быть разделены на оптически активные формы (см. гл. 10).

Кремнийорганические соединения

Кремний расположен в периодической системе непосредственно под углеродом. Поэтому можно было бы ожидать существования кремниевых аналогов всех соединений углерода. Однако, поскольку валентные электроны кремния находятся дальше от ядра и связаны с ним менее прочно, чем в атоме углерода, кремний является более электронодонорным, или «металлическим», элементом по сравнению с углеродом. Поэтому кремний не образует многих типов соединений, известных для углерода. Свойства кремниевых аналогов заметно отличаются от свойств соединений углерода.

Энергия связи Si—Si меньше, чем связи C—C, на 125,6 кДж/моль, а энергия связи Si—O выше энергии связи C—O на 92,1 кДж/моль.

Атом кремния имеет свободные *d*-орбитали и может их использовать для образования связи. Если в соседстве с атомом кремния находится атом с заполненными *p*-орбиталями, то возможно перекрывание их с *d*-орбиталями кремния (*d*-, *p*-взаимодействие):



Благодаря такому взаимодействию укорачивается связь Si—X и уменьшается полярность. Соединения с кратными связями типа Si=Si, Si=C, Si=O, Si=S в обычных условиях не существуют.

Номенклатура. Названия кремнийорганических соединений несколько отличаются от названий других элементоорганических соединений и чисто углеродистых соединений.

1. Соединения кремния общей формулы $\text{R}(\text{SiR}_2)_n\text{—SiR}_3$, где R — органические радикалы, водород, *алкокси*- или *арилокси*-группы, называются как производные *силана* (SiH_4):

H_3SiSiH_3	дисилан
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	тетраметилсилан
$\text{CH}_3\text{—SiCl}_3$	метилтрихлорсилан
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	диметилдихлорсилан
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$	диметилдиэтоксисилан

2. Кремнийорганические соединения, содержащие группы Si—O, называются *силоксанами*:

$(\text{CH}_3)_3\text{Si—O—Si}(\text{CH}_3)_3$	гексаметилдисилоксан
$(\text{CH}_3)_3\text{Si—O—Si}(\text{CH}_3)_2\text{—O—Si}(\text{CH}_3)_3$	октаметилтрисилоксан
$\text{R}_3\text{Si—O—[SiR}_2\text{—O]}_n\text{—SiR}_3$	полисилоксан

3. Кремнийорганические соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, связанных с атомом кремния, называют как производные силана, добавляя суффиксы *-ол*, *-диол*, *-триол*:

R_3SiOH	триалкилсиланол
$R_2Si(OH)_2$	диалкилсиландиол
$RSi(OH)_3$	алкилсилантриол

4. Органические соединения кремния общей формулы $R-(SiR_2-NH)_n-SiR_3$ называют как производные силана:

$(CH_3)_3Si-NH_2$	триметилсилазан
$(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_2$	гексаметилдисилазан
$(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_3$	октаметилтрисилазан

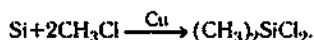
5. Когда в органической части молекулы имеется реакционная группа, не связанная с атомами кремния, соединения называют как соответствующие замещенные органические соединения, например $(CH_3)_3Si-CH_2-COOH$ α -триметилсилилуксусная кислота.

Способы получения. Для получения кремнийорганических соединений в качестве исходного вещества используются кремний (или его соединения с металлами) и четыреххлористый кремний.

1. Реагенты Гриньяра в эфирном растворе с тетрагалогенсиланами (а также тетраалкоксисиланами) дают частично или полностью замещенные силаны. Это наиболее гибкий и широко используемый общий способ получения:

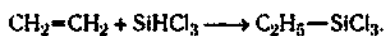


2. Реакция алкилгалогенидов непосредственно с элементарным кремнием в присутствии твердого катализатора при нагревании дает смесь алкилсилангалогенидов с преобладанием диалкилдихлорсиланов:



Этот метод широко используется в промышленности для получения диметилдихлорсиланов и метилтрихлорсилана — промежуточных продуктов для синтеза кремнийорганических полимеров.

3. Алкены или алкины с монометилсиланом или другими соединениями, содержащими гидридную связь $-Si-H$, образуют алкильные или алкенильные соединения кремния без выделения водорода (присоединение кремния и водорода к двойной или тройной связям). Катализаторами служат пероксиды и платинохлористоводородная кислота и др.:

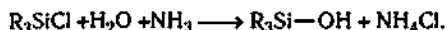


Физические и химические свойства. *Тетраалкилсиланы* R_4Si обнаруживают большое сходство с углеводородами. Тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$ — прозрачная жидкость легче воды, т. кип. $26^\circ C$. У тетраэтилсилана $(C_2H_5)_4Si$ т. кип. $153^\circ C$.

При хлорировании метилхлорсиланов $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$ (при нагревании на свету) образуется хлорметилхлорсиланы.

Алкилхлорсиланы обнаруживают только формальное сходство с хлоруглеводородами. Они гидролизуются водой, образуя соответствующие гидроксиды.

Гидролиз триалкилхлорсиланов в присутствии аммиака дает триалкилсиланол:

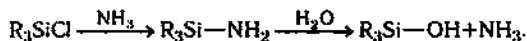


Силанолы легко теряют воду и образуют силоксаны:

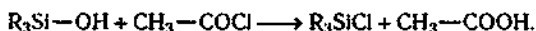


Часто эта реакция идет самопроизвольно, однако для более прочных соединений, таких, как трифенилсиланол, требуется щелочная среда.

Реакция триалкилхлорсиланов с безводным аммиаком или аминами дает *силиламины* (силазаны), которые легко гидролизуются:

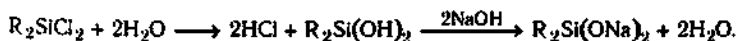


Силанолы не этерифицируются кислотами. При действии на силанолы хлорангидридов кислот получаются не эфиры, а хлорпроизводные, как это происходит и с третичными спиртами:

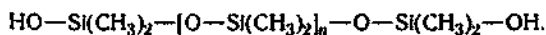
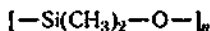


Получить ненасыщенные соединения при отщеплении воды от силанолов или HCl от алкилхлорсиланов не удалось.

Гидролизом диалкилдихлорсиланов R_2SiCl_2 получают *силандиолы*, не растворимые в воде, но растворимые в водной щелочи:



Силандиолы легко теряют воду, образуя соединения, которые часто называют *силиконами*. В результате межмолекулярного отщепления воды происходит конденсация многих молекул и в случае диметилсиландиола образуется бесцветное масло, представляющее собой смесь примерно равных количеств циклических полимеров (циклополисилоксанов) и линейных полимерных диолов:



В 1939 г. К. А. Андрианов обратил внимание на возможность использования этих масел в качестве электроизоляционных материалов.

В результате обработки полисиландиолов триметилхлорсиланом водородные атомы гидроксильных групп замещаются остатками $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$, причем образуются маслообразные продукты строения:

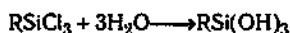


Эти масла отличаются большой термической стойкостью (250 °С) и существенно не изменяют вязкости в интервале температур от -60 до +60 °С. Они применяются в качестве смазок специального назначения.

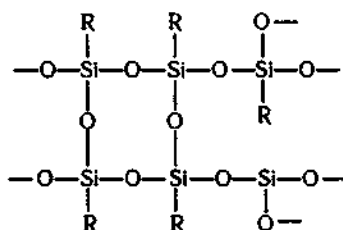
При изменении условий приготовления и последующей обработки продукта может быть получен материал со свойствами, напоминающими каучук — силиконовый каучук, силастик. Силиконовый каучук, подвергнутый обработке окислителями, образует трехмерную структуру, аналогичную вулканизатам каучука. Силиконовые каучуки обладают высокими электроизоляционными качествами и большой термостойкостью и морозостойкостью. Они сохраняют эластичность в интервале температур от -60 до +200 °С.

Прочность силиконовых каучуков на разрыв невелика — всего 20—30 кг/см² (2—3 МПа), в то время как прочность натурального и некоторых синтетических каучуков около 200 кг/см² (20 МПа). Введение наполнителей (диоксид кремния) повышает прочность на разрыв до 120 кг/см² (12 МПа).

Алкилтрихлорсиланы при гидролизе



образуют *алкилсилантриолы* — вещества очень нестойкие: в момент образования они легко дегидратируются с образованием трехмерных полисилоксанов:



Полисилоксаны — твердые, хрупкие неплавкие смолы, которые широко применяются в качестве термостойкого электроизоляционного материала; изоляция электрических проводов из алкилполисилоксанов выдерживает температуры до 300 °С. Использование такой изоляции позволяет уменьшить размеры и массу электродвигателей почти в два раза, что особенно важно в автоматике и реактивной технике.

Все кремнийорганические материалы не смачиваются водой и сообщают материалам, которые они покрывают, гидрофобность.

В последние годы кремнийорганические соединения получают все более широкое применение в органическом синтезе как промежуточные продукты. Триалкилсилильная группировка используется как «защитная группа», которая легко вводится в исходные продукты и легко удаляется из конечных продуктов.

Соединения олова

Органические соединения олова отличаются от органических соединений кремния и германия. Связь $C-Sn$ более слабая и более полярная, органические группы в таких соединениях легче обмениваются или перегруппировываются. Имеются соединения, в которых металл двухвалентен.

Оловоорганические соединения обычно называют по номенклатуре, применяемой в неорганической химии, например дихлордибутилолово, хлористое трибутилолово.

Низшие члены гомологического ряда тетраалкилзамещенных олова — бесцветные жидкости высокой плотности, сильно преломляющие свет; для $(C_2H_5)_4Sn$ т. кип. $78^\circ C$, для $(C_2H_5)_3Sn$ $181^\circ C$.

Алкильные производные олова не разрушаются водой при температуре до $100^\circ C$. Галогениды и гидроксиды алкилолова растворимы в воде; галогениды дают проводящие ток растворы, в которых они частично и обратимо гидролизуются.

Сильные основания сначала осаждают оксиды алкилолова, затем растворяют их с образованием натриевых солей. Галогениды растворяются в спиртах без заметного сольволиза, однако алкоксипроизводные могут быть получены при действии алколюлятов натрия.

Галогены и галогеноводороды легко расщепляют связь $C-Sn$. Соединения олова, особенно содержащие галоген, ядовиты.

В последние годы оловоорганические соединения приобрели важное промышленное значение. *Дибутират дибутилолова* используют в качестве стабилизатора поливинилхлорида, предупреждая окрашивание и обугливание во время формования и при освещении солнечным светом. Соли трибутилолова и органических кислот обладают очень сильными фунгицидными свойствами, такими же, как у ртутиорганических соединений, и используются для защиты бумаги, дерева и других материалов. Небольшие добавки *тетрафенилолова* $(C_6H_5)_4Sn$ к диэлектрикам предохраняют их от разрушения при возникновении пробоя, искры или короны.

Способы получения оловоорганических соединений аналогичны способам получения соединений кремния.

Соединения свинца

Свинцеорганические соединения по сравнению с соединениями кремния, германия и олова нестойки и легко разрушаются при нагревании и на свету. Связь углерод — свинец значительно более легко разрушается кислотами. Даже угольная кислота оказывается достаточно сильной кислотой, чтобы медленно отщеплять органические группы от свинца.

Наиболее важное применение имеет *тетраэтилсвинец*, который получают в промышленных масштабах взаимодействием сплава натрия со свинцом с хлористым этилом:



По-видимому, реакция протекает с образованием в качестве промежуточного продукта этилнатрия.

Тetraэтилсвинец (ТЭС) используется в огромных количествах как антидетонатор для моторного топлива (этилированный бензин содержит ТЭС). Исключительно ядовит.

В последние годы свинцеорганические соединения стали использовать в качестве инсектицидов и фунгицидов.

Применение тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора приводит к тому, что ежегодно в атмосферу выбрасывается около $200 \cdot 10^3$ т свинца. В ряде стран наблюдается значительное загрязнение воздуха, водоемов, растений и других объектов окружающей среды свинцом. В крови и моче человека обнаруживают свинец, что представляет серьезную опасность для

здоровья. В гумусовом слое почвы вблизи шоссе Москва — Санкт-Петербург содержание свинца в 20 раз выше, чем в Новгородской области. В клубнях картофеля вблизи шоссе содержание свинца в 25 раз выше, чем в 3 км от шоссе. В городах Москве, Санкт-Петербурге и Киеве применение этилированного бензина запрещено.

5. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Свойства органических соединений элементов V группы претерпевают характерные изменения от фосфора к висмуту: соединения фосфора отличаются стабильностью, соединения висмута — активностью.

Металлы V группы могут участвовать в образовании органических соединений в нескольких валентных состояниях. При этом получают вещества следующих типов:

1) отвечающие трехвалентному состоянию и содержащие неподеленные пары электронов. К ним относятся триалкильные производные R_3M ; гидриды RMH_2 , R_2MH ; галогениды RMX_2 , R_2MX ; гидроксиды и оксиды $RM(OH)_2$, RMO , R_2MOH , $(R_2M_2)O$;

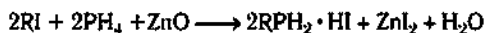
2) отвечающие пятивалентному (четырёхкоординированному) состоянию: галогениды RMX_4 , R_2MX_3 , R_3MX_2 , R_4MX ; кислородные соединения $RMO(OH)_2$, $R_2MO(OH)$, R_3MO , R_4MOH ; пентаалкильные соединения R_5M .

Соединения фосфора

Низшие алкилфосфины — летучие, легко окисляющиеся, отвратительно пахнущие жидкости. Многие из них воспламеняются на воздухе, при действии азотной кислоты, хлора или брома. Они нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях.

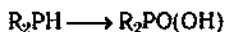
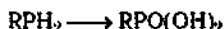
Алкилфосфины RPH_2 , R_2PH , R_3P имеют слабоосновные свойства. Низшие члены ряда алкилфосфинов — более сильные основания, чем фосфин PH_3 . Основность их увеличивается в ряду: $PH_3 < CH_3PH_2 < (CH_3)_2PH < (CH_3)_3P$. Третичные фосфины имеют примерно такую же основность, как третичные амины.

Первичные и вторичные фосфины (RPH_2 , R_2PH) получают нагреванием иодистых алкилов с иодистым фосфонием PH_4I и оксидом цинка при $150—180^\circ C$:

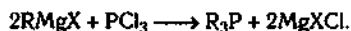


Первичные фосфины образуют кристаллические гидрохлорид и гидроидрид, гидролизующиеся водой.

При контролируемом окислении азотной кислотой фосфины превращаются в алкилфосфоновые и диалкилфосфиновые кислоты:



Метилфосфин CH_3PH_2 — бесцветный газ, т. кип. 14°C . Этилфосфин — жидкость, т. кип. 25°C . *n*-Пропилфосфин — жидкость, т. кип. 53°C . Диметилфосфин $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, т. кип. $21,1^\circ\text{C}$; диэтилфосфин, т. кип. 85°C . Сим-трет-фосфины легко получают при реакции реактивов Гриньяра с хлоридом фосфора (III) в эфире:



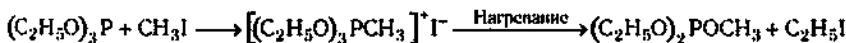
Третичные фосфины могут быть идентифицированы по продуктам присоединения сероуглерода $\text{R}_3\text{P}^+ \cdot \text{CS} \cdot \text{S}$ (красные твердые вещества, образующиеся при смешивании компонентов в эфирных или спиртовых растворах) или в виде комплексов с хлоридом ртути.

Триметилфосфин $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ — подвижная жидкость, т. пл. -85°C , т. кип. 42°C . Триэтилфосфин, т. кип. $127,5^\circ\text{C}$. Легко окисляется кислородом воздуха в оксид триалкилфосфина $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ (расплывающиеся на воздухе кристаллы).

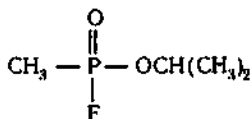
Четвертичные фосфины образуются, иногда со взрывом, при смешивании третичного фосфина с галогеналкилами. Отвечающие им гидроксиды являются сильными основаниями.

Алкилфосфоновые кислоты $\text{RPO}(\text{OH})_2$ образуются при окислении первичных фосфинов или алкилфосфинистых кислот, а также при гидролизе RPCl_4 . Низшие кислоты — расплывающиеся на воздухе кристаллы, легко образуют соли с основаниями.

Интересным способом получения эфиров фосфоновых кислот является так называемая *перегруппировка Арбузова*, изученная А. Е. Арбузовым, Б. А. Арбузовым и их учениками. Перегруппировка происходит при взаимодействии галогеналкилов с эфирами фосфористой кислоты:

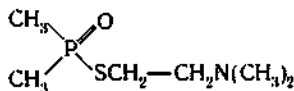


Среди органических соединений фосфора имеется ряд высокотоксичных соединений, например изопропиловый эфир фторангидрида метилфосфоновой кислоты — *зарин*:

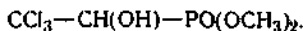


Зарин чрезвычайно токсичен; он проникает в организм через кожу и слизистые оболочки, а также при вдыхании. В ничтожных концентрациях вызывает сужение зрачков, при больших концентрациях действует как сильнейший судорожно-паралитический яд.

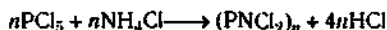
Еще более токсичны так называемые V-газы. Они весьма эффективно подавляют активность фермента холинэстеразы (см. гл. 32.2) и убивают человека при попадании на кожу или через легкие в ничтожных количествах.



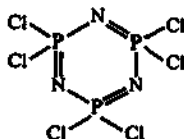
Многие соединения фосфора могут быть использованы как сильные инсектициды. Из соединений, применяемых в практике, наибольшей известностью пользуется *хлорофос*:



Фосфонитрилхлорид $(\text{PNCl}_2)_n$ — производное фосфонитрила $(\text{P}=\text{N})_x$ с т. пл. 144°C — получают нагреванием хлорида аммония с пентахлоридом фосфора:



Продукт реакции примерно на 3/4 состоит из тримера фосфонитрилхлорида, а остальное — тетрамер и высшие циклические и линейные полимеры небольшой молекулярной массы — *олигомеры*:



Фосфонитрилхлорид обладает приятным камфорным запахом, однако вдыхание его паров приводит к отравлению. По своим инсектицидным свойствам он эффективнее арсената свинца.

Заполимеризованный на поверхности изделия фосфонитрилхлорид образует термо- и огнестойкое каучукоподобное покрытие, обладающее прекрасными механическими свойствами. В комбинации с асбестом и стекловолокном полифосфонитрилхлорид используется для изоляции электрических проводов и кабелей. Аллиловые эфиры фосфонитрилхлорида применяют в качестве связующего при производстве слоньих пластинок. Бутиловые эфиры фосфонитрилхлорида пластифицируют эфиры целлюлозы и являются составной частью лаков и целлюлозных пленок. Пропитка хлопчатобумажных тканей 2,3-дибромпропиловым эфиром фосфонитрилхлорида придает им огнестойкость. Различные полимерные эфиры, тиоэфиры и амиды фосфонитрилхлорида, а также сам полифосфонитрилхлорид находят применение при изготовлении специальных смазочных масел и в качестве добавок к гидравлическим жидкостям. Производные фосфонитрилхлорида типа дибутоксиполифосфонитрилхлорида применяются в качестве инсектицидов.

6. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ (ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА)

Органические производные элементов главной подгруппы VI группы таблицы Менделеева подобны соединениям серы (см. гл. 7).

7. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Типичные органические производные переходных элементов обладают очень низкой термостойкостью. При нагревании их растворов до комнатной температуры образуются смеси углеводородов. Ароматические соединения более стойки, чем алифатические.

Метилмедь, метил-, этил- и пропилсеребро образуются при обработке солей этих металлов при низкой температуре (до -70°C) алкиллитием или тетраалкилоловом.

При действии магнийиодметила на эфирный раствор хлорной платины PtCl_4 образуется ряд сравнительно стойких метилплатиновых соединений: $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$, $(\text{CH}_3)_4\text{PtCl}_2$ и т. п.

Как уже отмечалось, переходные элементы образуют многочисленные комплексные *d*-орбитальные соединения, в том числе с «сэндвичевой» структурой. Примером таких соединений является *ферроцен* (гл. 27.2).

II. СОЕДИНЕНИЯ СО СМЕШАННЫМИ ФУНКЦИЯМИ

Органические соединения, содержащие две (или более) различные функциональные группы, называют *соединениями со смешанными функциями*. Если учитывать только важнейшие функциональные группы (НО, СО, СООН, NH₂), то возможно существование шести классов соединений со смешанными функциями: гидроксикальдегиды и гидроксикетоны, гидроксикислоты, альдегидо- и кетокислоты, аминоспирты, аминокислоты и кетоны, аминокислоты.

Наибольшее значение среди классов соединений со смешанными функциями имеют функционально замещенные кислоты (гидроксикислоты, альдо- и кетокислоты и аминокислоты). Этим соединениям и будет уделено основное внимание.

Отдельные функциональные группы, входящие в состав соединений со смешанными функциями, могут проявлять обычную для них реакционную способность. Однако другие функциональные группы в той или иной мере все же влияют на эту реакционную способность, причем это влияние проявляется по-разному в зависимости от взаимного расположения различных функциональных групп. Этот вопрос является главным при изучении химии соединений со смешанными функциями.

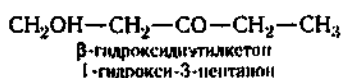
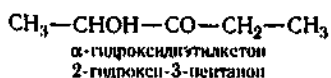
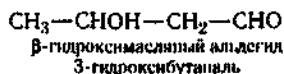
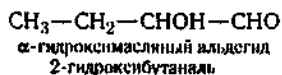
В последующем изложении сначала рассматриваются кислородсодержащие, затем азотсодержащие соединения со смешанными функциями.

ГЛАВА 10

ГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫЕ И ГИДРОКСИКАРБОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

А. ГИДРОКСИАЛЬДЕГИДЫ, ГИДРОКСИКЕТОНЫ

Гидроксикальдегиды и гидроксикетоны — соединения, содержащие одновременно гидроксильную и карбонильную группы. По взаимному расположению этих групп они делятся на α-, β-, γ- и т. д. гидроксикальдегиды и гидроксикетоны:

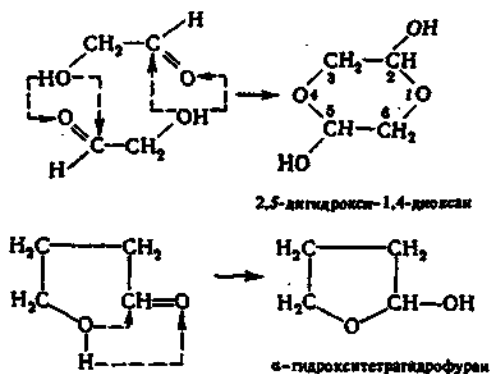


Гидроксикальдегиды и гидроксикетоны могут быть получены обычными методами из соответствующих соединений, уже содержащих гидроксильную или карбонильную группы, например окислением многоатомных

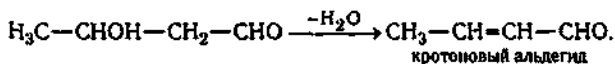
спиртов — гликолей, глицерина и др., а также альдольной конденсацией альдегидов и кетонов (гл. 5.1, с. 175).

Гидроксиальдегиды и гидроксикетоны обнаруживают кроме обычных свойств спиртов и карбонильных соединений некоторые особенности, связанные с взаимным влиянием функциональных групп:

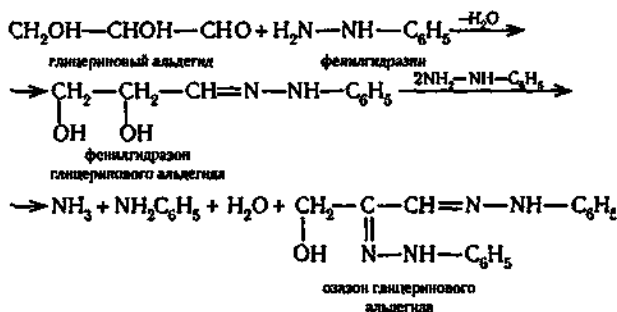
1) α - и β -гидроксиальдегиды образуют циклические полуацетали:



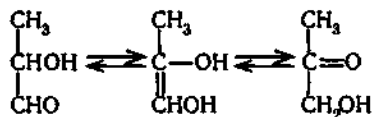
2) β -гидроксиальдегиды и β -гидроксикетоны при нагревании отщепляют воду, образуя непредельные альдегиды и кетоны:



3) α -гидроксиальдегиды и α -гидроксикетоны способны своеобразно реагировать с *фенилгидразином* (одна молекула на три молекулы фенилгидразина), образуя *озоны*:



4) при действии щелочей на α -гидроксикарбонильные соединения альдегиды могут переходить в кетоны и наоборот (енольная форма у них одна и та же):



Знание всех этих особенностей реакционной способности гидроксильдегидов и гидроксикетонов необходимо для изучения химии природных соединений — углеводов (гл. 33).

Из отдельных представителей гидроксильдегидов представляют интерес гликолевый и глицериновый альдегиды. Это кристаллические вещества, легко растворимые в воде. Их можно рассматривать как родоначальников класса углеводов. Из гидроксикетонов важнейшими являются *диаксациетон* $\text{HOCH}_2\text{COCCH}_2\text{OH}$ и *ацетон* $\text{CH}_3\text{C(OH)COCH}_3$.

Б. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Гидроксикислотами называют органические карбоновые кислоты, содержащие кроме карбоксильных групп одну или несколько гидроксильных групп. Число карбоксильных групп определяет основность гидроксикислоты. По числу гидроксильных, включая и входящие в состав карбоксильных групп, определяют атомность гидроксикислот. Так, например, молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$ является одноосновной двухатомной кислотой, яблочная $\text{HOOCCH(OH)CH}_2\text{COOH}$ двухосновной трехатомной и винная $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COOH}$ двухосновной четырехатомной.

1. ОДНООСНОВНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Изомерия. Номенклатура

Простейшие гидроксикислоты обычно называют по их природным источникам (например, молочная кислота).

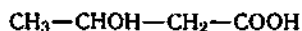
Очень часто гидроксикислоты получают названия как гидроксипроизводные соответствующих карбоновых кислот. Взаимное положение гидроксильных и карбоксильных групп обозначают буквами греческого алфавита, например α -гидроксипропионовая $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$, β -гидроксипропионовая $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

По систематической номенклатуре названия гидроксикислот производят от названий карбоновых кислот, причем к этому названию прибавляется характерная для спирта приставка *гидрокси-*. Нумерацию обычно начинают от карбоксильной группы. Так, например, молочная кислота может быть названа 2-гидроксипропановой кислотой.

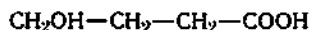
Гомологический ряд одноосновных гидроксикислот начинается гидроксимуравьиной или угольной кислотой. Затем идет гликолевая, или гидроксипропановая кислота CH_2OHCOOH . Эти две кислоты не имеют структурных изомеров. Следующий гомолог может существовать в виде двух изомеров, отличающихся по положению гидроксильной группы: молочная и β -гидроксипропионовая кислоты. Кислота с четырьмя углеродными атомами может существовать в виде пяти структурных изомеров. Три из них можно рассматривать как производные нормальной масляной кислоты; они являются изомерами по положению OH:



α -гидроксимасляная кислота, 2-гидроксипропановая кислота

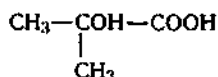


β -гидроксимасляная кислота, 3-гидроксипропановая кислота

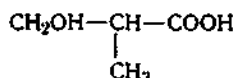


γ -гидроксимасляная кислота, 4-гидроксипропановая кислота

Два других изомера — производные изомасляной кислоты и, следовательно, отличаются от первых строением углеродного скелета:



α -гидроксиизомасляная кислота, 2-метил-2-гидроксипропановая кислота



β -гидроксиизомасляная кислота, 2-метил-3-гидроксипропановая кислота

Среди гидроксикислот очень часто наблюдается также оптическая изомерия, связанная с наличием ассиметрических углеродных атомов (см. ниже).

Рассмотрим способы получения и свойства одноосновных двухатомных гидроксикислот. Начнем с наиболее простых гидроксикислот, опустив угольную кислоту, так как по свойствам эта кислота и ее производные сильно отличаются от других гомологов и будут рассмотрены отдельно в конце главы.

Способы получения

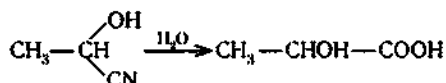
Гидроксикислоты можно получить из кислот введением гидроксильной группы и из спиртов введением карбоксильной группы.

1. Получение гидроксикислот из галогенозамещенных кислот гидролизом — удобный способ синтеза α -гидроксикислот; α -галогенозамещенные кислоты легко получают галогенированием карбоновых кислот. При нагревании с водой галоген легко замещается гидроксильной группой:



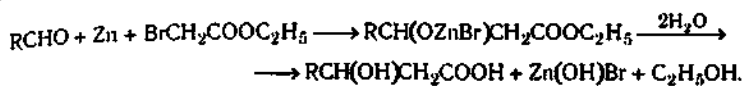
Действием алкоголятов на эфиры α -галогенозамещенных кислот получают простые эфиры гидроксикислот.

2. Омыление гидроксинитрилов — один из наиболее употребительных способов получения α -гидроксикислот:



3. β -Гидроксикислоты чаще всего получают из эфиров галогенозамещенных кислот по реакции *Реформатского*. Действием цинка на смесь эфира галогенозамещенной кислоты и альдегида или кетона получают

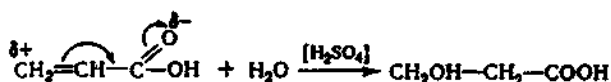
цинковый алкоколят эфира β -гидроксикислоты, который при действии воды легко дает гидроксикислоту:



Реакцию эту нельзя рассматривать как синтез с участием цинкоорганического соединения, так как из галогенэфиров такие соединения не образуются.

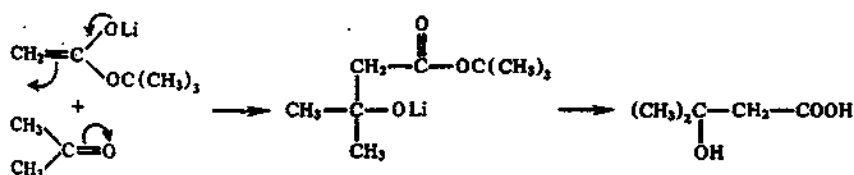
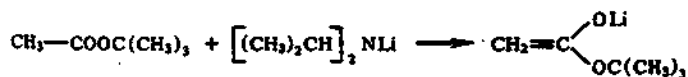
Вместо карбонильных соединений в этой реакции можно использовать нитрилы.

4. Присоединением воды к непредельным кислотам получают β -гидроксикислоты. Акриловая кислота, например, в присутствии H_2SO_4 присоединяет воду с образованием β -гидроксипропионовой (гидракриловой) кислоты:

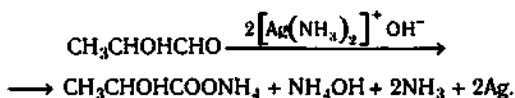


Направление присоединения воды определяется здесь влиянием карбоксильной группы на поляризацию двойной связи. Конечный углеродный атом оказывается более положительным (см. гл. 5.2).

5. Недавно предложен новый удобный способ получения β -гидроксикислот:



6. Окислением оксальдегидов и гликолей, например оксидом серебра в аммиачном растворе, получают гидроксикислоты с различным строением в зависимости от положения соответствующих групп в исходном соединении:

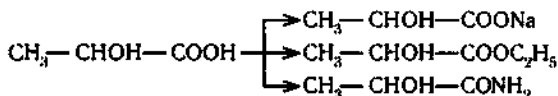


Поскольку гидроксальдегиды образуются при окислении гликолей, последние также можно использовать для получения гидроксикислот.

Физические и химические свойства

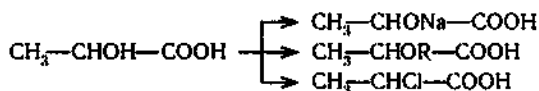
Гидроксикислоты — жидкости или большей частью кристаллические вещества. В воде они растворимы лучше, чем соответствующие карбоновые кислоты, не содержащие гидроксильной группы. Низшие гидроксикислоты смешиваются с водой в любых соотношениях.

Гидроксикислоты проявляют свойства кислот и спиртов. Как кислоты они дают соли, сложные эфиры, амиды и т. д.:



По сравнению с карбоновыми кислотами с тем же числом углеродных атомов гидроксикислоты (в особенности α -гидроксикислоты) обнаруживают более сильно выраженные кислотные свойства. Так, константа диссоциации гликолевой кислоты в 8,5 раз больше, чем уксусной.

Как спирты гидроксикислоты образуют алкоголяты, простые эфиры, замещают гидроксил галогеном:



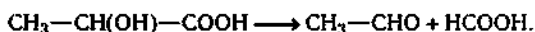
Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксильной группы определяется выбором реагента и условиями реакции. Так, при действии галогеноводородов замещается гидроксильная группа спиртовой гидроксильной, а при действии пентахлорида фосфора — и кислотной, и спиртовой. При действии щелочных металлов (натрий) сначала получают соли кислот, а затем алкоголяты.

Во всех превращениях гидроксикислот приходится считаться с взаимным влиянием гидроксильной и карбоксильной групп. Особенно это влияние велико, если эти группы находятся в α -положении. α -Гидроксикислоты обнаруживают ряд специфических реакций, обусловленных взаимным влиянием гидроксильной и карбоксильной групп.

1. α -Гидроксикислоты легко восстанавливаются в карбоновые кислоты, например при действии иодистого водорода:

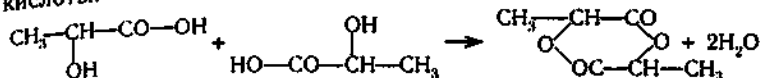


2. При кипячении с разбавленными кислотами α -гидроксикислоты расщепляются с выделением муравьиной кислоты:

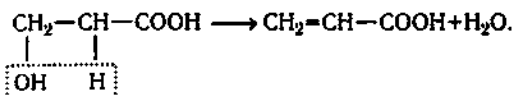


3. Реакция отщепления воды позволяет отличить α -, β - и γ -гидроксикислоты.

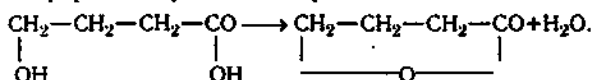
α -Гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду с образованием **лактоидов**, т. е. циклических сложных эфиров, построенных из двух молекул кислоты:



β -Гидроксикислоты теряют элементы воды и дают непредельные кислоты. Такое направление дегидратации связано с повышенной подвижностью водородных атомов в соседстве с карбоксильной группой, обусловленной устойчивостью (благодаря сопряжению) соответствующего аниона:



γ - и δ -гидроксикислоты дают при нагревании лактоны, т. е. внутренние сложные эфиры. Эта реакция открыта А. М. Зайцевым:



В случае гидроксикислот с более далеким расположением функциональных групп эти группы реагируют независимо одна от другой.

Отдельные представители

Важнейший представитель одноосновных двухатомных гидроксикислот — **молочная кислота** $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$. Молочную кислоту получают из нитрила молочной кислоты (циангидрина ацетальдегида), молочнокислым брожением сахаристых веществ, действием щелочей на водные растворы моносахаридов. Молочная кислота брожения применяется в технике (протравное крашение, кожевенное производство и т. д.).

Оптическая изомерия

Молочная кислота встречается в природе в трех формах, отличающихся отношением к плоскополяризованному свету.

Молочная кислота, вращающая плоскость поляризации света вправо, называется правовращающей или (+)-молочной кислотой*. Она содержится в мышцах животных.

Молочная кислота, вращающая плоскость поляризации света влево (против часовой стрелки), образуется при ферментации сахарозы с помощью бактерий *Bacillus acidi laevolactici*. Эта форма молочной кислоты называется левовращающей или (-)-молочной кислотой.

Соединения, вращающие плоскость поляризации, называются **оптически деятельными** или **оптически активными**.

* Знак вращения ранее обозначали буквами латинского алфавита: *d* — для правовращающих соединений, *l* — для левовращающих, *r* — для рацематов.

Изомеры, отличающиеся только знаком вращения, называются *оптическими антиподами*.

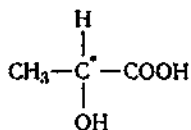
Молочная кислота, полученная из кислого молока или синтетически, не вращает плоскость поляризации света. Эта кислота состоит из смешанных количеств право- и левовращающих форм и называется оптически недеятельной (неактивной) (V)-молочной кислотой. Равные количества право- и левовращающих изомеров одного и того же вещества могут дать оптически недеятельное молекулярное соединение — *рацемат*.

Неорганические и органические вещества могут быть оптически активны либо только в кристаллическом состоянии, либо независимо от агрегатного состояния.

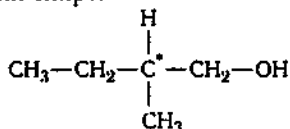
Вещества, вращающие плоскость поляризации только в твердом состоянии, кристаллизуются в виде асимметрических кристаллов. Зеркальное изображение их кристаллов не совпадает с оригиналом. Отдельные молекулы этих веществ симметричны (имеют плоскость или ось симметрии).

Вещества, вращающие плоскость поляризации независимо от физического состояния, имеют асимметрически построенные молекулы.

В 1874 г. Г. Вант-Гофф и Ж. Лебель почти одновременно отметили, что все оптически активные вещества известного строения содержат в своих молекулах по крайней мере один атом углерода, связанный с четырьмя различными группами. Такие атомы называются *асимметрическими* углеродными атомами (*хиральными центрами*). Молочная кислота содержит асимметрический атом углерода (в формулах его отмечают звездочкой):



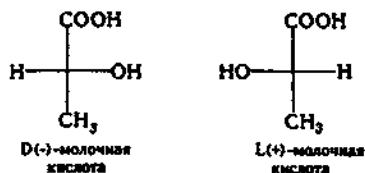
Из ранее изученных соединений такой атом содержит, например, оптически активный амиловый спирт:



Молекулы (+) и (-)-молочных кислот по пространственному строению являются зеркальными отражениями друг друга. Тетраэдрическая модель этих кислот изображена на рис. 48.

Из рис. 48 видно, что правая модель при наложении не совмещается с левой: группы CH_3 и COOH совпадают, а H и OH нет. В несовмещении этих пространственных конфигураций можно убедиться и по тому, что на рис. 48 а переход от атома водорода к гидроксилу идет через COOH по часовой стрелке, а на рис. 48 б — в обратном порядке. Это похоже на несовмещение правой и левой рук, которые также можно рассматривать как зеркально симметричные предметы.

При изображении оптически деятельных соединений обычно пользуются *проекционными формулами*, представляющими собой проекции тетраэдрических моделей соответствующих молекул на плоскость чертежа:



Чтобы убедиться в том, имеем ли мы дело с одинаковыми по геометрическому строению молекулами или разными, необходимо проверить, совмещаются ли их проекционные формулы при наложении, причем перемещение проекционных формул допускается только в плоскости чертежа. При изображении проекционных формул принимается, что группы, расположенные сверху и снизу, находятся за плоскостью чертежа, а группы, расположенные слева и справа, — перед плоскостью чертежа, поэтому формулы нельзя поворачивать в плоскости чертежа на 90° и можно поворачивать на 180° . Соединения, отвечающие формулам I и II, не эквивалентны (изображают оптические антиподы), формула III эквивалентна формуле I:

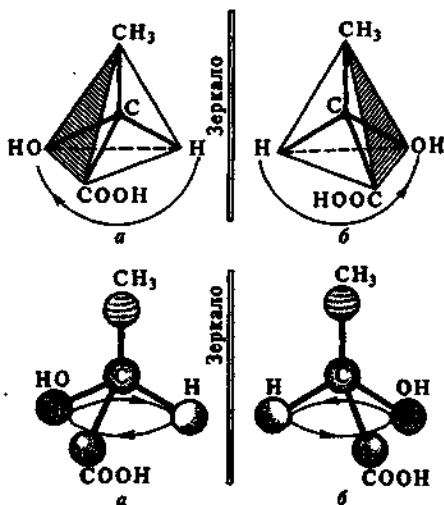
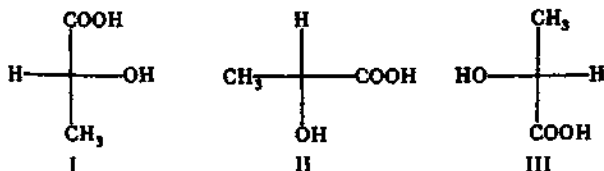


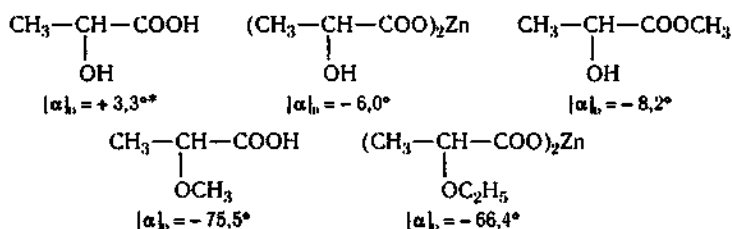
Рис. 48. Модели молекул (-) и (+)-молочной кислоты



Неидентичность объекта с его зеркальным изображением называется хиральностью. Молекулы, идентичные с зеркальным изображением, называются *ахиральными*. Слово хиральность происходит от греческого слова «рука» и может быть переведено как «рукоподобие».

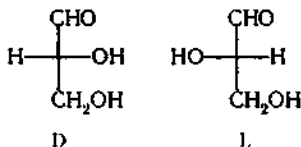
Наложение двух формул, как страниц книги при перелистывании, недопустимо, так как в этом случае будет только кажущееся совпадение: две пары групп будут находиться в разных плоскостях, впереди и за плоскостью чертежа.

Направление и величина вращения плоскости поляризации не находят-ся в каком-либо простом соотношении с конфигурацией соединения. Так, например, соли с металлами и сложные эфиры (+)-молочной кислоты вращают плоскость поляризации света влево:



Химических методов для установления абсолютной конфигурации оптически активных молекул нет. Однако оптически активные соединения можно химическим путем превращать друг в друга без нарушения конфигурации асимметрических центров. Таким образом можно получить ряды соединений с одной и той же конфигурацией.

М. А. Розанов (1906) предложил использовать в качестве относительного стандарта правовращающий (+)-глицериновый альдегид, которому произвольно приписал конфигурацию *D*:



Соответственно левовращающий антипод обозначили буквой *L*.

Относительная конфигурация молочной кислоты была установлена превращением глицеринового альдегида в молочную кислоту. Альдегидная группа глицеринового альдегида была окислена в карбоксильную группу, а группа CH_2-OH восстановлена в группу CH_3 . Эксперимент показал, что левовращающая молочная кислота соответствует по конфигурации *D*-глицериновому альдегиду, следовательно, является *D* (-)-молочной кислотой. Подобным образом были установлены относительные конфигурации многих веществ.

В 1951 г. было показано рентгеноскопически, что выбор конфигурации для *D*-глицеринового альдегида случайно оказался правильным.

Для обозначения конфигурации оптически активных веществ принято пользоваться латинскими буквами *D* и *L*.

* Если α является наблюдаемым вращением в градусах (+ для правого, — для левого вращения; l — длина поляризметрической кюветы, дм; c — концентрация раствора, г/мл, или плотность в случае чистой жидкости), то величина

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{cl}$$

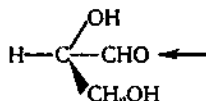
называется удельным вращением. Она выражает вращение, приходящееся на единицу длины поляризметрической кюветы и на единицу концентрации.

В последнее время в органической химии все шире применяется номенклатура оптических изомеров, предложенная Р. Каном, К. Ингольдом и В. Прелогом. Согласно этой номенклатуре атомам, примыкающим к хиральному центру, присписывается определенное старшинство, которое уменьшается с уменьшением порядкового номера соответствующего элемента. По этой системе используют символы *R* (от лат. *rectus* — правый) и *S* (от лат. *sinister* — левый) для обозначения каждого хирального центра в зависимости от его конфигурации.

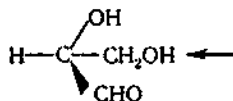
Старшинство определяется на основе подсчета атомных номеров. Так, галогены располагаются в следующий ряд (по убыванию старшинства): I, Br, Cl, F. Когда заместителями являются группы атомов, например CH_3 , NH_2 , OH, SO_3H , старшинство присписывается группам, в которых первый атом имеет наибольший атомный номер: $1 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{SO}_3\text{H} > \text{F} > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{CH}_3$. Если атомы, соединенные с хиральным центром, одинаковы, то учитывают связанные с ними заместители и, если необходимо, переходят далее к следующему атому и т. д. Согласно этому правилу $\text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3$ (так как $\text{C} > \text{H}$) и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 > \text{CH}_3-\text{CH}_2$. Если два заместителя связаны с хиральным центром атомами одинакового атомного номера, но в различном числе, то старшинство отдается заместителю с большим числом атомов. Это приводит к такой последовательности: $(\text{CH}_3)_3\text{C} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{CH}_3-\text{CH}_2$ (так как $3\text{C} > 2\text{C} > 1\text{C}$); $\text{CH}(\text{OR})_2 > \text{CH}_2\text{OR}$ ($2\text{O} > 1\text{O}$).

Если атом соединен с хиральным атомом двойной связью, его считают за два атома (или за три в случае тройной связи). В соответствии с этим группировка CHO имеет преимущество перед группировкой CH_2-OH , но не перед $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$. Карбоксильная группа COOH имеет преимущество перед альдегидной группой CHO , так как сумма атомных номеров вторых атомов в COOH больше, чем в CHO (три связи кислорода дают в сумме 48, а две связи с кислородом и одна с водородом — только 33).

Для установления *R*- или *S*-конфигурации молекулу рассматривают с удаленной от младшего заместителя стороны (в случае глицеринового альдегида это атом водорода) вдоль оси, совпадающей со связью этого заместителя с хиральным центром (направление наблюдения показано стрелкой). Если при этом старшинство трех оставшихся заместителей убывает в направлении по часовой стрелке, это соответствует абсолютной конфигурации *R*. Убывание старшинства в направлении против часовой стрелки соответствует абсолютной конфигурации *S*:

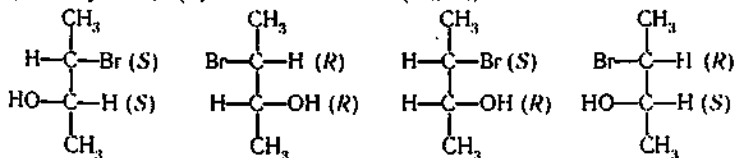


R-глицериновый альдегид

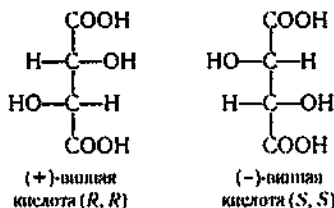


S-глицериновый альдегид

Если в молекуле имеется несколько хиральных центров, каждый получает обозначение; так, первый из четырех стереоизомерных 3-бром-2-бутанолов обозначают как (2*S*, 3*S*)-3-бром-2-бутанол, а (+)-винная кислота как (2*R*, 3*R*)-винная кислота:



Диастереомеры 3-бром-2-бутанола



(+)-винная кислота (*R*, *R*)

(-)-винная кислота (*S*, *S*)

Следует отметить, что оптическая деятельность может наблюдаться и в тех случаях, когда в молекулах вещества нет асимметрических атомов, но они в целом асимметричны (не имеют плоскости или других элементов симметрии). В этом случае говорят о *молекулярной асимметрии* (см. гл. 25.2).

2. ДВУХОСНОВНЫЕ ТРЕХАТОМНЫЕ ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

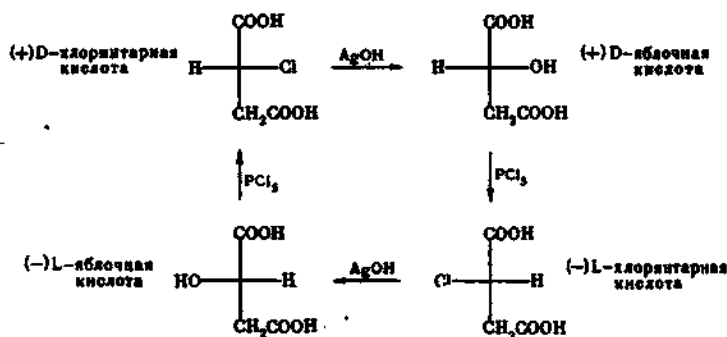
Для получения двухосновных гидроксикислот применимы те же общие способы, что и для одноосновных. Так, например, важнейший представитель двухосновных трехатомных гидроксикислот — *яблочная кислота* — может быть получена гидролизом бромянтарной кислоты или присоединением воды к малеиновой и фумаровой кислотам.

Кислоты этой группы — кристаллические вещества. В химическом отношении они ведут себя так же, как и другие гидроксикислоты. Так, например, яблочная кислота обнаруживает свойства α - и β -гидроксикислоты, так как гидроксильная группа здесь находится в α -положении к одному карбоксилу и в β -положении к другому. При восстановлении она дает янтарную кислоту, при дегидратации — этилендикарбоновые кислоты (малеиновую или фумаровую).

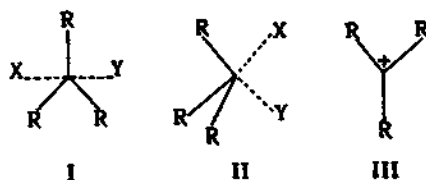
Синтетические способы получения дают рацемическую яблочную кислоту (т. пл. 130—131 °С). В природе распространена левая яблочная кислота (незрелая рябина, яблоки, виноград, барбарис) с т. пл. 100 °С. (+)-Яблочная кислота получается восстановлением (+)-винной кислоты и отличается от (–)-яблочной только знаком вращения плоскости поляризации света.

Яблочные кислоты — удобный пример для изучения явления *вальденовского обращения*. Вальденовским обращением называют изменение конфигурации в процессе реакции без полной рацемизации. В приведенном ниже примере замещение галогена гидроксилом не сопровождается изменением конфигурации, а замещение гидроксила галогеном идет с вальденовским обращением конфигурации.

Обращение или сохранение конфигурации во время реакции замещения определяется механизмом реакции (ср. гл. 2.1):



Нуклеофильные реакции замещения, протекающие по бимолекулярному механизму (S_N2), сопровождаются вальденовским обращением. Это вызвано тем, что переходное состояние I, приводящее к обращению конфигурации, энергетически более выгодно, чем переходное состояние II, при котором возможно сохранение конфигурации:



В идеальном случае в переходном состоянии I входящая группа X и уходящая Y расположены на прямой, перпендикулярной плоскости, в которой находятся три заместителя R.

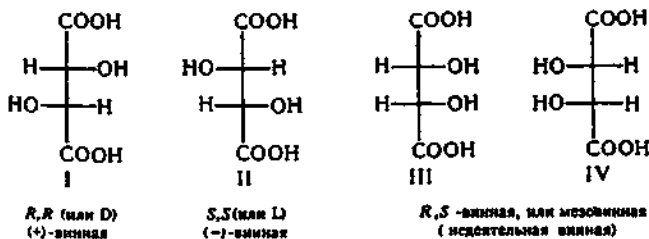
При нуклеофильных реакциях замещения, протекающих по мономолекулярному механизму (S_N1), часто происходит рацемизация, сопровождающаяся частичным вальденовским обращением. Реакции этого типа проходят через стадию образования карбенионного иона III. Последний является планарным (плоским) и следовало бы ожидать, что должна происходить полная рацемизация. Частичное вальденовское обращение объясняется тем, что карбенионный ион не успевает принять совершенно плоскую конфигурацию.

Иногда реакции (S_N1) протекают с сохранением конфигурации. Это имеет место в тех случаях, когда молекула содержит какую-либо группу, мешающую иону карбения III принять плоскую конфигурацию (например, карбоксильную группу).

3. ДВУХОСНОВНЫЕ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫЕ ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Важнейшими представителями этой группы являются винные кислоты $\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOH}$. Они различаются между собой только пространственной структурой.

Дигидроксиянтарная, или винная, кислота, как видно из формулы, имеет два асимметрических атома углерода. Каждому асимметрическому атому отвечают два антипода и один рацемат. Общая формула количества оптических изомеров $N = 2^n$, где n — число асимметрических атомов углерода. Таким образом, для дигидроксиянтарной кислоты можно ожидать существования четырех оптически деятельных изомеров и двух рацематов. Оптически деятельные изомеры винных кислот можно изобразить следующими проекционными формулами:



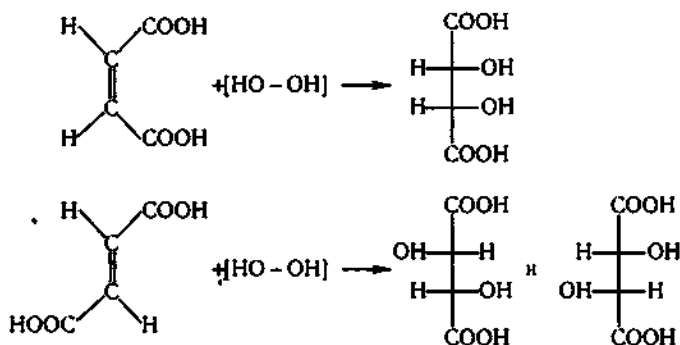
Если проекцию I повернуть на 180° вокруг оси, перпендикулярной к плоскости чертежа, и наложить на проекцию II, то совпадут карбоксильные группы, а Н и ОН не совпадут. Это свидетельствует о том, что проекции I и II принадлежат разным молекулам.

Такая же операция с формулами III и IV показывает, что эти вещества идентичны. Таким образом, вместо ожидаемых четырех соединений существуют только три плюс рацемат (из первых двух стереоизомеров). Стереоизомер III недейтелен вследствие *внутренней компенсации вращения*. Вращение, вызываемое верхним тетраэдром, уничтожается противоположным по знаку и равным по величине вращением, обусловленным нижним тетраэдром. В этом можно убедиться: если мысленно снять верхний тетраэдр, повернуть его на 180° вокруг оси, перпендикулярной к чертежу, и наложить на нижний тетраэдр, то совмещение не имеет места. Это значит, что тетраэдры противоположного характера и вращение, вызываемое одним, уничтожается (компенсируется) другим. Следовательно, могут существовать соединения с асимметрическими углеродными атомами, но оптически недейтельные вследствие *симметрии* молекулы.

Вещества с одинаковыми заместителями у хирального центра, расположенными в проекционной формуле по одну сторону, называют *эритро-изомерами*, по разные стороны — *трео-изомерами*.

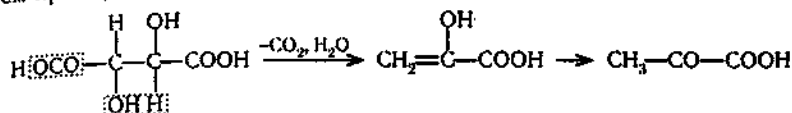
Первые две винные кислоты называются (+)- и (-)-винными, изомер III называется *мезовинной кислотой*, рацемат из первых двух изомеров — *виноградная кислота*. (+)- и (-)-Винные кислоты — оптические антиподы. По отношению к этим кислотам мезовинная кислота является так называемым *диастереомером* (но не их антиподом).

Винные кислоты получают синтетическими методами или из природных веществ. При гидролизе дибромянтарных кислот (рацемат и мезоформа) получается смесь мезовинной и виноградной кислот. Присоединение двух гидроксильных при действии 1%-ного раствора KMnO_4 к маленовой и фумаровой кислотам дает в первом случае мезовинную кислоту, во втором — виноградную:



(+)-Винная, или виннокаменная, кислота широко распространена в растительном мире (виноград, рябина и т. п.). Ее кислая калиевая соль

осаждается в виде винного камня при брожении виноградного сока. Это кристаллическое вещество с т. пл. 170 °С, легко растворимое в воде. При нагревании она подвергается, как и многие другие α-, β-дигидроксидвухосновные кислоты, дегидратации и декарбоксилированию с образованием преимущественно *пировиноградной кислоты*:



Винная кислота и ее соли имеют разнообразное применение. Винная кислота применяется в пищевой индустрии и красильном деле, соли винной кислоты, например *сегнетова соль* $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — в радиотехнике (пьезокристаллы), в химическом анализе (например, в виде фелинговой жидкости). Двойная соль калия и антимонилла известна в медицине и в протравном крашении под названием *рвотного камня* $2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K} \cdot (\text{SbO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

(-)-Винная кислота практически не отличается по свойствам от правого изомера, кроме знака вращения. Она получается из виноградной кислоты.

Обе оптически деятельные кислоты при продолжительном нагревании их растворов дают рацемическую виноградную кислоту (одновременно образуется некоторое количество мезовинной кислоты). Та же кислота получается при смешении равных количеств двух антиподов.

Виноградная кислота отличается по физическим свойствам от винных кислот. Она кристаллизуется с молекулой воды, т. пл. кристаллогидрата 204 °С. Отличаются по растворимости и соли этих кислот. В то же время в растворах она имеет молекулярную массу, соответствующую формуле $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Следовательно, при растворении рацемат диссоциирует.

Мезовинная кислота образуется из других изомеров при продолжительном кипячении их растворов с едкими щелочами. Это наиболее устойчивая форма винных кислот. Она, как и виноградная кислота, кристаллизуется с молекулой воды. Безводная кислота плавится при 140 °С.

Методы разделения рацематов на оптические антиподы. Синтетические методы получения органических соединений обычно дают рацемические соединения. Между тем в ряде случаев практика требует выделения какого-либо антипода. Это особенно относится к синтезу лекарственных веществ, так как живые организмы совершенно по-разному реагируют на антиподы. Поэтому большой практический интерес представляют методы разделения рацематов на оптические антиподы. Это разделение имеет и большое теоретическое значение, так как является важным средством установления строения и конфигурации органических соединений.

Существуют три главных классических метода разделения рацематов на оптические изомеры. Все они открыты знаменитым французским ученым Луи Пастером в середине XIX столетия. Широкое применение имеет

только третий метод. Два первых представляют только исторический интерес.

1. Механический отбор. При определенных условиях соли рацемической смеси кислот кристаллизуются в виде правой и левой форм отдельно, причем их кристаллы по форме относят друг к другу как предмет к зеркальному изображению — они *энантиоморфны* (рис. 49). Такие кристаллы можно механически разделить, например, с помощью сильной лупы и пинцета. Так кристаллизуется аммонийнонатриевая соль винной кислоты при температуре ниже 28 °С.

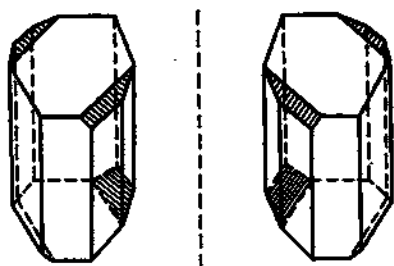
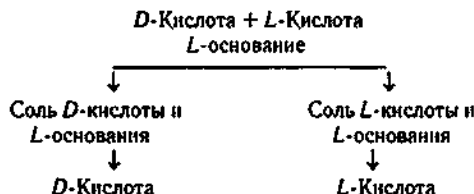


Рис. 49. Форма кристаллов право- и левовращающей аммонийнонатриевой соли винной кислоты

2. Биологический отбор. Различные микроорганизмы способны потреблять в процессе жизнедеятельности какую-либо одну из оптически активных форм, обычно ту, которая более распространена в природе. Другая форма остается в чистом состоянии и может быть выделена из остатка. Микроорганизмы ее используют только после того, как первый изомер будет полностью израсходован. Так, например, чернильная плесень потребляет преимущественно (+)-винную кислоту и, если выращивать плесень на растворе виноградной кислоты, в этом растворе остается только

(-)-винная кислота.

3. Кристаллизация диастереомеров. Выше уже было сказано, что диастереомеры обладают различной растворимостью. Метод и сводится к тому, что из смеси оптических изомеров получают смесь диастереомеров, которую и раскристаллизовывают. Так, действуя на смесь двух оптических изомеров какой-либо кислоты оптически активным основанием, получают две соли, представляющие собой диастереомеры. После разделения диастереомерных солей из них выделяют действием более сильных кислот две кислоты — оптические антиподы:



В качестве основания берут сложные гетероциклические соединения: бруцин, цинкохинон, стрихнин.

Недавно возник новый аспект стереохимии, связанный с так называемыми *топическими взаимодействиями*. Многие молекулы содержат атомы и группы, которые в данной молекуле эквивалентны, но при замещении дают стерически не эквивалентные соединения, т. е. эти молекулы не являются *гомеотопными*. Если при таком замещении возникают антиподы, то

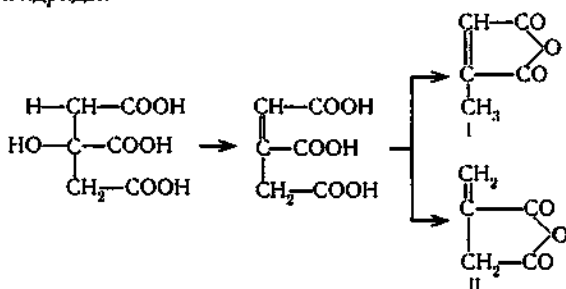
эти атомы называют *энантиотопными*, если при этом образуются диастереомеры — *диастереотопными*. Гомеотопные атомы по отношению ко всем реагентам проявляют одинаковую активность. Энантиотопные атомы реагируют с различной скоростью только с хиральными реагентами. Диастереотопные атомы реагируют с различной скоростью и с ахиральными реагентами. В спектрах ЯМР они дают различные пики.

4. ТРЕХОСНОВНЫЕ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫЕ ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

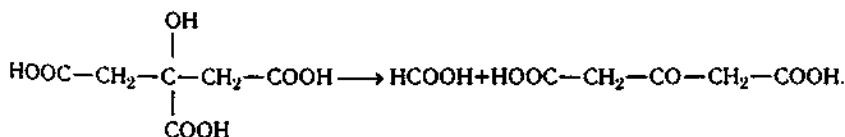
Широко распространена в природе *лимонная кислота*. Она содержится в свекле, малине, крыжовнике, винограде; в лимонах ее 6—7%. Лимонная кислота образует кристаллы состава $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, т. пл. 70—75 °С.

В технике ее получают одним из видов брожения глюкозы или из махорки.

При нагревании лимонная кислота ведет себя как β -гидроксикислота, превращаясь в *аконитовую кислоту*. При перегонке теряет воду и CO_2 , причем в зависимости от условий образуются цитраконовый (I) или итаконовый (II) ангидриды:



При действии серной кислоты лимонная кислота ведет себя как α -гидроксикислота: отщепляет муравьиную кислоту и дает ацетондикарбоновую кислоту:



Лимонная кислота широко применяется в пищевой промышленности, в медицине и других областях.

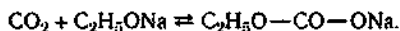
5. ГИДРОКСИМУРАВЬИНАЯ, ИЛИ УГОЛЬНАЯ, КИСЛОТА

Угольную кислоту и ее соли изучают в курсе неорганической химии. В курсе органической химии рассматриваются производные угольной кислоты, характерные для всех других органических кислот: эфиры, хлорангидриды, амиды и т. д.

Эфиры угольной кислоты. Сложные эфиры угольной кислоты могут быть двух типов: кислые и средние.

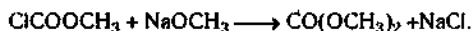
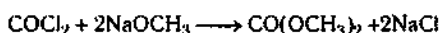
Кислые эфиры угольной кислоты — *алкилугольные кислоты* — могут быть получены из их солей. Последние легко образуются при пропус-

кании диоксида углерода через растворы алкоголятов щелочных металлов:



Эфиры этого типа весьма непрочны: они легко разлагаются на спирт и уголекислоту. Более прочны их соли. Эфиры представляют интерес для пищевой химии, так как весьма вероятно, что уголекислота может связываться с пищевыми продуктами, образуя кислые эфиры (возможно, частично в таком состоянии присутствует уголекислота в пиве).

Средние эфиры угольной кислоты — *диалкилкарбонаты* — легко получают действием фосгена или хлоругольных эфиров на алкогольаты:

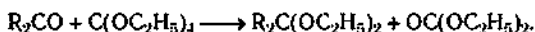


Диалкилкарбонаты — бесцветные жидкости, с фруктовым запахом, плохо растворимы в воде. Диэтиловый эфир имеет т. кип. 126 °С.

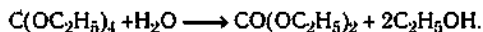
Эфиры ортоугольной кислоты. При действии алкоголятов на хлорпикрин образуются эфиры ортоугольной кислоты:



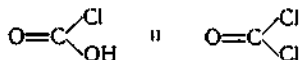
Эти эфиры могут быть использованы в органическом синтезе как ацетальобразующие реагенты, подобно ортомуравьиному эфиру:



При действии воды в присутствии кислот они распадаются на спирт и средний эфир:



Галогенангидриды угольной кислоты. Теоретически можно представить себе существование двух типов галогенангидридов угольной кислоты:



Соединения первого типа носят название *галогенугольных кислот*. Они неустойчивы. Из соединений второго типа известны фтористый карбонил (*фторангидрид* фтормуравьиной кислоты) COF_2 и фосген COCl_2 . Наибольшее значение имеют хлористые производные.

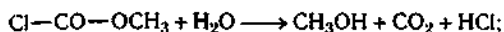
Хлоругольная кислота в момент образования распадается на HCl и CO_2 . Точно так же не могут существовать ее соли. Однако для нее известны достаточно прочные эфиры.

Эфиры хлоругольной кислоты получают действием фосгена на спирты или хлорированием эфиров муравьиной кислоты:

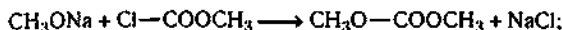


Это жидкости с резким запахом, сильные *лакриматоры* (слезоточивые вещества). Атом хлора в этих эфирах весьма подвижен, и потому они часто применяются для различных синтезов.

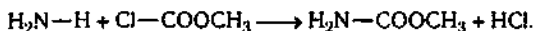
1. При действии воды они полностью распадаются на спирт, CO_2 и HCl :



2. С алкоголями дают полные эфиры угольной кислоты:



3. С аммиаком образуют эфиры карбаминовой кислоты — *уретаны*:



Метиловый (т. кип. $71,5^\circ\text{C}$) и этиловый (т. кип. 95°C) эфиры хлоругольной кислоты применяются в органическом синтезе для получения производных угольной кислоты, а также для введения карбоксильной группы в ароматические соединения (гл. 24).

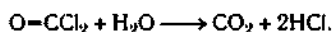
Продукт полного хлорирования метилового эфира хлоругольной кислоты — *дифосген* — является нестойким боевым отравляющим веществом удушающего действия. Эта жидкость с т. кип. 127°C . В небольших концентрациях имеет приятный запах герани. При нагревании распадается, образуя фосген: $\text{ClCOOCCl}_2 \longrightarrow 2\text{COCCl}_2$.

Фосген (хлористый карбонил, хлорангидрид хлормуравьиной кислоты) известен с 1811 г. При обычных условиях это газ. Однако он легко сгущается в жидкость с т. кип. $8,2^\circ\text{C}$. В небольших концентрациях пахнет прелыми яблоками. Хорошо растворяется в не содержащих гидроксильных органических растворителях (толуол). Является боевым нестойким отравляющим веществом удушающего действия.

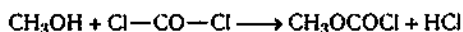
Фосген легко получают взаимодействием оксида углерода с хлором (на свету над углем). Эта реакция при высоких температурах имеет равновесный характер. При 500°C равновесная концентрация фосгена 67%. Выше 800°C фосген не существует.

Химические свойства фосгена аналогичны химическим свойствам других хлорангидридов.

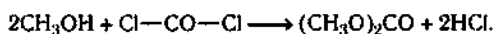
1. Он медленно разлагается водой на CO_2 и HCl :



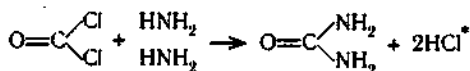
2. Со спиртом дает хлоругольные эфиры:



или полные угольные эфиры:



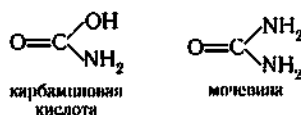
3. С аммиаком образует мочевину (карбамид):



* В действительности образуется NH_4Cl .

Фосген очень широко применяется в современной технике: в синтезе многих красителей, мочевины и других веществ.

Амиды угольной кислоты. От угольной кислоты можно произвести два амида: *карбаминовую кислоту* и *мочевину (карбамид)*:



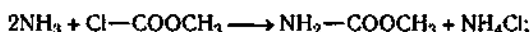
Карбаминовая кислота в свободном виде неизвестна. Хорошо изучены ее многочисленные производные — соли, эфиры.

При взаимодействии аммиака и CO_2 получается аммонийная соль карбаминовой кислоты — *карбамат аммония*:



Уретаны — эфиры карбаминовой кислоты — могут быть получены многими путями, например:

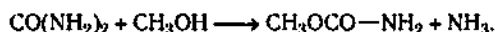
1. Из хлоругольных эфиров:



2. Из угольных эфиров:



3. Из мочевины:



Уретаны — бесцветные кристаллические вещества, перегоняющиеся при обычном давлении без разложения.

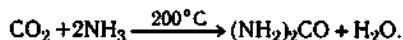
Уретаны проявляют характерные свойства амидов и сложных эфиров. Так, например, при длительном кипячении с водой подвергаются гидролизу. Их применяют в медицине как снотворное.

Мочевина (карбамид) является полным амидом угольной кислоты. Она содержится в моче человека (около 2%) как продукт распада белковых тел. В виде мочевины выделяется около 80% содержащегося в распадающемся белке азота.

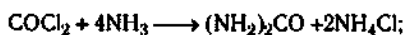
Мочевина — бесцветные кристаллы с т. пл. 133°C , растворимые в воде и спирте.

Ввиду большого практического значения мочевины разработано много способов ее получения. Основные из них следующие:

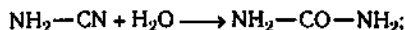
1. Из углекислоты под давлением (20 МПа, или 200 атм):



2. Из фосгена:



3. Из цианамиды:



4. Из карбоната аммония при нагревании:



В химическом отношении мочевины проявляет свойства амида.

1. При кипячении с водой в присутствии кислот или щелочей подвергается гидролизу:

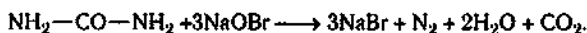


2. При действии минеральных кислот образует соли (с одним эквивалентом кислоты):



Нитрат мочевины плохо растворим в воде. В виде этой соли выделяют мочевины, например из мочи.

3. При действии на мочевины щелочного раствора гипобромита натрия выделяется азот:

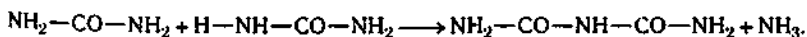


4. Азот выделяется и при действии на мочевины азотистой кислоты (А. П. Бородин):



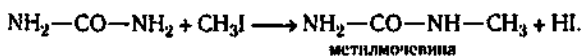
Обе эти реакции служат для количественного определения мочевины (по количеству освобождающегося азота).

5. При нагревании мочевины расщепляется с образованием нескольких веществ, главным из которых является биурет:

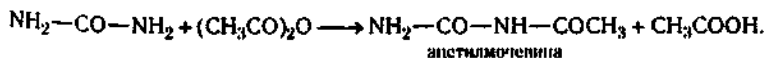


В щелочном растворе биурет дает с солями меди фиолетовое окрашивание.

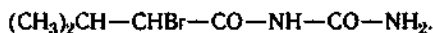
6. При действии на мочевины алкилирующих средств получают алкилмочевины:



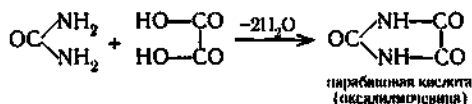
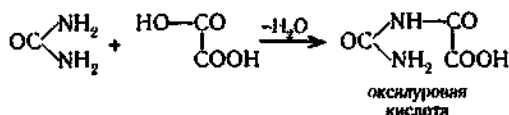
7. При действии на мочевины ацилирующих средств получают уреиды:



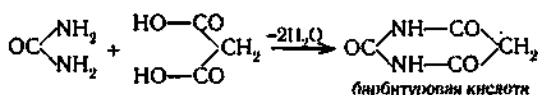
Уреиды применяются как снотворное. Так, уреид бромизовалерьяновой кислоты известен как снотворное *бромурал*:



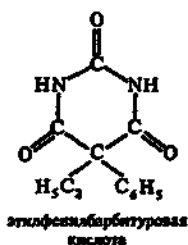
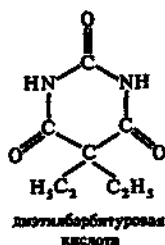
С двухосновными кислотами мочевины дает два ряда производных: *уровые кислоты* и *уреиды* (Н. Н. Зинин). Так, с щавелевой кислотой может быть получена *оксалуровая* и *парабановая кислоты*:



В медицине широко применяются в качестве снотворных средств производные *барбитуровой кислоты* — малонилмочевины:

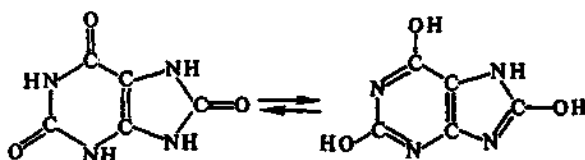


Диэтилбарбитуровая кислота известна под названием *веронал*, этилфенилбарбитуровая — под названием *люминал*:

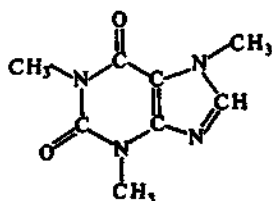


Многие природные вещества, содержащие азот, можно рассматривать как диуреиды: нуклеиновые основания — ксантин, гипоксантин, аденин, гуанин; алкалоиды — теобромин, кофеин, мочевая кислота и т. д. (см. гл. 30 и 34).

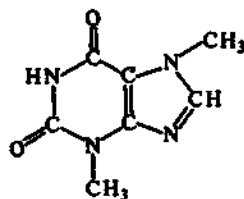
Мочевая кислота — важный продукт азотистого обмена в организме человека и животных. Ее можно получить из трихлормолочной кислоты. Мочевая кислота — трудно растворимое в воде кристаллическое вещество. Одну из таутомерных ее форм можно рассматривать как триоксипроизводное гетероциклического основания, которое получило название *пурина*:



Производными пурина являются два важных алкалоида: *кофеин* (содержится в кофе, чае) и *теобромин* (в бобах какао)*:



кофеин

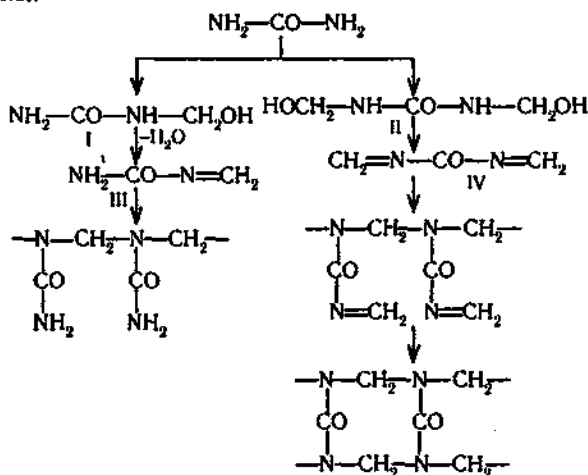


теобромин

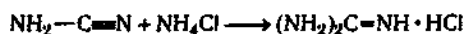
Мочевина применяется в качестве удобрения. Добавка мочевины в корм скоту увеличивает питательность корма.

Мочевина является исходным сырьем в синтезе некоторых высокомолекулярных соединений. На основе мочевины получают так называемые карбамидные смолы, отличающиеся твердостью, блеском.

Конденсация мочевины с формальдегидом идет через образование моно- (I) и диметилмочевины (II). В кислой среде эти вещества дегидрируются с образованием легко полимеризующихся метиленмочевины (III, IV). При их полимеризации могут возникать как линейные, так и трехмерные молекулы:



Гуанидин также можно рассматривать как производное мочевины. Он представляет собой расплывающиеся на воздухе кристаллы. Получается при нагревании цианамид с хлоридом аммония:

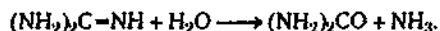


или действием аммиака на ортоугольный эфир:



* Об алкалоидах см. гл. 30.1.

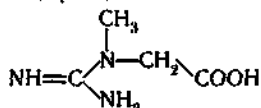
1. При нагревании со щелочами гуанидин превращается в мочевины:



2. Является сильным основанием. Образует с кислотами устойчивые соли:

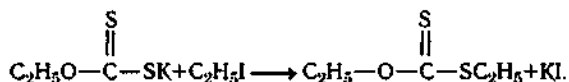


В организме животных важную биологическую роль играет производное гуанидина — *креатин*, входящий в состав мышц, крови, мозга:

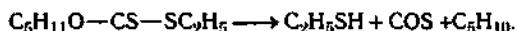


Тиоугольные кислоты и их производные. В технике применяются некоторые сернистые аналоги угольной кислоты и их производные. Сероуглерод является сернистым аналогом диоксида углерода. При действии его на алкоголаты щелочных металлов получают соли кислот эфиров *дитиоугольной кислоты* (ксантогеновых кислот). Эти соли называются *ксантогенатами*.

1. При действии галогеналкилов ксантогенаты дают полные эфиры дитиоугольной кислоты:

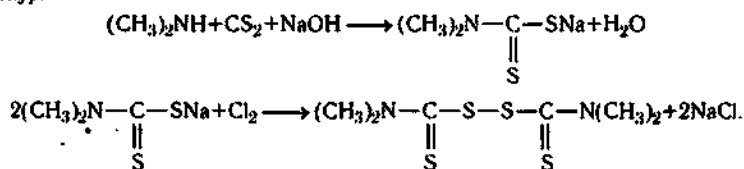


2. При нагревании они распадаются с образованием непредельных углеводородов (на этом основан ксантогенатный метод синтеза этиленовых углеводородов Л. А. Чугаева):

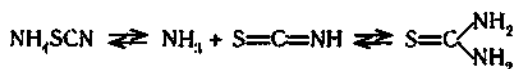
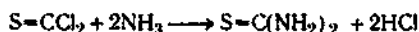


Ксантогенаты широко применяются в технике как флотационные средства и как эмульгаторы. Ксантогенат клетчатки является полупродуктом в производстве искусственного вискозного шелка (гл. 33.3).

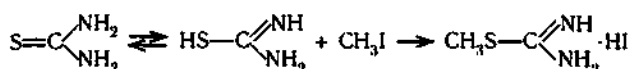
Неполный амид тиоугольной кислоты *тиокарбаминовая кислота*, как и карбаминовая кислота, в свободном виде не существует. В производстве важного ускорителя вулканизации каучука — *тиурама* — применяется натриевая соль диметилдитиокарбаминовой кислоты. Ее получают действием на сероуглерод диметиламина и щелочи. Окислением этой соли получают тиурам:



При действии аммиака на тиофосген или при нагревании роданида аммония получается полный амид тиоугольной кислоты — *тиомочевина*:



Это кристаллическое вещество с т. пл. 172 °С, легко растворимое в воде. Во многих реакциях участвует в таутомерной имидной форме. Например:



Тиомочевина применяется в производстве пластмасс, красителей, лекарственных веществ.

ГЛАВА 11 АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ

Альдегидокислотами называют органические соединения, содержащие в молекуле альдегидную и карбоксильную группу. Соответственно кетокислоты — это карбоновые кислоты, имеющие в молекуле еще и кетонную группировку.

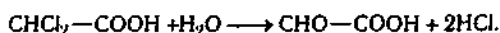
В зависимости от положения этих двух функциональных групп они разделяются на α -, β -, γ - и т. д. альдегидо- и кетокислоты.

Названия кетокислот часто связаны со способами получения веществ из природных источников. Например, пировиноградная кислота CH_3COCOOH называется так по способу ее получения пиролизом виноградной кислоты. Альдегидо- и кетокислоты также рассматривают как производные соответствующей жирной кислоты, полученной замещением водорода на ацильный остаток. Названия по систематической номенклатуре производят от названий соответствующих карбоновых кислот добавлением приставки *оксо*-. Например: ацетоуксусная, или 3-оксобутановая кислота, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Гомологический ряд альдегидокислот начинается с *глиоксильной кислоты* $\text{H}-\text{CO}-\text{COOH}$. Это единственная возможная α -альдегидокислота. Следующая в ряду — *формилуксусная кислота* $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, в свободном состоянии неизвестна.

Глиоксильная кислота встречается в природе в незрелых фруктах. Ее получают:

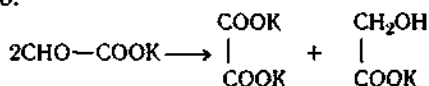
- 1) окислением этилового спирта, гликоля, гликолевой кислоты азотной кислотой;
- 2) гидролизом дихлоруксусной кислоты:



Под влиянием карбоксильной группы альдегидная группа в молекуле глиоксильной кислоты сильно поляризована, вследствие чего эта кислота в свободном состоянии существует только в виде гидрата: $\text{CHO}-\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Глиоксиловая кислота дает обычные реакции на альдегидную группу (с аммиачным раствором оксида серебра, синильной кислотой, гидросульфитом, гидроксиламином и т. д.) и на карбоксильную группу (образование солей, эфиров и т. д.).

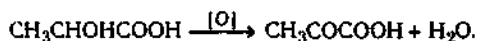
Отмеченное выше влияние карбоксильной группы на альдегидную группу делает это соединение склонным под влиянием щелочи вступать в реакцию Канниццаро:



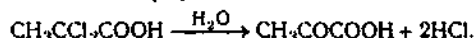
Первой в гомологическом ряду кетокислот является *пировиноградная кислота*. Пировиноградная кислота — жидкость. Она является промежуточным продуктом в спиртовом брожении (гл. 33.1).

Пировиноградная кислота может быть получена:

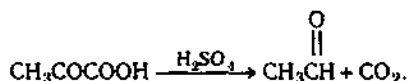
- 1) пиролизом виноградной кислоты (в присутствии KHSO_4);
- 2) окислением молочной кислоты:



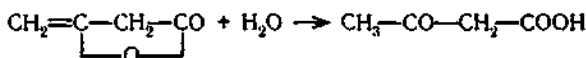
- 3) гидролизом α , α -дихлорпропионовой кислоты:



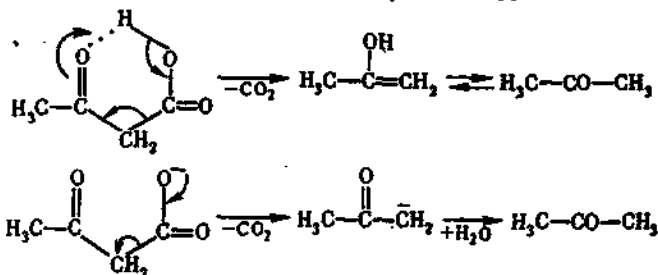
Она значительно сильнее уксусной (сказывается влияние карбонила на подвижность водорода карбоксильной группы), дает все характерные реакции на кетоны и карбоксильную группу. Взаимное влияние двух карбонильных групп делает ее способной при нагревании с серной кислотой (а с дрожжами на холоду) расщепляться на уксусный альдегид и CO_2 :



Гомологический ряд β -кетокислот начинается *ацетоуксусной кислотой*. Она встречается в моче больных сахарной болезнью. Может быть получена осторожным омылением ее эфиров или присоединением воды к дикетену:



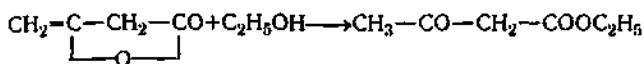
Как кислота, так и ее анион легко декарбоксируются:



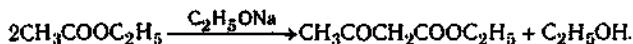
Важную роль в органическом синтезе играет этиловый эфир этой кислоты. Он применяется для получения различных кетонов и кислот.

Ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты) — жидкость с приятным запахом. Т. кип. 181 °C (с разложением). Нерастворим в воде.

Ацетоуксусный эфир получается из дикетена:

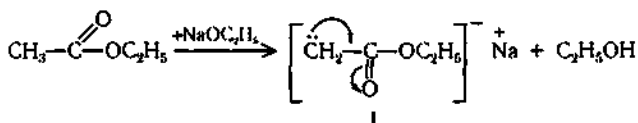


или из уксусноэтилового эфира с помощью играющей важную роль в органическом синтезе *сложноэфирной конденсации* (по Кляйзену):

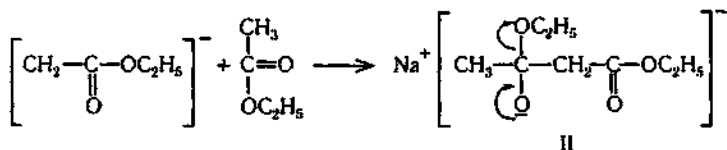


Тетраэдрический механизм конденсации можно представить в следующем виде.

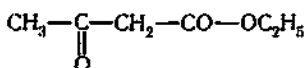
Подвлиянием алкоголята уксусноэтиловый эфир дает металлорганический комплекс (I):



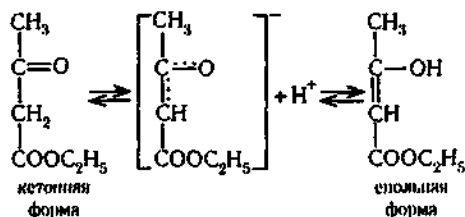
Этот комплекс присоединяет еще одну молекулу этилацетата:



Комплекс (II) за счет полуацетального эфирного остатка отщепляет молекулу алкоголята с образованием ацетоуксусного эфира:



Ацетоуксусный эфир — классический пример соединения, способного к кето-енольной таутомерии:

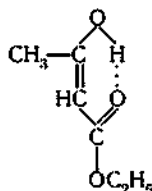


Обе формы эфира могут быть получены в свободном состоянии: кетонная — вымораживанием (она плавится при более высокой температуре), енольная — перегонкой в кварцевой посуде (кипит при более низкой температуре, чем кетонная форма).

Однако эти формы неустойчивы и легко превращаются в равновесную смесь с содержанием енольной формы менее 10%. В различных растворителях содержание енольной формы различно: чем более полярен растворитель, тем больше содержание кетонной формы:

Растворитель	Содержание енола, %
Вода	0,4
Метиловый спирт	6,9
Этиловый спирт	12,0
Диэтиловый эфир	27,1
Гексан	46,4

Енольная группировка энергетически менее выгодна, чем кетонная. Однако в данном случае при образовании енола возникают сопряженная система кратных связей и внутрициклическая водородная связь:

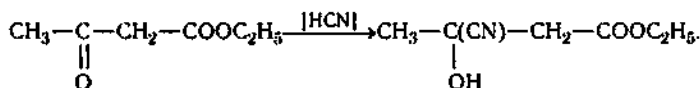


Выигрыш энергии за счет этих двух факторов компенсирует в некоторой степени затрату энергии на образование енола, благодаря чему склонность к енолизации возрастает.

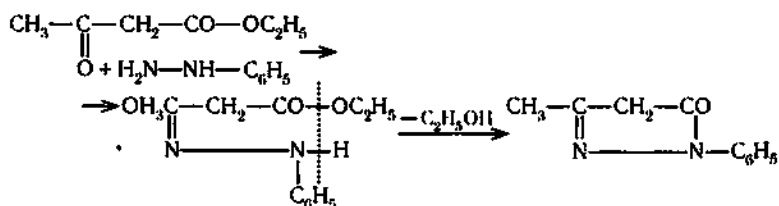
В химических превращениях ацетоуксусный эфир в зависимости от реагента ведет себя как кетон или как енол.

Реакции, отвечающие кетонной форме:

1) присоединение синильной кислоты:



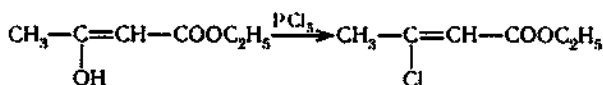
2) действие фенилгидразина: нормальный продукт реакции теряет молекулу спирта и дает метилфенилпиразолон (гл. 29.1):



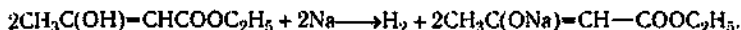
Реакции, отвечающие енольной форме: *

* Для енольных форм карбонильных соединений характерно появление окраски при действии на их разбавленный раствор хлорида железа (III). Образуется комплексная соль.

- 1) ацетилирование в пиридине:
- 2) действие пятихлористого фосфора:

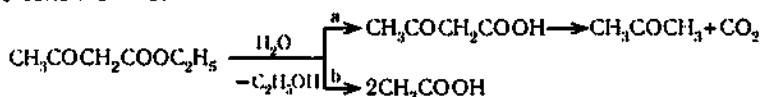


- 3) образование натрийацетоуксусного эфира:



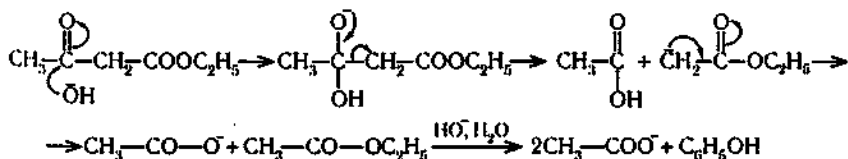
Для каждой из таких реакций следует доказывать, что она идет с участием какой-либо одной из таутомерных форм, а не является проявлением двойственной реакционной способности обеих форм (см. ниже).

Ацетоуксусный эфир, как эфир β -кетокислоты, расщепляется щелочами по связи $\text{C}-\text{C}$:

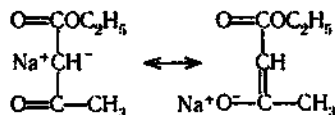


Разбавленные щелочи вызывают кетонное расщепление эфира (а), концентрированные — кислотное (б).

Различия в направлении расщепления ацетоуксусного эфира и его гомологов определяются особенностями действия разбавленных и концентрированных щелочей. Разбавленные щелочи омыляют эфир до кислоты. Последняя при нагревании декарбоксилируется. Концентрированные щелочи атакуют кетонную группу эфира и вызывают расщепление по связи $\text{C}-\text{C}$:



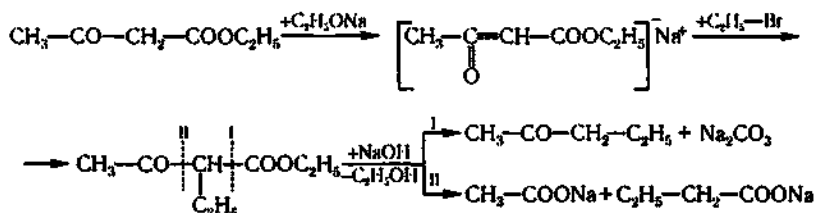
Применение ацетоуксусного эфира в органическом синтезе. Натрий-ацетоуксусный эфир содержит амбидентный анион, в котором заряд находится как на углеродном, так и на кислородном атомах и потому он может проявлять двойственную реакционную способность, т. е. реагировать по C - и O -центрам с большей или меньшей селективностью:



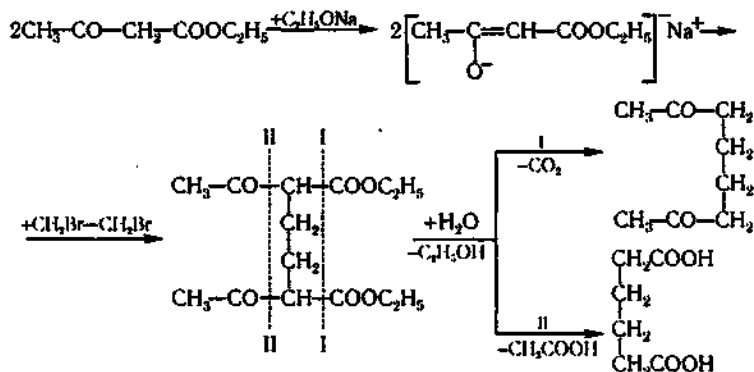
По механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ при кинетическом контроле реакции обычно идут по C -центру как более основному. Поэтому реакции с галогеналкилами проходят с образованием C -алкилацетоуксусных эфиров. Эти реакции широ-

ко используются в органическом синтезе для получения одноосновных кислот, кетонов, двухосновных кислот, дикетонов и других соединений. Приведем примеры:

а) получение метилпропилкетона или масляной кислоты:



б) получение дикетонов или двухосновных кислот:



В реакциях по механизму S_N1 , например с α -хлорэфирами, более реакционноспособным становится менее основной О-центр. Если возможно протекание реакции в нескольких направлениях, предсказать, в каком именно направлении пойдет данная реакция, в некоторых случаях позволяет принцип ЖМКО (жестких и мягких кислот и оснований): жесткие кислоты реагируют преимущественно с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями (Р. Пирсон).

Для жестких кислот и оснований характерны низкая поляризуемость и высокая электроотрицательность, для мягких — высокая поляризуемость и низкая электроотрицательность. Некоторые примеры жестких и мягких кислот и оснований приведены ниже:

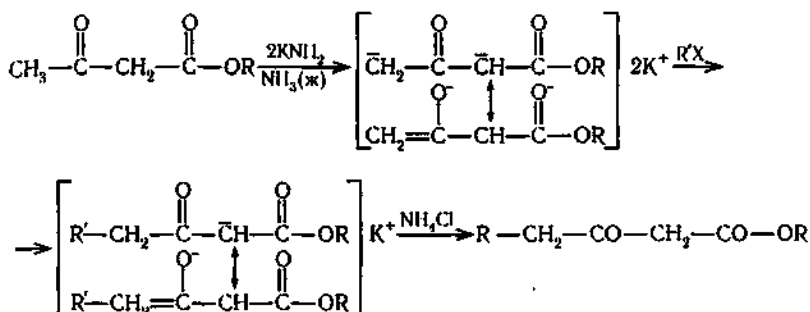
Жесткие и мягкие кислоты и основания

	Жесткие	Мягкие	Промежуточные
Кислоты	H^+ , Me^+ , BF_3 , AlCl_3 , R--CO , CO_2 , HX	I_2 , Br_2 , CH_2 , карбены	R_3C , C_5H_5^+ , NO^+
Основания	H_2O , HO^- , F^- , Cl^- , NO_2^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RN_2	R_2S , RSH , RS^- , I^- , R_3P , CN^- , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-	ArNH_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Br^- , NO_2^-

Принцип ЖМКО имеет формальный классификационный характер и никакого объяснения причин того или иного направления течения реакций не дает.

Применительно к натрийацетоуксусному эфиру на основании принципа ЖМКО следует ожидать, что жесткая кислота $R-CO^+$ будет реагировать преимущественно по жесткому основному центру — атому кислорода, а мягкая кислота R^+ по мягкому основному центру — атому углерода, что и наблюдается в действительности. Однако направление алкилирования зависит от природы катиона, растворителя, добавок краун-эфиров и потому ценность принципа ЖМКО весьма относительна.

Вариацией синтезов с ацетоуксусным эфиром являются синтезы с использованием в качестве промежуточного продукта стабилизированного сопряжением диниона, образующегося при действии на ацетоуксусный эфир очень сильных оснований. При действии на этот динион алкил- или ацилгалогенидов в первую очередь в реакцию вступает конечный (более основной) углеродный атом:



ГЛАВА 12 АМИНОСПИРТЫ

Аминоспиртами называют органические вещества, содержащие в молекуле спиртовую и аминогруппу. Аминогруппа, как и в случае обычных аминов, может быть первичной, вторичной и третичной. Могут существовать и четвертичные аммониевые основания. Спиртовая группировка также может быть первичной, вторичной и третичной. По систематической номенклатуре аминоспирты называют, как производные спиртов, например 2-амино-1-пропанол $\text{CH}_3-\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

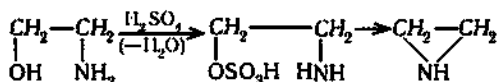
Аминоспирты с амино- и оксигруппами при одном и том же углеродном атоме в момент образования отщепляют воду и образующиеся азометины полимеризуются. Поэтому гомологический ряд первичных α -аминоспиртов начинается этаноламином $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Способы получения. Наиболее важными являются следующие способы получения аминоспиртов.

1. Присоединение аммиака и аминов к α -эпоксидам (гл. 4.2).
2. Восстановление нитроспиртов. Последние, в свою очередь, получают конденсацией нитросоединений с альдегидами и кетонами (гл. 5.1).

Физические свойства. Простейшие аминоспирты — густые жидкости с аммиачным запахом, растворимые в воде.

Химические свойства. Аминоспирты проявляют свойства спиртов¹ и аминов; α-аминоспирты при действии серной кислоты дают *этилен-амины*:



Отдельные представители. Этанолламины применяются как органические основания для связывания кислых газов, входят в состав моющих средств, используются в текстильной промышленности и т. д.

Из триэтанолламина получается $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl})_3$ — «азотистый иприт», стойкое боевое отравляющее вещество кожно-нарывного действия.

Аминоспирты имеют и большое биологическое значение, так как они входят в состав тканей организмов человека и животных.

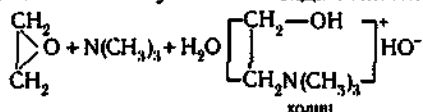
Холин — гидроксид β-оксиэтил-триметиламмония. Обладает сильными основными свойствами. Входит в состав тканей животных и растений. Особенно высоко его содержание в нервных тканях, в частности в мозге, а также в печени, почках, мышцах сердца. Холин играет важную роль в обмене веществ, входит в состав лецитинов и сфингомиелинов (гл. 35.3). Ацетилхолин участвует в механизме передачи нервных импульсов, т. е. является *медиатором*.

Вещества, осуществляющие в организмах перенос нервного возбуждения, называют *медиаторами* (трансммитерами). Механизм их действия связан с влиянием на непроницаемость клеточных мембран по отношению к ионам Na^+ и K^+ . Важнейшим медиатором является *ацетилхолин*. Действие ацетилхолина прекращается под влиянием фермента ацетилхолинэстеразы, который вызывает его гидролиз, на холин и уксусную кислоту. Другим медиатором, содержащимся в окончаниях симпатических нервов, является *норадренилин*.

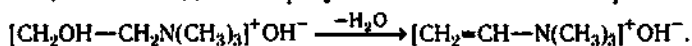
Роль медиаторов в центральной нервной системе могут также играть γ-аминомасляная кислота, глицин и другие вещества.

Действие медиаторов на организм используется в медицине. Известны лекарственные препараты, усиливающие или ослабляющие деятельность нервной системы, — *транквилизаторы*.

Холин легко может быть получен из оксида этилена и триметиламина:



При отщеплении воды он образует очень токсичный *нейрин*:

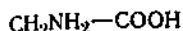


ГЛАВА 13 АМИНОКИСЛОТЫ

Органические соединения, содержащие в молекуле карбоксильную и аминогруппы, называют *аминокислотами*. Аминокислоты имеют чрезвычайно большое значение, так как из остатков аминокислот построены белковые вещества (гл. 32.1).

Изомерия. Номенклатура

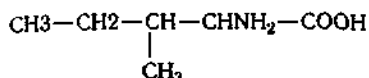
Аминокислоты называют обычно как замещенные соответствующих карбоновых кислот, обозначая положение аминогруппы буквами греческого алфавита. Применяется также систематическая номенклатура, а для простейших аминокислот — эмпирические названия:



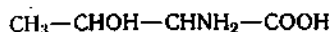
аминоуксусная кислота, аминоэтановая кислота, гликокол, глицин



α -аминопропионовая кислота, 2-аминопропановая кислота, аланин



2-амино-3-метилпентановая кислота, изолейцин



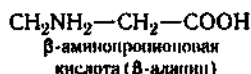
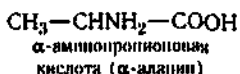
α -амино- β -гидроксимасляная, 2-амино-3-гидроксипентановая кислота, треонин

Изомерия аминокислот аналогична изомерии гидроксикислот. Она может быть связана с положением функциональных групп и со строением углеродного скелета.

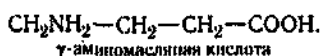
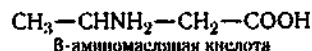
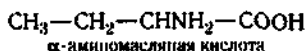
Молекула аминокислоты может содержать одну или несколько карбоксильных групп, в соответствии с этим аминокислоты различаются по основности. В молекуле аминокислоты может также находиться несколько аминогрупп.

Гомологический ряд одноосновных аминокислот следовало бы начинать с аминумравьиной кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$. Однако эта кислота одновременно является неполным амидом угольной кислоты. Она уже рассмотрена нами при изучении производных угольной кислоты.

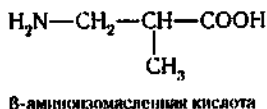
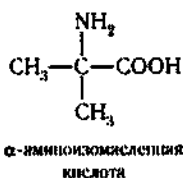
От уксусной кислоты можно произвести одну аминокислоту $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. От пропионовой — две:



От масляной — три:



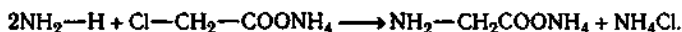
От изомасляной — две:



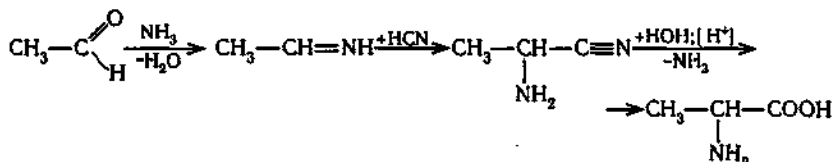
Способы получения

Способы получения α -аминокислот. Разработано много способов получения α -аминокислот. Важнейшие из них три:

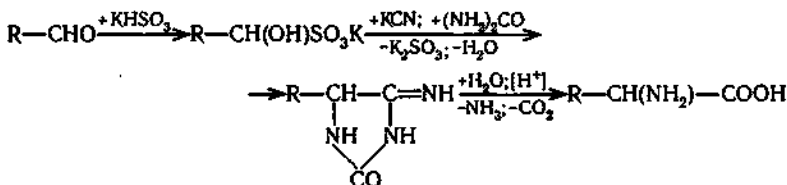
1. Действие аммиака на соли хлорзамещенных кислот:



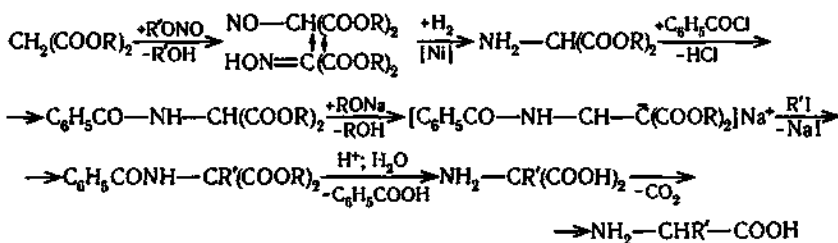
2. Действие аммиака и синильной кислоты на альдегиды (*реакция Штреккера*). Механизм реакции точно не установлен: два возможных пути приведены на схеме



В настоящее время этот метод используется в следующей модификации:



3. α -Аминокислоты успешно синтезируются из аминмалонного эфира по схеме:

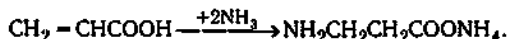


4. При гидролизе белков получается около 25 различных аминокислот. Разделение этой смеси представляет собой довольно сложную задачу. Однако обычно одна или две кислоты получаются в значительно больших количествах, чем все другие, и эти кислоты удается выделить довольно просто.

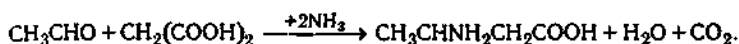
В последнее время научились так нарушать нормальную жизнедеятельность некоторых микроорганизмов, что они начинают вместо накопления белка продуцировать какую-либо определенную аминокислоту. Таким путем получают в промышленности *пищевой лизин*. Из субстрата лизина выделяют с помощью ионообменных смол.

Способы получения β -аминокислот. Наиболее важны следующие два способа получения β -аминокислот:

1. Присоединение аммиака к непредельным кислотам. Аммиак к олефинам без катализаторов не присоединяется. Присоединение к кислотам связано с наличием сопряженной системы с участием карбонила карбоксильной группы. Присоединение здесь проходит, как и другие реакции α , β -непредельных кислот, не по правилу Марковникова (гл. 6.3):

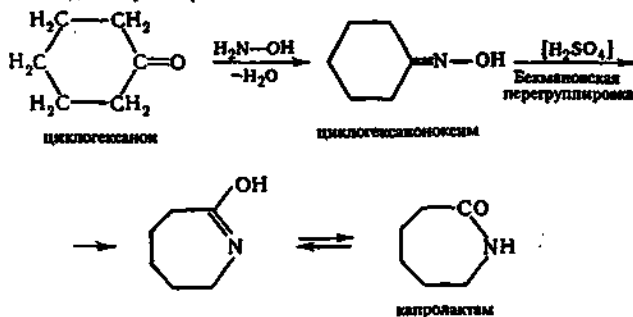


2. Большое число различных аминокислот было синтезировано В. М. Родионовым из малоновой кислоты:

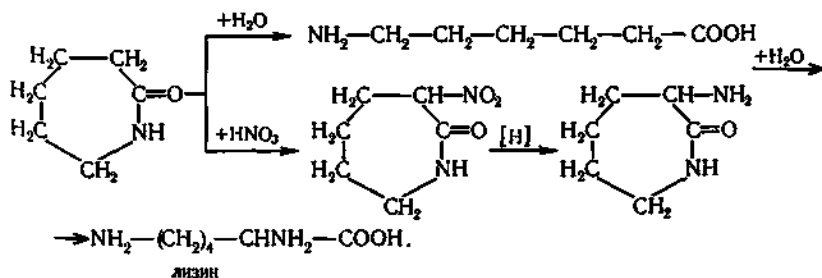


Реакция эта сходна с реакцией получения β -гидроксикислот из альдегидов (гл. 10.Б.1). Возможно, что промежуточными продуктами здесь являются гидроксисоединения, однако точно механизм этой реакции не установлен.

Способы получения других аминокислот. Аминокислоты с более удаленными друг от друга функциональными группами получают действием аммиака на галогензамещенные кислоты, восстановлением неполных нитрилов двухосновных кислот и с помощью бекмановской перегруппировки (гл. 23.3), например:



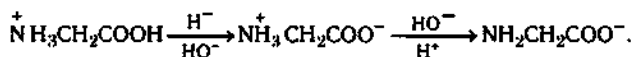
Капролактam при гидролизе образует ω - или ε -аминокапроновую кислоту, а при нитровании с последующим восстановлением — лактам 2,6-диаминокапроновой кислоты (лизина). Это современный промышленный метод синтеза лизина:



Физические свойства

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, которые мало отличаются для разных аминокислот и потому не характерны. Плавление сопровождается разложением вещества. В воде аминокислоты обычно хорошо растворяются. В водных растворах одноосновные аминокислоты обнаруживают почти нейтральную реакцию.

Высокие температуры плавления, отсутствие в спектрах линий, характерных для карбоксильной и аминогрупп, и некоторые другие свойства аминокислот объясняются их своеобразным строением. Аминокислоты представляют собой внутренние соли (биполярные ионы): $^+ \text{NH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O}^-$. Такой ион в кислой среде ведет себя как катион, так как подавляется диссоциация карбоксильной группы; в щелочной среде — как анион:



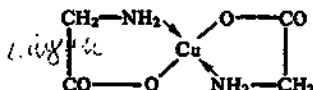
В изоэлектрической точке концентрация биполярного иона максимальна и перемещение его в электрическом поле не происходит. Положение равновесия зависит от pH среды.

Природные аминокислоты (кроме аминокислоты) оптически активны вследствие наличия асимметрического атома углерода. В природе распространены кислоты L-ряда.

Химические свойства

Подобно другим соединениям со смешанными функциями, аминокислоты проявляют свойства и кислот, и аминов. Однако в ряде превращений сильно сказывается взаимное влияние двух функциональных групп.

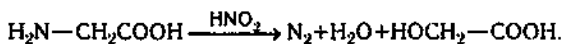
1. Аминокислоты образуют соли с основаниями. Соли α -аминокислот с тяжелыми металлами могут иметь комплексный характер. Таким строением обладают, например, интенсивно синие соли меди:



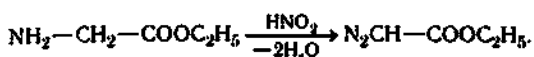
2. Подобно другим кислотам, аминокислоты образуют сложные эфиры, хлорангидриды, амиды и т. д.

3. Аминокислоты образуют соли с неорганическими кислотами, например $(\text{H}_3 \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}) \text{Cl}^-$. Эти соли обычно хорошо кристаллизуются.

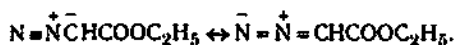
4. При действии азотистой кислоты аминокислоты дают гидроксикислоты:



Эфиры аминокислот образуют при этом довольно устойчивые диазосоединения:

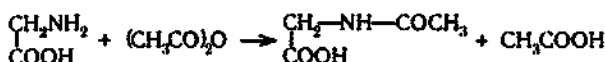


Диазоуксусный (этиловый) эфир имеет строение:

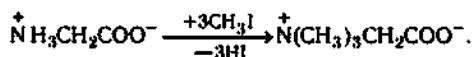


Он применяется в органическом синтезе.

5. Аминогруппа в аминокислотах легко ацилируется при действии ангидридов или галогенангидридов кислот:

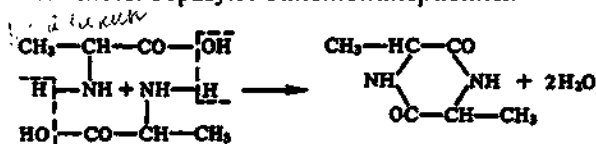


6. При алкировании аминогруппы получаются вторичные, третичные аминокислоты и, наконец, четырехзамещенные аммонийные основания. Внутренние соли таких оснований называются *бетаинами*:

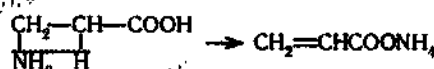


7. В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу аминокислоты ведут себя при нагревании различно:

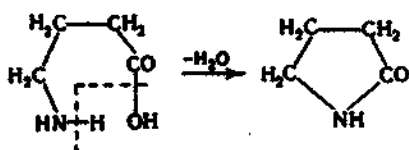
1) α -аминокислоты образуют *дикетопиперазины*:



2) β -аминокислоты отщепляют аммиак и дают аммонийную соль непредельной кислоты. Причиной такой реакции является подвижность водородных атомов в соседстве с карбоксильной группой:

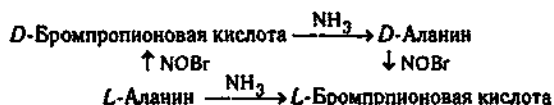


3) γ -, δ -аминокислоты дают при нагревании внутренние амиды — *лактамы*:



Этим пользуются для установления строения аминокислоты: определяют, в каком положении находится аминогруппа по отношению к карбоксильной группе.

8. В реакциях замещения α -аминокислот, связанных с изменением у асимметрического атома углерода, часто происходит вальденовское обращение. Примером может служить взаимопревращение (+) и (-)-бромпропионовых кислот и (+) и (-)-аланина по схеме:



Инверсия или сохранение конфигурации во время реакции замещения зависит от механизма, по которому протекает реакция замещения (см. ниже).

9. В современной химии аминокислот и белков важную роль играет цветная реакция на аминокислоты с *нингидрином* (синее окрашивание) (гл. 26.5).

Отдельные представители. Применение

Аминокислотная кислота (гликоль, глицин) получается гидролизом желатины, фиброина шелка. Синтезируется из хлоруксусной кислоты.

Соответствующий бетаин $(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O}^-$ широко распространен в природе. В больших количествах содержится в свекловичной патоке.

α -Аминопропионовая кислота $\text{CH}_3 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$ (аланин). L(+)-Аланин входит в состав всех белков, особенно фиброина шелка. Рацемический аланин получают циангидриновым синтезом из ацетальдегида.

α -Аминоизокапроновая кислота $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$ (лейцин). L(-)-Лейцин образуется при гидролизе большинства белков, особенно гемоглобина, мышечных тканей.

Аминоянтарная кислота $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$ (аспарагиновая). Она также образуется при гидролизе белков. В природе встречается амид аспарагиновой кислоты — *аспарагин* $\text{NH}_2\text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$. Впервые он выделен из спаржи.

Производным аспарагиновой кислоты является полученное японскими химиками самое сладкое из известных веществ (слаще сахара в 33 000 раз).

В 200 раз слаще сахарозы метиловый эфир L-аспарагил-L-фенилаланина — *аспартам*. Он допущен к применению вместо сахара во многих странах.

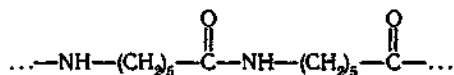
Диаминокапроновая кислота $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$ (лизин). L(+)-Лизин входит в состав белков икры некоторых пород рыб. Является сильным основанием. Относится к незаменимым аминокислотам. Его получают синтетически из капролактама и биохимическим путем.

Цистин ($\text{HOCO}-\text{CHNH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$)₂. Остаток цистина входит в состав многих белков (рога, шерсти, волос, перьев).

В последние годы производство белковых α -аминокислот приняло индустриальные масштабы (сотни тысяч тонн). При этом используются и ферментативные, и синтетические методы.

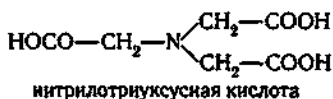
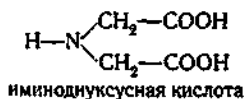
Как питательные, вкусовые и лекарственные средства используются все протоногенные α -аминокислоты. В качестве вкусовых добавок в пищевой промышленности используются глутаминат натрия, аспарагиновая кислота, цистин, глицин, аланин. В качестве добавок к фуражу используются лизин, метионин, триптофан (гл. 32).

ω -Аминокапроновая кислота. Полимеризацией капролактама (лактама ω -аминокапроновой кислоты) или поликонденсацией аминокaproновой кислоты получают смолу капрон:



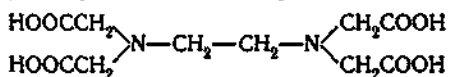
Она применяется в производстве синтетического капронового волокна.

Комплексоны. Комплексонами называют группу α -аминокислот, содержащих два или три кислотных остатка, связанных с азотом. Наиболее простыми из этих аминополикарбоновых кислот являются иминодиуксусная и нитрилотриуксусная кислоты:



К ним относится также ряд кислот — производных от алифатических и циклических диаминов.

Наиболее эффективным комплексоном является этилендиаминтетрауксусная кислота (динатриевая соль которой известна как трилон Б):



Все эти кислоты отличаются способностью образовывать комплексные соединения с большинством катионов. Легкость образования хорошо растворимых комплексов с магнием, кальцием, железом и другими металлами позволяет применять комплексоны в химическом и фармацевтическом производствах, для умягчения воды — всюду, где требуется устранить следы катионов.

2

Ч А С Т Ь В Т О Р А Я

Карбоциклические соединения

Как уже было сказано, органические соединения разделяются на две большие группы: соединения с открытой цепью и циклические. Последние, в свою очередь, делятся на карбоциклические и гетероциклические соединения.

Циклы карбоциклических соединений построены только из атомов углерода, в то время как циклы гетероциклических соединений включают атомы других элементов: серы, азота, кислорода и др. Карбоциклические соединения включают два ряда: алициклический и ароматический.

К алициклическому ряду относятся карбоциклические соединения, не обладающие ароматическим характером (см. гл. 15), в частности не содержащие бензольных колец.

1. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЙ РЯД

ГЛАВА 14

УГЛЕВОДОРОДЫ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Простейшими соединениями алициклического ряда являются циклопарафины. Их называют также полиметиленовыми углеводородами или *нафтенами*. Последнее название было дано циклопарафинам с пятью и шестью углеродными атомами в цикле В. В. Марковниковым, который обнаружил, что кавказская нефть состоит преимущественно из углеводородов этого типа.

Наряду с циклопарафинами существуют также циклоолефины, циклодиолефины, циклоацетилены и т. д. Углеводороды с шестичленными циклами обычно называют *гидроароматическими*.

Алициклическим углеводородам соответствуют алициклические галогенопроизводные, спирты, карбонилсодержащие соединения, кислоты, амины и т. д. Между всеми этими классами существуют взаимные переходы, аналогичные переходам между соединениями с открытой цепью.

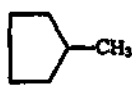
Строение. Изомерия

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

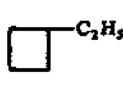
1) по числу углеродных атомов в кольце:



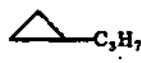
циклогексан



метилциклопентан

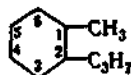


этилциклобутан



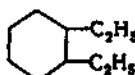
пропилциклопропан

2) по числу углеродных атомов в заместителях:



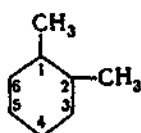
1-метил-2-пропилциклогексан

и

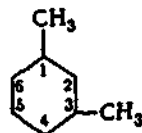


1,2-диэтилциклогексан

3) по расположению заместителей в кольце:



1,2-диметил-
циклогексан



1,3-диметил-
циклогексан

и



1,4-диметил-
циклогексан

При наличии одного заместителя в кольце стереоизомерия невозможна. При двух заместителях возможна геометрическая и оптическая изомерия (рис. 50).

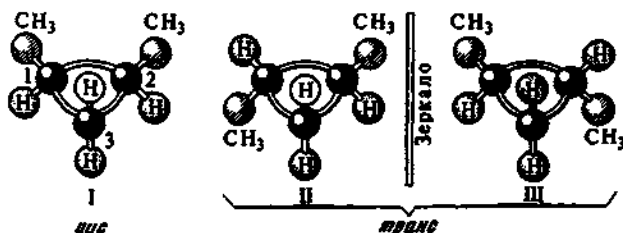
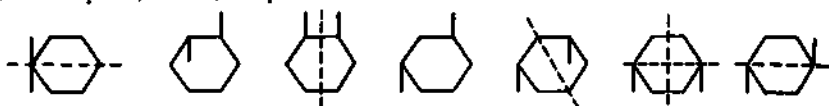


Рис. 50. Модели *цис-транс*-изомеров 1,2-диметилциклопропана

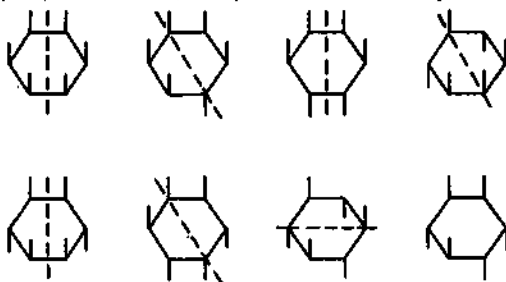
Геометрическая изомерия (*цис-транс*-изомерия) наблюдается при всех положениях заместителей, кроме геминального (заместители у одного углеродного атома).

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

Оптическая изомерия проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии. В циклогексановом ряду это, например, наблюдается при 1,2- и 1,3-*транс*-положении заместителей:



Из восьми геометрических изомеров гексахлорциклогексана (*гексахлоран*) или гексоксициклогексана (*иннозит*) только один обладает оптической деятельностью, так как не имеет плоскости симметрии (отмечен звездочкой). Все остальные построены симметрично:



В алициклическом ряду существенное значение имеет также *поворотная изомерия*. Устойчивость конформеров алициклических соединений определяют четыре фактора:

1. Напряжение, обусловленное искажением валентных углов.

Этот вид напряжения был впервые рассмотрен в «теории напряжения»

А. Бейера (1885). Он считал этот фактор единственным, определяющим прочность цикла.

2. Торсионное напряжение, связанное с отклонением от наиболее выгодной «заторможенной» конформации (см. Введение, раздел 4). В плоских циклах водородные атомы или замещающие их группы должны находиться в менее выгодной «заслоненной» конформации.

3. Напряжение, связанное с отталкиванием сближенных атомов.

4. Напряжение, обусловленное изменением межатомных расстояний.

О напряжении в цикле можно судить по теплоте сгорания циклических соединений. Теплота сгорания, приходящаяся на одну группу CH_2 , наименьшая для циклогексана. Если напряжение в этом цикле принять за нуль, то, например, в трехчленном цикле оно составит 38,1 кДж на одну группу CH_2 , а в пятичленном — 5,4 кДж. В циклах с $n > 6$ величина напряжения меняется в пределах 0—6 кДж.

Циклопропан существует только в одной плоской конформации (три точки всегда лежат в одной плоскости). Искажение валентных углов при sp^3 -гибридизации орбиталей углеродных атомов должно составлять $(109^\circ 28' - 60^\circ) : 2 = 24^\circ 44'$. Это наиболее напряженная циклическая система. В действительности угол между связывающими орбиталями углеродных атомов около 104° . Согласно квантово-химическим представлениям, изменение угла является результатом изменения гибридизации атомов углерода (рис. 51). При этом меньшее перекрывание орбиталей с избытком компенсируется уменьшением напряжения. Гибридизация орбиталей в молекуле циклопропана ближе к sp^2 -гибридизации алкенов, чем к sp^3 -гибридизации алканов.

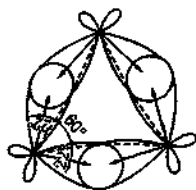


Рис. 51. Схема образования связей в циклопропане

В циклобутане и особенно в циклопентане напряжение, связанное с искажением валентных углов атомов углерода, значительно ниже. При расположении всех атомов углерода в одной плоскости искажение валентных углов составляет соответственно $(109^\circ 28' - 90^\circ) : 2 = 9^\circ 44'$ и $(109^\circ 28' - 108^\circ) : 2 = 0^\circ 44'$. Но эти кольца непlosкие. Один из атомов углерода непрерывно выходит из плоскости (рис. 52). Поэтому кольца находятся в колебательном движении. В результате уменьшается «заслоненность» атомов водорода у соседних углеродных атомов и снижается напряжение.

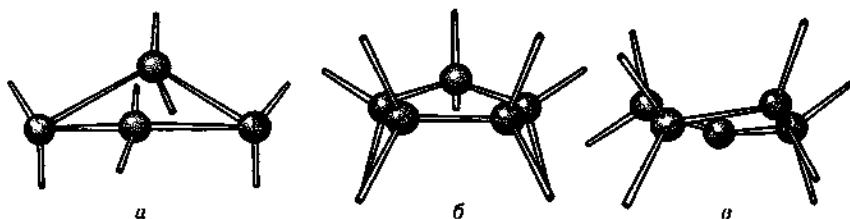


Рис. 52. Модели молекул циклобутана (а) и циклопропана (конформация «конверт» — б и «полукресло» — в)

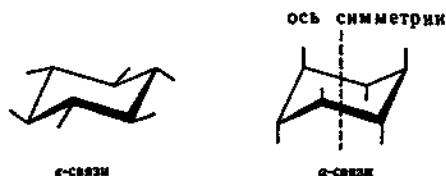
В молекуле циклогексана могут быть сохранены обычные валентные углы при условии его существования в непlosких конформациях «кресла» или «ванны» (рис. 53). Конформация «кресла» на $20,9$ кДж/моль менее напряжена.

Поэтому циклогексан существует преимущественно в виде конформеров I и III, причем кольцо претерпевает непрерывную инверсию с промежуточным возникновением конформера II:



Рис. 53. Конформационные модели молекул циклогексана: I, III — конформация «кресла», II — конформация «ванны»

В конформации «кресла» циклогексан имеет 12 связей С—Н, которые можно разделить на две группы. Шесть связей направлены радиально от кольца (к периферии молекулы), они названы экваториальными связями (*е*-связи). Остальные шесть связей направлены строго параллельно друг другу и оси симметрии третьего порядка; их называют аксиальными (*а*-связи). Три из них направлены в одну сторону от плоскости кольца, а три — в другую (имеет место чередование вверх — вниз):



Если один из атомов водорода заместить какой-либо группой, например метильной, заместитель может занять либо аксиальное, либо экваториальное положение (рис. 54).

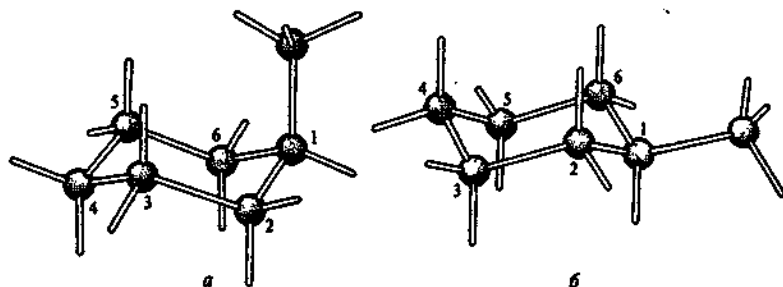
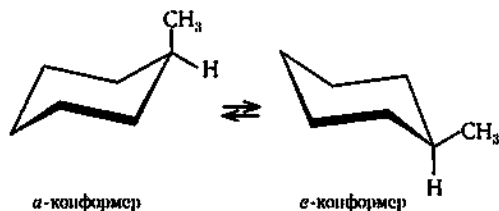


Рис. 54. Модель молекулы метилциклогексана в форме «кресла»:

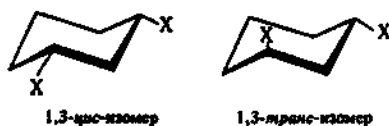
а — CH_3 в аксиальном положении;

б — в экваториальном положении

Измерение электронной дифракции показало, что если возможен выбор, заместитель неизменно становится в экваториальное положение. Это, однако, не означает, что с появлением заместителей прекращается инверсия кольца. В случае метилциклогексана инверсия происходит со скоростью 10^6 качаний в 1 с. Но в равновесии преобладает экваториальная форма, так как в этом случае меньше пространственные затруднения:



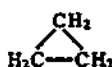
При наличии в молекуле нескольких заместителей одинакового характера обычно более устойчивым оказывается такое их расположение, при котором заместители, как несущие одинаковые электрические заряды, так и нейтральные, в результате отталкивания друг от друга займут максимально удаленные друг от друга положения. Например, в ряду 1,2- и 1,4-дизамещенных циклогексанов *транс*-изомеры устойчивее *цис*-изомеров, а в ряду 1,3-замещенных более стабильна *цис*-форма. Такие энергетические соотношения объясняются тем, что в устойчивой конформации *транс*-1,2- и 1,4-дизамещенных циклогексанов оба заместителя экваториальны, тогда как в *цис*-изомерах один из заместителей всегда аксиален. В ряду 1,3-дизамещенных циклогексанов наблюдается обратная закономерность. Устойчивые конформации дизамещенных циклогексанов:



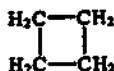
Более сложные циклы, как и циклогексан, образуются без существенного искажения направлений валентностей (без «байеровского» напряжения) и обладают высокой устойчивостью.

Номенклатура

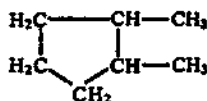
Названия циклических соединений строятся подобно наименованиям соединений жирного ряда с добавлением приставки *цикло*-:



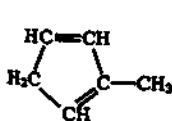
циклопропан



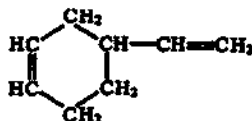
циклобутан



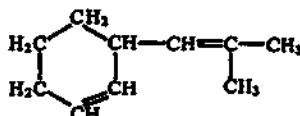
1,2-диметилциклопентан



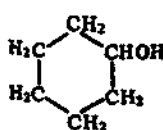
2-метил-1,3-цикло-
пентadiен



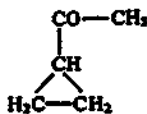
4-винил-1-циклогексен



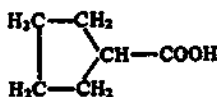
3-(2-метил-1-пропенил)-1-циклогексен



циклогексано́л



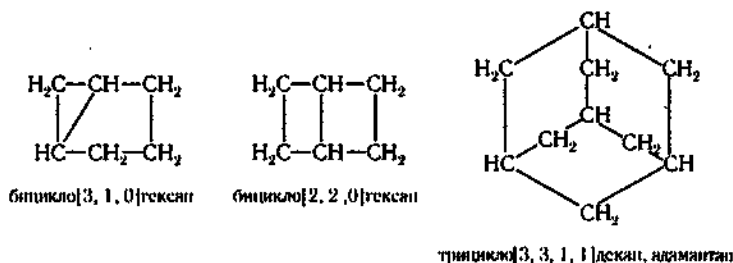
метилцикло-
пропанкарбо-
натов



циклопентанкарбоновая
кислота

Существует много алициклических соединений, молекулы которых содержат несколько конденсированных циклов. Для таких соединений удобна следующая номенклатура. В названии учитывают все атомы углерода, входящие в циклы, и в скобках показывают число атомов

углерода, находящихся между общими углеродными атомами. Нумерацию производят от разветвления по наиболее длинной цепи, например:

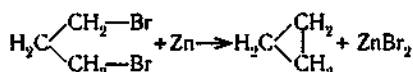


Способы получения

Алициклические соединения различных классов можно получать из соединений жирного или ароматического рядов или из других алициклических соединений. Последнюю группу способов мы специально рассматривать не будем, так как это преимущественно обычные уже изученные ранее переходы между классами органических соединений. Некоторые особенности синтеза алициклических соединений рассмотрены в разделе «Химические свойства».

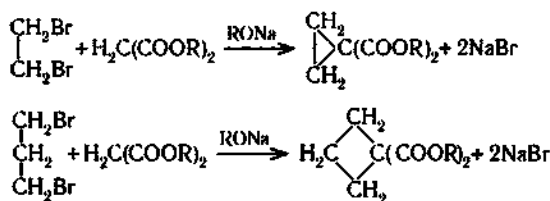
Способы получения алициклических соединений из соединений жирного ряда можно разделить на общие, приемлемые для получения соединений с различной величиной цикла, и специальные, область применения которых ограничена только определенным видом циклов. Из многочисленных общих способов получения алициклических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

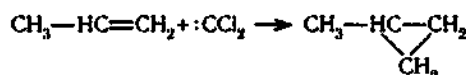
1. Дегалогенирование дигалогенопроизводных с помощью цинка. Метод этот сходен с методом получения олефинов дегалогенированием винильных дигалогенопроизводных (гл. 1.2):



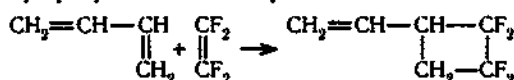
Наиболее легко получают этим методом циклопропан, его гомологи и производные.

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

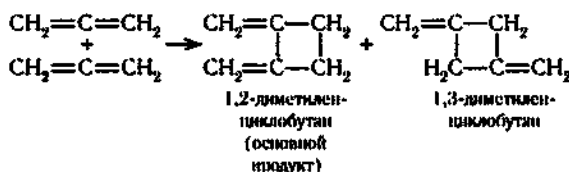




2. Соединения с четырехчленным циклом можно получить при соединении тетрафторэтилена к непредельным соединениям:

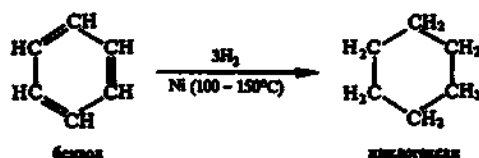


или димеризацией алленов:

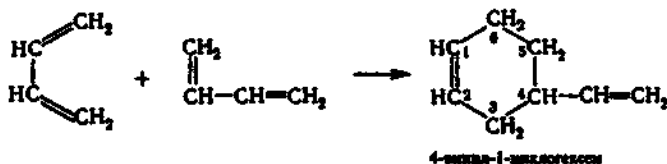


3. Соединения с пяти- и семичленными циклами чаще всего получают декарбоксилированием соответствующих двухосновных кислот (см. выше).

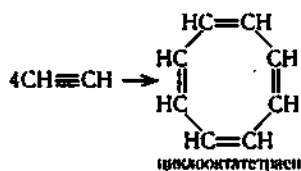
4. Для получения соединений с шестичленными циклами используется гидрирование соответствующих ароматических соединений:



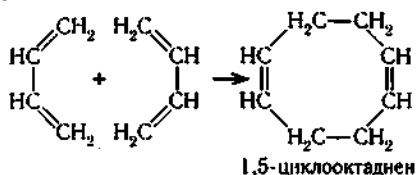
или диеновый синтез (гл. 1.3):



5. Соединения с восьмичленными циклами могут быть получены на основе реакции тетрамеризации ацетилена в циклооктатетраен (гл. 1.4):



или на основе реакции димеризации 1,3-алкадиенов на специальных катализаторах (гл. 1.3):



6. Для получения вышних циклов с числом углеродных атомов 30 и более Л. Ружичка использовал *сухую перегонку* ториевых солей дикарбоновых кислот.

Все перечисленные общие и специальные способы получения алициклических соединений могут быть использованы для синтеза не только соединений, указанных в приведенных выше уравнениях. Путем обычных переходов между классами из них можно получить и соединения других классов с тем же циклом. Однако при этом всегда следует учитывать возможность изомеризации цикла (подробнее см. ниже).

Физические свойства

Циклические соединения обычно имеют более высокую температуру кипения и плавления и большую плотность по сравнению с аналогично построенными соединениями жирного ряда с тем же числом углеродных атомов. Температура кипения тем выше, чем больше цикл (при том же составе). Главнейшие константы некоторых циклопарафинов приведены в табл. 12.

Таблица 12. Физические свойства алканов и циклоалканов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность d_4^{20}
Пропан	-187,1	-42,2	0,5824 ¹
Циклопропан	-126,9	-33	0,688 ¹
Бутан	-136	-0,5	0,5788 ¹
Циклобутан	-80	13	0,7038
Метилциклопропан	-177,2	0,7	0,6912 ²
Пентан	-129,7	36,1	0,6263
Циклопентан	-94,4	49,3	0,7460
Метилциклобутан	-149,3	36,8	0,6931
Этилциклопропан	-149,4	34,5	0,677
Гексан	-94,0	68,8	0,6594
Циклогексан	6,5	80,7	0,7781
Метилциклопентан	-142,2	71,9	0,7488
Этилциклобутан	-142,9	71,5	0,7450
Пропилциклопропан	—	68,5	0,7120 ³
Биликло-(3, 1, 0) гексан	—	79,5	0,8144

¹ При температуре кипения. ² При -20,0 °C. ³ При 16,7 °C.

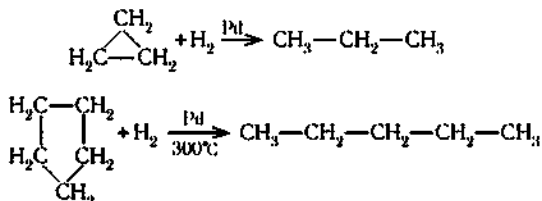
Химические свойства

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

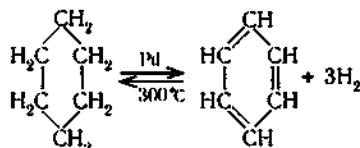
Циклопарафины сильно отличаются между собой по устойчивости цикла. Из малых и средних циклов наименее устойчивы трехчленные и наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы. Последние не разрываются при действии на холоду перманганата калия, озона, брома, бромистого водорода. Эта закономерность связана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

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

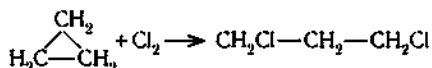
1. Гидрирование. При каталитическом гидрировании трех-, четырех- и пятичленные циклы разрываются с образованием парафиновых углеводородов. Особенно легко идет эта реакция в случае циклопропана и его гомологов. Пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах:



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



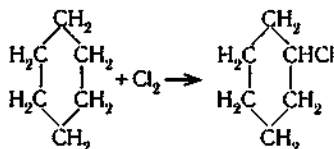
2. Галогенирование. Реакция циклопарафинов с галогенами идет в различных направлениях в зависимости от величины цикла. Трехчленный цикл при действии галогенов разрывается:



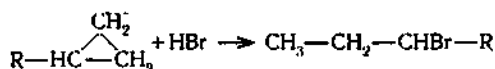
Хлорирование с разрывом связи С—С сопровождается заместительным хлорированием. Бром действует на циклопропан при освещении или в присутствии катализаторов с образованием смеси 1,3-, 1,2- и 1,1-ди-

бромпропанов. Образование двух последних связывают с миграцией брома в промежуточном карбениевом ионе.

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

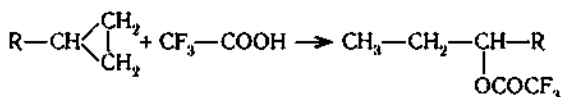


3. Действие галогеноводородов. Циклопропан и его гомологи реагируют с галогеноводородами с разрывом цикла:



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

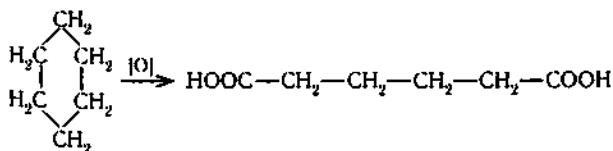
4. Циклопропановый цикл расщепляется и при действии сильных кислородных кислот с образованием спиртов и сложных эфиров также в соответствии с правилом Марковникова:



Циклы с большим числом углеродных атомов кислотами не расщепляются.

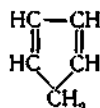
Все реакции циклопропанов с электрофильными реагентами рассматриваются как реакции электрофильного присоединения с промежуточным образованием различных видов карбениевых ионов.

5. Окисление. При действии сильных окислителей циклопарафины (с разрывом цикла) образуют двухосновные кислоты с тем же числом углеродных атомов. Этим они отличаются от изомерных олефинов, окисляющихся с образованием кислот или карбонильных соединений с меньшим числом углеродных атомов (гл. 1.2):

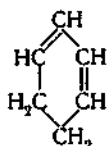


Особенности непредельных алициклических соединений. Двойную связь можно ввести в любое кольцо, начиная с трехчленного. Две двойные связи можно ввести только в пятичленное кольцо в сопряженном

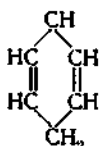
положении. Циклопропадиен не существует. Циклобутадиен — весьма неустойчивое соединение. Образует устойчивый комплекс $C_4H_4Fe(CO)_3$. Цикlopентадиен — устойчивое соединение:



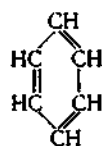
В шестичленное кольцо можно ввести две двойные связи в сопряженном и несопряженном положении и три двойные связи в сопряженном положении:



1,3-циклогексадиен

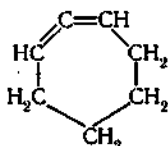


1,4-циклогексадиен

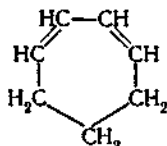


1,5-циклогексатриен
(бензол)

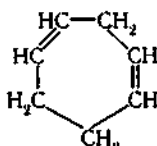
В семичленные и высшие кольца можно ввести две кумулированные, сопряженные и несопряженные двойные связи:



1,2-циклогептадиен



1,3-циклогептадиен

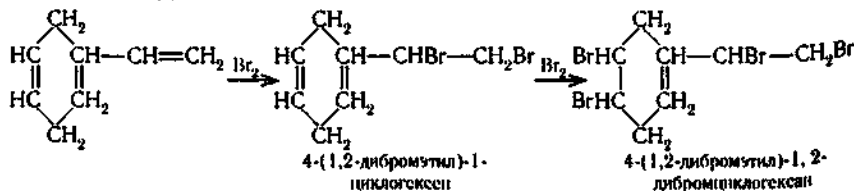


1,4-циклогептадиен

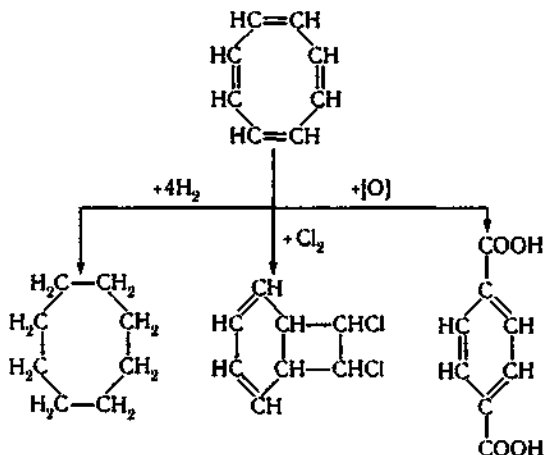
Тройную связь можно ввести в любой цикл, начиная с пятичленного. Устойчивы только соединения, начиная с циклооктина. Как показал Г. Виттиг, углеводороды с тройной связью в пяти-, шести- и семичленном циклах вступают в различные реакции в момент образования.

Циклические углеводороды с кратными связями по химическим свойствам принципиально ничем не отличаются от соответствующих углеводородов жирного ряда, за исключением особой склонности к реакциям изомеризации в момент реакции. Кратные связи в боковой цепи несколько более реакционноспособны, чем находящиеся в цикле.

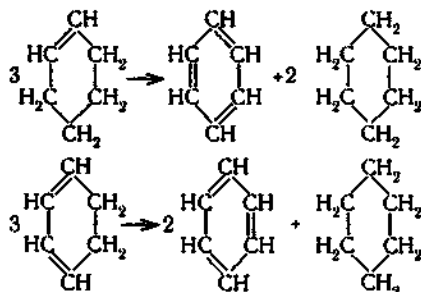
Так, например, 4-винил-1-циклогексен присоединяет бром последовательно по стадиям:



Несколько примеров реакций изомеризации циклических непредельных соединений приведено ниже. Исключительный интерес в этом отношении представляют реакции 1, 3, 5, 7-циклооктатетраена. Вещество это нормально гидрируется, однако присоединяет галогены с образованием бициклического соединения, а окисляется до терефталевой кислоты:



Непредельные гидроароматические соединения способны диспропорционировать в ароматические. Так, в присутствии платины или палладия, а в случае гексадиена уже при обычной температуре идут следующие превращения:

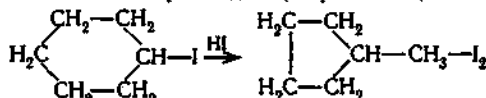


Эти превращения получили название «необратимого катализа Зелинского». Если двойные связи находятся в боковой цепи, то в этом случае они перемещаются в ядро.

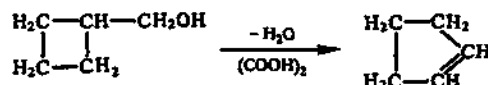
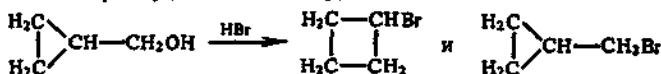
Особенности производных алициклических углеводородов. Для производных алициклических углеводородов (галогенопроизводные, спирты, альдегиды и кетоны, кислоты, амины и т. д.) характерны те же химические свойства, что и для соответствующих производных углеводородов жирного ряда. Однако при переходах между циклическими соединениями очень часто в момент реакции наблюдаются реакции диспропорционирования с изменением величины цикла, поэтому следует соблюдать осторожность в суждениях об их строении.

Наиболее важные работы по перестройке циклов проведены В. В. Марковниковым, Н. Д. Зелинским, Н. М. Книжером, Я. Н. Демьяновым, Е. Е. Вагнером, Г. Мейервейном, С. С. Наметкиным и др. Приведем некоторые примеры превращения циклов.

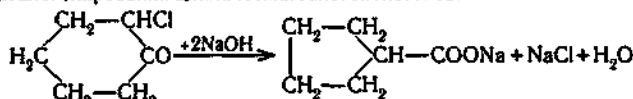
1. При восстановлении галогенопроизводных (Марковников, Зелинский):



2. В реакциях спиртов (Демьянов, Кижнер):



3. При дегалогенировании циклических галогенкетонатов:



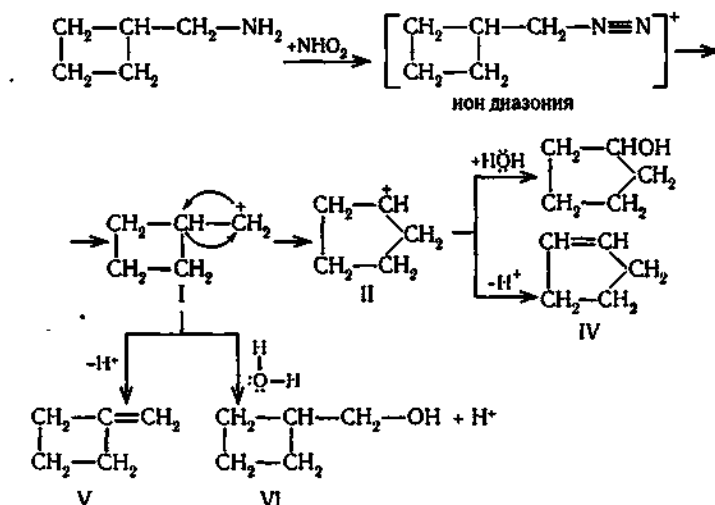
4. В превращениях аминов (Н. Я. Демьянов). Действие азотистой кислоты на циклоалкилметиламины является общим методом расширения циклов. Например, с циклобутилметиламином она дает четыре продукта: цикlopentанол, цикlopентен, циклобутилкарбинол и метиленикycлобутан.

Механизм превращения во всех случаях принципиально один и тот же: перемещение связей в промежуточном карбениевом ионе. Мы разберем его более подробно на примере действия азотистой кислоты на амины.

Образующийся при диазотировании нестойкий ион диазония теряет азот с образованием промежуточного карбениевого иона (I), который может претерпеть ряд превращений.

Он может реагировать с водой с образованием соответствующего спирта (VI) или может потерять протон от соседнего углеродного атома с образованием метиленикycлобутана (V); но может произойти изомеризация с перемещением соседней связи C—C и образованием нового циклического карбениевого иона (II).

Карбениевый ион (II) может аналогично иону (I) реагировать с водой или отщеплять протон, образуя соответственно cyclopentанол (III) и cyclopентен (IV):



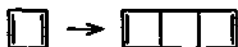
Аналогично ведут себя карбениевые ионы и в других реакциях.

Отдельные представители. Применение

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

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

Недавно синтезированный циклобутadiен устойчив только при температурах ниже -35°C . Выше этой температуры он димеризуется:



Неустойчивость циклобутадиена обусловлена не только стерическим напряжением, но главным образом антиароматичностью (гл. 16): он на 76 кДж/моль менее устойчив, чем 1,3-бутадиен. При обычных условиях он может существовать в виде комплексов.

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

Простагландины являются производными простановой кислоты:



простановая кислота

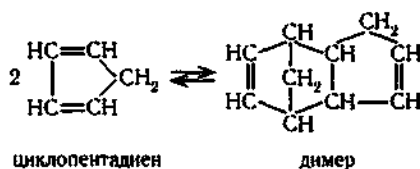
В клетках они, по-видимому, образуются из полиненасыщенных кислот в результате замыкания циклопентанового или цикlopентенового цикла.

Простагландины получили широкое применение в медицине, ветеринарии, растениеводстве. Так, например, простагландин E1 применяется при лечении бронхиальной астмы.

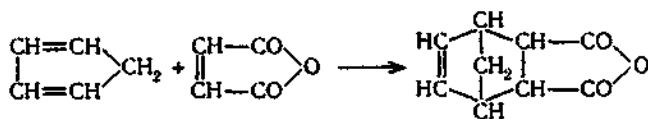
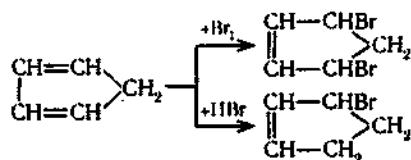
Циклогексан — жидкость с т. кип. 81°C . Получается гидрированием бензола. Применяется как растворитель и для получения адипиновой кислоты и капролактама.

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

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

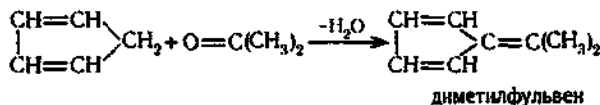


Циклопентадиен проявляет большую химическую активность. Он легко присоединяет галогены и галогеноводороды и вступает в диеновый синтез:



эндометилентетрагидрофталевый ангидрид

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

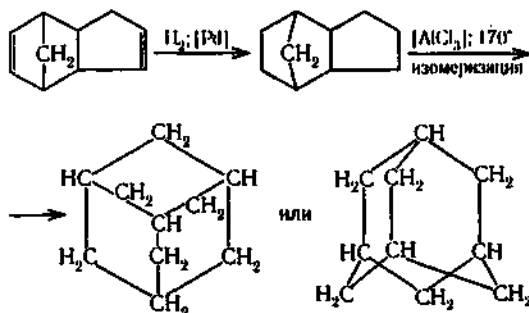


О металлических производных циклопентадиена — ферроценах — см. гл. 27.2.

Циклогексен — жидкость с т. кип. $82-83^{\circ}\text{C}$. Его получают дегидратацией циклогексанола. Применяется в лабораторной практике как типичный циклоолефин. При окислении дает адипиновую кислоту.

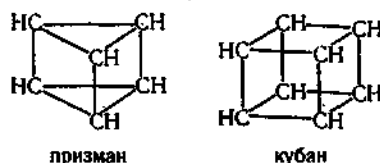
В последние годы внимание химиков привлекли новые разнообразно построенные полициклические системы, получаемые в большинстве случаев синтетическими путями. К таким углеводородам прежде всего отно-

сится **адамантан** $C_{10}H_{16}$ (т. пл. $268^{\circ}C$); впервые выделенный из нефти. Все четыре кольца в его молекуле имеют кресловидную форму и свободны от напряжения. Адамантан получают из димера цикlopentadiена по схеме:

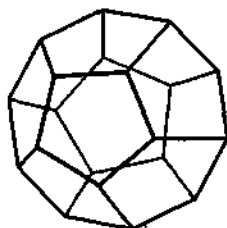


α -Метил-1-адамантилметиламин под названием **ремантадин** применяется как противо-гриппозное средство.

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



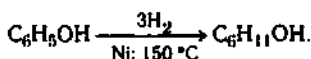
Двадцатистадийный синтез углеводорода **додекаэдра** $C_{20}H_{20}$



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

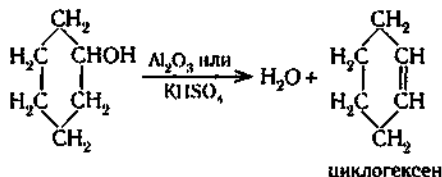
В современной технике используются многие производные алициклических углеводородов: из производных циклопропана, например, метилциклопропилкетон, из производных цикlopentана цикlopentanол, цикlopentanон.

Из шестичленных циклических соединений важнейшим является спирт **циклогексанол** (т. кип. $161^{\circ}C$). В технике его получают в больших количествах каталитическим гидрированием фенола:

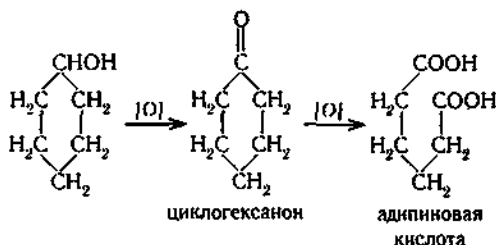


Циклогексилацетат $C_8H_{11}OSOCH_3$ по свойствам напоминает изоамилацетат и во многих случаях заменяет его.

При дегидратации циклогексанола образуется циклогексен:



Окисление циклогексанола хромовой смесью или азотной кислотой в зависимости от условий реакции дает *циклогексанон* (т. кип. $156,5^\circ\text{C}$) или адипиновую кислоту, используемых как исходное сырье в производстве полиамидных волокон — капрона и анда (найлона):



II. АРОМАТИЧЕСКИЙ РЯД

Понятие об ароматичности. Ароматический ряд охватывает все карбоциклические соединения, в молекулах которых присутствует специфическая замкнутая p -электронная группировка с числом электронов $(4n + 2)$, где n имеет значения 0, 1, 2, 3 и т. д. (*правило Хюккеля*). В подавляющем большинстве случаев такой группировкой является бензольное кольцо ($n = 1$). Эта группировка атомов обуславливает определенные химические и физические свойства ароматических соединений, их *ароматический характер*.

Для ароматических соединений характерна легкость образования в самых различных реакциях, устойчивость к действию окислителей, трудное протекание реакций присоединения по кратным связям, легкость замещения водорода различными группами в реакциях электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования, алкилирования, меркурирования и т. д.). Характерными свойствами обладают и некоторые заместители в ароматических системах: проявляет кислые свойства ароматический гидроксил, ослаблена основность аминогруппы,

обладают устойчивостью и способны к реакциям азосочетания диазосоединения, мало реакционноспособен галоген в ядре и др.

Совокупность этих свойств является химическим критерием *ароматичности*, на основании которого определяется принадлежность того или иного класса веществ к ароматическим соединениям.

Важнейший физический критерий ароматичности — уменьшение (выигрыш) энергии при образовании циклической системы из системы с открытой цепью углеродных атомов с тем же числом π -электронов. Если при таком переходе энергия π -электронов не изменяется, то возникающий цикл нельзя считать ароматическим. Если энергия π -электронов при образовании цикла увеличивается, цикл называют антиароматическим. Так, при переходе от 1,3-бутадиена к циклобутadienu энергия π -электронов увеличивается, что указывает на антиароматический характер циклобутадиена. При переходе от 1,3,5,7-октатетраена к циклооктатетраену энергия π -электронов не изменяется и потому он является неароматическим соединением.

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

Кроме соединений, содержащих бензольное кольцо, ароматическими свойствами обладают и некоторые другие алициклические соединения, не содержащие бензольного кольца. Такие соединения рассмотрены в конце раздела. Ароматическим характером обладают и многие важные гетероциклические соединения, рассмотрению которых посвящен специальный раздел книги.

В настоящее время основными источниками ароматических соединений являются нефть и каменноугольная смола (см. с. 11).

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

Между соединениями различных классов в ароматическом ряду существуют взаимные переходы, похожие на переходы между аналогичными соединениями жирного ряда. Однако бензольное кольцо оказывает сильное влияние на характер этих переходов. В свою очередь, различные функциональные группы и атомы, связанные с бензольным кольцом, влияют на его реакционную способность.

На примере соединений этой группы ниже рассматриваются все основные вопросы химии соединений ароматического ряда.

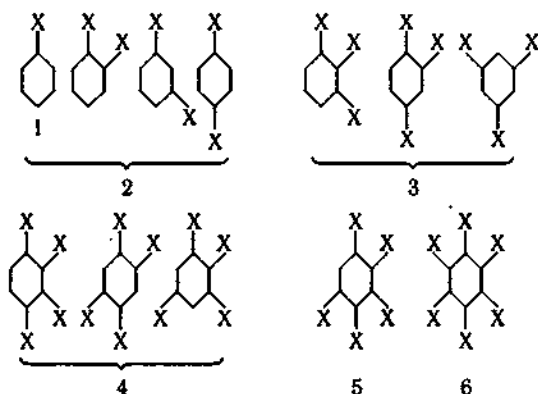
Другая группа ароматических соединений — это углеводороды и их производные с несколькими неконденсированными или конденсированными бензольными ядрами. В книге они рассматриваются в конце раздела (гл. 25 и 26).

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С ОДНИМ БЕНЗОЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ

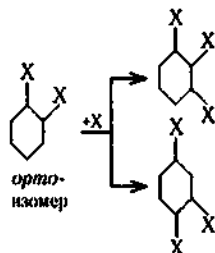
Строение бензола

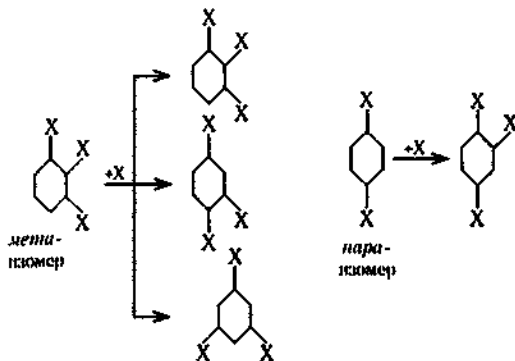
К классу ароматических углеводородов наиболее простого типа с одним бензольным кольцом и общей формулой C_nH_{2n-6} (при $n \geq 6$) относятся бензол и его гомологи.

В 70-х годах XIX в. экспериментальным путем было установлено, что все шесть атомов углерода (а следовательно, и все шесть атомов водорода) в бензоле равноценны. Примерно в то же время было экспериментально доказано (Ф. Ф. Бейльштейн и др.), что существует один изомер монозамещенного бензола, по три изомера ди-, три- и тетразамещенных и по одному изомеру пента- и гексазамещенных. Эти факты совместимы только с циклической шестичленной структурой молекулы бензола:



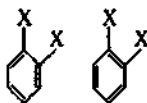
В соответствии с этой структурой можно решать вопрос о строении ди- и полизамещенных на основании количества получающихся изомеров. Действительно, например, при переходе от двухзамещенных бензолов к трехзамещенным *орто*-изомер может дать два изомерных тризамещенных, *мета*-изомер — три, а *пара*-изомер — только один (*правило Кернера*):



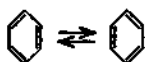


В 1865 г. Кекуле предложил для бензола циклическую формулу с чередующимися двойными связями. Эта формула объясняла реакции присоединения ароматических соединений. Однако наличие двойных связей указывает на высокую непредельность, между тем бензол ее не проявляет. Оставалось неясным, почему бензол более склонен к реакциям замещения и почему бензольное кольцо устойчиво к окислителям.

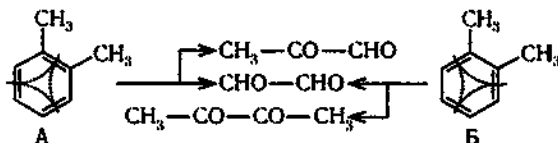
Формула Кекуле предполагает существование большего числа изомеров, чем есть в действительности, например, таких изомерных *орто*-дизамещенных бензола:



Однако получить их никогда не удавалось. Кекуле объяснил это наличием гипотетической осцилляции связей в бензольном кольце:



На возможность такой осцилляции указывали, например, данные по озонированию *о*-ксилола:



Метилглиоксаль мог образоваться из вещества с формулой А, диацетил — из вещества с формулой Б.

Решающую роль в установлении строения бензола сыграли физические методы исследования веществ, открытые в основном в двадцатом веке. Только сочетание физических и химических методов исследования позволило выяснить структуру бензола.

Для определения строения бензола были использованы рефрактометрия, определение дипольного момента, изучение магнитных свойств,

ультрафиолетового и инфракрасного спектров, спектра ядерного магнитного резонанса, рентгенограмм и электронограмм, термодинамических свойств.

Бензол не обнаруживает экзальтации молекулярной рефракции, характерной для сопряженных систем (гл. 1.3).

Молекула бензола неполярна и в магнитном отношении совершенно симметрична. Бензол имеет ось симметрии шестого порядка. Следовательно, ядра и электроны в нем располагаются симметрично.

В ультрафиолетовых и инфракрасных спектрах ароматических соединений наблюдается смещение полос поглощения, характерных для π -связи, указывающее на наличие сопряжения.

В спектрах ядерного (протонного) магнитного резонанса сигналы ароматических протонов сильно сдвигаются по сравнению с этиленовыми в слабое поле (примерно на 2 м. д.), что доказывает наличие кольцевого тока, создающего поле, налагающееся на внешнее магнитное поле, создаваемое магнитом. В последнее время это явление рассматривается как главный критерий ароматичности.

Важные данные были получены и при изучении рентгено- и электронограмм бензола и его производных. Было установлено, что молекула бензола плоская (рис. 55, 56), причем расстояния между всеми углеродными атомами одинаковы и равны 0,140 нм, тогда как длина простой связи 0,154 нм, а двойной 0,134 нм.

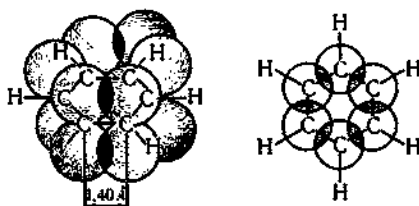


Рис. 55. Схематическое изображение строения молекулы бензола

Для характеристики отдельных связей в ароматических соединениях часто используют понятие *порядок связи* или *кратность связи*. Порядок связи может варьировать между 1 и 3. Порядок простой связи $C-C$ в этане принимают равным 1, связи $C=C$ в этилене — 2, связи $C \equiv C$ в ацетилене — 3.

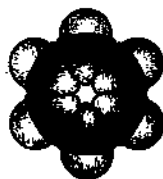


Рис. 56. Модель молекулы бензола Стюарта — Бриглеба

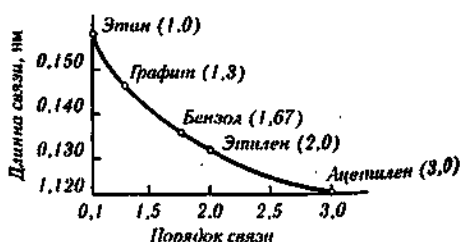
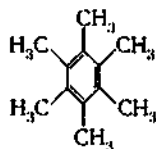


Рис. 57. Зависимость порядка связи $C-C$ от ее длины

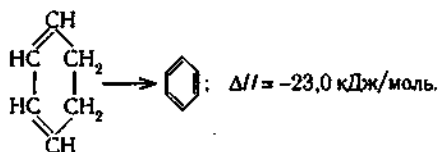
Порядок связи в молекуле бензола 1,67. На рис. 57 приведена кривая, связывающая порядок и длины связей С—С в различных соединениях.

Точно так же плоской является и молекула гексаметилбензола (все 12 углеродных атомов лежат в одной плоскости):



Плоская структура бензола определяет многие его особенности. В последнее время выявлено исключительно сильное влияние на свойства производных бензола положения заместителей в пространстве по отношению к кольцу. Заместители только тогда влияют на свойства кольца, когда они находятся с ним в одной плоскости и, следовательно, не нарушается их сопряжение с бензольным кольцом (подробнее см. с. 343).

Большой интерес представляют и термодинамические данные для бензола. Бензол более устойчив термодинамически, чем это можно было бы предполагать, исходя из формулы Кекуле. Это видно из следующих данных. Теплота гидрирования циклогексена до циклогексана 119,7 кДж/моль. Следовательно, при гидрировании бензола до циклогексана должно выделяться $119,7 \cdot 3 = 359,1$ кДж/моль. В действительности выделяется на 150,7 кДж/моль меньше. Превращение предельного углеводорода в непредельный (этиленовый), т. е. образование двойной связи, требует затраты 117,2—125,6 кДж/моль. Превращение же 1,3-циклогексадиена в бензол сопровождается выделением энергии:



Все эти данные свидетельствуют о том, что бензол стабильнее гипотетического циклогексатриена примерно на 150 кДж/моль. На ту же величину меньше вычисленной экспериментально найденная теплота сгорания бензола.

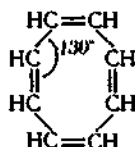
Величину 150 кДж/моль называют *энергией стабилизации (резонанса)* молекулы бензола.

Объяснение всех этих физических, а также химических особенностей бензола оказалось возможным только в рамках квантовой химии.

В квантово-химической модели молекулы бензола все шесть углеродных атомов связаны друг с другом σ -связями, причем все эти связи находятся в одной плоскости, т. е. они компланарны. Каждый из углеродных атомов имеет, кроме того, по одному p -электрону. p -Электроны находятся на гантелеподобных орбиталях, оси которых расположены под прямыми углами к плоскости кольца.

Таким образом, все шесть атомов углерода бензола имеют sp^2 -гибридизованные орбитали. Кольцо замыкается без напряжения. Каждый из этих p -электронов должен взаимодействовать с p -электронами смежных углеродных атомов, поэтому все p -электроны распределяются симметрично вокруг кольца и могут перемещаться по кольцу в том или ином направлении. Если приложить к молекуле бензола магнитное поле, перпендикулярное плоскости кольца, p -электроны будут двигаться в одном направлении, что вызовет заметный диамагнетизм. Это подтверждено экспериментально. Бензольное кольцо рассматривается как замкнутый сверхпроводник, в котором электроны движутся свободно, не испытывая сопротивления.

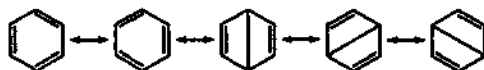
Необходимым условием сопряжения в ароматических системах является параллельность осей орбиталей p -электронов: в противном случае нарушается сопряжение и система теряет ароматический характер. Так, например, молекула циклооктатетраена не может иметь компланарного расположения всех углеродных атомов вследствие большого напряжения при валентном угле, равном 135° :



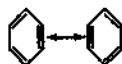
При выходе отдельных атомов из плоскости кольца нарушается параллельность осей орбиталей p -электронов. Число p -электронов в кольце циклооктатетраена не отвечает правилу Хюккеля ($4n + 2$). Циклооктатетраен не обладает ароматическими свойствами.

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

При квантово-химическом расчете молекулы бензола по методу электронных пар учитываются пять граничных структур молекулы бензола с различной долей участия в резонансе:



причем устойчивость молекулы бензола выявляется как следствие энергетической равноценности двух главных граничных структур:



* «Дьюаровские» граничные структуры бензола (три последних) нельзя путать с реально существующим соединением — бицикло[2.2.0]гексадиеном (получен в 1963 г.). Приведенные граничные структуры плоские, с неосуществимой в реальных молекулах диагональной связью, а молекула названного соединения не плоская.

При квантово-химическом расчете по методу молекулярных орбиталей предполагается, что шесть перекрывающихся p -орбиталей образуют шесть молекулярных орбиталей с различной энергией. Устойчивость молекулы бензола является следствием необычайно низкой энергии низшей молекулярной π -орбитали, которая включает все углеродные атомы без узлов между ними (рис. 58).

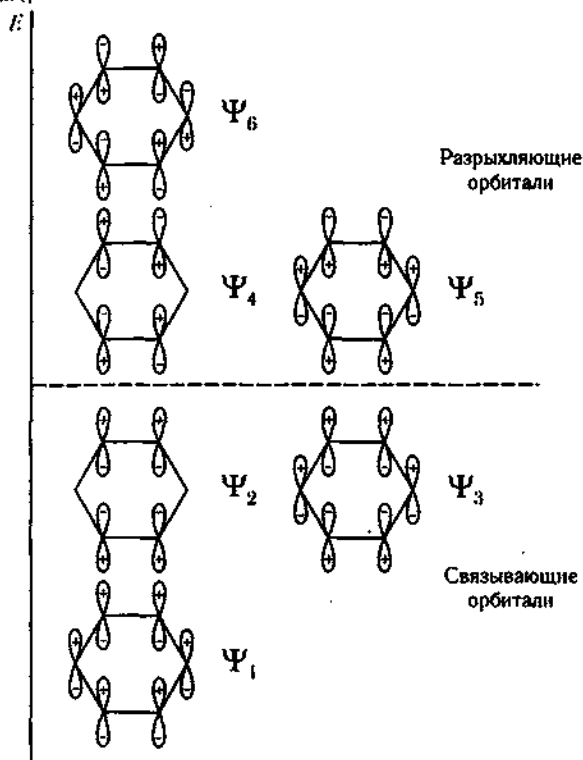
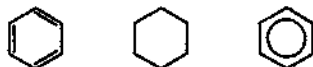


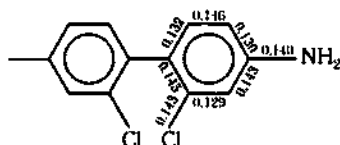
Рис. 58. Схема молекулярных π -орбиталей бензола (даны в стилизованной форме)

Изображение молекулы бензола должно предусматривать равноценность всех связей между углеродными атомами. Поэтому формула Кекуле имеет чисто условный характер. Можно пользоваться для обозначения бензола формулой Кекуле, просто шестиугольником или шестиугольником с вписанной окружностью, символизирующей выравнивание связей в молекуле:



В отличие от незамещенного бензола в молекулярных производных бензола электронная плотность распределена в цикле неравномерно. Нарушение симметричности электронного облака бензольного кольца при введении в него заместителей может происходить различными путями, рассмотренными ниже. Рентгеноструктурный анализ позволил

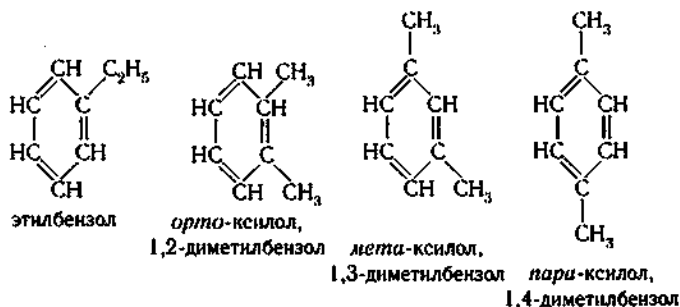
определить межатомные расстояния для некоторых производных бензола (в нм), например для 2,2'-дихлорбензидина:



Из схемы видно, что введение в бензольное кольцо заместителей существенно меняет порядок связей, а следовательно, и распределение плотности электронов.

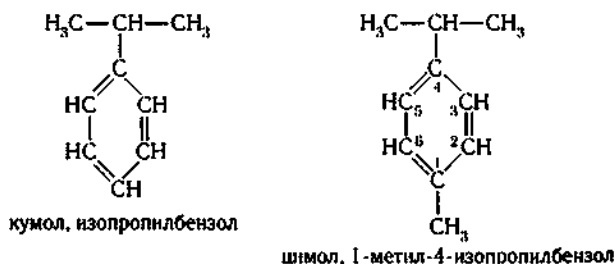
Изомерия. Номенклатура

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



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

Из более сложных углеводородов следует упомянуть *кумол* и *цимол*:



Кроме эмпирических названий (толуол, ксилол, кумол) для ароматических углеводородов существуют и систематическая номенклатура. По

этой номенклатуре все соединения рассматриваются как замещенные бензола и цифрами указывается положение заместителя. Примеры приведены выше.

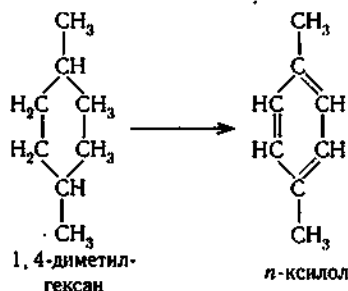
Способы получения

Ароматические углеводороды, как уже отмечалось, получают из каменноугольной смолы и нефти, а также из многих соединений жирного ряда. В лабораторных условиях ароматические углеводороды получают обычно из других, более доступных в чистом состоянии ароматических соединений.

А. Из соединений жирного и алициклического рядов. Соединения жирного и ароматического рядов взаимно переходят друг в друга. Известно много способов превращения углеводородов, карбонилсодержащих соединений, кислот и их производных в ароматические соединения.

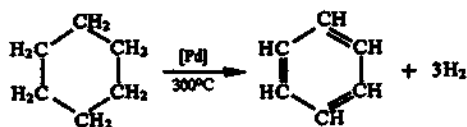
В этом разделе мы остановимся только на взаимных превращениях углеводородов. Примеры подобных превращений производных углеводородов рассмотрены в других разделах.

1. Одновременно и независимо в трех лабораториях в СССР была открыта реакция ароматизации парафинов (Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и др.). Катализаторами в этой реакции могут служить различные вещества, например оксид хрома Cr_2O_3 :

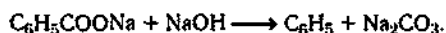


2. Ацетилен и его гомологи дают ароматические углеводороды при температуре красного каления (М. Бертло). В присутствии катализаторов эта реакция проходит при значительно более низких температурах и с хорошим выходом бензола.

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

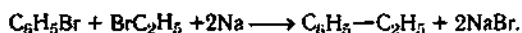


Б. Из ароматических соединений. 1. Бензол можно получить перегонкой солей бензойной кислоты со щелочами:



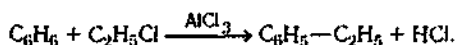
Этот метод применим и для получения других углеводородов.

2. Гомологи бензола легко получают из галогенопроизводных реакцией Вюрца — Фиттига (1864):



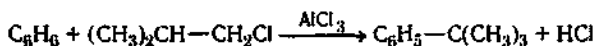
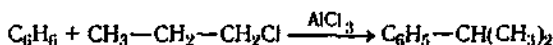
В отличие от синтеза Вюрца в жирном ряду здесь возможно легко разделить продукты реакции. Побочные продукты типа Alk_2 и Ar_2 имеют точки кипения, резко отличные от точек кипения углеводородов типа Alk—Ar (Alk — алкил, радикал жирного ряда, Ar — арил, радикал ароматического ряда). Механизм этого синтеза, по-видимому, не отличается от механизма синтеза Вюрца (гл. 2.1).

3. Важный метод получения гомологов бензола — реакция Фриделя — Крафтса (1877):



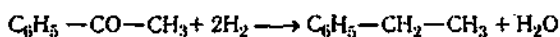
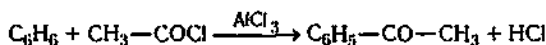
В качестве катализатора могут быть использованы AlCl_3 и другие безводные хлориды, а также HF .

Метод этот очень широко используется в лабораториях и в промышленности. Недостатком его является образование в качестве побочных продуктов полиалкилзамещенных бензола, а также изомеризация некоторых радикалов в процессе реакции. Так, например, из нормального хлористого пропила и бензола получается кумол, из хлористого изобутила — третичный бутилбензол:



Галогенопроизводные могут быть заменены в этой реакции олефинами или спиртами. Тогда в качестве катализатора применяются кислоты: фосфорная, серная, фтористоводородная.

4. Ароматические углеводороды получают также восстановлением соответствующих ароматических кетонов амальгированным цинком в соляной кислоте (по Е. Клеменсену). Исходные кетоны легко получают реакцией Фриделя — Крафтса (гл. 23.3):



Физические свойства

Ароматические углеводороды — обычно жидкости и реже твердые вещества — обладают сильным специфическим запахом. Температура кипения бензола ($80,1^{\circ}\text{C}$) выше температуры кипения гексана ($68,8^{\circ}\text{C}$).

Изомеры с несколькими радикалами кипят при более высокой температуре, чем изомеры с одним, но большим радикалом. При сближении радикалов температура кипения обычно возрастает. Поэтому *орто*-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем *пара*-изомеры. Изомеры с изостроением заместителя кипят при более низкой температуре, чем имеющие заместитель с нормальным строением. Каждая новая группа CH_2 повышает температуру кипения примерно на 30°C .

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

Плотность и показатели преломления ароматических углеводородов значительно выше, чем у углеводородов жирного и алициклического рядов (табл. 13).

Таблица 13. Физические свойства ароматических углеводородов

Вещество	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	Т. кип., $^{\circ}\text{C}$	Плотность d_4^{20}
Бензол	+5,4	80,1	0,8790
Толуол	-93	110,6	0,8669
Ксилол	-28	144,4	0,8802
<i>орто</i> -	-53	139,1	0,8642
<i>мета</i> -	+13	138,4	0,8610
<i>пара</i> -	-95	136,1	0,8669
Этилбензол	-25,4	176,1	0,8944
1,2,3-Триметилбензол	-99,5	159,0	0,8632
Пропилбензол	-96,0	152,4	0,8618
Кумол, изопропилбензол	—		
<i>n</i> -Метилпропилбензол, цимол	-67,2	177,2	0,8573

Ароматические углеводороды почти нерастворимы в воде. Вдыхание их паров вызывает отравление. Обладают канцерогенностью (см. гл. 26.4).

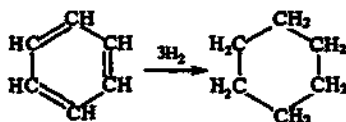
Для ароматического кольца характерно поглощение в УФ-области ($180\text{—}300\text{ нм}$) и в ИК-области ($1500\text{—}1600\text{ см}^{-1}$). В спектрах ЯМР протоны бензольного кольца характеризуются химическим сдвигом $6,4\text{—}8,2\text{ м. д.}$

По спектрам ЯМР и по поглощению в ИК-спектрах в области $1700\text{—}2000$ и $700\text{—}900\text{ см}^{-1}$ можно определять характер замещения в бензольном ядре.

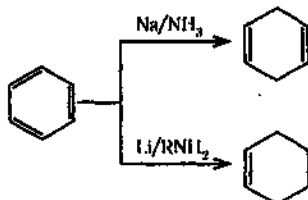
Химические свойства

Ароматические углеводороды обладают большей склонностью к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Характерна также устойчивость бензольного кольца к окислению.

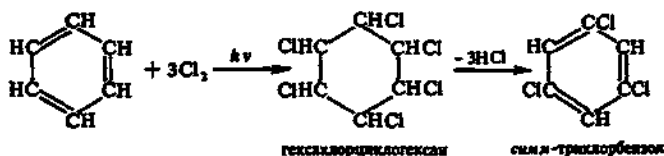
А. Реакция присоединения. 1. Присоединение к ароматическим углеводородам молекулярного водорода происходит только в присутствии катализаторов и при повышенной температуре. При этом получают циклогексан и его гомологи:



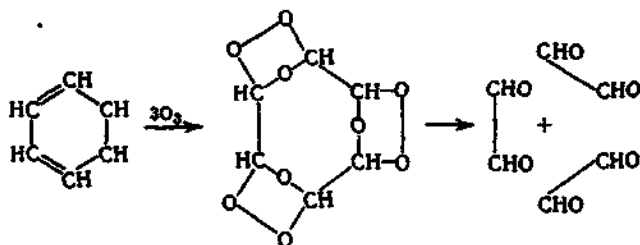
Химическое гидрирование бензола с помощью Na в жидком NH_3 (*гидрирование по Берцу*) приводит к 1,4-циклогексadiену, гидрирование с помощью Li в аминах — к циклогексену.



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



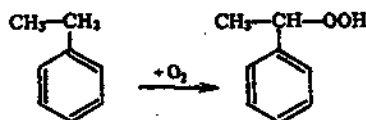
3. Подобно другим непредельным соединениям бензол присоединяет озон, образуя *триозонид* — чрезвычайно взрывчатое вещество. При действии воды этот озонид дает три молекулы глиоксаля:



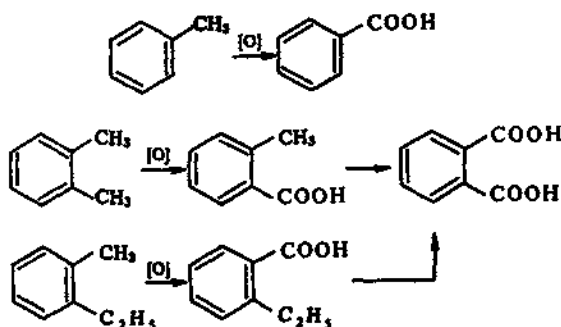
Б. Окисление бензола и его гомологов. Бензольное кольцо с большим трудом поддается действию окислителей. Такие окислители, как перманганат калия, оксид хрома (VI), азотная кислота, на холоду на бензол не действуют.

1. При окислении бензола кислородом воздуха на V_2O_5 (гетерогенный катализ) образуется малеиновая кислота (гл. 6.5).

2. При окислении алкилбензолов кислородом воздуха образуются гидропероксиды. В реакции принимает участие углеродный атом в α -положении к бензольному кольцу (подробнее см. гл. 20.1):

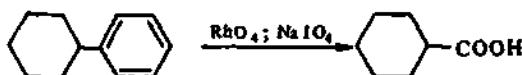


3. Гомологи бензола при действии обычных окислителей превращаются в ароматические кислоты. Независимо от длины боковой цепи она дает карбоксильную группу. При нескольких заместителях путем подбора окислителей можно окислить последовательно более длинную, затем более короткую цепь или наоборот. Эта реакция служит для установления строения ароматических углеводородов:



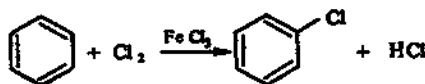
Следует, однако, заметить, что третичные алкильные группы, связанные с бензольным кольцом, устойчивы к окислению: бензольное кольцо окисляется легче, чем эти группы.

4. Ароматическое кольцо может быть расщеплено только очень сильными окислителями, например RhO_4^- в смеси с NaIO_4 или NaOCl . Этими окислителями циклогексилбензол окисляется в циклогексанкарбоновую кислоту:

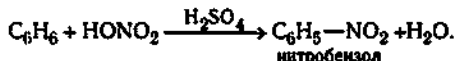


В. Реакции замещения. Иначе реагируют бензол и его гомологи с галогенами в присутствии катализаторов, с азотной и серной кислотами. Во всех этих случаях происходит электрофильное замещение атомов водорода бензольного ядра другими атомами или остатками.

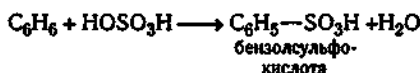
1. При действии на бензол хлора или брома в присутствии катализаторов, например железа, атом водорода замещается галогеном:



2. При действии на бензол нитрующей смеси ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) атом водорода замещается нитрогруппой:

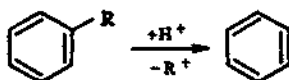


3. При действии на бензол концентрированной серной кислоты идет реакция с у л ь ф и р о в а н и я: водородный атом замещается сульфогруппой. При этом образуется моносulfокислота:



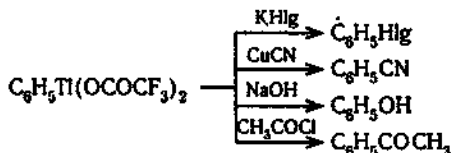
4. При действии на бензол галогенопроизводных в присутствии галогенидов алюминия и некоторых других элементов образуются гомологи бензола.

5. Гомологи бензола подвергаются деалкилированию при нагревании с кислотами Льюиса (AlCl_3 , $\text{HF} + \text{BF}_3$). Наиболее легко отщепляются третичные группировки. Они образуют олефины или полиалкилбензолы:



Эта реакция имеет промышленное значение: часть бензола получается дезалкилированием толуола.

6. Бензол реагирует с трифторацетатом таллия в трифторуксусной кислоте с образованием *фенилталлийтрифторацетата*, который с успехом используется для синтеза ароматических соединений различных классов:

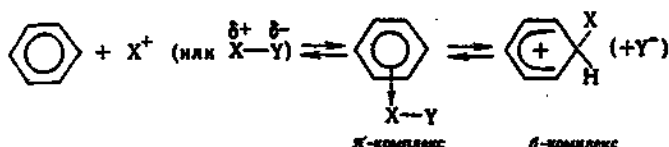


Теория замещения в ароматическом ядре

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре. В жирном ряду реакции замещения обычно идут по механизму нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{S}_{\text{N}}2$ (гл. 2.1). В ароматическом ряду подавляющее большинство таких реакций проходит по механизму электрофильного замещения. Имеется определенное сходство между механизмами реакций

электрофильного замещения в ароматическом ядре и электрофильного присоединения к олефинам. Многие реагенты, способные присоединяться по двойной связи, способны вступать и в реакции замещения в ароматическом ядре (Cl_2 , Br_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , HOCl , HOBr и др.). Оба типа реакций являются по своему механизму полярными ступенчатыми процессами. В обоих случаях реакции предшествует быстрое образование π -комплекса, но стадией, определяющей скорость реакции, является образование промежуточного карбениевого иона при ароматическом замещении σ -комплекса.

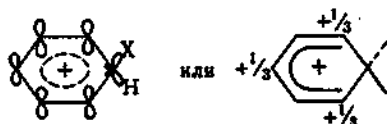
Электрофильное замещение (первая стадия):



Электрофильное присоединение (первая стадия):

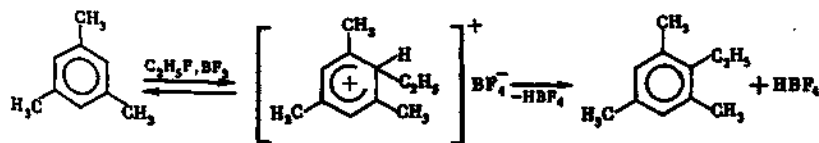


σ -Комплекс — это катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя π -электронами, делокализованными в сфере воздействия ядер пяти углеродных атомов. Шестой углеродный атом при образовании σ -комплекса переходит из состояния sp^2 в состояние sp^3 , приобретая таким образом тетраэдрическую симметрию. Оба заместителя X и H лежат в плоскости, перпендикулярной к плоскости кольца:



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

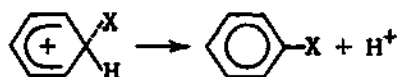
В ряде случаев σ -комплексы были выделены, например, σ -комплекс (т. пл. -15°C), возникающий при обработке мезитилена фтористым этилом в присутствии фторида бора при -80°C . При повышении температуры он дает нормальный продукт алкилирования:



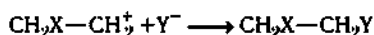
Вторые стадии реакций электрофильного присоединения и электрофильного замещения протекают различно.

При ароматическом замещении лабильный σ -комплекс превращается в стабильный замещенный бензол с потерей протона. При этом выигрывается разница в энергии сопряжения в ароматическом кольце и в σ -комплексе. В случае же олефинов потеря протона не приведет к значительному выигрышу энергии и промежуточный катион быстро реагирует с анионом или нуклеофильной частицей с образованием продуктов присоединения.

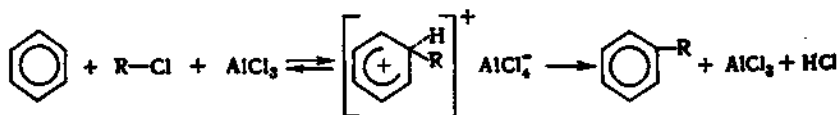
Электрофильное замещение (вторая стадия):



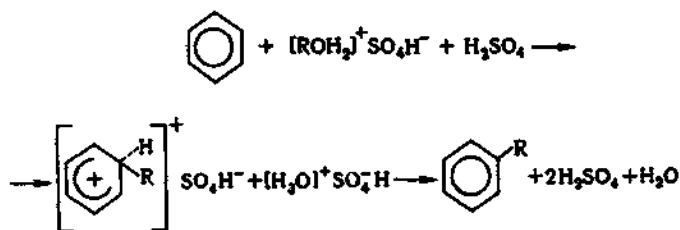
Электрофильное присоединение (вторая стадия):



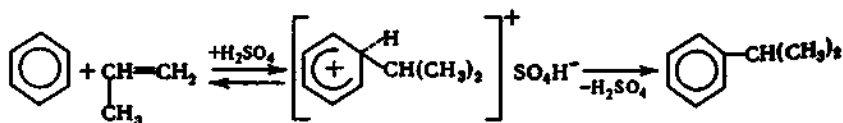
В качестве примера рассмотрим механизм ранее приведенной реакции алкилирования бензола. При алкилировании галогеналкилами σ -комплексы образуются, по-видимому, без предварительной ионизации реагента:



Менее электрофильные реагенты, например спирты, действуют только в виде комплексов с катализатором:



Аналогично проходят реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами, например:



Энергетические изменения в системе при электрофильном замещении представлены на рис. 59. Первым актом реакции является образование с небольшой энергией активации π -комплекса (первый минимум — на рисунке не показан), затем следует образование уже со значительной энергией активации σ -комплекса. Последний с небольшой энергией активации превращается в конечные продукты; ΔH — тепловой эффект реакции.

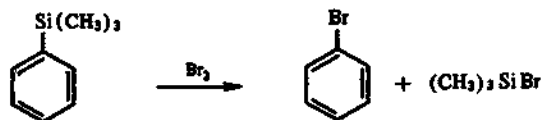
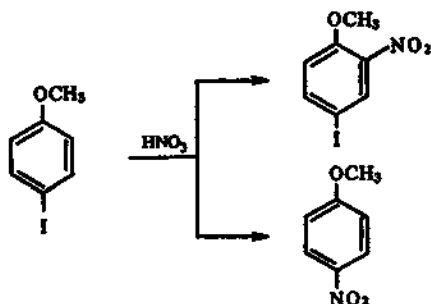
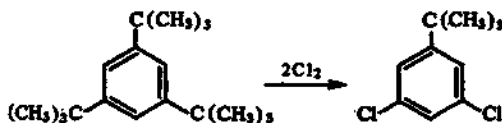


Рис. 59. Схема изменения энергии в реакционной системе при электрофильном замещении:

A — исходные вещества; B — σ -комплекс; C — продукт реакции замещения

Является ли π -комплекс обязательной стадией реакции замещения или переходное состояние (второй максимум) может возникать непосредственно из начальных продуктов, доказать очень трудно. Вследствие легкости образования π -комплексов, а следовательно, и незначительного их влияния на направление замещения очень часто их образование не учитывают: рассматривают только условия образования и строение σ -комплексов.

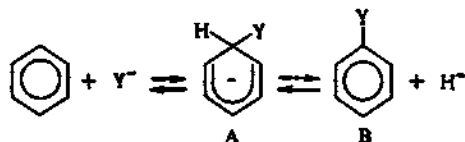
При электрофильном замещении не обязательно замещаются только атомы водорода. Могут замещаться и другие атомы и группы (алкилы, ацилы, галогены, нитро- и сульфогруппы). Такие реакции называются *ипсозамещением*. При ипсозамещении легкость ухода заместителя определяется его способностью принять положительный заряд. Ипсозамещение происходит, например, при хлорировании и бромировании 1,3,5-триметилбензола, при нитровании *л*-иоданизола. Особенно характерно ипсозамещение для реакций арилсиланов:



Механизм нуклеофильного замещения в ароматическом ядре. Незамещенный бензол не реагирует с нуклеофильными реагентами. Введение в молекулу бензола электронодонорных заместителей увеличивает электронную плотность в бензольном ядре и тем самым еще более затрудняет нуклеофильное замещение. При введении электроноакцепторных заместителей, например нитрогруппы, электронная плотность в кольце понижается настолько, что становится возможной реакция с нуклеофильными реагентами.

Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду могут протекать по различным механизмам. Многие из них идут по механизму S_N2 . Реакции галогенопроизводных часто проходят по механизму отщепление — присоединение с промежуточным образованием депрогенобензола. Такой механизм рассматривается в гл. 17.

В отличие от процессов, протекающих по механизму S_N2 в жирном ряду, при которых происходит одновременное присоединение заместителя и отщепление замещающей группы, при реакциях нуклеофильного замещения в ароматическом ряду образуется метастабильный промежуточный продукт, в котором замещаемый атом и новый заместитель одновременно связаны с бензольным кольцом. Образование этого продукта А сопровождается потерей бензольного сопряжения и, следовательно, устойчивости. Бензольное сопряжение заменяется сопряжением пентадиенатного иона А. Углеродный атом, при котором происходит замещение, приобретает тетраэдрическую конфигурацию:



Пентадиенатный анион в отличие от пентаденильного катиона, возникающего при электрофильном замещении при отсутствии стабилизирующих электроноакцепторных групп в *о*- и *п*-положениях, неустойчив. Это является одной из причин затруднений при проведении реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.

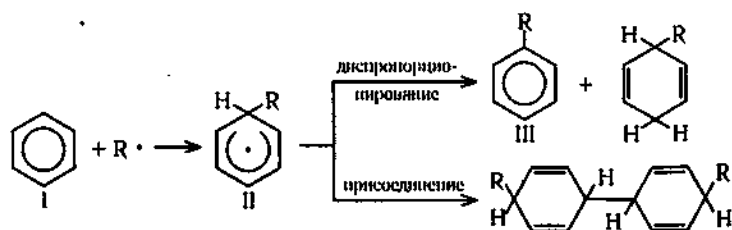
Механизм радикального замещения в ароматическом ядре. Имеются некоторые реакции ароматического замещения, которые происходят в полностью неполярном окружении и которые, следовательно, не могут протекать ни по электрофильному, ни по нуклеофильному механизмам. Такие реакции часто проходят в паровой фазе при высоких температурах и при воздействии радиации, однако известны некоторые реагенты, вызывающие неонное замещение и в растворах.

Во всех этих случаях бензольное кольцо атакуется незаряженными атомами или свободными радикалами. Известны, например, реакции ароматических соединений с метильным радикалом, фенильным радикалом, гидроксильным радикалом и т. д.

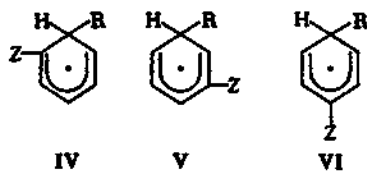
В реакциях с радикальными реагентами радикал атакует все возможные положения, однако в большей мере *о*- и *п*-положения, независимо от того, какой природы заместитель имеется в кольце.

Нитробензол, например, при действии пероксида водорода в присутствии ионов железа (III) гидроксилируется во все три возможных положения, однако преимущественно в *о*- и *п*-положениях.

Механизм радикального замещения (S_R) включает атаку радикальным агентом R· ароматической системы I, возникновение неустойчивых радикалов II, которые далее взаимодействуют между собой по схеме диспропорционирования или присоединения:



В случае производных бензола состав продуктов реакции определяется относительной устойчивостью промежуточных свободных радикалов IV, V и VI, образующихся в результате присоединения атакующей частицы в *о*-, *м*- и *п*-положения:



Квантово-механические расчеты показывают, что свободный радикал V, образующийся в результате атаки в *м*-положение, всегда менее устойчив, чем два других, независимо от природы заместителя Z. Это и является причиной низких выходов *м*-замещенных продуктов. Из этих же расчетов вытекает, что незамещенное бензольное ядро должно быть менее активным по отношению к радикальным реагентам по сравнению с ядром, содержащим какой бы то ни было заместитель.

Отдельные представители. Применение

Бензол — жидкость, т. пл. 5,4 °С, т. кип. 80,1 °С. Образует с водой азеотропную смесь, благодаря этому легко обезвоживается при перегонке. В настоящее время производится преимущественно из нефтяного сырья каталитическим риформингом или гидродеметилированием толуола. Широко применяется в химической промышленности (см. схему 6).

Толуол — жидкость, т. пл. —93 °С, т. кип. 110,6 °С. Главное применение — производство взрывчатых веществ (тринитротолуол, тротил), бензойного альдегида, фенола и хлористого бензила — полупродуктов анилинокрасочной, парфюмерной, пищевой и других отраслей промышленности. Применяется как растворитель.

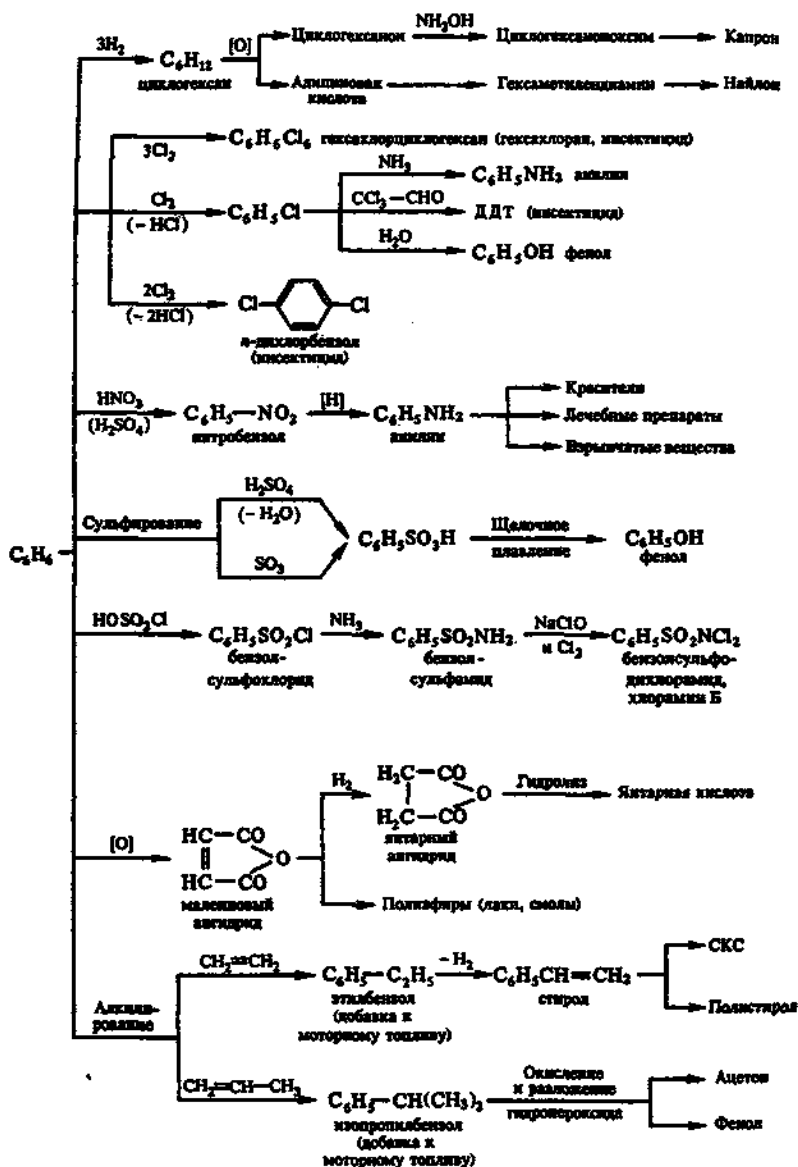
Ксилолы. До недавнего времени в лабораторной практике и технике применялась смесь трех изомерных ксилолов, получавшихся при разгонке углеводородных фракций каменноугольной смолы. Такая смесь с т. кип. 138—142 °С используется главным образом как растворитель и как компонент моторного топлива (октановое число более 120). В последние десятилетия получили широкое применение отдельные изомерные ксилолы, особенно *п*-ксилол (как исходное сырье в производстве синтетического волокна лавсан (терилен). Аминоксилолы (ксилидины) применяются в качестве антидетонаторов.

Разделяют ксилолы ступенчатым вымораживанием. В настоящее время 90% всего потребляемого ксилола добывается из продуктов переработки нефти.

Этилбензол получают синтетически алкилированием бензола этиленом в присутствии хлорида алюминия. Т. кип. 136,1 °С. Применяется преимущественно для получения стирола.

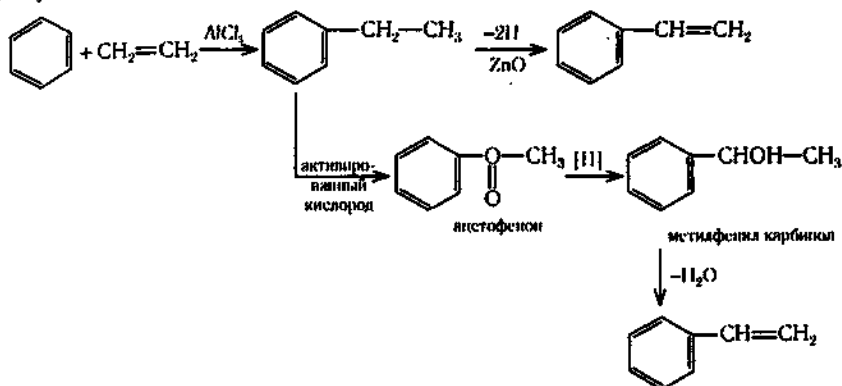
Кумол получают аналогично алкилированием бензола пропиленом. Т. кип. 152 °С. Применяется в промышленном синтезе фенола и ацетона (гл. 20. А).

Схема 6. Промышленное использование бензола

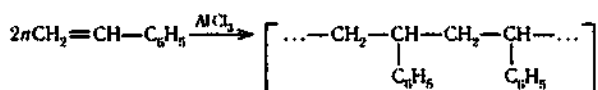


Ароматические углеводороды с кратными связями в боковой цепи. В последнее время приобрели большое значение ароматические углеводороды с кратными связями в боковой цепи. Простейшим представителем этого вида углеводородов является стирол.

Стирол — жидкость, т. кип. 146 °С. Существует много способов его получения. Важнейшие из них:



При хранении и действии катализаторов стирол полимеризуется, превращаясь в твердую полупрозрачную массу — полистирол. Полимеризация идет по схеме:



(здесь n может иметь значение до 5000).

По месту двойной связи стирол присоединяет галогены, галогеноводороды и т. д. Присоединение несимметричных лигандов идет по правилу Марковникова:



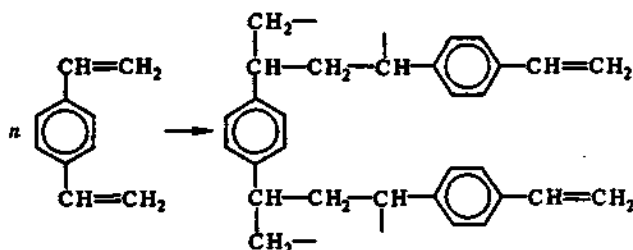
Стирол легче, чем олефины, присоединяет спирты, вступает в диеновый синтез.

Стирол применяется для получения различных пластических масс. Полистирол обладает очень высоким электрическим сопротивлением и исключительно влагостоек. Это делает его незаменимым материалом для изоляторов.

Сополимеры стирола и дивинила представляют собой каучукоподобный материал, особенно пригодный для изготовления шинной резины (бутадиенстирольный каучук СКС).

В последнее время усилился интерес к поливинилбензолам. Полимеризация с участием этих веществ идет в нескольких направлениях в

пространстве, и потому добавка поливинилбензолов ведет к сшиванию цепей полимеров, к образованию трехмерных полимеров:



Хорошо изучен также *фенилацетилен* $C_6H_5-C \equiv CH$, углеводород с ацетиленовой связью в боковой цепи.

Фенилацетилен — жидкость. Обладает подвижным водородным атомом, за счет которого он способен вступать в различные реакции, характерные для однозамещенных ацетиленов. Его получают из стирола через дибромстирол.

ГЛАВА 16

ПРАВИЛА ОРИЕНТАЦИИ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

Существенной особенностью реакций получения и превращений производных ароматических углеводородов является то, что новые заместители вступают в бензольное кольцо в определенные положения по отношению к уже имеющимся заместителям. Закономерности, определяющие направление реакций замещения в бензольном ядре, называются *правилами ориентации*.

Реакционная способность того или иного атома углерода в бензольном кольце определяется следующими факторами: 1) положением и природой уже имеющихся заместителей, 2) природой действующего агента, 3) условиями проведения реакции. Решающее влияние имеют два первых фактора.

Заместители в бензольном кольце можно разделить на две группы.

Электронодонорные (первого рода) — это группировки атомов, способные отдавать электроны. К ним относятся OH , OR , $RCOO$, SH , SR , NH_2 , NHR , NR_2 , $NHCOR$, $-N=N-$, CH_3 , CH_2R , CR_3 , F , Cl , Br , I .

Электроноакцепторные заместители (второго рода) — это атомные группировки, способные оттягивать, принимать электроны от бензольного ядра. К ним относятся SO_3H , NO_2 , CHO , COR , $COOH$, $COOR$, CN , CCl_3 , и т. д.

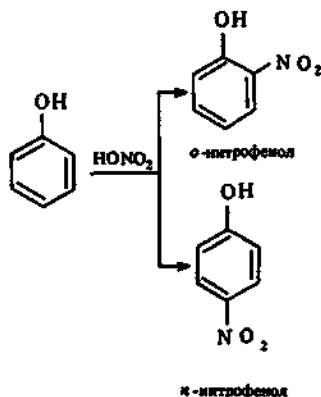
Действующие на ароматические соединения полярные реагенты можно разделить на две группы: электрофильные и нуклеофильные. Наиболее характерны для ароматических соединений процессы алкилирования, галогенирования, сульфирования и нитрования. Эти процессы идут при взаимодействии ароматических соединений с электрофильными реагентами. Известны и реакции с нуклеофильными реагентами (NaOH , NH_2Na и т. д.), например реакции гидроксирования, аминирования.

Заместители первого рода (кроме галогенов, о влиянии галогенов см. гл. 17) облегчают реакции с электрофильными реагентами, причем они ориентируют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения.

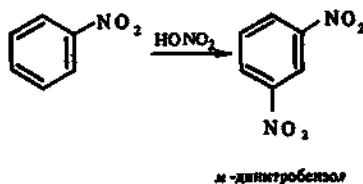
Заместители второго рода затрудняют реакции с электрофильными реагентами: они ориентируют новый заместитель в *мета*-положение. В то же время эти заместители облегчают реакции с нуклеофильными реагентами.

Рассмотрим примеры реакций с различными ориентирующим действием заместителей.

1. Заместитель первого рода; реагент электрофильный. Облегчающее реакцию действие заместителя, *о*-, *п*-ориентация:

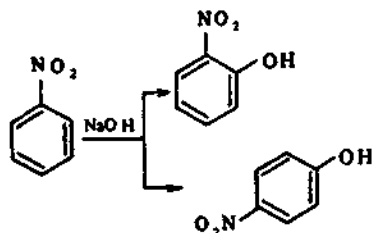


2. Заместитель второго рода; реагент электрофильный. Затрудняющее реакцию действие заместителя; *м*-ориентация:



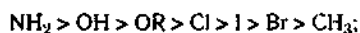
3. Заместитель первого рода; реагент нуклеофильный; *м*-ориентация. Затрудняющее действие заместителя. Примеры таких реакций с бесспорным механизмом неизвестны.

4. Заместитель второго рода; реагент нуклеофильный, *о*-, *п*-ориентация;



Систематические исследования влияния заместителей на ориентацию в бензольном кольце были проведены А. Голлеманом. Ф. Бейльштейн установил, что при наличии нескольких заместителей преобладающее направляющее действие оказывает тот из них, который обладает наибольшим активирующим эффектом.

Важнейшие заместители по селективности ориентирующего действия в реакциях электрофильного замещения можно расположить в следующий ряд:



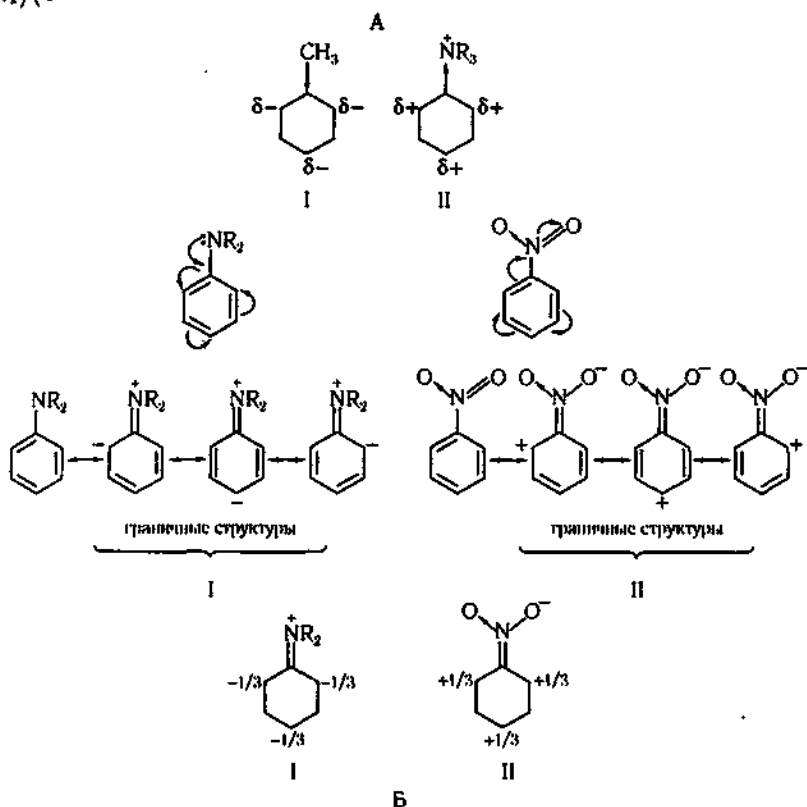
Описанные выше правила не носят характера законов. Речь почти всегда идет только о главном направлении реакции. Очень часто в реакции образуются все возможные продукты, однако преобладают количественно те из них, которые образуются в соответствии с правилами ориентации. Так, при нитровании толуола образуется 62% *орто*-, 33,5% *пара*- и 4,5% *мета*-нитротолуолов.

Небольшое изменение условий проведения реакции замещения обычно не влияет на тип ориентации, однако изменяет соотношение между *орто*- и *пара*-изомерами. Значительное изменение условий, например сильное повышение температуры, оказывает влияние и на тип ориентации, так как изменяется механизм реакции. Так, например, бромирование толуола при обычной температуре дает преимущественно *пара*-изомер. При 400 °C соотношение между *орто*-, *пара*-, *мета*-изомерами 20, 57, 23%, а при 630 °C — 18,9, 21,2 и 59,9% (радикальное бромирование).

Влияние растворителей незначительно. Катализаторы могут изменить направление процесса. Так, при бромировании хлорбензола обычно образуется всего 1% *мета*-изомера. В присутствии AlCl_3 количество его возрастает до 13%.

Механизм ориентирующего влияния заместителей. Как известно, в молекуле бензола имеет место совершенно равномерное распределение электронной плотности. Присутствие заместителя нарушает эту равномерность. Возникает чередующаяся полярность углеродных атомов в кольце — так называемый *альтернирующий эффект*.

Заместитель может взаимодействовать с бензольным ядром двумя способами, могут иметь место два эффекта: индукционный (I) и сопряжения (M) (см. «Введение»):



В первом случае изменение плотности в ядре связано с поляризацией σ -связи между заместителем и ядром (I). Эффект (M) связан с возникновением сопряжения между p -электронами заместителя и кольца. При этом возможны два случая: электроны могут смещаться в сторону кольца (I) или в сторону заместителя (II).

В первом случае увеличивается реакционная способность бензольного кольца по отношению к электрофильным реагентам, во втором — по отношению к нуклеофильным реагентам.

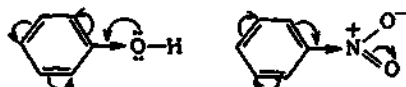
О существовании двух способов взаимодействия атомов говорит сравнение дипольных моментов производных бензола с соответствующими производными метана. Из данных табл. 14 видно, что для соединений с заместителями первого рода дипольные моменты у производных бензола меньше, чем у производных метана. При заместителях второго рода наблюдается обратная картина.

Таблица 14. Дипольные моменты производных метана и бензола, D *

RX	X-заместитель первого рода		X-заместитель второго рода	
	OH	Cl	CN	NO ₂
CH ₃ X	1,68	1,87	3,94	3,50
C ₆ H ₅ X	1,40	1,72	4,39	4,23
	+0,28	+0,15	-0,45	-0,72

* 1 D = 3,34 · 10⁻³⁰ Кл · м.

Дипольный момент уменьшается, если два эффекта — индукционный и сопряжения — действуют в противоположных направлениях. Наоборот, при одинаковом направлении обоих эффектов дипольные моменты увеличиваются:



Таким образом, в зависимости от природы заместителя бензольное кольцо обогащается или обедняется электронной плотностью, т. е. становится более или менее склонным к электрофильному замещению.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду обычно либо необратимые процессы, либо проводятся в условиях, далеких от равновесия. Поэтому их направление определяется не большей устойчивостью конечных продуктов по сравнению с исходными, а необходимой для их протекания энергией активации, т. е. не термодинамическими, а кинетическими факторами *. Эти реакции идут в направлении образования более выгодного переходного состояния, о структуре которого можно судить по реальной структуре промежуточного продукта — σ -комплекса (*принцип Хэммонда*, введение. 5). Следовательно, решающим фактором, определяющим направление электрофильного замещения, является влияние заместителя на устойчивость образующегося σ -комплекса. Вообще говоря, замещение может идти в любое положение бензольного кольца, однако с различной скоростью, определяемой различной энергией активации. Энергия активации тем меньше (а скорость реакции тем больше), чем выше устойчивость σ -комплекса, точнее, чем меньшая энергия требуется для возникновения соответствующего переходного состояния. Следовательно, качественный анализ ориентационного действия каждого заместителя сводится к анализу его влияния на устойчивость возникающего при реакции σ -комплекса. А поскольку главным фактором стабильности соединений является сопряжение, в первую очередь анализируется возможность максимального сопряжения при образовании σ -комплексов с учас-

* Об обратимости электрофильного сульфирования см. гл. 19 и 27.1.

тием различных атомов углерода бензольного кольца. Если сопряжение не позволяет решить вопрос об устойчивости σ -комплексов, то анализируется характер распределения электронной плотности с учетом того, что размещение одноименных зарядов у рядом стоящих атомов требует затраты большей энергии и, следовательно, является дестабилизирующим фактором.

Роль энергетических факторов при выборе направления замещения демонстрирует рис. 60. Реакция пойдет преимущественно в условном положении 3, так как в этом случае ниже энергия активации.

При электрофильном замещении заместители первого ряда повышают стабильность σ -комплексов, отвечающих *o*- и *p*-ориентации. Так, например, в случае галогенирования анилина стабилизируются сопряжением с участием аминогруппы только σ -комплексы I и II. В случае σ -комплекса III такая стабилизация невозможна; бензольное кольцо не может принять электронную пару азота (нет сопряжения) и в соответствии с этим нельзя построить граничную структуру с положительным зарядом на атоме азота:

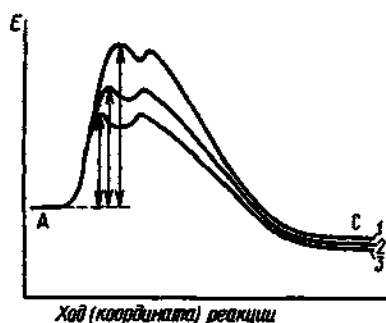
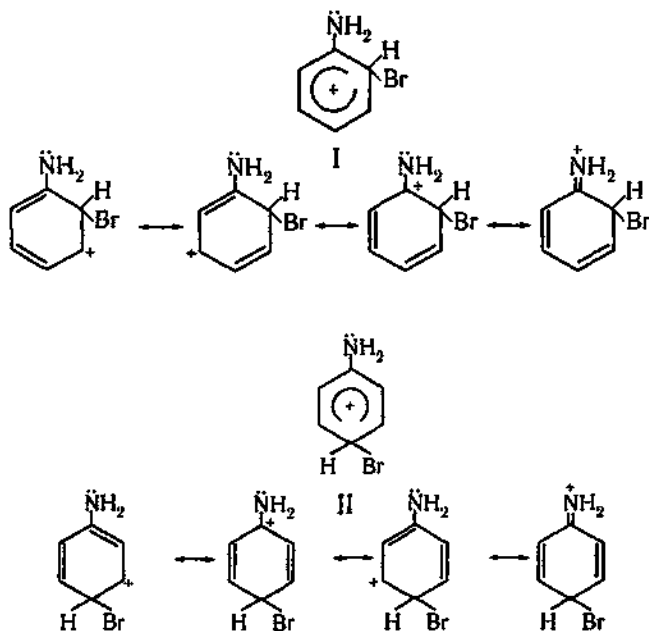
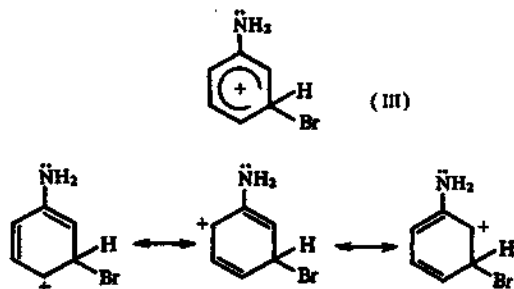


Рис. 60. Кривые изменения потенциальной энергии при электрофильном замещении в различные положения:

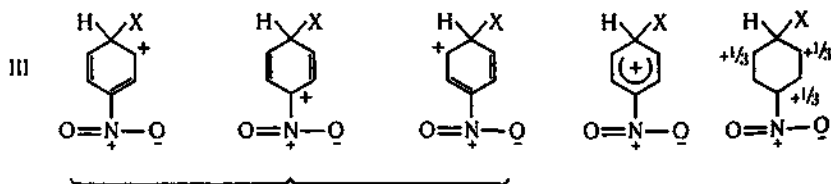
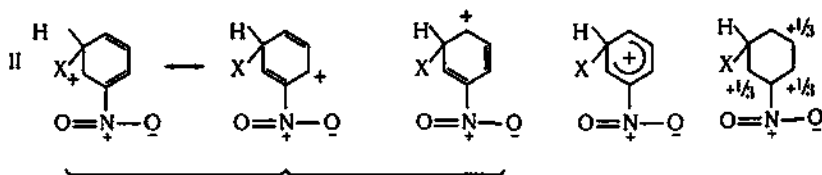
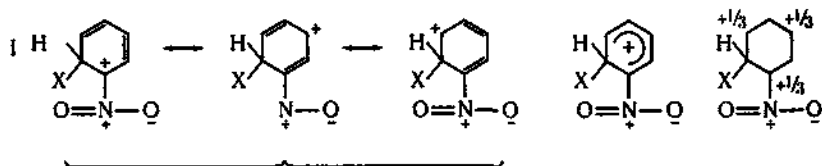
1 — *o*-; 2 — *p*-; 3 — *m*-замещение





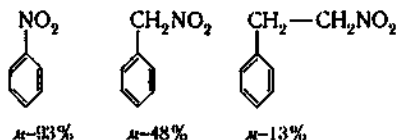
Граничные формулы отражают крайние состояния σ -комплекса. В действительности он существует в промежуточном «мезомерном» состоянии.

При наличии в бензольном кольце заместителя второго рода сопряжение с этим заместителем в σ -комплексе невозможно, так как эти заместители не могут отдавать электроны для компенсации положительного заряда ядра. В этом случае относительно более выгоден σ -комплекс типа II, так как при его образовании не появляются два положительных заряда рядом стоящих атомах, что исключительно невыгодно:



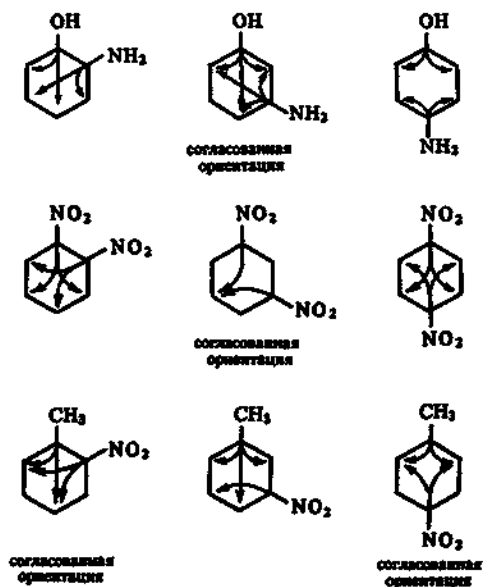
Таким образом, электронные эффекты облегчают или затрудняют взаимодействие реагентов с определенными атомами в бензольном кольце, изменяя устойчивость промежуточного σ -комплекса.

При удалении заместителя, находящегося в боковой цепи, его ориентирующее влияние быстро ослабевает. Это, например, видно из опытных данных по нитрованию следующих нитропроизводных:

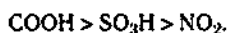
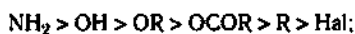


Ясно, что при наличии нескольких заместителей больше проявляется действие того из них, который способен вызвать большее смещение электронов и сильнее стабилизировать σ -комплекс.

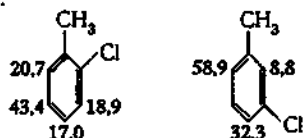
При наличии в соединении двух заместителей одного типа (первого или второго рода) согласованная ориентация наблюдается только в том случае, когда они находятся в *мета*-положении:



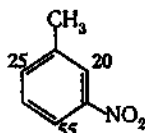
При этом, если заместители разные, число изомеров, отвечающих влиянию каждого заместителя, будет различным. По ориентирующему влиянию заместители располагаются в ряды:



Примером могут служить результаты нитрования различных хлортолуолов (цифры показывают процентное содержание изомеров с данным положением заместителя):



Если в соединении имеется два заместителя различных типов (первого и второго рода), то согласованная ориентация будет при расположении их в *орто*- и *пара*-положении. Однако в этом случае ориентирует только заместитель первого рода, так как только он стабилизирует промежуточный σ -комплекс. Новый заместитель оказывается в *орто*— или *пара*-положении к заместителю второго рода, который ориентирует в *мета*-положение. Так, например, при нитровании *m*-нитротолуола (несогласованная ориентация) изомерные динитрбензолы образуются в следующих количествах:



При наличии в соединении любых двух заместителей в *мета*-положении появление нового заместителя между ними маловероятно по стерическим соображениям.

В рассмотренных нами случаях реагентами были ионы или сильно поляризованные молекулы. Иные соотношения наблюдаются в тех случаях, когда реагент представляет собой радикал. При атаке бензольного ядра радикалом не возникает кулоновского взаимодействия его с каким-либо определенным атомом углерода, так как радикал нейтрален. Таким образом, отсутствие ориентирующего влияния различных по природе заместителей может быть доводом в пользу признания для данной реакции радикального механизма.

С сильным увеличением температуры ориентирующее влияние заместителей постепенно утрачивается, так как скорости всех трех процессов (*о*-, *м*- и *п*-замещения) выравниваются.

Очень интересен, хотя еще мало изучен, вопрос о соотношении между *о*- и *п*-изомерами. Здесь следует учитывать несколько факторов:

- 1) в бензольном кольце *о*-положений два, *п*-положение одно;
- 2) в *о*-положении могут наблюдаться пространственные затруднения (например, при нитровании толуола образуется 58% *о*-изомера, при нитровании в тех же условиях трет-бутилбензола — 16% *о*- и 73% *п*-изомера;

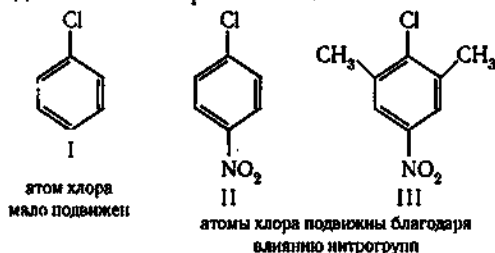
3) индукционному влиянию особенно подвержены *о*-положения, так как оно сильно убывает по цепи. Следовательно, если заместитель индукционно дезактивирует бензольное кольцо, эта дезактивация проявляется

более всего в *о*-положении. Пример — хлорирование хлорбензола (см. гл. 17);

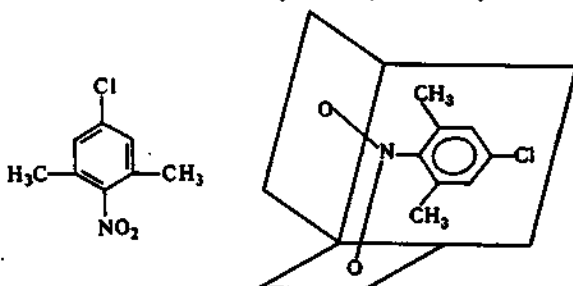
4) эффект сопряжения по невыясненным причинам более всего проявляется в *п*-положении.

Из рассмотренного видно, что наибольшее влияние на направление реакций ароматических соединений оказывает эффект сопряжения. Между тем сопряжение может существовать только в случае, если группы, которые могут участвовать в сопряжении, компланарны. Если оси облаков *p*-электронов заместителя и *p*-электронов бензольного кольца не параллельны, сопряжение ослабляется и заместитель теряет свое влияние на бензольное кольцо.

Эта особенность эффекта сопряжения подтверждена многими примерами. Ниже приведены компланарные системы



и система, выведенная из компланарности (атом хлора мало подвижен)



Корреляционный анализ. Полярное влияние на реакционный центр заместителей, находящихся в *п*- и *м*-положениях, может быть описано количественно с помощью *корреляционного уравнения*, предложенного Л. Гамметом:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho \sigma,$$

где K — константа скорости или константа равновесия для замещенного соединения; K_0 — аналогичная константа для незамещенного соединения; σ — константа, характеризующая полярное влияние заместителя; ρ — константа, определяющая степень чувствительности реакционного центра к полярным эффектам. Константа σ зависит только от природы заместителя, а константа ρ — от характера реакции.

Соединения с различными заместителями, но с одним и тем же реакционным центром образуют реакционную серию.

σ -Константы некоторых заместителей приведены в табл. 15. σ -Константа положительна, если заместитель оттягивает электроны, и отрицательна, если заместитель является донором электронов.

Таблица 15. Значения σ -констант заместителей (по Мак-Даниэлю и Брауну)

Заместитель	σ		Заместитель	σ	
	мета-	пара-		мета-	пара-
—H	0	0	—I	0,352	0,18
—CH ₃	—0,069	—0,170	—OH	0,127	—0,37
—C ₂ H ₅	—0,07	—0,151	—O ⁺	—0,708	—0,519
—C(CH ₃) ₃	—0,10	—0,197	—OCH ₃	0,115	—0,268
—CF ₃	0,43	0,54	—NH ₂	—0,16	—0,66
—COOH	0,355	0,265	—NHCOCH ₃	0,21	0,00
—COO ⁺	—0,1	0,0	—N(CH ₃) ₂	—0,211	—0,83
—COOC ₂ H ₅	0,37	0,45	—N(CH ₃) ₂	0,88	0,82
—COCH ₃	0,376	0,502	—NO ₂	0,710	0,778
—F	0,337	0,062	—SO ₂	0,05	0,09
—Cl	0,373	0,227	—SO ₂ NH ₂	0,46	0,57
—Br	0,391	0,232			

В зависимости от механизма реакции величина ρ также принимает положительные или отрицательные значения. Она положительна, если увеличение скорости реакции вызвано уменьшением электронной плотности в реакционном центре, и отрицательна, если увеличение скорости реакции связано с возрастанием электронной плотности в реакционном центре. Таким образом, по знаку ρ можно судить о механизме реакции.

Для определения величины ρ достаточно изучить кинетику превращений ряда соединений, входящих в данную реакционную серию.

Для всех других соединений серии можно рассчитывать константы скорости реакции, используя значения σ из табл. 15.

В настоящее время используется несколько систем реакционных констант σ , учитывающих более тонкие взаимные влияния атомов.

Установление возможности применения различных корреляционных уравнений называется *корреляционным анализом*.

Для *o*-замещенных соединений простая корреляция обычно не наблюдается, так как *o*-заместители влияют друг на друга не только индукционно, но и различными другими способами (стерический эффект, водородная связь, эффект поля и т. д.).

Корреляционный анализ используется в органической химии для установления механизма реакций, строения реагирующих веществ. Отдельные примеры использования уравнения Гаммета приведены в гл. 17, 24.

ГЛАВА 17

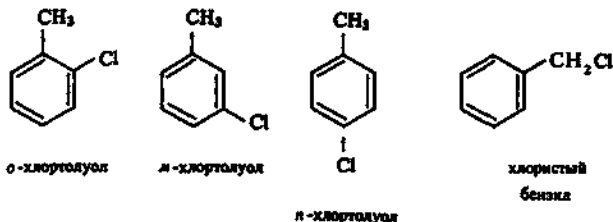
АРОМАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Ароматические галогенопроизводные разделяются по строению, свойствам и методам получения на две группы: 1) соединения, содержащие галоген в ядре; 2) соединения, содержащие галоген в боковой цепи.

* Если на оси абсцисс отложены значения σ , то ρ для каждой серии определяется как тангенс угла наклона соответствующей прямой.

Бензол образует одно моногалогенозамещенное, три дигалогенозамещенных (с одинаковыми галогенами), три тетрагалогенозамещенных, одно пента- и одно гексагалогенозамещенное.

Толуолу отвечают четыре моногалогенозамещенных, из которых одно имеет галоген в боковой цепи:



Способы получения

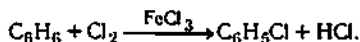
1. Прямое воздействие галогенов на ароматические углеводороды.

Галогены могут реагировать с ароматическим углеводородом тремя путями:

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

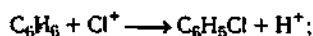
Реакция присоединения галогена была рассмотрена выше.

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



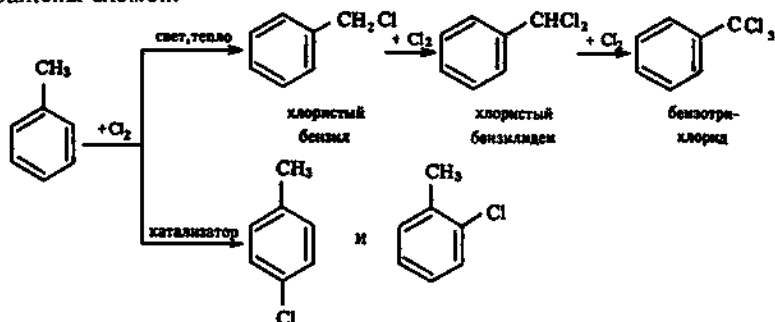
Катализатором при этом обычно является хлорид или бромид железа (III). В качестве катализаторов могут быть также использованы хлориды других металлов, такие, как AlCl_3 , SbCl_3 , SbCl_5 , а также иод.

Роль катализатора заключается в активации (поляризации) галогена, который осуществляет электрофильное замещение в бензольном ядре. В присутствии FeCl_3 хлорирование идет, например, по схеме:

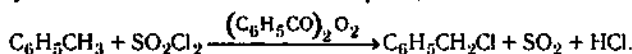


В боковую цепь можно ввести галоген (*правило Бейльштейна*) в отсутствие катализаторов на свету или при нагревании. Механизм замеще-

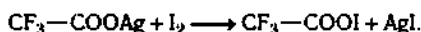
ния в этом случае радикальный. Для толуола эти превращения могут быть выражены схемой:



Эффективным реагентом для введения хлора в боковую цепь является хлористый сульфур в присутствии каталитических количеств пероксида бензоила:

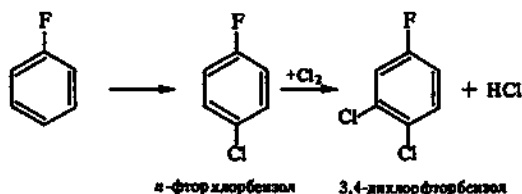


При введении в ядро бензола пода необходимо присутствие окислителей, которые превращают под в более сильный электрофил HOI . В последнее время часто нодируют иодом и трифторацетатом серебра. Иодирующим реагентом в этом случае является ацилгипоидит:

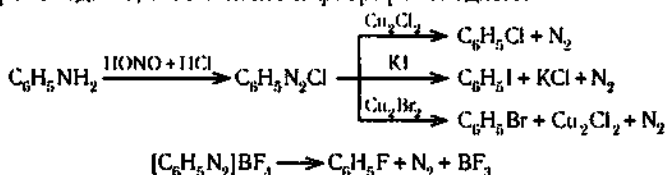


Галогены относятся к заместителям первого рода, и потому при галогенировании бензола второй атом галогена вступает преимущественно в *п*-положение к первому. Однако галогены в отличие от других заместителей первого рода затрудняют замещение (по сравнению с бензолом).

При хлорировании *п*-фторхлорбензола третий атом галогена вступает в *о*-положение к хлору, а не к фтору. Следовательно, решающее влияние на порядок замещения оказывает индукционный эффект галогена (*о*-положение к атому фтора имеет большой положительный заряд, так как $-I_F > -I_{Cl}$):



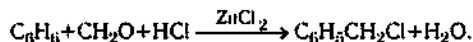
2. Замена аминогруппы галогеном через промежуточное образование диазосоединений (см. гл. 22). Этот способ позволяет получать любые галогенопроизводные, в том числе и фторпроизводные:



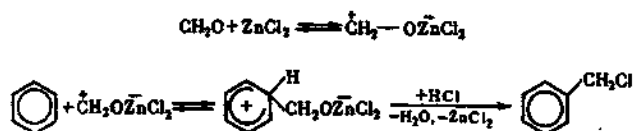
3. Любой галоген может также введен в бензольное ядро через фенилгаллийдидтрифтор-ацетат (с. 326).

4. Для получения галогенопроизводных с галогеном в боковой цепи пригодны все методы получения галогенопроизводных в жирном ряду. Например, замещение гидроксильного галогеном, обмен галогенов, присоединение галогеноводородов к непредельным соединениям, радикальное галогенирование при освещении и т. д.

Специфическим методом получения ароматических галогенопроизводных с атомом галогена в боковой цепи является реакция хлорметилирования. При действии на ароматические соединения формальдегида и хлористого водорода в присутствии катализаторов, например хлорида цинка, водород замещается хлорметильной группой:



Механизм этой реакции может быть представлен следующим образом:



Физические свойства

Галогенопроизводные бензола и его гомологов — жидкости или кристаллические вещества. Из полихлорпроизводных бензола кристаллическим является *п*-дихлорбензол (т. пл. 53 °С). Плотность галогенопроизводных бензола больше 1. Температура кипения повышается от фторпроизводных к иодпроизводным.

Вещество ...	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
Т. кип., °С ...	85	132	156	188

Соединения с галогеном в ядре имеют «ароматический» запах. Соединения с галогеном в боковой цепи в α -положении к ядру обладают раздражающим действием (вызывают слезотечение).

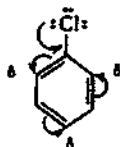
В воде все соединения этого ряда нерастворимы. Растворяются в большинстве органических растворителей.

Химические свойства

1. В отличие от галогеналкилов простые *галогенарилы* — весьма не-реакционные вещества по отношению к нуклеофильным реагентам. Они не реагируют с едким натром, солями серебра, цианидом, сульфидом и алколатами натрия или с аммиаком в тех условиях, в которых протекает реакция замещения с участием галогеналкилов (см. гл. 2.1).

Хлор- и бромбензолы реагируют с едкими щелочами только при 300 °С, при более низких температурах в присутствии катализаторов, с аммиаком — в присутствии солей меди или медного порошка при 180—200 °С.

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

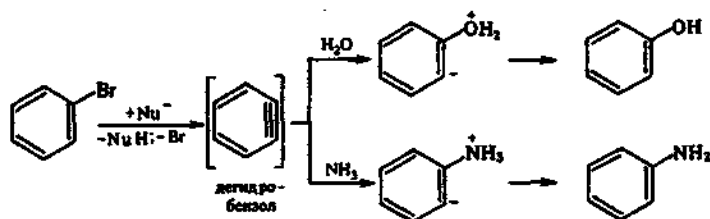


а также невыгодностью промежуточного карбаниона (гл. 15).

Реакции замещения галогенов в ароматическом ядре отличаются по механизму от замещения в алифатическом ряду при действии нуклеофильных реагентов. Имеется много доказательств в пользу ступенчатого течения многих таких реакций. При действии сильных нуклеофильных реагентов на галогенарилы сначала отщепляется галогеноводород с образованием очень реакционноспособного промежуточного продукта, называемого *дегидробензолом**, т. е. наблюдается механизм «отщепление — присоединение» (ариновый).

Скорость отщепления галогена (при действии KNH_2 в NH_3) падает в ряду: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$.

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



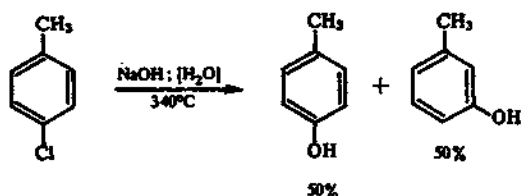
Веским доказательством в пользу именно такого механизма реакций замещения галогена в ароматическом ряду является тот факт, что входящая группа не всегда занимает положение, которое освобождает галоген.

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

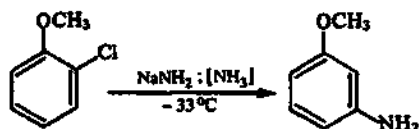


Они находятся в той же плоскости, что и кольцо. Перекрывание между ними слабое. Связь весьма реакционноспособна.

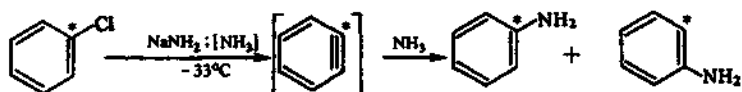
Так, например, гидролиз *p*-хлортолуола дает эквимольную смесь *m*- и *p*-крезолов:



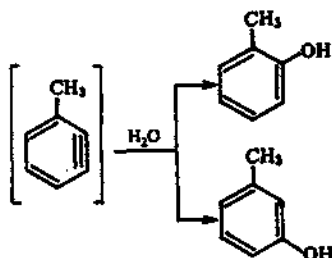
При аминировании *o*-хлоранизола образуется исключительно *m*-аминоанизол:



При аминировании меченного ^{14}C хлорбензола образуется равное количество меченных в 1-м и 2-м положениях анилинов:



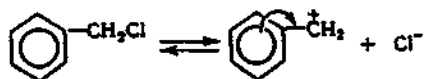
Такие «перегруппировки» объясняются возможностью присоединения нуклеофильных реагентов, например воды, к метилдегидробензолу тройной связи в двух направлениях:



Необходимо заметить, что в некоторых случаях при введении других заместителей в ядро подвижность галогена может резко возрасти. Это происходит, если в *орто*- или *пара*-положениях по отношению к галогену находится электроноакцепторная группа, особенно NO_2 , а также COOH , CN , SO_3H . Легкость обычного нуклеофильного замещения галогена в этом случае обусловлена тем, что заместитель второго рода в *о*- или *п*-положениях стабилизирует промежуточный σ -комплекс путем частичного перераспределения отрицательного заряда (см. гл. 19).

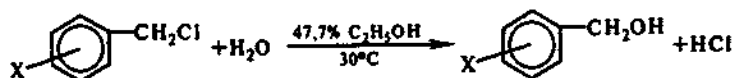
Если галоген находится у углерода боковой цепи, связанного с бензольным кольцом, то он легко вступает в обычные реакции нуклеофильного замещения. Например, хлористый бензил легко гидролизуется водным раствором карбоната натрия, бромистый бензил реагирует с третичными аминами с образованием четвертичной соли в 300 раз быстрее, чем *n*-бромистый пропил.

Подвижность галогена в молекулах таких галогенопроизводных объясняют особой устойчивостью (благодаря сопряжению) катиона, возникающего при отщеплении аниона галогена:



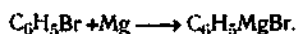
В связи с этим электронодонорные заместители увеличивают подвижность галогена (образуется более устойчивый катион), а электроноакцепторные уменьшают ее.

Для описания целого ряда реакций нуклеофильного замещения атома хлора в *m*- и *p*-замещенных хлористых бензилах пригодно корреляционное уравнение Гаммета (см. с. 343). Так, например, константа ρ для гидролиза в водно-спиртовой среде при 30 °С, протекающего по уравнению



равна $-2,178$. Отрицательное значение ρ показывает, что скорость реакции определяется скоростью образования карбениевого иона. Зависимость константы гидролиза от значения σ представлена на рис. 61.

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



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

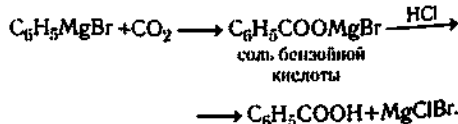


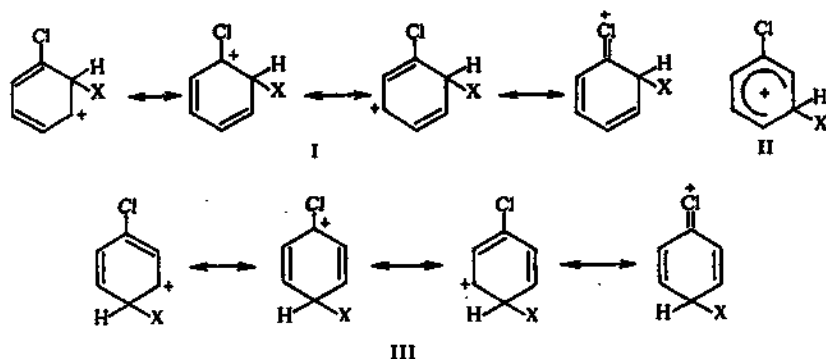
Рис. 61. Зависимость константы гидролиза хлористого бензила от значения σ .
 $\rho = -2,178$; $-\lg K_0 = 5,608$; $r = 0,948$;
 $s = 0,216$

3. Атомы водорода в ядре ароматических галогенопроизводных способны замещаться галогенами, нитрогруппой,

сульфогруппой и т. д. Все эти реакции проходят значительно труднее, чем в случае бензола. Атомы галогена ориентируют новый заместитель в *о*- и *п*-положения. Так, при хлорировании хлорбензола получается главным образом *п*-дихлорбензол, в меньших количествах получается *о*-дихлорбензол. Количество *м*-дихлорбензола ничтожно.

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

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



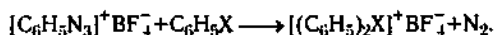
Преобладание *п*-изомеров в продуктах замещения объясняют дезактивирующим влиянием атомов галогенов на *о*-положения по индукционному механизму.

4. Ароматические нодпроизводные способны давать соединения с расширением октета до десяти и более у атома иода. Так, например, возможен следующий цикл превращений:



Существуют соли иодония, например хлористый дифенилиодоний [(C₆H₅)₂I]⁺Cl⁻.

А. Н. Несмеяновым и Т. П. Толстой получены также значительно менее устойчивые соли дифенилбромония и дифенилхлорония по реакции (где X = Cl или Br)



Отдельные представители. Применение

В химической промышленности в особенно больших количествах получают и применяют *хлорбензол*. Он является промежуточным продуктом в производстве фенола, анилина, инсектицидов.

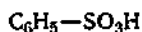
n-Дихлорбензол используют в качестве «лярвицида» (средство, убивающее личинок насекомых — вредителей сельскохозяйственных культур) и средства против моли.

Хлористый бензил является промежуточным продуктом в производстве бензилового спирта — важного полупродукта парфюмерной промышленности (см. гл. 20. В).

ГЛАВА 18

АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

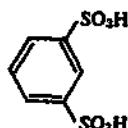
Ароматическими сульфокислотами называются соединения, содержащие сульфогруппу SO_3H в бензольном кольце или в боковой цепи. Различают моно-, ди- и трисульфокислоты, например:



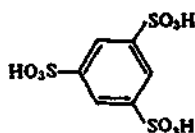
бензолсульфокислота



толуолсульфокислота (о-, м- или п-)



м-бензолдисульфокислота



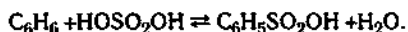
сим-бензолтрисульфокислота

Строение сульфогруппы рассмотрено в гл. 7.2.

Способы получения

Сульфокислоты получают прямым сульфированием углеводородов или их производных.

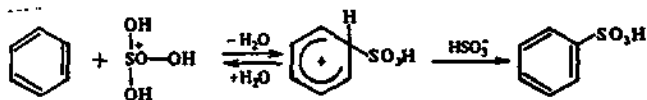
Монобензолсульфокислоту получают действием на бензол концентрированной серной кислоты на холоду:



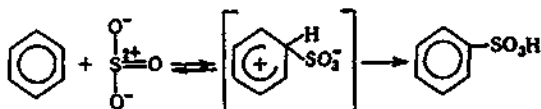
При понижении концентрации кислоты до 65% сульфирование прекращается. Чтобы полностью использовать серную кислоту, реакцию ведут в избытке бензола и при нагревании. Образующаяся в реакции вода отгоняется с избытком бензола, который (после отделения от воды) вновь направляется в сферу реакции.

Для отделения сульфокислот от серной кислоты пользуются различиями в растворимости их солей. Кальциевые и бариевые соли сульфокислот растворяются в горячей воде несравненно лучше соответствующих солей серной кислоты. Иногда выделяют сульфокислоты в форме натриевых солей высаливанием (поваренной солью).

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

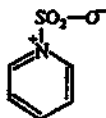


Наиболее активным электрофильным реагентом является триоксид серы (VI). Три атома кислорода сильно уменьшают электронную плотность на атоме серы. Поэтому когда научились получать в промышленных масштабах стабилизированный триоксид серы SO_3 (1947), сульфирование стали проводить с его помощью:

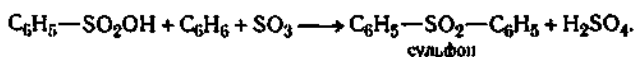


Он может быть использован в стехиометрических количествах. Продукты реакции не содержат избытка серной кислоты.

Важным электрофильным реагентом является также пиридинсульфотриоксид (см. гл. 30):



Когда применяют дымящую серную кислоту или SO_3 , может образоваться немного сульфона:



Он нерастворим в воде и может быть удален после разбавления сульфировующей смеси.

Ди- и трисульфокислоты получают сульфированием ароматических углеводородов дымящей серной кислотой при нагревании и в присутствии катализаторов (Ag_2SO_4 и др.). Сульфогруппа при электрофильном замещении ориентирует новый заместитель в *мета*-положение.

Гомологи бензола сульфуются в *орто*- и *пара*-положениях.

Сульфокислоты — кристаллические вещества, растворимые в воде; гигроскопичны.

Сульфокислоты играют большую роль в химии соединений ароматического ряда, так как сульфогруппа способна к обмену на другие группы. До некоторой степени роль сульфокислот в ароматическом ряду напоминает роль галогенопроизводных в жирном ряду.

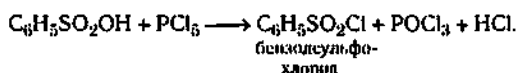
Реакции сульфокислот можно разделить на три вида: 1) реакции сульфогруппы; 2) реакции замещения сульфогруппы другими остатками; 3) реакции бензольного ядра.

1. Реакции сульфогруппы. К этой группе реакций относятся, например, следующие:

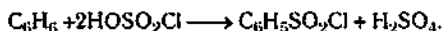
1) образование солей (сульфокислоты — сильные кислоты):



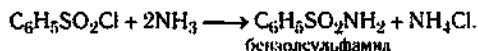
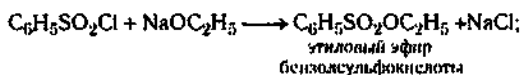
2) образование хлорангидридов (сульфохлоридов):



Однако сульфохлориды обычно получают действием хлорсульфоновой кислоты на углеводороды:



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



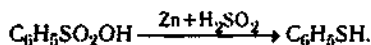
Эфиры сульфокислот — жидкости или твердые вещества. Хорошие алкилирующие средства.

Амиды сульфокислот — кристаллические вещества, способные растворяться в щелочах. При действии хлорноватистой кислоты или гипохлоритов атомы водорода в амидах сульфокислот замещаются галогеном:



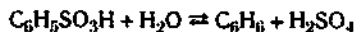
В технике применяют как окислители натриевые соли монохлорамидов арилсульфокислот: дихлорамин Б ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NCl}_2$) и хлорамин Т ($p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa}$). В лабораторной практике их используют для галогенирования и алкоксигалогенирования;

3) образование тиофенолов при энергичном восстановлении сульфокислот цинковой пылью в растворе серной кислоты:

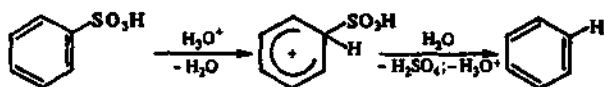


II. Реакции замещения сульфогруппы.

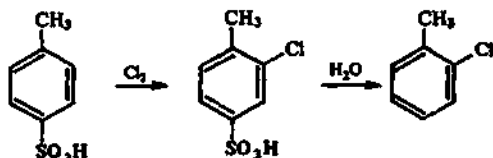
1. Гидролиз. При действии перегретого водяного пара в кислой среде сульфокислоты дают исходные ароматические углеводороды:



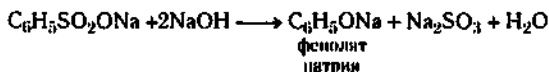
Возможный механизм (электрофильное замещение):



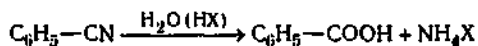
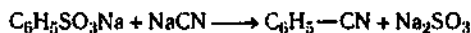
Обратимость реакции сульфирования ароматических соединений позволяет использовать сульфогруппу в качестве блокирующей или направляющей группы (в *м*-положение) с последующим удалением. Например:



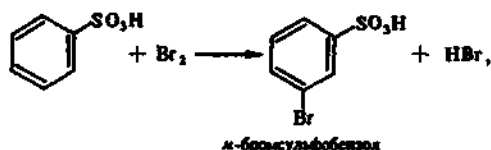
2. Реакция щелочного плава. При сплавлении солей сульфокислот с едкими щелочами образуются феноляты. Это важнейший процесс получения полупродуктов в промышленности красителей:



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



III. Реакции бензольного ядра. Сульфогруппа затрудняет электрофильное замещение и ориентирует новые заместители в *мета*-положение:



тогда как при сульфировании галогенбензолов получаются почти исключительно *пара*-галогенсульфокислоты.

Ароматические сульфокислоты широко применяются в технике. Сульфонаты натрия используются в производстве фенолов (сплавление с едким натром). Натрийсульфонатные группы обычно присутствуют в прямых (субстантивных) красителях, они сообщают красителям растворимость в воде. Большую роль в современной медицине играют сульфамидные препараты (гл. 21. Б. 1).

ГЛАВА 19

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

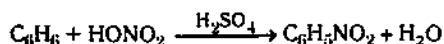
Ароматическими нитросоединениями называют вещества, содержащие бензольное кольцо и нитрогруппу в ядре или в боковой цепи. Примерами таких веществ являются нитробензол $C_6H_5NO_2$, нитротолуол (*о*-, *п*- и *м*-изомеры) $CH_3-C_6H_4-NO_2$, фенилнитрометан $C_6H_5-CH_2NO_2$, динитробензолы (*о*-, *п*-, *м*-изомеры). Строение нитрогруппы описано в гл. 8.2.

Нитросоединения с нитрогруппой в ядре являются полупродуктами в синтезе красителей, применяются как взрывчатые вещества, растворители, душистые вещества и т. д.

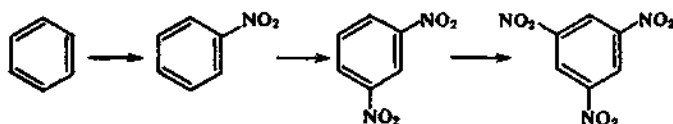
1. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ С НИТРОГРУППОЙ В ЯДРЕ

Способы получения

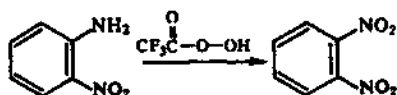
Нитросоединения с нитрогруппой в ядре получают нитрованием ароматических углеводородов смесью азотной и серной кислот (нитрующая смесь):



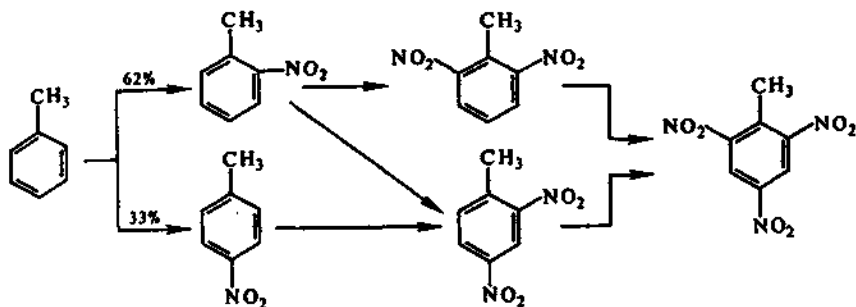
При нитровании нитробензола вторая нитрогруппа вступает в *мета*-положение. Реакция идет в более жестких условиях: требуются более высокая температура, концентрированные кислоты. Третья нитрогруппа вводится с большим трудом также в *м*-положение. При пятидневном нагревании динитробензола с большим избытком дымящих азотной и серной кислот выход тринитробензола составляет только 45%:



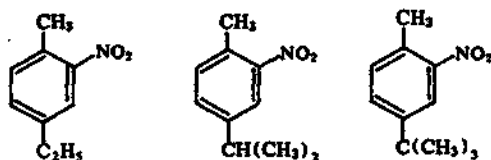
Полинитросоединения с другими положениями нитрогрупп можно получить только обходными путями, например окислением нитроанилинов:



При наличии в ядре заместителей, облегчающих нитрование, удается в обычных условия ввести три нитрогруппы. Так, например, толуол нитруется по следующей схеме:

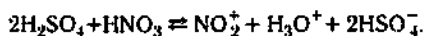


При нитровании homologов бензола, содержащих два разных заместителя, сказывается стерический эффект. Если, например, эти заместители находятся в *п*-положении, нитрогруппа становится рядом с меньшим заместителем:

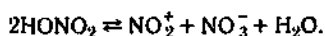


Скорость реакции нитрования зависит от природы объекта нитрования и состава нитрующей смеси; для каждого соединения существует оптимальный состав. Так, при нитровании нитробензола оптимальный результат достигается при 90%-ной концентрации серной кислоты. Снижение ее концентрации до 80% понижает скорость реакции в 3000 раз.

Механизму нитрования посвящено большое количество работ. В настоящее время доказано, что в растворе азотной кислоты в серной кислоте устанавливается равновесие:

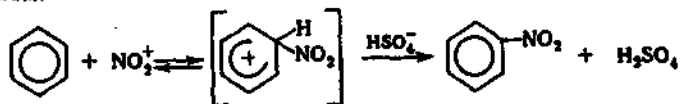


Азотная кислота в условиях нитрования диссоциирует по схеме:



Присутствие в кислотной смеси иона нитрония NO_2^+ подтверждено многими способами. Так, например, установлено перемещение азотсодержащего иона при электролизе к катоду. Найдена характеристическая частота в спектре комбинационного рассеяния для этих смесей, которую можно отнести только к иону нитрония. Выделена соль нитрония с хлорной кислотой состава $\text{NO}_2^+ \text{ClO}_4^-$.

Процесс нитрования с участием иона NO_2^+ трактуется как замещение водорода, причем отщепляющийся водород связывается с гидросульфатным ионом:



Нитрование можно проводить и раствором азотной кислоты в уксусном ангидриде. В этом случае нитрующим реагентом является сильный электрофил — ацетилнитрат:



Физические свойства

Мононитросоединения — жидкие или твердые вещества, бесцветные или бледно-желтые. Они тяжелее воды и в ней нерастворимы. Обладают запахом горького миндаля. Ядовиты. Особенно ядовит нитробензол, так как он труднее удаляется из организма (в виде аминифенола), чем его гомологи (в виде аминобензойных кислот).

Нитросоединения кипят при очень высоких температурах. Это связано с полярностью нитрогруппы, обуславливающей сильное взаимодействие между молекулами. Благодаря высокой полярности нитросоединения могут растворять такие вещества, которые не растворяются в обычных растворителях, например природный краситель индиго (см. гл. 28.4).

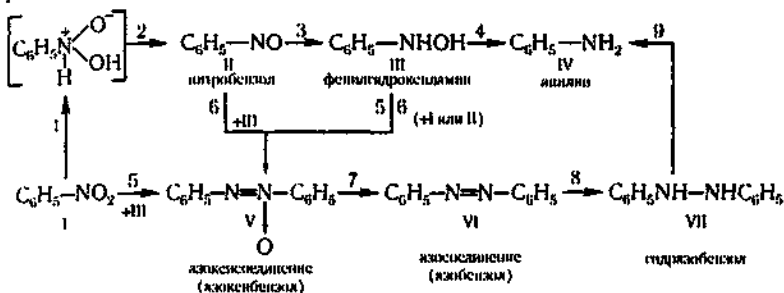
Химические свойства

Химические свойства нитросоединений ароматического ряда обусловлены присутствием в молекулах нитрогруппы и бензольного ядра и их взаимным влиянием друг на друга.

1. Наиболее важное свойство нитрогруппы — ее способность восстанавливаться в аминогруппу. Впервые нитробензол был восстановлен в анилин с помощью сульфида аммония в 1842 г. Н. Н. Зининым в Казани. Это открытие сыграло исключительную роль в развитии химической технологии, особенно в области синтеза красителей, медикаментов и фотохимикатов.

Ароматические нитросоединения в зависимости от условий восстановления дают различные промежуточные продукты. Ароматические амины являются конечными продуктами восстановления. Обычно они образуются в кислой среде. В нейтральной, щелочной и слабокислой среде можно задержать восстановление на различных промежуточных стадиях. Иссле-

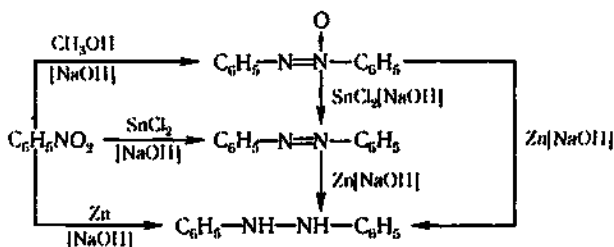
дованием схемы восстановления нитросоединений занимались Ф. Габер и В. О. Лукашевич. Ниже приведена современная схема восстановления нитросоединений:



В нейтральной и кислой среде идут реакции 1—4, причем в кислой среде не удастся выделить промежуточные продукты. В нейтральной среде можно выделить нитрозобензол и фенилгидроксиламин. В щелочной среде нитро- или нитрозобензолы конденсируются с фенилгидроксиламином, образуя азокисбензол (идут реакции 5—7).

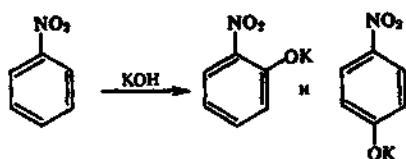
Различные продукты восстановления можно получать методом электролитического восстановления. В зависимости от потенциала на электродах образуются различные вещества.

Схема получения некоторых промежуточных продуктов химического восстановления ароматических нитросоединений с указанием условий восстановления приведена ниже:

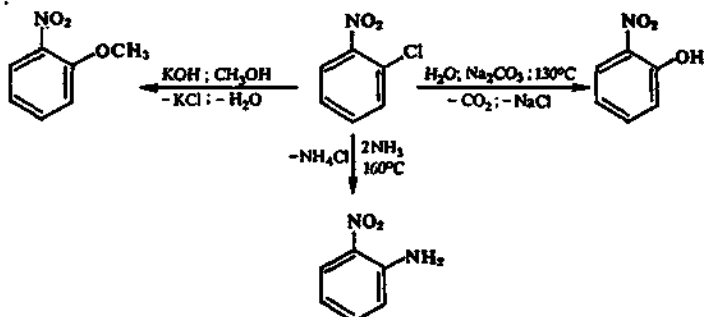


2. Ароматические нитросоединения, как и бензол, способны к различным реакциям замещения водородных атомов бензольного кольца. Нитрогруппа в реакциях электрофильного замещения затрудняет вступление нового заместителя в ядро и направляет его в *мета*-положение.

В реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппа направляет новые заместители в *о*- и *п*-положения. Так, при нагревании нитробензола с порошкообразным KOH получается смесь *о*- и *п*-нитрофенолятов:

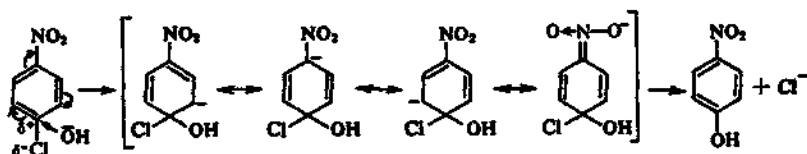


3. Благодаря сильно выраженному электроноакцепторному характеру нитрогруппа оказывает значительное влияние на атомы и группы, находящиеся по отношению к ней в *о*- и *п*-положениях. Так, в случае *о*- и *п*-нитрохлорбензолов галоген под влиянием нитрогруппы приобретает высокую подвижность и легко замещается на гидроксил, алкокси- или аминогруппу:

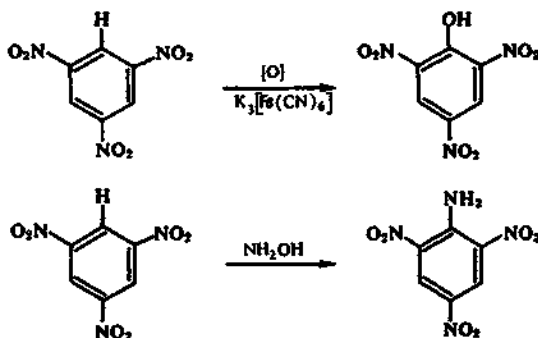


Так же легко замещается гидроксил, алкокси- или аминогруппой одна из нитрогрупп в *о*- или *п*-динитробензоле.

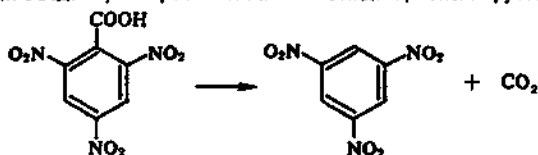
Все эти реакции проходят по механизму ароматического нуклеофильного замещения. Увеличение подвижности различных заместителей в *о*- и *п*-положениях по отношению к нитрогруппе связано с тем, что под влиянием нитрогруппы атом углерода поляризуется положительно и легко взаимодействует с атакующими анионами, образуя стабилизированный сопряжением с нитрогруппой σ -комплекс:



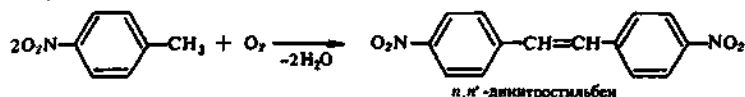
Увеличение подвижности в *о*-положении в случае тринитросоединений распространяется и на водородные атомы бензольного ядра. Так, тринитробензол окисляется в щелочной среде гексацианоферратом (III) калия в тринитрофенол, а с гидроксилами образует амин (пикрамид):



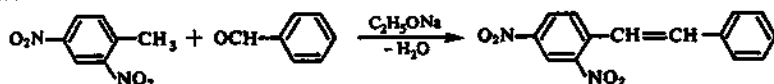
При кипячении с водой тринитробензойная кислота декарбоксилируется:



В присутствии нитрогруппы большую подвижность преобретают водородные атомы метильной группы, благодаря чему такие соединения вступают во всевозможные реакции конденсации. *n*-Нитротолуол при нагревании со спиртовым раствором KOH окисляется кислородом воздуха в динитростильбен:



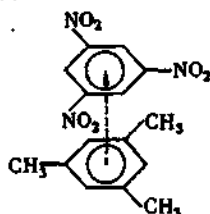
Ди- и тринитротолуолы конденсируются с бензойным альдегидом, образуя ди- и тринитростильбены:



4. Нитрогруппа может быть замещена водородом при действии на нитросоединения борогидридом натрия.

5. Интересной особенностью нитросоединений является их способность образовывать «*комплексы с переносом заряда*», например с ароматическими углеводородами, кислотами. Нитробензол дает комплекс с серной кислотой. Тринитробензол и тринитротолуол образуют комплексы с многоядерными ароматическими углеводородами, стильбеном, гексаметилбензолом. Такие комплексы часто имеют характерную интенсивную окраску и четкие температуры плавления. Так, комплекс тринитробензола с нафталином — желтые кристаллы с т. пл. 153°, с антраценом — красные кристаллы с т. пл. 164 °С, с бензпиреном — ярко-красные кристаллы с т. пл. 227 °С.

В этих молекулярных соединениях осуществляется донорно-акцепторная связь, причем нитросоединение является акцептором электронов:



Отдельные представители. Применение

Нитробензол (т. кип. 210 °С) получают в больших количествах нитрованием бензола. В чистом состоянии — бесцветная жидкость в запахом горького миндаля. Нерастворим в воде. Тяжелее воды. Ядовит. Является

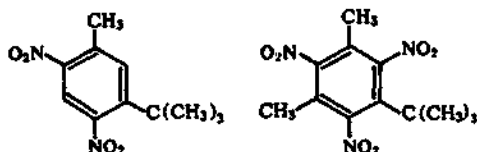
растворителем для некоторых веществ. Применяется почти исключительно в производстве анилина.

Тринитробензол получают с плохим выходом при нитровании бензола. Обычный путь получения — окисление и декарбоксилирование тринитротолуола. Т. пл. 172 °С. Сильнодействующее, но малодоступное взрывчатое вещество.

Нитротолуолы получают нитрованием толуола. *п*-Нитротолуол — кристаллическое вещество. Нитротолуолы применяют для получения толуидинов — важных полупродуктов в производстве красителей.

Тринитротолуол (тротил, тол) получают нитрованием толуола. Желтые кристаллы. Т. пл. 80,6 °С. Важнейшее взрывчатое вещество.

Нитромускусы — полинитросоединения ароматических углеводородов с третичнобутильной группой:

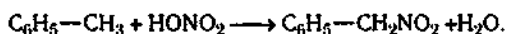


Имеют запах, напоминающий мускусный. Применяется в парфюмерии, преимущественно для «отдушки» дешевых сортов мыла.

2. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ С НИТРОГРУППОЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Способы получения. Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи получают теми же методами, что и нитросоединения жирного ряда (гл. 8.1).

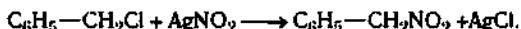
1. Нитрованием гомологов бензола разбавленной азотной кислотой (*реакция Коновалова*):



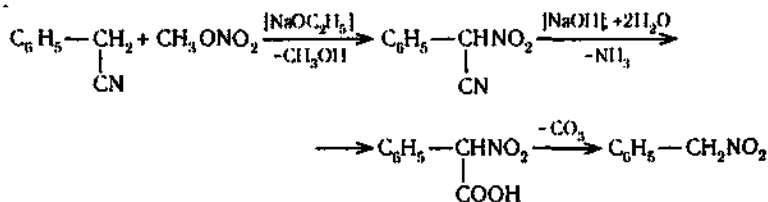
Нитрующим агентом в этом случае является радикалоподобный диоксид азота.



2. Реакцией галогенопроизводных с галогеном в боковой цепи с нитритом серебра:



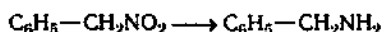
3. Декарбоксилированием α -нитрокислот с карбоксильной и нитрогруппой в боковой цепи. Это обычный метод получения фенолнитрометана:



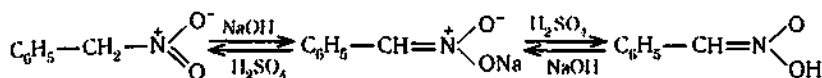
Физические и химические свойства. Нитросоединения этого ряда — жидкости или твердые тела. Плохо растворимы в воде.

Наиболее важным свойством нитросоединений является способность восстанавливаться и образовывать соли.

1. Нитросоединения восстанавливаются различными способами до аминов. Эта реакция отличает их от эфиров азотистой кислоты:



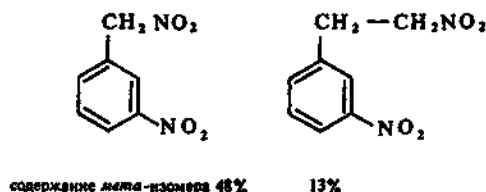
2. Со щелочами нитросоединения образуют соли *аци*-формы:



При действии на эти соли кислот выделяется *аци*-форма нитросоединения, например *аци*-фенилнитрометан — желтое кристаллическое вещество. При стоянии *аци*-форма вновь переходит в жидкий фенилнитрометан.

Эта реакция отличает нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи от нитросоединений с нитрогруппой в ядре. Нитросоединения жирного ряда (первичные и вторичные) также растворяются в щелочах, однако выделить их *аци*-формы трудно.

3. Нитросоединения этого рода могут вступать в различные реакции замещения в ароматическом ядре. Нитрометильная группа является смешанным ориентантом. Чем дальше нитрогруппа от ядра, тем сильнее алкильная *орто-пара*-ориентация. Например:

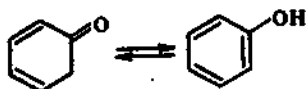


ГЛАВА 20

АРОМАТИЧЕСКИЕ ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ

Ароматические гидроксисоединения — производные ароматических углеводов — разделяются на две группы: фенолы и ароматические спирты. В фенолах гидроксильная группа связана непосредственно с ядром. Ароматические спирты содержат гидроксильную группу в боковой цепи.

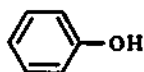
В то время как енольные формы простых альдегидов и кетонов нестойки и переходят почти полностью в карбонильную форму, большинство фенолов существуют исключительно в енольной форме:



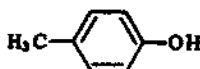
Большая устойчивость енольной формы фенолов обусловлена значительно более высокой степенью сопряжения по сравнению с кетонной формой.

А. ФЕНОЛЫ

В зависимости от числа гидроксильных группы фенолы разделяются по атомности: одноатомные, двухатомные и т. д. для бензола — до шестиатомных. Называют фенолы либо тривиальными названиями, либо как производные углеводов:



фенол



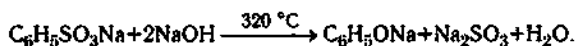
п-крезол

1. Одноатомные фенолы

Способы получения

Существует несколько методов введения гидроксильной группы в ароматическое ядро. Некоторые из них имеют промышленное применение.

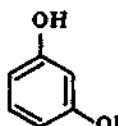
1. Сплавление солей сульфокислот со щелочами:



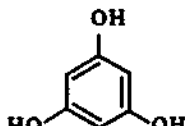
Этот метод широко используется в промышленности. Реакцию обычно ведут при 320—350 °С с едким натром, хотя лучшие выходы дает более дорогое едкое кали. Выход фенола порядка 60—79% от взятого для сульфирования бензола. В технике используют открытый и автоклавный процессы.

Реакцию обычно рассматривают как протекающую по механизму $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{Ar}}$, хотя точно механизм не установлен. Дегидробензол не является здесь промежуточным продуктом.

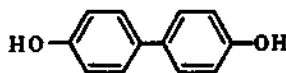
Реакция сопровождается побочными окислительными процессами. При сплавлении с едким натром натриевой соли бензолсульфокислоты наряду с фенолом получаются *резорцин* (I), *флороглюцин* (II) и *п,п'-диоксидифенил* (III):



I



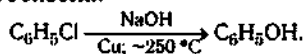
II



III

В случае алкилфенолов происходит частичное окисление алкильных групп.

2. Гидролиз галогенопроизводных. В технике получают фенол с хорошими выходами из хлорбензола:



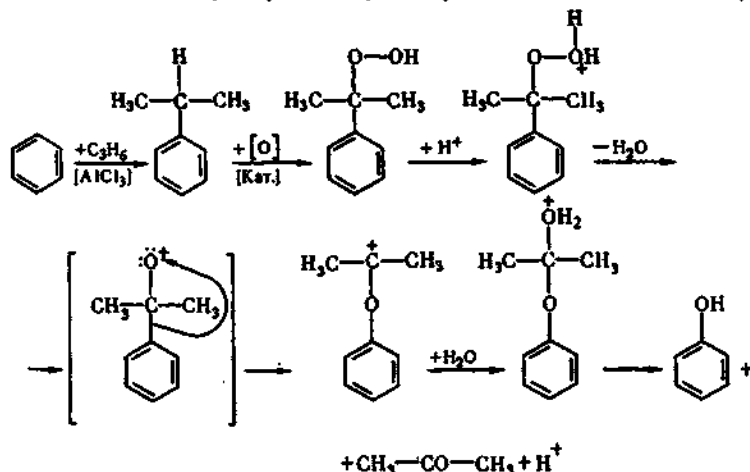
Хлор, связанный с ядром, малоподвижен, и потому процесс ведут либо в присутствии солей меди с 8%-ным раствором едкого натра в автоклаве при 250 °С, либо раствор щелочи пропускают вместе с хлорбензолом через систему трубок длиной более километра при 300 °С и давлении до 20 МПа (200 атм). (Механизм реакции был рассмотрен в гл. 17).

Процесс сопровождается образованием побочных продуктов: дифенилового эфира $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$, *о*- и *п*-оксидифенолов. Чтобы избежать образования значительных количеств дифенилового эфира, его специально вводят в систему для смещения равновесия:



Известно также несколько каталитических процессов гидролиза галогенопроизводных в паровой фазе при обычном давлении (Рашиг).

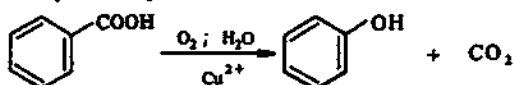
3. Разложение гидропероксидов. По другому промышленному способу фенол получают кислотным разложением гидропероксидов некоторых алкилбензолов. Так, гидропероксид кумола разлагается на ацетон и фенол:



Побочными продуктами в этом процессе являются α -метилстирол, *п*-кумилфенол, 2,2-бис(4-оксифенил)-пропан.

Аналогично ведет себя гидропероксид *втор*-бутилбензола.

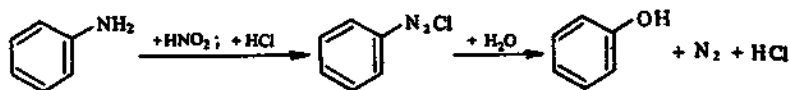
4. Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот. Реакция проходит при 200—300 °С в присутствии солей меди (II). В реактор пропускают водяной пар и воздух:



Промежуточным продуктом в этой многостадийной реакции является салициловая кислота. С помощью «меченых» атомов установлено, что

гидроксил оказывается у атома углерода, находящегося в *орто*-положении к атому углерода, связанному в исходной бензойной кислоте с карбоксиллом.

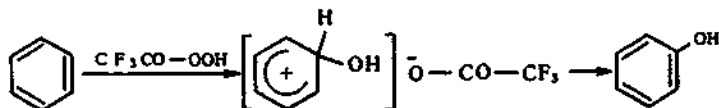
5. Действие на первичные ароматические амины азотистой кислотой. В качестве промежуточных продуктов в этом процессе получают ароматические диазосоединения (гл. 29):



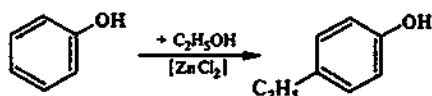
Диазогруппа замещается гидроксильной группой при стоянии в кислом растворе или, быстрее, при кипячении. Присутствие солей меди облегчает процесс.

6. Фенолы могут быть получены непосредственным окислением ароматических углеводородов по радикальному механизму. Бензол окисляется в газовой фазе кислородом в присутствии нода. Окисление в жидкой фазе кислородом катализируют соли меди. Для окисления бензола используют также системы $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ и др.

Прямое электрофильное гидроксильное ароматических углеводородов осуществляется с помощью CF_3COOOH в присутствии BF_3 или $\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{HF} + \text{BF}_3)$ или $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AlCl}_3$. Наиболее успешно метод применяется в случае 1,3,5-триалкилбензолов. Обычно получают смеси моно- и диоксисоединений и хинонов:



7. Гомологи фенола можно получить аналогичными реакциями из сульфо-, галогено- или аминопроизводных гомологов бензола. Однако существуют и методы введения алкильной группы в ядро фенола. Алкилирование фенолов идет легче, чем алкилирование бензола и его гомологов, благодаря активирующему действию гидроксильной группы. В качестве катализатора можно использовать хлорид цинка, а в качестве алкилирующих средств — спирты:



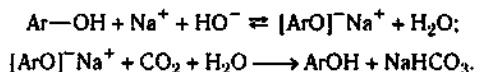
Физические свойства

Фенолы — обычно кристаллические вещества, трудно растворимые в воде. Летучи с парами воды. Обладают характерным запахом. Являются антисептиками, очень ядовиты. При попадании на кожу вызывают ожоги. С водой образуют кристаллогидраты с более низкой температурой плавления, чем исходный фенол.

Химические свойства

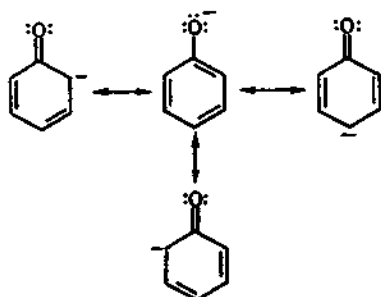
У фенолов очень реакционноспособны как гидроксильная группа, так и ароматическое ядро.

1. Фенолы проявляют значительно большую кислотность, чем спирты или вода, однако как кислоты они слабее, чем угольная и карбоновые кислоты. Так, константа диссоциации уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$; угольной кислоты $4,9 \cdot 10^{-7}$; синильной кислоты $7,2 \cdot 10^{-10}$; фенола $1,3 \cdot 10^{-10}$ и воды $1,8 \cdot 10^{-16}$. Поэтому фенолы реагируют с раствором едкого натра с образованием фенолятов, однако не вытесняют CO_2 из карбоната натрия. Наоборот, фенолы выделяются из растворов фенолятов угольной кислотой:



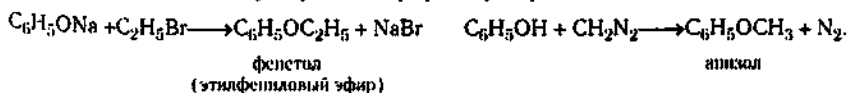
Приведенные реакции используют для разделения фенолов и спиртов или карбоновых кислот.

Большая кислотность фенолов по сравнению со спиртами может быть объяснена тем, что образование фенолят-аниона выгоднее, чем алколят-аниона в жирном ряду, так как в первом случае возможна делокализация заряда и, следовательно, дополнительная стабилизация системы, в случае же алколят-аниона такой возможности нет:



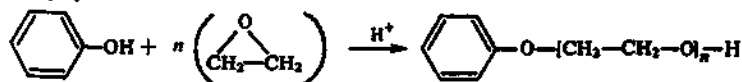
Феноляты железа имеют комплексный характер. Их растворы интенсивно окрашены. Это используют для качественного открытия фенолов. Фенол дает с раствором FeCl_3 фиолетовую окраску, крезолы — голубую.

2. Фенолы легко алкилируются при действии на феноляты галогенопроизводных, особенно в присутствии порошка меди, а также при действии на фенолы алкилсульфатов, эфиров сульфокислот или диазометана:



Эфиры фенолов — устойчивые вещества. Однако при нагревании с Na или NaNH_2 в инертном растворителе они расщепляются, как и эфиры жирного ряда. Щелочи на них действуют мало.

3. Фенол конденсируется с эпоксидом этилена с образованием фенолового эфира полиэтиленгликоля:



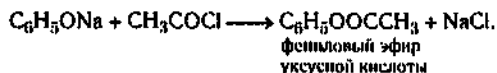
Такие эфиры обладают поверхностно-активными свойствами, особенно если в молекуле фенола присутствует алкильная группа. В этом случае алкилфенильная часть молекулы является гидрофобной, а полиэтиленгликольная часть молекулы — гидрофильной.

Полиэтиленовые эфиры октилфенола, известные под названием ОП-7, ОП-10 (цифра в названии указывает число остатков этиленгликоля x):



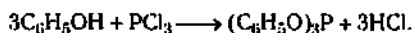
применяются для очистки текстильных материалов.

4. Эфиры фенолов могут быть получены действием ангидридов или галогенангидридов кислот на феноляты или на растворы фенолов в пиридине:



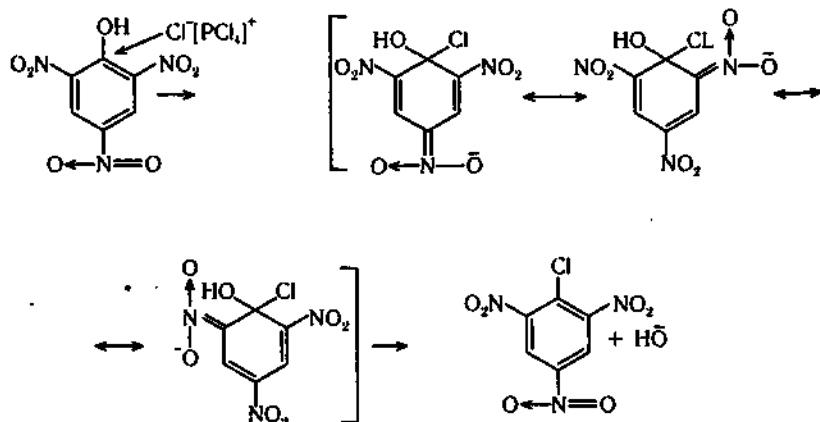
Возможна этерификация фенола и кислотами в присутствии H_2SO_4 и H_3BO_3 в условиях азеотропной отгонки воды.

5. Гидроксильная группа в фенолах с большим трудом замещается галогеном. При действии трихлорида фосфора получают главным образом эфиры фосфористой кислоты:



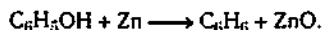
В случае пентахлорида фосфора также получают эфиры, но уже хлорфенолов. Этот реагент хлорирует фенолы.

Замещение галогеном фенольного гидроксида достаточно легко проходит только тогда, когда в *o*- или *p*-положениях находятся электроотрицательные группы, например нитрогруппа. В этом случае промежуточный σ -комплекс более устойчив благодаря делокализации отрицательного заряда с участием нитрогруппы*:

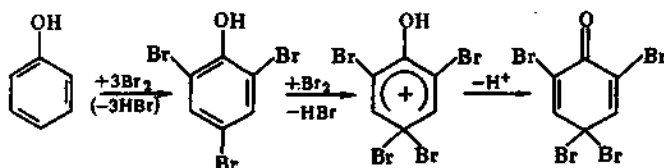


* На схеме не изображены граничные структуры, связанные с резонансом в бензольном ядре с участием нитрогруппы.

6. При перегонке фенолов с цинковой пылью гидроксильная группа замещается водородом. Этим методом иногда пользуются для определения структуры сложных фенолов:



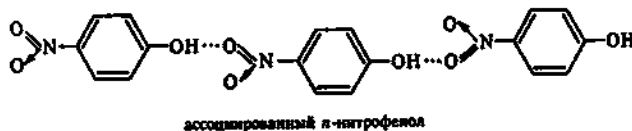
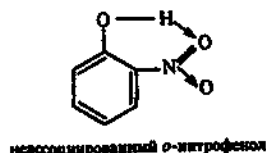
7. Гидроксильная группа оказывает очень большое влияние на ароматическое ядро, увеличивая его реакционную способность в *о*- и *п*-положениях. Поэтому фенол очень легко вступает во всевозможные реакции замещения и конденсации. Галогенирование фенола действием растворов галогенов или галогенирующих средств идет с большой скоростью и преимущественно в *пара*-положение. При хлорировании образуется много *о*-изомера. Конечным ароматическим продуктом галогенирования в ядро являются тригалогенофенолы. Возможно дальнейшее галогенирование:



Получающиеся вещества выделяют иод из иодида калия.

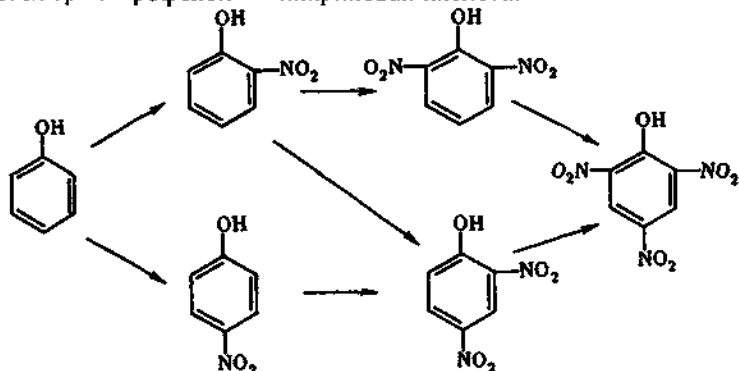
Иод непосредственно не иодирует фенолы. Требуется применение окислителей.

8. Нитрование фенола идет при действии разбавленной азотной кислоты. Получается смесь *о*- и *п*-нитрофенолов с преобладанием *о*-изомера. Изомерные нитрофенолы легко разделяются благодаря тому, что только *о*-изомер обладает летучестью с водяным паром. Большая летучесть *о*-нитрофенолов объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи, в то время как при ином расположении окси- и нитрогрупп возникают межмолекулярные водородные связи:



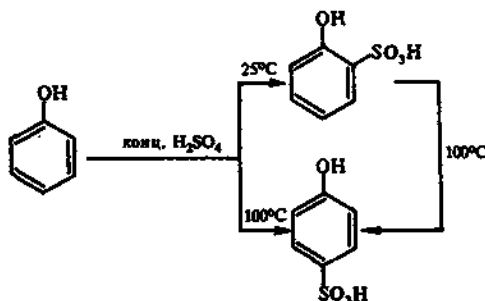
Нитрование фенолов в разбавленной азотной кислоте идет через предварительное нитрозирование с последующим окислением нитрозосоединения азотной кислотой. Если добавить мочевины для разрушения азотистой кислоты (присутствующей в азотной кислоте или образовавшейся при восстановлении азотной кислоты фенолом), нитрования не происходит.

При дальнейшем нитровании концентрированной азотной кислотой получается тринитрофенол — пикриновая кислота:

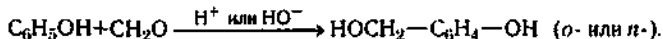


При нитровании фенола могут протекать окислительные процессы. Поэтому реакцию следует вести в мягких условиях.

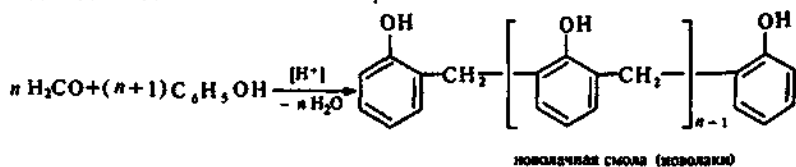
9. При сульфировании фенолов получаются *o*- и *p*-фенолсульфокислоты. При комнатной температуре концентрированная серная кислота дает главным образом *o*-изомер, в то время как при 100 °С преобладает *p*-изомер:



10. Фенолы легко конденсируются с альдегидами: а) при действии щелочных или кислых катализаторов на смесь фенола и какого-либо альдегида жирного ряда происходит конденсация в *o*- и *p*-положениях. Эта реакция имеет очень большое практическое значение, так как лежит в основе получения важных пластических масс и лаковых основ

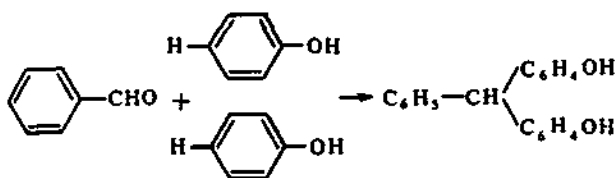


При обычной температуре рост молекулы за счет конденсации фенола с альдегидом идет в линейном направлении:



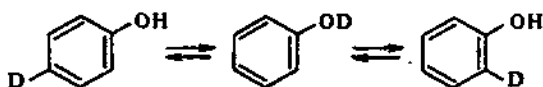
Если реакцию проводят при нагревании, начинается конденсация с образованием разветвленных молекул. Конечный продукт становится нерастворимым;

б) конденсация фенолов с ароматическими альдегидами лежит в основе получения некоторых важных красителей трифенилметанового ряда (гл. 25.2):

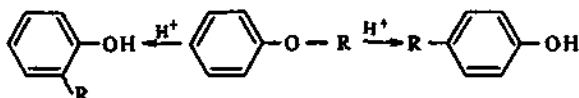


11. Благодаря склонности к образованию σ -комплексов в *o*- и *n*-положениях многие производные фенолов, содержащие заместители в гидроксильной группе, способны перегруппироваться с перемещением этих заместителей в ядро.

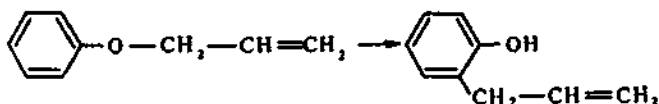
Так, например, известно, что дейтерий легко переходит из гидроксильной группы в *o*- и *n*-положения ядра:



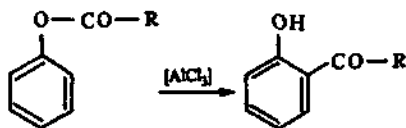
При нагревании эфиров фенолов с кислотами алкил переходит в ядро с образованием алкилфенолов:



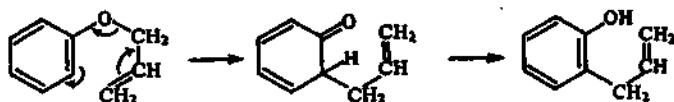
Аллильные эфиры фенолов претерпевают эту перегруппировку при простом нагревании (реакция Клайзена). Образуются *o*-замещенные фенолы:



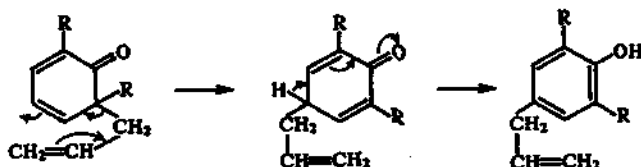
Аллильные эфиры фенолов при действии AlCl_3 превращаются в ароматические гидроксикетоны. Повышение температуры благоприятствует замещению в *o*-положении (реакция Фриса) (гл. 23.3) (с. 412):



Пере­группировки Кляй­зена и Фриса могут идти в зависи­мости от условий по внутримолекулярному (сигматропные пере­группировки) и по межмолекулярному механизму. Сигматропные пере­группировки Кляй­зена идут по схеме:

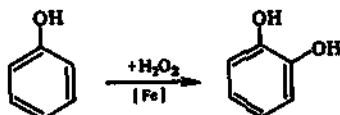


При занятых *o*-положениях происходит вторая сигматропная пере­группировка с переме­щением радикала в *l*-положение:

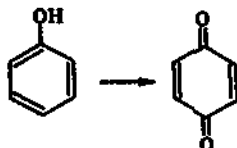


12. Вступление гидроксильной группы в ядро делает его менее устойчи­вым к действию окислителей. В зависи­мости от природы последнего и условий проведения реакции получа­ются различные продукты.

Так, при окислении фенола пероксидом водорода в присутствии железного катализатора получается с небольшим выходом *пирокатехин*:



При окислении хромовой смесью образуется *п*-бензохинон и продукты его дальнейших изменений:



При более энергичном действии окислителей разрушается бензольное ядро.

Благодаря склонности к окислению фенолы могут окрашиваться при хранении с доступом воздуха. Образование окрашенного вещества связано с промежуточным образованием хинонов.

13. При гидрировании водородом в присутствии катализаторов фено­лы превращаются в спирты ряда циклогексана. Так, из фенола получают циклогексанол:



Эта реакция применяется в производстве капрона (перлона), анида (найлона).

Отдельные представители. Применение

Фенол — кристаллическое вещество, т. пл. 43°C , т. кип. 181°C , растворяется в воде (при 15°C — около 8%). С водой дает гидрат (т. пл. 16°C), называемый обычно карболовой кислотой. Даже небольшие количества воды сильно снижают температуру плавления фенола. Фенол обладает характерным едким запахом. Он вызывает ожоги на коже. Является одним из первых примененных в медицине антисептиков.

Фенол содержится в моче человека и животных, так как белковые аминокислоты, содержащие бензольное кольцо, при расщеплении в организме дают фенол.

Фенол получают из каменноугольной смолы, а также синтетическими методами: из хлорбензола, щелочным плавлением из солей бензолсульфокислоты, из бензола и пропилена через кумол, из бензойной кислоты и др.

Фенол применяется в больших количествах для получения пластических масс (конденсация с формальдегидом), лекарственных препаратов (салициловая кислота и ее производные), красителей, взрывчатых веществ (пикриновая кислота).

Метиловый эфир фенола **анизол** — жидкость, т. кип. 153°C . Применяется для получения душистых веществ и красителей.

Этиловый эфир фенола — **фенетол**. Т. кип. 172°C .

Крезолы выделяют из каменноугольной смолы в виде смеси всех трех возможных изомеров (трикрезол). *o*-Изомер отделяют от двух других перегонкой (т. кип. 191°C). *m*- и *p*-Крезолы (т. кип. 203 и 202°C) разделяют сульфированием. Сульфокислота, полученная из *m*-крезола, легко подвергается гидролизу.

В лабораториях чистые вещества получают из соответствующих аминов (через диазосоединения, гл. 20).

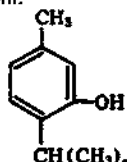
Крезолы применяют в производстве пластических масс, красителей, дезинфицирующих средств. Смесь трикрезола с мылами и другими веществами под названием **лизол**, **креолин** применяют в ветеринарной практике.

Токсичность гомологов фенола уменьшается, а бактерицидная активность увеличивается по мере усложнения алкильной группы. Так, бактерицидная активность крезола в два раза выше, чем фенола, а амил-*m*-крезола — в 250 раз.

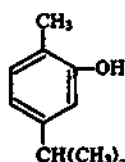
Тимол (2-изопропил-5-метилфенол) — кристаллическое вещество в т. пл. 51°C и т. кип. 232°C . Содержится во многих эфирных маслах. Применяется как антисептик в зубо-врачебной практике.

Его изомер — **карвакрол** — также содержится в эфирных маслах, например в мятном масле.

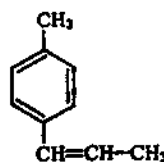
Анетол (*n*-пропениланisol) — основная часть анисового и укропного масел. Применяется в парфюмерии.



тимол

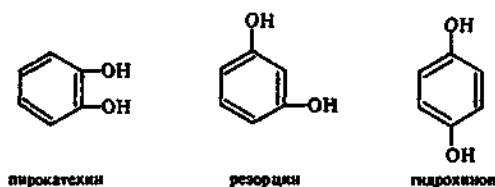


карвакрол



анетол

2. Двухатомные фенолы



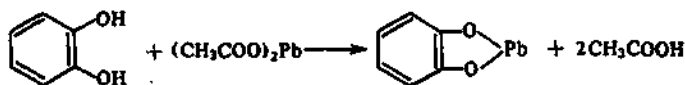
Способы получения. Двухатомные фенолы получают теми же общими методами, что и одноатомные, однако для каждого из них имеются ограничения, делающие невозможным образование фенола с данным расположением гидроксильных групп. Так, например, при щелочном плавлении солей *m*-бензолдисульфокислоты с хорошим выходом получается резорцин. *o*-Бензолдисульфокислота дает при этом *o*-фенолсульфокислоту и немного пирокатехина. *p*-Бензолдисульфокислота, получающаяся термическим диспропорционированием бензолсульфокислоты, при щелочном плавлении дает только *p*-фенолсульфокислоту, не образующую далее гидрохинона.

Пирокатехин и гидрохинон можно получить восстановлением соответствующих хинонов. *o*-Хинон мало доступен. Обычно получается окислением пирокатехина.

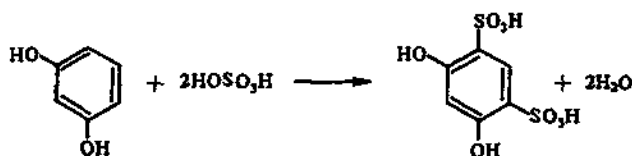
Физические и химические свойства. Двухатомные фенолы — кристаллические вещества, легко растворимые в воде.

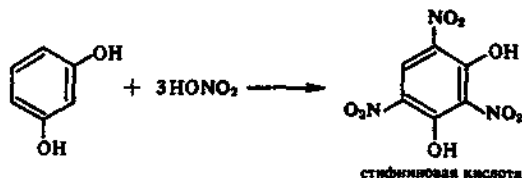
В химическом отношении для них характерно большинство реакций одноатомных фенолов. Однако в их течении имеют место и специфические черты.

1. Двухатомные фенолы обнаруживают более сильные кислотные свойства, чем фенол. Благодаря этому они способны образовывать соли не только с щелочными металлами. Для пирокатехина, например, характерно выпадение нерастворимой свинцовой соли при его прибавлении к раствору ацетата свинца:

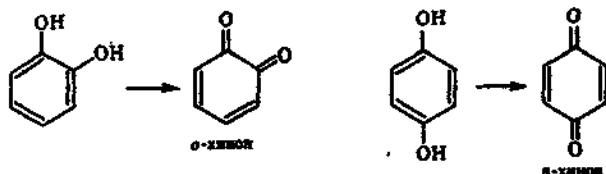


2. Реакции замещения и конденсации с участием водорода ядра идут у двухатомных фенолов еще легче, чем у фенола. Даже в мягких условиях удается получать из них ди- и тризамещенные фенолы:

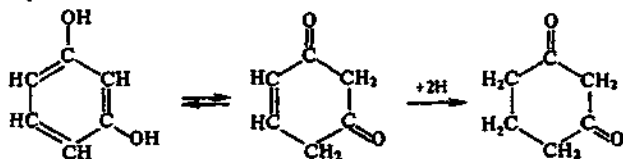




3. Двухатомные фенолы очень легко окисляются и являются сильными восстановителями. Пирокатехин и гидрохинон окисляются с образованием соответствующих хинонов:

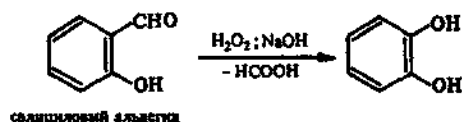


4. Ароматический характер у двухатомных фенолов, особенно у резорцина, менее выражен, чем у фенола, и потому здесь ярче проявляется способность к таутомерии*. Так, резорцин способен гидрироваться водородом в момент выделения с образованием гидроароматического соединения дигидрорезорцина:



Отдельные представители. Пирокатехин. Т. пл. 104 °С, т. кип. 245 °С. При хранении темнеет. С FeCl_3 дает зеленое окрашивание, переходящее в красное при добавлении соды. Встречается во многих растениях, в лошадиной моче. Особенно распространен его метиловый эфир, называется *гваяколом*.

Пирокатехин получают в промышленности из гваякола путем его деметилирования нагреванием с AlCl_3 или другими методами или из салицилового альдегида действием пероксида водорода и щелочи:



Применяется как проявитель в фотографии и для получения ряда производных, например адреналина (гл. 21).

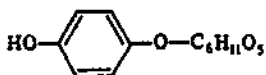
Из природных производных пирокатехина наибольший интерес представляют гваякол, вератрол, эвгенол и изоэвгенол.

* Возможно, что это двойственная реакционная способность.

Гваякол. метиловый эфир пирокатехина, получают из букового дегтя (креозита). Из гваякола получают пирокатехин и ряд лекарственных средств, например *тиокол* (сульфокислота гваякола). Последний применяется при лечении простудных заболеваний легких и туберкулеза.

Резорцин. Т. пл. 118 °С, т. кип. 276 °С. Получают щелочным плавлением бензолдисульфокислоты. Применяется для синтеза ряда ценных красителей и в медицине как дезинфицирующее средство. С FeCl_3 дает фиолетовое окрашивание.

Гидрохинон. Т. пл. 170 °С. Содержится в растениях в виде гликозида арбутина:



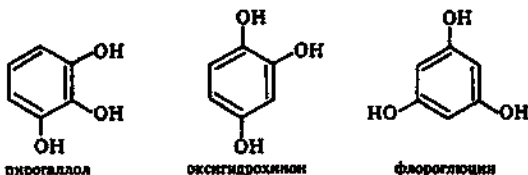
В промышленности его получают восстановлением хинона.

Важнейшей особенностью гидрохинона является его способность легко окислиться до хинона. Окисление это проходит через стадию образования интенсивно окрашенного молекулярного соединения (комплекса с переносом заряда) хинона с гидрохиноном — хингидроном (гл. 23.4). Гидрохинон — один из наиболее употребительных фотографических проявителей.

Аминопроизводные дифенилового эфира гидрохинона используются для получения поликонденсационных смол, обладающих высокой термостойкостью.

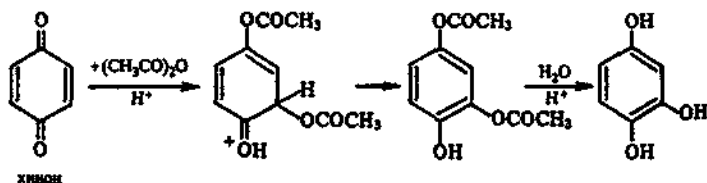
3. Трехатомные фенолы

Существует три изомерных трехатомных фенола: пирогаллол, оксигидрохинон и флороглюцин:

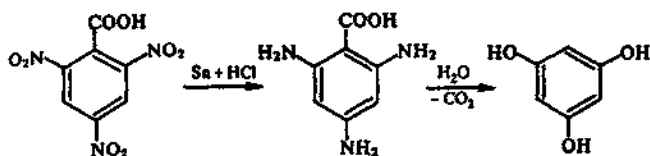


Все три изомера могут быть получены общими методами. *Пирогаллол* обычно получают из галловой кислоты, которая достаточно распространена в природе, нагреванием с водой в автоклавах.

Оксигидрохинон получают из хинона (см. гл. 23.4) по схеме:



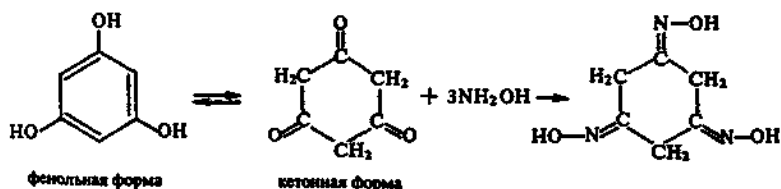
Флороглюцин можно получить гидролизом 1,3,5-триаминобензола в присутствии соляной кислоты. В промышленности его получают по схеме:



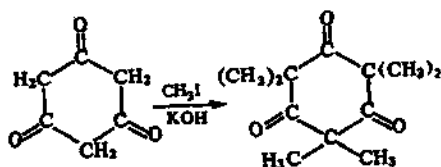
Все трехатомные фенолы — кристаллические вещества, легко растворимые в воде.

Производные пирогаллола широко распространены в растительном мире. Пирогаллол применяется в качестве очень сильного восстановителя, например в фотографии, при определении кислорода в газах, в медицине и в приготовлении красителей.

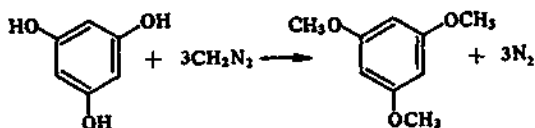
Флороглюцин весьма распространен в природе в виде сложных производных. Применяется в качестве реактива для открытия пентоз, фурфурола, лигнина. Из всех рассмотренных фенолов он наиболее склонен к таутомерии (возможно, что, как и в случае двухатомных фенолов, это двойственная реакционная способность). Например, с гидроксилами он дает триоксим:



При метилировании нагреванием с CH_3I и KOH дает гексаметилциклогексантрион:

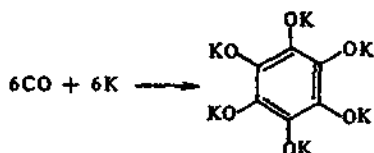


В то же время флороглюцин метилируется диазометаном с образованием метилового эфира:



4. Полигидроксibenзолы

Из полигидроксibenзолов наибольший интерес представляет *гексагидроксibenзол*, образующийся при действии оксида углерода (II) на металлический калий:



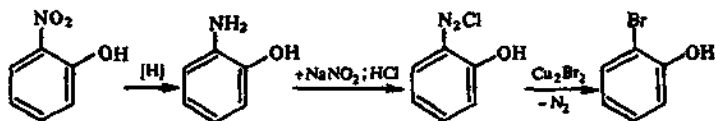
Б. ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕНОЛЫ

1. Галогенофенолы

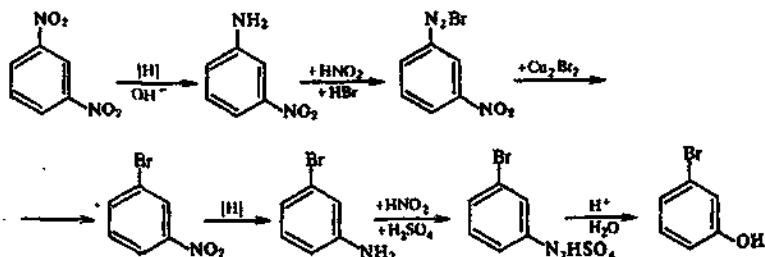
o-, *p*-Галогенофенолы получают методами прямого галогенирования. Галогенирование фенолов дает главным образом *p*-изомеры. Только при хлорировании образуется значительное количество *o*-изомера — около 25%.

o-, *m*-Изомеры могут быть получены косвенным путем с использованием реакции диазотирования (гл. 22).

Так, например, *o*-бромфенол можно получить из *o*-нитрофенола восстановлением и затем диазореакцией:



m-Бромфенол можно получить исходя из *m*-динитробензола по схеме:



Галогенофенолы — жидкости или твердые тела. Они обладают неприятным запахом. Атомы галогенов в *o*- и *p*-положениях к гидроксильной группе усиливают кислотные свойства галогенофенолов, благодаря чему они образуют более устойчивые к гидролизу соли.

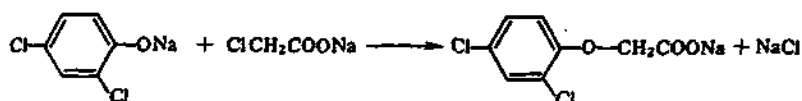
Некоторые галогенофенолы применяют как антисептики. Масляными растворами пентахлорфенола пропитывают древесину для предохранения ее от разрушения грибами и термитами. Натриевую соль пентахлорфенола используют для обработки промышленных вод, для предупреждения роста слизевых грибов и водорослей.

Висмутовую соль трибромфенола применяют как антисептик под названием *ксероформ*.

Галогенофенолы являются также промежуточными продуктами при получении многоатомных фенолов.

Соли и эфиры галогенированных феноксиалифатических кислот — важные избирательные яды для растений — *гербициды*.

Широко применяющийся гербицид 2,4-ДУ (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота) получают из 2,4-дихлорфенолята натрия и натриевой соли хлоруксусной кислоты:



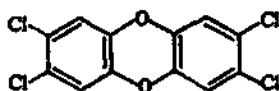
Гербицидами называются вещества, используемые для борьбы с сорными растениями. Они способны либо полностью уничтожить всю растительность (сплошное действие), либо избирательно уничтожать отдельные классы растений, например только двудольные или однодольные растения, или определенные семейства растений (например, крестоцветные, сложноцветные и т. п.). Часто одно и то же вещество, в зависимости от концентрации и норм расхода, может действовать как гербицид либо сплошного, либо избирательного действия. В каждой группе различают гербициды контактного действия (поражают листья и стебли при нанесении на них препарата), системные гербициды (способные перемещаться по сосудистой системе растений) и гербициды корневого действия, поражающие прорастающие семена или корни растений.

Двудольные сорные растения, засоряющие посевы злаков (однодольные растения), часто уничтожают 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислотами как в свободном виде, так и в виде солей или эфиров. Однодольные сорные растения в посевах пропашных культур уничтожают трихлорацетатом натрия, дихлорпропионатом натрия, 3-хлорфенилпропионилкарбаматом (хлор-ИФК) и др.

Гербициды позволяют механизировать такую трудоемкую работу, как прополка посевов, и являются средством повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

В качестве корневых гербицидов сплошного действия используют хлорпикрин, сероуглерод, дихлорпропан, бромистый метил, аридиметилмочевину и др. Примером контактных гербицидов сплошного действия являются нефтяные и каменноугольные масла, богатые ароматическими углеводородами, пентахлорфенол, пентахлорфенолят натрия, хлорат натрия и др. Гербициды сплошного действия используются для уничтожения растительности на железнодорожном полотне, спортивных сооружениях, дорожках парков.

* Применение хлорсодержащих гербицидов ограничивается образованием при их синтезе в качестве примеси самого ядовитого из известных веществ 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина (в 10 тысяч раз более ядовитого, чем цианид натрия).



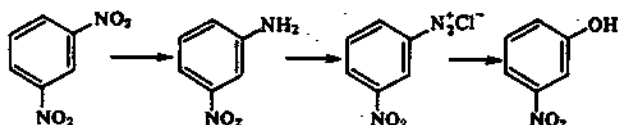
2. Фенолсульфонокислоты

Фенолы сульфурются в *о*- и *п*-положения. Изомерные кислоты разделяют благодаря различной растворимости их бариевых солей (соль *о*-кислоты растворяется труднее). *о*-Фенолсульфонокислота неустойчива, *п*-фенолсульфонокислота — гигроскопическое кристаллическое вещество.

3. Нитрофенолы

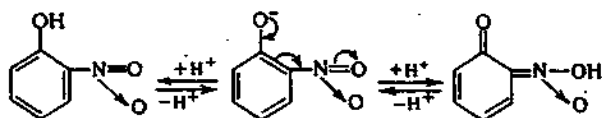
о-, *п*-Нитрофенолы получают нитрованием фенола разбавленной азотной кислотой. При дальнейшем нитровании обоих изомеров получают 2,3-динитрофенол и, наконец, пикриновую кислоту.

м-Нитрофенол можно получить из динитробензола по следующей схеме:



Все нитрофенолы — кристаллические вещества, трудно растворимые в воде. *о*-Изомер окрашен в желтый цвет. Два других изомера бесцветны. У нитрофенолов кислотные свойства выражены значительно сильнее, чем у фенола. Они вытесняют угольную кислоту из ее солей. Константы диссоциации составляют для *о*-нитрофенола $6,8 \cdot 10^{-8}$; *м*-нитрофенола $5,3 \cdot 10^{-9}$; 2,4-динитрофенола $8,3 \cdot 10^{-5}$ и 2,4,6-тринитрофенола (пикриновая кислота) $4,2 \cdot 10^{-1}$. В моонитрофенолах влияние нитрогруппы в *орто*- и *пара*-положениях больше, чем в *мета*-положении. Две нитрогруппы в *орто*- и *пара*-положениях дают кислотность примерно столь же сильную, как у карбоновых кислот. Пикриновая кислота с тремя нитрогруппами в *орто*- и *пара*-положениях близка по силе к минеральным кислотам.

о-, *п*-Нитрофенолы дают окрашенные соли. Образование солей, очевидно, связано с таутомерией:



Действительно, из нитрофенолов можно получать два вида эфиров.

При действии CH_3I на серебряные соли нитрофенолов получают окрашенные в красный цвет вещества с радикалом у кислорода нитрогруппы. Они легко перегруппировываются в бесцветные фенольные эфиры.

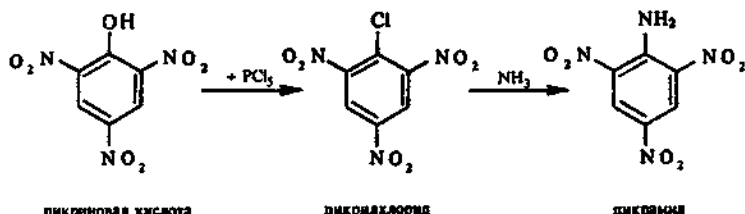
Нитрофенолы применяют как индикаторы, так как переход в соль *аци*-нитроформы связан с усилением окраски. Они являются также промежуточными продуктами в синтезе аминифенолов (в промышленности красителей и фотоматериалов).

Пикриновая кислота применялась как взрывчатое вещество. Особенно взрывчаты ее соли. Некоторые соли пикриновой кислоты (аммонийная) плохо растворимы в воде, благодаря чему пикриновая кислота применяется в химическом анализе.

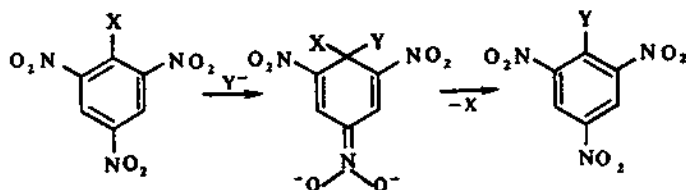
С ароматическими углеводородами пикриновая кислота дает комплексные соединения, которые хорошо кристаллизуются и используются для выделения и идентификации ароматических углеводородов.

Пикриновая кислота ядовита. Раньше из нее получали ОВ хлорпикрин. В настоящее время хлорпикрин получают хлорированием нитрометана.

Благодаря тому, что гидроксил в пикриновой кислоте находится в *o*- и *p*-положении к трем нитрогруппам, он легко замещается на другие группы. Так, при действии на пикриновую кислоту пентахлорида фосфора гидроксильная группа замещается хлором и образуется пикрилхлорид $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, который обладает свойствами хлорангидрида кислоты. С аммиаком это соединение превращается в пикрамид $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$:



Все эти реакции идут по механизму $S_N2_{\text{аром}}$: нитрогруппы сильно стабилизируют интермедиаты (соли *Мейзенгеймера*, некоторые из них были выделены в свободном состоянии):



В. АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

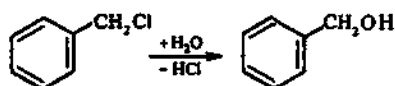
Как уже отмечалось, ароматические спирты содержат гидроксигруппу в боковой цепи. По способам получения и химическим превращениям они скорее похожи на спирты жирного ряда, чем на фенолы.

Ароматические спирты в свободном виде и в виде эфиров широко распространены в растительном мире (эфирные масла). Они имеют приятный запах и применяются в парфюмерии (часто в виде сложных эфиров).

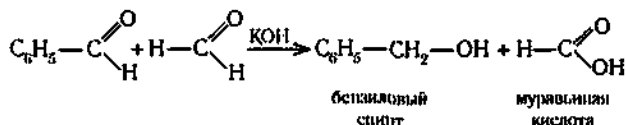
Способы получения. Способы получения ароматических спиртов различаются в зависимости от положения гидроксила по отношению к бензольному ядру.

1. Спирты с гидроксилом у соседнего с ядром углеродного атома (т. е. в α -положении) легко получают гидролизом соответствующих галогенопроизводных. Для полного гидролиза галогенопроизводного достаточно

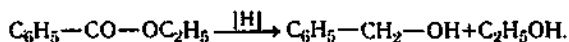
кратковременного нагревания с раствором соды. Это промышленный способ получения бензилового спирта:



2. Другой способ получения ароматических спиртов основан на реакции Канниццаро (гл. 28.1). При действии на смесь двух альдегидов, например бензойного и муравьиного, концентрированным раствором щелочей получают спирт и кислоту:



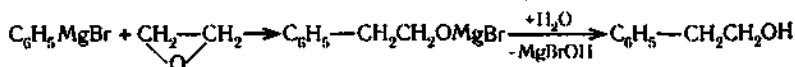
3. Общим методом, применяемым иногда для получения ароматических спиртов, является восстановление эфиров кислот металлическим натрием (спиртовой раствор):



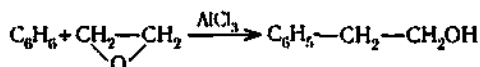
4. Спирты с гидроксильной группой в β -положении по отношению к ядру уже не могут быть получены гидролизом галогенопроизводных. При действии щелочей на соответствующие галогенопроизводные легко отщепляется галогеноводород:



Наиболее рациональным способом получения таких спиртов являются реакции органических эпоксидов с металлоорганическими соединениями с ароматическим радикалом. Например:

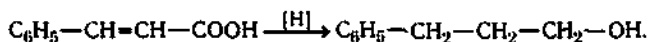


В промышленности эти спирты получают более выгодным методом — из ароматических углеводородов и эпоксидов с применением в качестве катализатора хлорида алюминия, например:

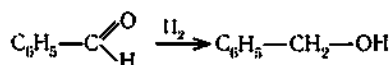


В качестве побочного продукта получается фениловый эфир этиленгликоля $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

5. Спирты с γ -положением гидроксильной группы по отношению к ядру получают гидрированием непредельных ароматических спиртов или кислот:



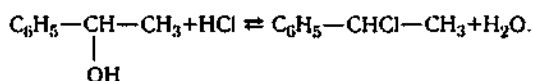
6. Разумеется, могут быть использованы и общие способы получения спиртов жирного ряда, например восстановление бензойного альдегида:



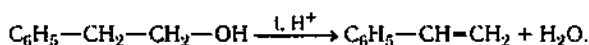
Химические свойства. По химическим свойствам ароматические спирты очень похожи на предельные спирты жирного ряда. В отличие от фенолов они не реагируют со щелочами, но дают алкоголяты (как и спирты жирного ряда) при действии щелочных металлов. Подобно спиртам жирного ряда они образуют с кислотами сложные эфиры и т. д.

Отметим некоторые особенности этих спиртов.

1. Спирты с α -положением гидроксила по отношению к ядру легко замещают гидроксил галогеном при действии галогеноводородных кислот:



2. Спирты с гидроксилом в β -положении легко дегидратируются с образованием ариолефинов:



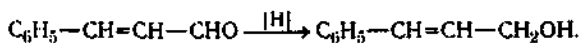
Отдельные представители. *Бензиловый спирт* — жидкость с т. кип. 206 °С. Плохо растворяется в воде. В природе встречается в эфирных маслах и балзамах. Содержится в свободном виде или в виде эфиров в маслах жасмина, tuberозы, гиацинта, в балзамах — перуанском и толуанском, в виде гликозида — в кукурузе.

Применяется в парфюмерии в виде эфиров уксусной, бензойной, коричной и других кислот.

β -Фенилэтиловый спирт (2-фенилэтанол) — жидкость с т. кип. 219 °С. Содержится в розовом и неролиновом маслах. Применяется в парфюмерии как стабилизатор запахов под названием «искусственное розовое масло».

γ -Фенилпропиловый спирт (3-фенилпропанол) обладает запахом гиацинтов. Встречается в виде эфиров коричной кислоты в смолах и балзамах. Применяется в парфюмерии.

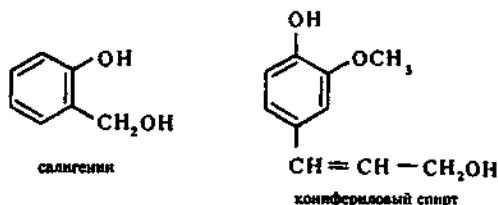
Непредельные ароматические спирты. Из этого ряда спиртов наибольшее значение имеет встречающийся в балзамах коричный спирт. В промышленности его получают восстановлением коричного альдегида:



Применяется в виде эфиров.

Фенолоспирты. В природе широко встречаются вещества, являющиеся одновременно и спиртами и фенолами. Важнейшим из них является *салигенин* (2-оксиметилфенол). Он в виде гликозида салицила содержится в листьях и коре ивы.

Очень большое значение как исходный материал для построения *лигнина* (основная составная часть древесины) наряду с клетчаткой имеет *кониферилловый спирт*, входящий в состав соков хвойных деревьев:



ГЛАВА 21

АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Ароматические амины являются производными аммиака (как и амины жирного ряда). Аминогруппа может быть связана непосредственно с ядром или находиться в боковой цепи. Как и в жирном ряду, ароматические амины могут быть первичными, вторичными и третичными. В зависимости от того, какие радикалы (только ароматические или ароматические и алифатические) связаны с атомом азота, различают амины чисто ароматические и жирноароматические.

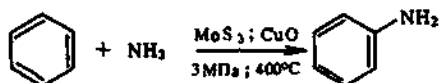
А. АМИНЫ С АМИНОГРУППОЙ В ЯДРЕ

Ароматические амины с аминогруппой в ядре называют как производные ароматических углеводородов по наименованию радикалов или эмпирическими (тривиальными) названиями.

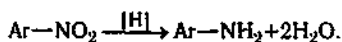
Способы получения

Первичные амины. Общая формула $Ar-NH_2$. Например: $C_6H_5NH_2$ анилин (фениламин), $CH_3-C_6H_4-NH_2$ *о*-, *м*- и *п*-аминотолуолы или толуидины.

1. Прямое аминирование бензольного кольца аммиаком протекает в крайне жестких условиях на сложных катализаторах (соли молибдена, вольфрама или хрома и оксиды никеля или меди):



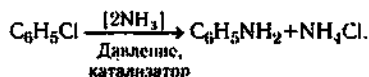
2. Обычным способом получения первичных ароматических аминов является восстановление нитросоединений:



В качестве восстановителей могут быть использованы железо и соляная или серная кислоты, олово и соляная кислота, сероводород и сульфиды щелочных металлов, гидросульфиты и, наконец, восстановление можно вести каталитическими или электрохимическими методами.

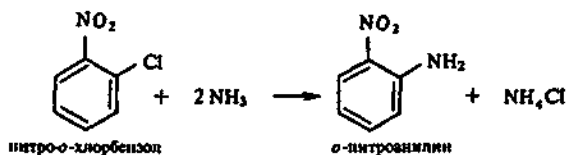
В зависимости от характера среды процесс идет разными путями. В кислой среде в качестве промежуточных продуктов образуются нитрозосоединения и производные гидроксиламина. Последние могут быть получены как конечные продукты при восстановлении в нейтральной среде. В щелочной среде процесс идет более сложно. Вслед за нитрозосоединениями получают арилгидроксиламины, азокисоединения, затем азосоединения, гидразосоединения и, наконец, амины (с. 359).

3. В последнее время ароматические амины получают из галогенопроизводных ароматического ряда и аммиака:

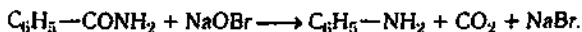


Вследствие малой подвижности галогена, связанного с ароматическим ядром, реакцию приходится вести в автоклаве при высоком давлении и температуре в присутствии катализаторов — меди и ее соединений. Реакция проходит с промежуточным образованием дегидробензола (см. гл. 17).

Только в тех случаях, когда в *о*- или *п*-положении к галогену находятся сильно электроотрицательные группы, например нитрогруппа, галоген замещается аминогруппой по механизму $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{ар}}$ (см. с. 349):



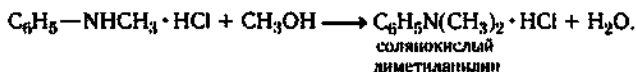
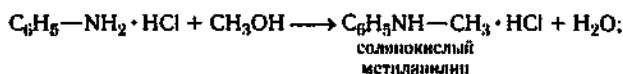
4. Амины можно также получить из кислот через амиды реакцией Гофмана (механизм реакции см. с. 227)



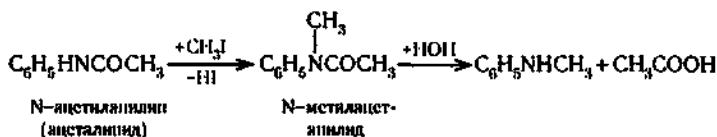
Вторичные амины. Общая формула чисто ароматических вторичных аминов Ar_2NH , жирноароматических $\text{Ar}-\text{NH}-\text{Alk}$, например дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, метилфениламин (метиланилин) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_3$.

1. Вторичные жирноароматические амины получают обычными методами алкилирования первичных ароматических аминов с помощью галогенопроизводных или спиртов. В промышленности алкилирование ведется

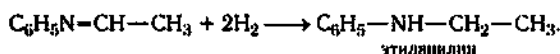
обычно спиртами в присутствии кислот, причем получается смесь солей вторичного и третичного аминов:



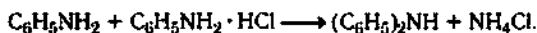
Вторичные жирноароматические амины (без примеси третичных) получают алкилированием ацильных производных аминов с последующим гидролизом, например по схеме:



2. Вторичные жирноароматические амины получают также гидрированием так называемых *шиффовых оснований* (азометинов):

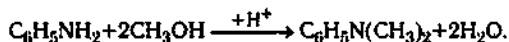


3. Чисто ароматические вторичные амины получают нагреванием ароматических аминов с их солями:

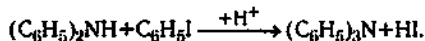


Третичные амины: трифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ (чисто ароматический амин), дифенилметиламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$, диметиламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(CH}_3)_2$ (жирноароматические амины).

Третичные ароматические амины обоих видов получают алкилированием или арилированием первичных или вторичных аминов:



Более трудно доступные третичные чисто ароматические амины получают нагреванием вторичных аминов с арилодидами в присутствии медного порошка:

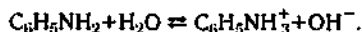


Физические и химические свойства

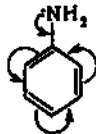
Ароматические амины — жидкости или твердые вещества с характерным неприятным запахом. Сильно токсичны. В воде растворяются мало. Накопление аминогрупп ведет к увеличению растворимости.

Ароматические амины вступают в химические превращения с участием аминогруппы или ароматического ядра.

1. Ароматические амины имеют менее выраженный основной характер, чем жирные амины. Так, константа диссоциации метиламина $4,4 \cdot 10^{-5}$, тогда как для анилина она равна $3,8 \cdot 10^{-10}$



Уменьшение основности анилина по сравнению с алифатическими аминами может быть объяснено взаимодействием неподеленной пары электронов азота с электронами ароматического ряда — их сопряжением:



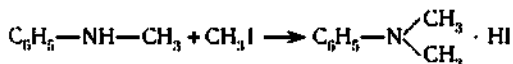
Такое сопряжение понижает способность неподеленной пары электронов присоединять протон; к тому же при солеобразовании теряется сопряжение заместителя с кольцом, что также энергетически невыгодно.

Присутствие электроноакцепторных групп в ядре уменьшает основность. Например, константы основности для *o*-, *m*-, *p*-нитроанилинов соответственно $1 \cdot 10^{-14}$, $4 \cdot 10^{-12}$ и $1 \cdot 10^{-12}$.

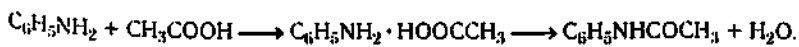
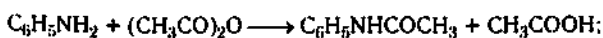
С другой стороны, алкилирование аминогрупп увеличивает основность: константы основности *N*-метиланилина и *N,N*-диметиланилина $7,1 \cdot 10^{-10}$ и $1,1 \cdot 10^{-9}$.

Введение второго ароматического ядра сильно уменьшает основность. Константа основности дифениламина $7,6 \cdot 10^{-14}$. Дифениламин образует сильно гидролизующиеся в растворах соли только с сильными кислотами. Трифениламин основными свойствами практически не обладает. Таким образом, фенильная группа сильно снижает основные свойства аминогруппы. Ароматические полиамины по основным свойствам мало отличаются от анилина.

2. Подобно аминам жирного ряда, первичные и вторичные ароматические амины способны замещать водород аминогруппы алкилами. Эта реакция является способом получения вторичных и третичных аминов:



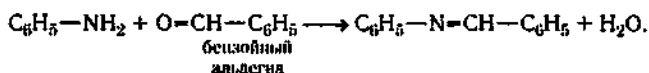
3. При действии ацилирующих средств водородные атомы первичных и вторичных аминов замещаются ацильными остатками. Так, анилин переходит в ацетанилид при действии уксусного ангидрида или при нагревании с уксусной кислотой:



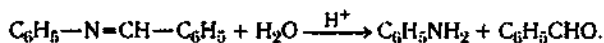
Ацильные производные аминов — кристаллические вещества с достаточно высокими и четкими температурами плавления. Они являются ами-

дами кислот, не обладающими основными свойствами. Ациламиды устойчивы к окислителям и потому используются в качестве промежуточных веществ при окислении аминов.

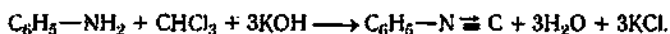
4. При слабом нагревании ароматических первичных аминов с ароматическими альдегидами легко получаются *шиффовы основания* или азометины (гл. 23.1):



При действии разбавленных кислот эти основания подвергаются расщеплению на альдегид и амин:

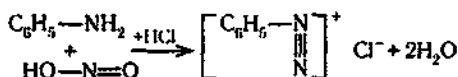


5. При нагревании первичных ароматических аминов с хлороформом и спиртовой щелочью получают карбиламиды или изоцианиды — вещества с исключительно неприятным тошнотворным запахом (с. 235):

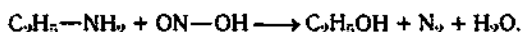


Эта реакция используется для обнаружения первичных аминов.

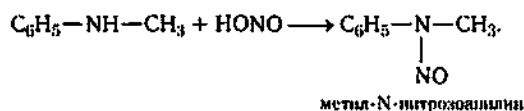
6. Особенно большое значение имеет реакция аминов с азотистой кислотой. При действии азотистой кислоты на первичные ароматические амины в кислой среде получают так называемые *соли диазония*. Это весьма реакционноспособные вещества, химические превращения и механизм образования которых рассмотрены в гл. 22:



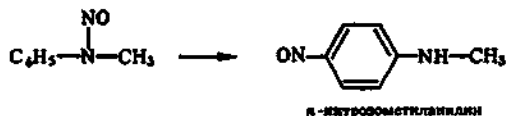
Амины жирного ряда в этих условиях, как известно, дают спирты, эфиры и другие вещества (гл. 8.2):



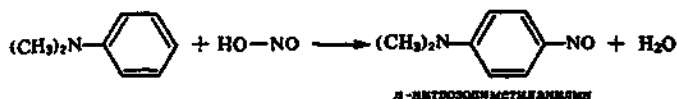
Вторичные ароматические амины реагируют с азотистой кислотой подобно аминам жирного ряда — дают нитрозоамины:



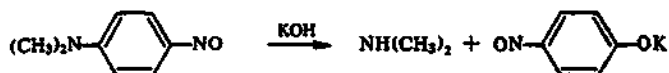
При действии минеральных кислот эти вещества перегруппировываются с перемещением нитрозогруппы в *п*-положение ядра:



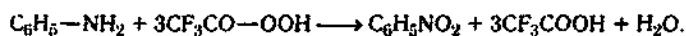
Третичные ароматические амины на холоду дают с азотистой кислотой *п*-нитрозосоединения. Третичные амины жирного ряда с азотистой кислотой в этих условиях дают соли (см. гл. 8.3):



Если *п*-положение занято, нитрозогруппа вступает в *о*-положение. *п*-Нитрозодиалкиланилины легко расщепляются щелочами на нитрозофенол и вторичный амин. Эта реакция является удобным способом получения индивидуальных вторичных аминов жирного ряда:

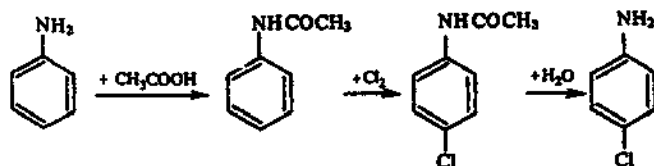


7. Ароматические амины в отличие от жирных аминов легко окисляются, благодаря чему при хранении они обычно приобретают окраску. При контролируемом окислении анилина в кислой среде образуется хинон. При окислении анилина хромовой кислотой получается черный краситель «анилиновый черный». При окислении гидропероксидом трифторацетила ароматические амины легко образуют соответствующие нитросоединения с хорошим выходом:

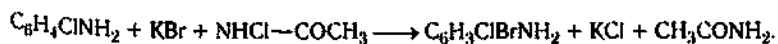
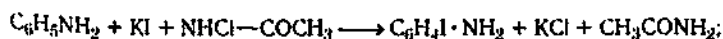


8. Благодаря склонности к образованию σ -комплексов в *о*- и *п*-положения к аминогруппе ароматические амины легко вступают в реакции электрофильного замещения. При этом получают главным образом *п*-продукты.

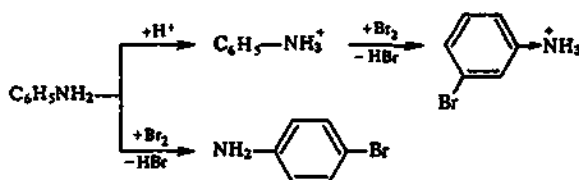
Галогенирование анилина свободными галогенами обычно дает смесь продуктов различной степени замещения и сопровождается окислением. Поэтому свободными галогенами обычно галогенируют не сами амины, а их ацильные производные:



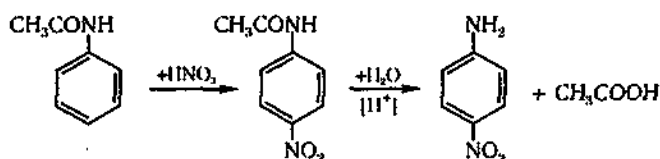
Можно галогенировать амины непосредственно с помощью галогенирующих агентов. При этом постепенно можно вводить один и тот же или разные галогены:



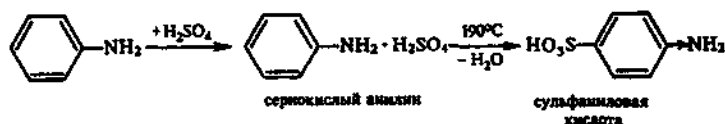
При галогенировании аминов в растворе сильных кислот наряду с *p*-изомером получается много *m*-изомера. Объясняется это тем, что в этих условиях галогенированию подвергается не только сам амин, но и его соль, а аммонийная группа является *m*-ориентантом:



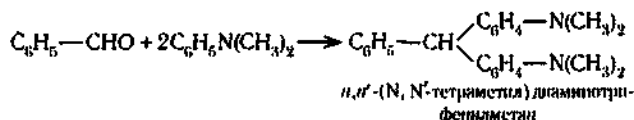
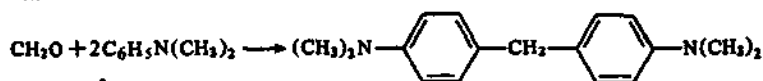
При нитровании получают главным образом *p*-изомеры. Во избежание окисления аминов азотной кислотой их предварительно ацетируют. Получаемые при нитровании нитроацетанилиды гидролизом переводят в нитроамины:



При сульфировании также получается *p*-изомер*:

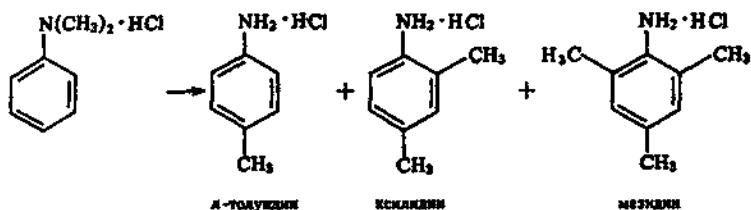


9. Благодаря подвижности атомов водорода в *p*-положении к аминогруппе, обусловленной возможностью образования стабилизированного сопряжением σ -комплекса, ароматические третичные амины легко вступают в реакции конденсации со слабыми электрофильными реагентами. К такого рода реакциям прежде всего относится конденсация с альдегидами, приводящая к образованию *p*-изомеров производных ди- и трифенилметана:

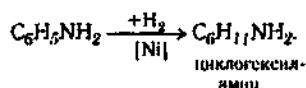


* Сульфируется не соль, а свободный анилин, находящийся в равновесии с солью.

10. По той же причине различные атомы и группы могут легко перемещаться из аминогруппы в ядро. Так, при нагревании хлористоводородной соли диметиланилина под давлением получается смесь хлористоводородных *p*-толуидина, ксилидина и мезидина:



11. Гидрирование анилина в присутствии никеля можно получить циклогексиламин. Однако реакция осложняется идущим одновременно отщеплением аминогруппы с образованием бензола, циклогексана и аммиака:



Отдельные представители. Применение

Анилин — бесцветная, трудно растворимая в воде маслянистая жидкость с т. кип. $182^\circ C$ и т. пл. $6^\circ C$. При хранении темнеет. Пары его весьма ядовиты. Дает характерное фиолетовое окрашивание при действии на его водный раствор хлорной извести. Впервые анилин получен в результате перегонки индиго с известью (1826). В незначительных количествах содержится в каменноугольной смоле. В промышленности анилин получают восстановлением нитробензола в паровой фазе водородом в присутствии никелевых или медных катализаторов.

Предложено применять в качестве восстановителя природный газ в присутствии хром-никель-кобальтового катализатора.

В промышленности анилин в значительных количествах используется в производстве ингредиентов резиновых смесей, пенопластов, красителей, лекарственных препаратов и т. д.

Диметиланилин — жидкость с т. кип. $193^\circ C$. Применяется в производстве красителей и взрывчатых веществ.

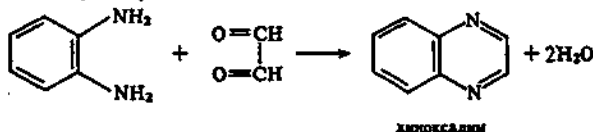
Дифениламин — кристаллическое вещество с т. пл. $54^\circ C$. Сернокислотный раствор его является реактивом на азотную кислоту и ее соли. Применяется в производстве цианиновых красителей, а также в качестве стабилизатора для пороха.

Толуидины. *p*-Толуидин — вещество кристаллическое, остальные изомеры — жидкости. Широко применяются в производстве красителей, особенно фуксина.

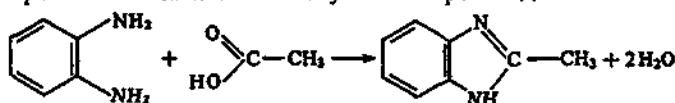
o-, *m*-, *p*-Фенилендиамин $C_6H_4(NH_2)_2$. Получают восстановлением нитроанилинов и *m*-динитробензола. Это бесцветные кристаллические вещества, легко окисляющиеся при хранении на воздухе.

o-Фенилендиамин чрезвычайно склонен к всевозможным реакциям конденсации за счет двух аминогрупп:

1) с диальдегидами, дикетонами, альдегидкетонами, альдо- и кето-кислотами, а также с оксикетонами он дает гетероциклические продукты конденсации. Например, с глиоксалем он дает **хиноксалин**:



2) с карбоновыми кислотами получаются производные бензимидазола:



m-Фенилендиамин наиболее устойчив из всех диаминов. Он широко применяется в синтезе красителей и в производстве искусственных смол. Токсичен.

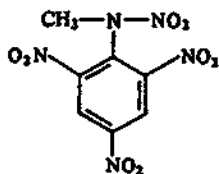
p-Фенилендиамин применяется в производстве различных красителей. Его алкильные и гидроксильные производные используют как проявители в цветной фотографии. Весьма токсичен.

Б. ЗАМЕЩЕННЫЕ АМИНЫ С АМИНОГРУППОЙ В ЯДРЕ

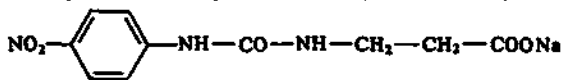
1. Галогено-, нитро- и сульфозамещенные амины

О методах получения галогено- и нитрозамещенных ароматических аминов говорилось ранее. Основность этих веществ ниже основности исходных аминов.

Нитроанилины находят большое применение в производстве красителей. Тетранитрометиланилин применяется под названием *тетрила* в качестве бризантного взрывчатого вещества:

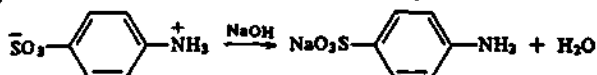


Производное *p*-нитроанилина — *суосан* — в 350 раз слаще сахара:



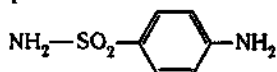
При нагревании анилина с серной кислотой до 200 °С получается сульфаниловая кислота.

Сульфаниловая кислота плохо растворима в воде. Она представляет собой внутреннюю соль. Со щелочами дает нормальные соли:



С кислотами солей не дает.

Сульфаниловая кислота широко применяется в анилиноокрасочной промышленности. Амид сульфаниловой кислоты



используют в медицине как противомикробное и противовирусное средство (белый *стрептоцид*). Это простейший представитель большой группы лекарственных веществ — сульфамидных препаратов, применение которых (с середины 30-х годов XX в.) произвело переворот в медицине. В настоящее время во врачебной практике применяется более 10 сульфамидных препаратов, из которых только некоторые упоминаются в этой книге (бисептол, сульфодиазин).

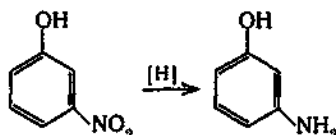
Механизм их действия на микроорганизмы рассмотрен на с. 542. Они являются антиметаболитами.

м-Сульфокислоту анилина (метаниловую кислоту) получают восстановлением *м*-нитробензолсульфокислоты. Применяется в производстве красителей. *о*-Изомер получают сульфированием *м*-броманилина с последующим удалением атома брома восстановлением.

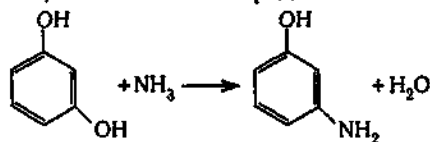
2. Аминофенолы

Аминофенолы довольно широко используются в лабораторной практике.

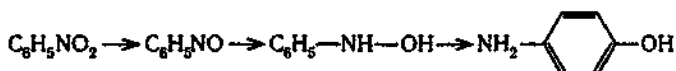
Способы получения. 1. Обычным методом получения аминофенолов является восстановление соответствующих нитрофенолов. Восстановление ведут цинковой пылью или дитионитом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в щелочном растворе:



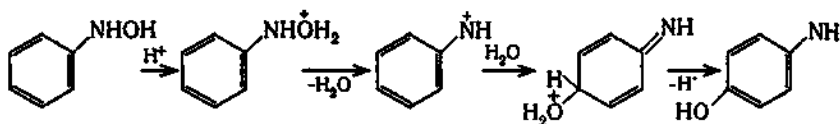
2. Аминофенолы можно также получить нагреванием с аммиаком двухатомных фенолов, особенно *мета*-ряда:



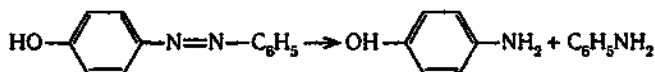
3. Промышленным способом получения *p*-аминофенола является электролитическое восстановление нитробензола в присутствии концентрированной серной кислоты. Образующийся фенилгидроксиламин претерпевает перегруппировку с образованием *p*-аминофенола:



Указанная перегруппировка проходит по межмолекулярному механизму:

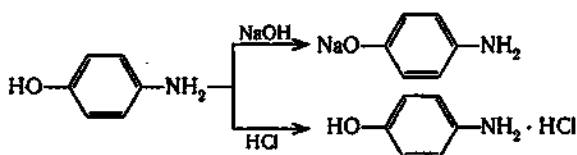


4. Удобным лабораторным способом получения аминифенолов является восстановление гидроксизосоединений:

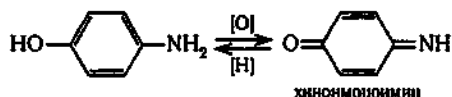


Физические и химические свойства. Аминифенолы — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде.

1. Аминифенолы обладают двумя весьма активными функциональными группами. Поэтому они образуют соли с кислотами и феноляты с едкими щелочами, т. е. проявляют амфотерные свойства:



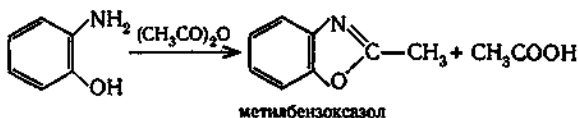
2. Аминифенолы — очень сильные восстановители, благодаря чему применяются в фотографии:



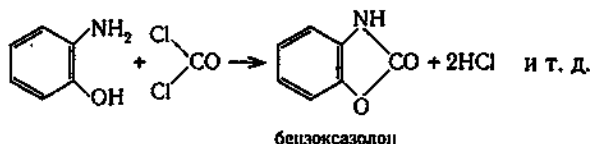
3. При ацилировании аминифенолов в первую очередь реагирует аминогруппа:



4. *o*-Аминофенолы при всевозможных реакциях легко дают гетероциклические соединения. Например, при взаимодействии с уксусным ангидридом:

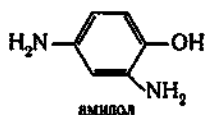


фосгеном:



Отдельные представители. Аминофенолы применяются как проявители в фотографии, в производстве красителей и лекарственных веществ.

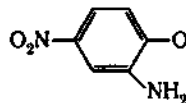
Обычными проявителями являются *родинал* (*п*-аминофенол), *метол* (*п*-метиламинофенол) $\text{CH}_3\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, *амидол* (2,4-диаминофенол):



Все эти вещества обычно применяют в виде солей.

Анизидины (метоксанилины) и *фенетидины* (этоксанилины) используются в производстве азокрасителей, *п*-аминофенол — в производстве сернистых красителей, *м*-диметиламинофенол — в производстве родаминовых и розаминовых красителей. В медицине применяется *фенацетин* — *п*-ацетофенетидин.

Пропиловый эфир 2-амино-4-нитрофенола $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{OC}_3\text{H}_7)$ в 400 раз более сладок, чем обычный сахар.

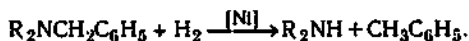


В. АМИНЫ С АМИНОГРУППОЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

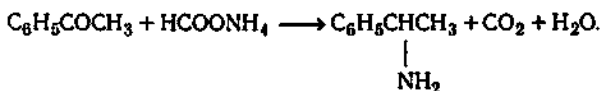
Амины, содержащие остатки аммиака в боковой цепи, получают способами, обычными для получения аминов жирного ряда, при взаимодействии аммиака с хлористым бензилом образуются бензиламин, дибензиламин и трибензиламин:



Амины такого рода — несколько менее сильные основания, чем алифатические амины. Связь между атомом азота и бензилом легко разрывается при каталитическом гидрировании. Поэтому бензильная группа может быть использована для защиты аминогруппы во время конденсации (в другой части молекулы) и затем легко может быть удалена:

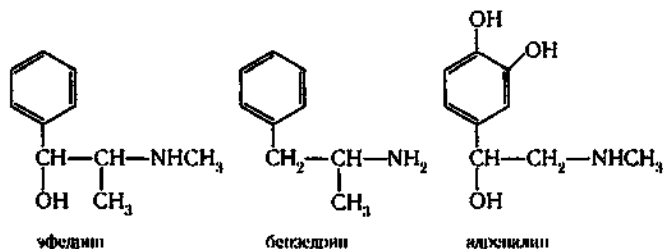


α -Фенилэтиламин обычно получают в лаборатории из ацетофенона *реакцией Лейкарта*:

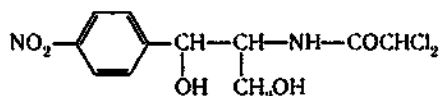


Он легко может быть разделен на две оптически активные формы, которые легко используют для разделения рацемических кислот. Важным преимуществом реакций Лейкарта по сравнению с другими методами восстановления является то, что галоген и нитрогруппа, которые могут присутствовать в ароматическом ряду, не затрагиваются.

β -Фенилэтиламин можно рассматривать как родоначальное вещество большой группы важных лекарственных веществ, известных как симпатомиметические амины. Название указывает на то, что эти соединения имитируют явления, возникающие при возбуждении симпатической нервной системы. Например, они расширяют зрачок глаза, усиливают сердечные ритмы, увеличивают давление крови. К числу таких соединений принадлежат: *эфедрин*, *бензедрин* (*фенилин*) — препарат, снимающий чувство усталости, *адреналин* — гормон надпочечников, обладающий способностью сужать кровеносные сосуды:



К этой же группе веществ относится и антибиотик *хлоромидетин* (*симптолин*)



выделенный из микроорганизмов почки. Это первый антибиотик, который был синтезирован способом, позволяющим организовать промышленное производство.

ГЛАВА 22 ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Ароматическими диазосоединениями называют различные по строению, однако легко взаимопревращаемые соединения: соли диазония, диазогидроксиды и металлические соли последних (диазотаты), диазоцианиды и другие подобные вещества.

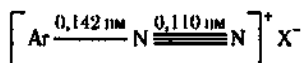
Строение

В молекуле диазо- и азосоединений два атома азота связаны между собой. В диазосоединениях эти два атома соединены только с одним углеводородным радикалом, в азосоединениях — с двумя.

Наиболее важными соединениями являются соли диазония. Строение солей диазония в настоящее время не вызывает сомнений. Они состоят из

диазокатиона и аниона, например $[C_6H_5N_2]^+Cl^-$ (хлористый бензолдiazоний). По своему характеру они подобны аммониевым солям.

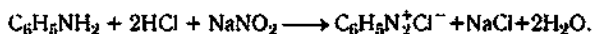
Диазокатион — сопряженный ион, в котором каждый из атомов азота несет частичный положительный заряд:



Измерение межатомных расстояний в бензолдiazонийхлориде показало, что они близки к расстояниям соответственно в простой и тройной связях.

Способы получения

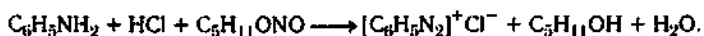
Реакцию образования диазосоединений из аминов называют *диазотированием*. Диазотирование проводят действием на водный раствор амина азотистой кислоты, получаемой из ее солей, в присутствии избытка минеральной кислоты. На один эквивалент амина следует брать не менее 2,5 эквивалентов минеральной кислоты. Один эквивалент идет на выделение азотистой кислоты, один — на образование соли диазония:



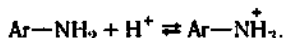
Избыток кислоты необходим для стабилизации соли диазония. В его отсутствие идут побочные реакции, например образование диазоаминосоединений (см. ниже).

Таким путем получают водные растворы солей диазония. Обычно эти соли очень хорошо растворимы в воде.

Если требуется получить свободную соль диазония, то реакцию диазотирования проводят в каком-либо органическом растворителе с помощью эфиров азотистой кислоты. Тогда соль диазония выпадает в осадок:



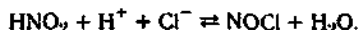
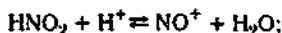
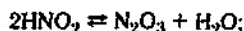
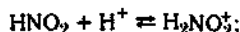
По мере уменьшения основности аминов применение обычного метода диазотирования становится все более затруднительным, так как аммониево-аминное равновесие смещается в сторону трудно растворимого в воде основания:



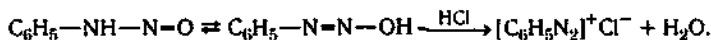
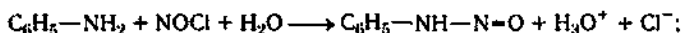
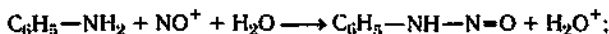
Поэтому с убыванием основности аминов обычно увеличивают концентрацию кислоты. Слабоосновные амины гладко диазотируются в 90—96%-ной серной кислоте или с помощью пикрильной кислоты.

Так как соли диазония чувствительны к повышению температуры, реакцию диазотирования ведут, охлаждая реакционную смесь льдом, при температуре не выше 5 °С. Соли диазония — кристаллические вещества. В сухом состоянии они весьма взрывоопасны.

Образование диазосоединений из аминов можно представить следующим образом. Азотистая кислота в кислой среде дает несколько диазотирующих агентов (H_2NO_2^+ , N_2O_3 , NO^+ , NOCl):



Роль каждого из них в реакции зависит от концентрации кислоты и амина. Взаимодействуя с аминами, все они дают нитрозоамины, превращаются в кислой среде в соли диазония:

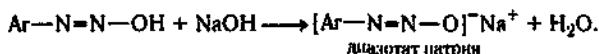


При подщелачивании растворов солей диазония происходит образование диазогидроксида:

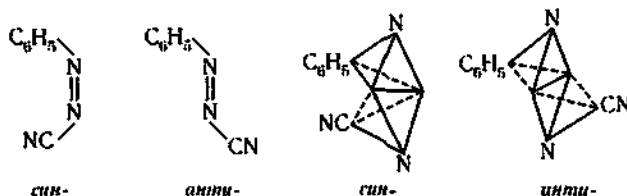


Образование диазогидроксида объясняется тем, что при взаимодействии диазокатиона с гидроксильным ионом положительный заряд полностью смещается к крайнему атому азота и между ним и гидроксильной группой возникает ковалентная связь.

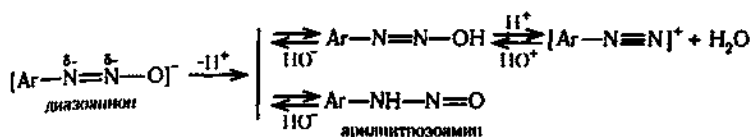
Диазогидроксиды в свободном виде не выделены. В водных растворах они проявляют амфотерные свойства: при действии кислот дают соли диазония, при действии щелочей — *диазотаты*:



Диазогидроксиды, диазотаты, диазоцианиды и другие подобные вещества с группировкой —N=N— могут существовать в двух формах — *син-* и *анти-*:



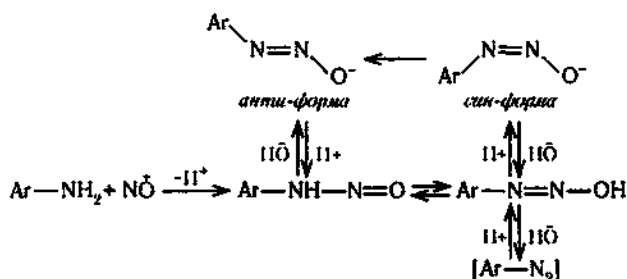
Под подкислении диазотата образуется два таутомерных соединения — диазогидроксид и *нитрозоамин*:



Арилнитрозоамин плохо растворим в воде и выпадает в осадок. Диазогидроксид в кислой среде постепенно переходит в соль диазония.

Таким образом, в растворах диазосоединения существуют диазокатионы и диазоанионы: $[\text{ArN}_2]^+$ и $[\text{ArN}_2\text{O}]^-$. Концентрацию того или иного иона в растворе можно увеличить изменением pH среды.

Общая схема рассмотренных взаимных превращений диазосоединений имеет вид

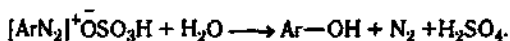


Физические и химические свойства

Наибольший практический интерес представляют соли диазония. Они способны вступать в целый ряд превращений и открывают путь к синтезу из аминов самых различных классов соединений.

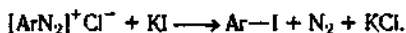
Реакции солей диазония могут протекать с выделением и без выделения азота.

А. Реакции с выделением азота. 1. При кипячении кислых растворов солей диазония выделяется азот и образуются фенолы:



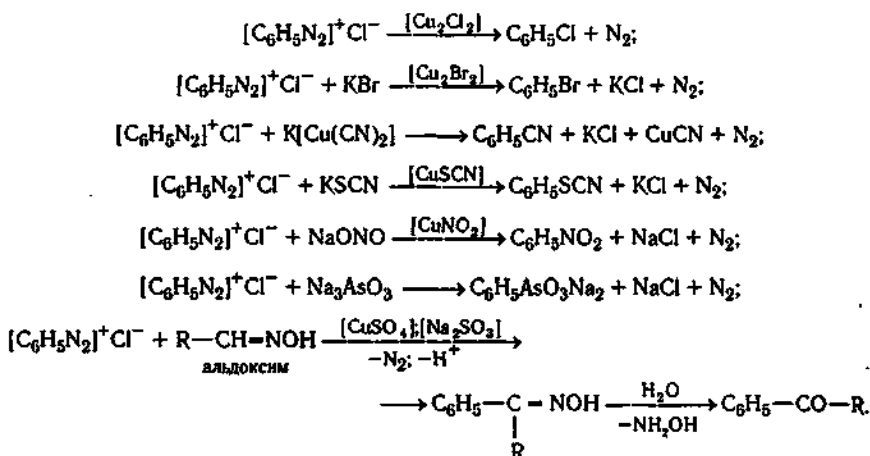
Лучше всего применять для этой цели соли серной кислоты, так как с другими кислотами могут происходить побочные явления.

2. При нагревании солей диазония с иодидом калия диазогруппа замещается иодом:



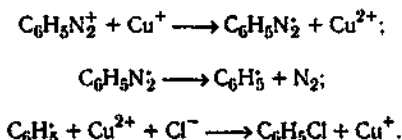
3. Замещение диазогруппы на другие атомы или группы требует применения в качестве катализаторов соответствующих солей меди или мед-

ного порошка (Л. Гаттерман, Т. Зандмейер). Ниже приводятся несколько типичных реакций:

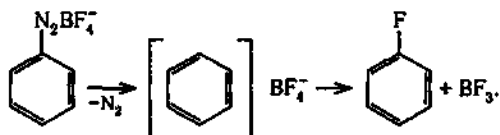


Эти реакции могут быть использованы для получения ароматических соединений различных классов.

Каталитическое действие солей меди скорее всего связано с тем, что они способствуют образованию *арильных радикалов*, например, по схеме:

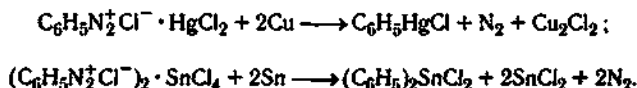


Нагревание фторборатных солей диазония является лучшим методом введения фтора в ароматическое кольцо (*реакция Шимана*):

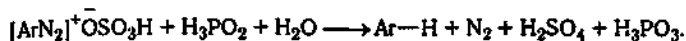


В отличие от реакций Зандмейера промежуточной частицей здесь является не радикал, а арильный катион. Разложение соли проходит по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$.

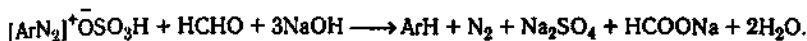
4. А. Н. Несмеяновым разработан метод получения металлоорганических соединений многих металлов действием металлических порошков на двойные соли диазония, например:



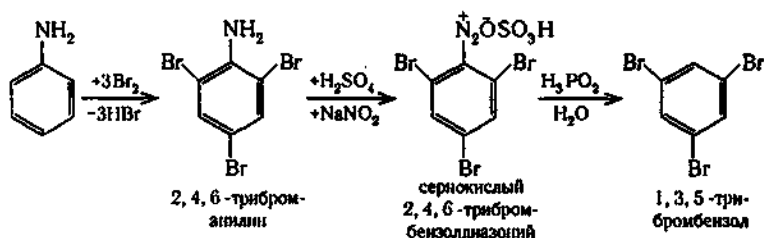
5. Некоторые восстанавливающие агенты могут быть использованы для замещения диазониевой группы водородом. Фосфорноватистая кислота дает лучшие выходы:



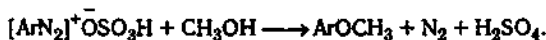
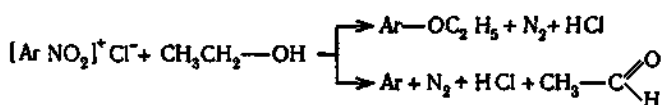
Можно проводить восстановление щелочным раствором формальдегида:



Восстановление дает возможность использовать аминогруппу для активирования ядра или для требуемой ориентации; затем она может быть удалена диазотированием и восстановлением. Этот принцип органического синтеза иллюстрируется следующим рядом реакций (получение 1,3,5-трибромбензола):

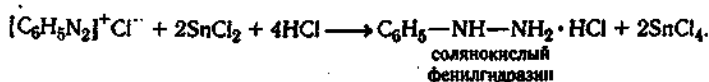


Восстановление диазониевых соединений иногда достигается с помощью алифатических спиртов, однако эта реакция часто сопровождается образованием алкоксипроизводных:



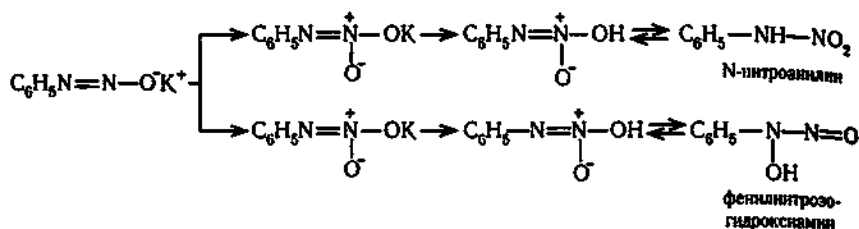
В. Реакции без выделения азота. К реакциям диазосолей без выделения азота относятся реакции восстановления, окисления и сочетания.

1. Восстановление диазосоединений. В мягких условиях при действии, например, солянокислого раствора хлорида олова или цинковой пыли в уксусной кислоте диазосоли восстанавливаются с образованием солей арилгидразинов:

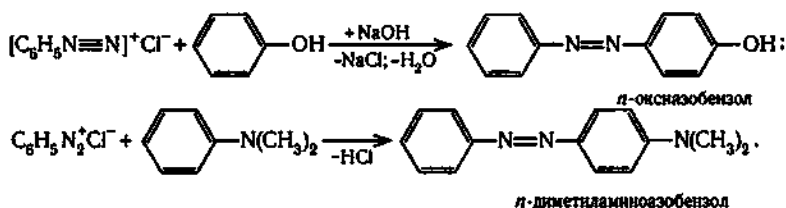


Эта реакция имеет большое значение, так как арилгидразины применяются для получения некоторых красящих и лекарственных веществ, а также как реагенты на альдегиды и кетоны.

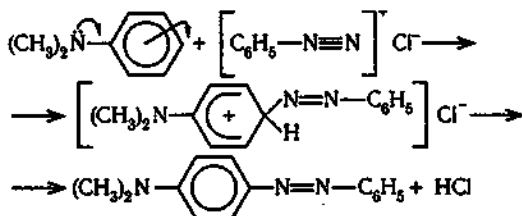
2. Окисление диазосоединений. При окислении диазотатов пероксидом водорода получаются нитроамины и нитрозогидроксиламины:



3. Реакция азосочетания. Эта реакция легко идет при действии солей диазония на фенолы в слабощелочном растворе и на ароматические амины в слабокислом растворе:

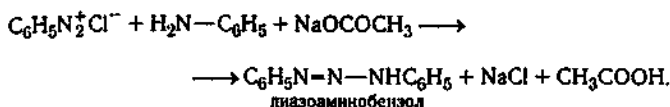


Азосочетание — реакция электрофильного замещения, аналогичная нитрованию, сульфированию и галогенированию. Активным реагентом является только диазокатион (другие формы диазосоединений в реакции азосочетания участия не принимают):

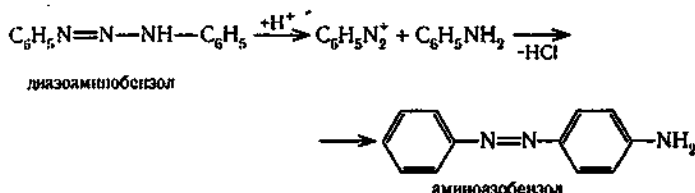


Диазониевый ион замещает водород только в ароматическом ядре, содержащем сильно активирующие группы, такие, как амино- или гидроксильная группа. Сочетание не идет в сильноокислом растворе, так как аминогруппа превращается в аммонийную, дезактивирующую бензольное ядро. Сочетание с фенолами идет в слабощелочной среде, так как фенолят-ион значительно активнее, чем сам фенол. Благодаря участию в сопряжении с ядром свободных электронов кислородного атома повышается электронная плотность в бензольном ядре. Сочетание всегда идет в *п*-положение, а если это положение занято, то в *о*-положение.

В случае первичных и вторичных ароматических аминов в нейтральной и слабокислой среде азогруппа вступает не в ароматическое ядро, а в аминогруппу. Образуются *диазаминосоединения*:



Под влиянием кислот при нагревании диазаминосоединения превращаются в аминазосоединения. Это превращение не имеет характера молекулярной перегруппировки. Оно идет через промежуточное образование соли диазония:



Азосоединения — вещества окрашенные, так как содержат *хромофорную группу* $-\text{N}=\text{N}-$, способствующую поглощению света в видимой области спектра. Гидрокси- и аминазосоединения являются красителями.

Ауксохромные гидрокси- и аминогруппы углубляют цвет и способствуют связыванию красителей с волокном.

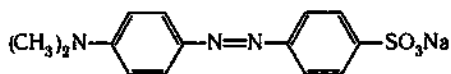
Появление окраски обуславливается поглощением веществом света в интервале длин волн $\lambda = 400-800$ нм. Этим длинам волн отвечает энергия 297,3—153,7 кДж/моль. Поглощаемая энергия расходуется на возбуждение внешних электронов: эти электроны переходят на более высокую (обычно разрыхляющую) орбиталь. Возбужденная молекула может далее путем перераспределения энергии диссоциировать или вернуться в основное состояние с излучением (флуоресценция или фосфоресценция) или без излучения.

Для появления окраски необходимо присутствие в соединении достаточно длинной сопряженной системы кратных связей (хромофора).

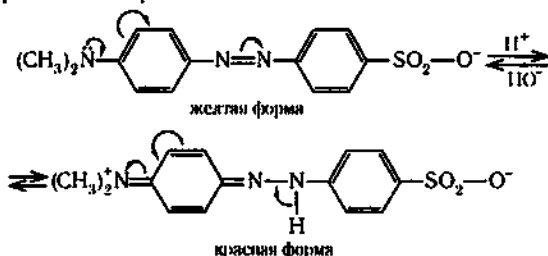
Для того чтобы краситель связывался с волокном, необходимо, чтобы он содержал полярные группы, способные взаимодействовать с полярными группами волокна (*прямое крашение*), либо растворялся в волокне (*дисперсионные красители*), либо связывался с другим веществом, нанесенным на ткань (*протравное крашение*).

В современной промышленности азосоединения составляют свыше половины красителей по номенклатуре и четверти по тоннажу.

В лабораторной практике в качестве индикатора используется азокраситель *метилловый оранжевый*:



Переход его из одной окрашенной формы в другую в зависимости от реакции среды определяется равновесием:



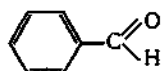
Азокрасители часто получают непосредственно на волокне (*ледяное крашение*): сначала обрабатывают ткань азосоставляющей (каким-либо фенолом или амином), а затем наносят рисунок ледяным раствором какой-либо соли диазония.

ГЛАВА 23

АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Для ароматических альдегидов и кетонов, подобно аналогичным соединениям жирного ряда, характерно наличие карбонильной группы >C=O , связанной с атомом углерода бензольного ядра или боковой цепи.

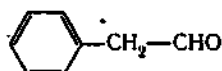
Альдегиды с карбонильной группой первого типа обычно называют по соответствующим им ароматическим кислотам *, а с карбонильной группой в боковой цепи — как арилзамещение альдегиды жирного ряда. Например:



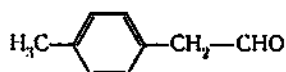
бензойный альдегид



n-толуновый альдегид



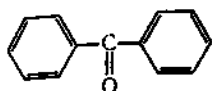
фенилуксусный альдегид



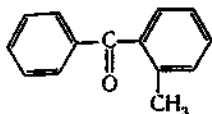
n-толилуксусный альдегид

* По номенклатуре ИЮПАК циклические альдегиды называют, добавляя к названию углеводорода окончание *-карбальдегид*.

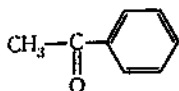
Кетоны бывают чисто ароматическими и жирноароматическими. Называют их по радикалам, например:



дифенилкетон или бензофенон



o-толилфенилкетон



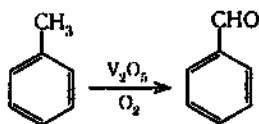
метилфенилкетон или ацетофенон

1. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

Способы получения

По способам получения и химическим свойствам ароматические альдегиды напоминают соответствующие соединения жирного ряда. Однако имеются и некоторые существенные особенности.

1. Окисление углеводородов. Получение ароматических альдегидов, особенно бензальдегида, окислением углеводородов давно уже перестало быть только лабораторным методом. Наиболее перспективно окисление кислородом воздуха на катализаторе (например, на V_2O_5) и на оксидах урана и молибдена или в присутствии нитратов аммония-церия):



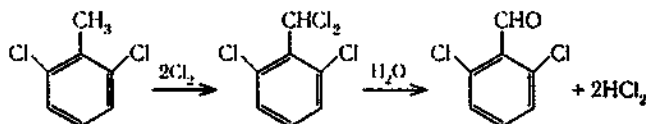
Можно также применять и другие окислители, например диоксид марганца в 65%-ной серной кислоте при 40 °С.

2. Гидролиз геминальных дигалогенопроизводных. До последнего времени бензойный альдегид получали превращением толуола в хлористый бензильден с последующим гидролизом:

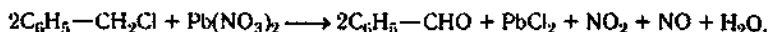


Хлорирование ведут при облучении. Полученный продукт фракционируют. Отвечающую хлористому бензильдену фракцию гидролизуют водой при 95—100 °С в присутствии железного катализатора.

Этот метод используется и для получения различных замещенных бензальдегидов, например дихлорбензальдегида из дихлортолуола:



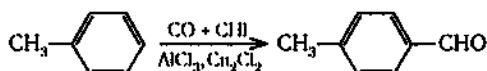
3. Гидролиз и окисление моногалогенопроизводных. Из галогенопроизводных типа хлорного бензила можно получать альдегиды, действуя на них, например, водными растворами нитрата свинца или меди:



или хромата калия в гексаметилфосфотриамиде (гексаметаполе) в присутствии краун-эфиров (дициклогексил-18-краун-6) (см. гл. 4) или ионообменных смол, содержащих хромовую кислоту.

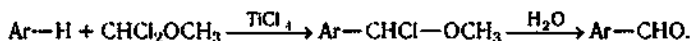
4. Прямое введение альдегидной группы в ядро. Для ароматического ряда известны реакции прямого введения альдегидной группы, не имеющие аналогий в жирном ряду.

а) При действии на ароматические углеводороды смеси оксида углерода (II) с HCl в присутствии катализатора ($\text{AlCl}_3 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$) * получаются ароматические альдегиды. Бензол в эту реакцию вступает очень плохо. Его гомологи дают альдегиды с выходом 50—60% (реакция Гаттермана — Коха):

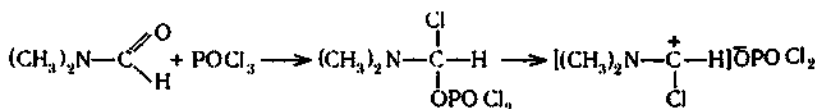
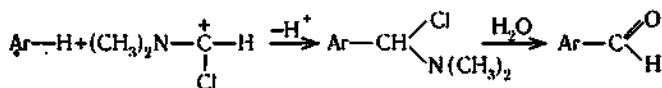


Предполагается, что в качестве промежуточного продукта здесь образуется неустойчивый хлористый формил.

б) Ароматические альдегиды получают также действием на углеводороды дихлорметилового эфира в присутствии катализаторов реакции Фриделя — Крафта:

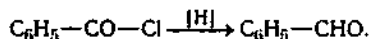


в) Ароматические соединения (фенолы, эфиры, амины) формулируют действием диалкиламидов муравьиной кислоты и POCl_3 (реакция Вильсмейера):



* Под давлением реакция идет и без Cu_2Cl_2 .

5. Получение ароматических альдегидов из производных кислот. Этот способ находит большое применение. Так, например, на палладиевых и никелевых катализаторах удается восстанавливать хлорангидриды кислот до альдегидов. Катализатор обычно несколько отравляют серой, чтобы предупредить дальнейшее восстановление альдегида в спирт (*реакция Розенмунда*):



6. Другие способы. Для получения ароматических альдегидов могут быть использованы различные способы, применяемые и для получения альдегидов жирного ряда: окисление первичных спиртов, синтеза с участием магнийорганических соединений и др.

Физические и химические свойства

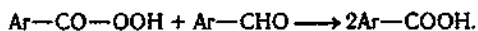
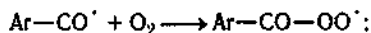
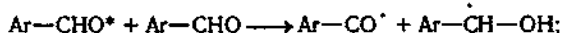
Ароматические альдегиды — большей частью нерастворимые в воде жидкости с запахом горьких миндалей. Альдегиды с удаленной от ядра карбонильной группой имеют более резкий запах.

Ароматические альдегиды вступают в большинство реакций, свойственных альдегидам жирного ряда. Они окисляются оксидом серебра до кислот с тем же числом углеродных атомов. Присоединяют синильную кислоту и гидросульфит натрия. Реагируют с гидросиламином, гидразином и его производными с образованием кристаллических веществ.

Альдегиды типа бензойного не способны к альдольной конденсации, характерной для альдегидов жирного ряда, так как не имеют атомов водорода в α -положении к карбонильной группе.

Однако для ароматических альдегидов возможны и такие превращения, которые не характерны для альдегидов жирного ряда:

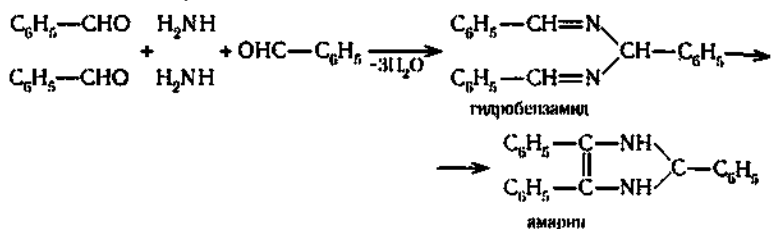
1. Ароматические альдегиды при хранении с доступом воздуха в короткое время самопроизвольно окисляются до кислот. Окисление ускоряется светом и катализаторами — солями металлов, например железа. Реакция имеет цепной радикальный характер, причем в качестве промежуточных продуктов получают гидропероксиды. Пероксиды легко обнаруживаются в окисленном бензальдегиде:



Окисление предотвращается присутствием ничтожных количеств ингибиторов (фенолов или аминов). Присутствие 0,001% гидрохинона задерживает окисление бензальдегида. Это указывает на цепной характер реакции.

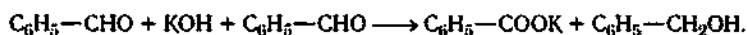
2. В отличие от альдегидов жирного ряда ароматические альдегиды реагируют с аммиаком в молярном отношении 3 : 2. Из бензойного альдегида

получается *гидробензамид*, превращающийся при нагревании в присутствии кислот в *амарин*:



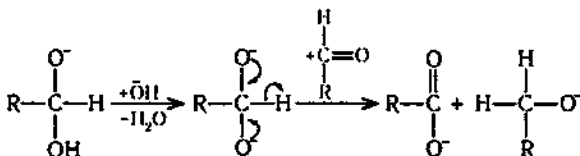
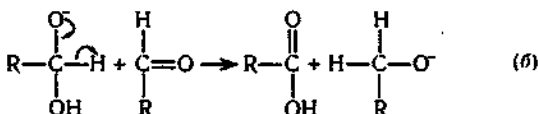
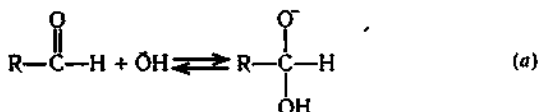
3. Ароматические альдегиды полимеризуются гораздо труднее, чем альдегиды алифатического ряда из-за большей стабильности их протонированной формы (стабилизация сопряжением).

4. В присутствии водного или спиртового раствора щелочи (50%) ароматические альдегиды образуют соответствующие спирт и соль кислоты (*реакция Канницаро*):



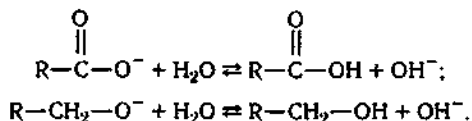
Большинство альдегидов жирного ряда в этих условиях подвергается *осмолению**, однако если в молекуле альдегида отсутствуют атомы водорода в α -положении, то реакция протекает вполне гладко (гл. 5.1).

Вероятный механизм реакции, происходящей в водной среде, следующий. Альдегид присоединяет гидроксильный ион и образующийся анион либо непосредственно (а), либо после взаимодействия еще с одним гидроксильным ионом (б) передает гидридный анион другой молекуле альдегида:

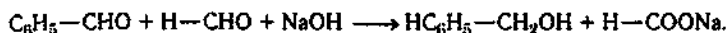


* В других условиях, например при нагревании с водными растворами гидроксидов щелочно-земельных металлов, в реакцию Канницаро вступают и альдегиды, содержащие α -водородные атомы, например изомасляный альдегид.

Образующиеся анионы кислоты и спирта взаимодействуют с водой:

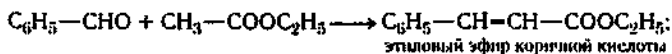
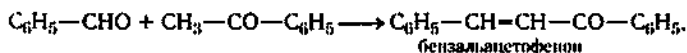
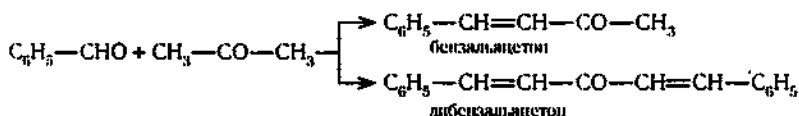
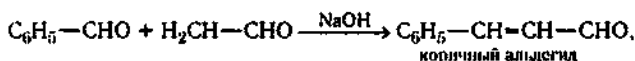


При нагревании ароматического альдегида с избытком муравьиного альдегида в присутствии концентрированного раствора едкого натра ароматический альдегид полностью восстанавливается в соответствующий спирт, в то время как муравьиный альдегид окисляется в муравьиную кислоту (*смешанная реакция Канниццаро*):

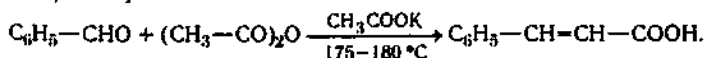


5. Ароматические альдегиды очень легко вступают в реакции конденсации с альдегидами, кетонами, эфирами и ангидридами кислот жирного ряда. Рассмотрим примеры таких реакций:

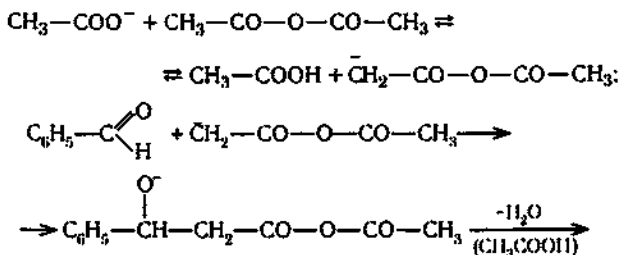
а) *конденсация Кляйзена*:

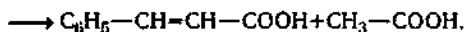
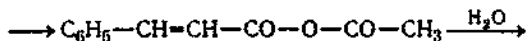


б) *реакция Перкина*:

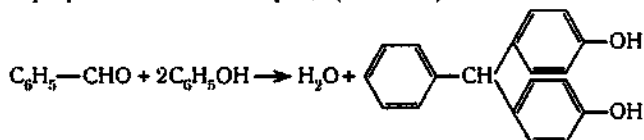


Во всех этих случаях в качестве катализаторов применяются щелочные реагенты. Механизму этих реакций посвящено большое число работ. Вероятный механизм реакции Перкина выражается схемой (ср. со схемой альдольной конденсации):



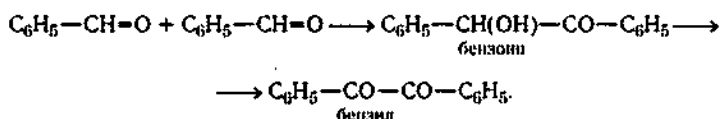


6. Аналогично проходят реакции между ароматическими альдегидами и ароматическими соединениями с подвижными атомами водорода. Так, например, большое значение в синтезе красителей имеет реакция конденсации альдегидов с фенолами и ароматическими аминами. Так получают красители трифенилметанового ряда (гл. 25.2):

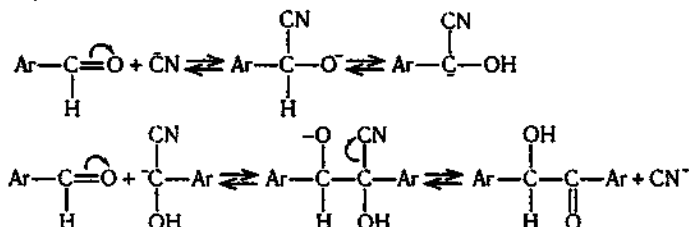


7. С первичными ароматическими аминами альдегиды образуют азометины (гл. 21), с третичными — производные трифенилметана (гл. 26):

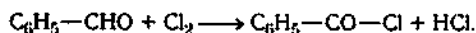
8. Специфичной для ароматических альдегидов является бензоиновая конденсация, идущая под влиянием солей синильной кислоты (Н. Н. Зинин). В жирном ряду такие конденсации идут только при действии энзимов:



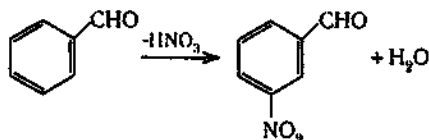
Бензоил легко окисляется в дикетон *бензил*. Механизм бензоиновой конденсации:



9. При действии хлора на бензальдегид получается хлорангидрид бензойной кислоты:

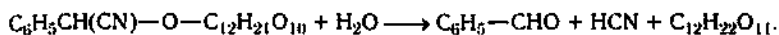


10. При электрофильном замещении альдегидная группа направляет заместители в *м*-положение. Так, например, при нитровании бензальдегида образуется *м*-нитробензальдегид:



Отдельные представители. Применение

Из ароматических альдегидов наибольшее значение имеет *бензальдегид* — жидкость с запахом горького миндаля. Т. кип. 179 °С. На воздухе быстро окисляется в бензойную кислоту и поэтому хранится в доверху наполненных и плотно закрытых склянках. Бензальдегид встречается в виде гликозида амигдалина в масле горьких миндалей, в косточках вишни, абрикоса, персика и т. д. Амигдалин под влиянием энзимов дает бензальдегид, синильную кислоту и генциобиозу (дисахарид — 6-глюкозидоглюкозу):

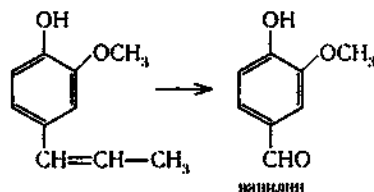


Бензальдегид широко применяется в производстве красителей, душистых веществ.

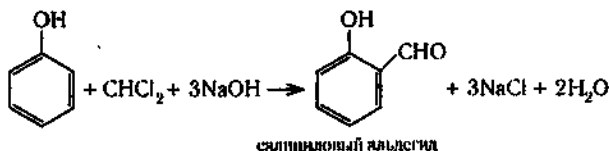
В парфюмерной промышленности применяется *коричный альдегид* $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$.

2. ЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ. ГИДРОКСИАЛЬДЕГИДЫ

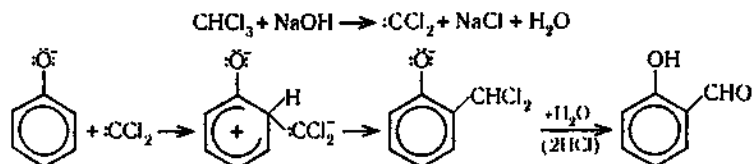
Из замещенных ароматических альдегидов наибольшее значение имеют гидроксиальдегиды. Их получают окислением фенолов с непредельными радикалами:



или реакцией Тимани — Реймера:



Последняя реакция идет только с фенолами, но не с их эфирами. В качестве побочных продуктов получают кетоны. Механизм реакции:



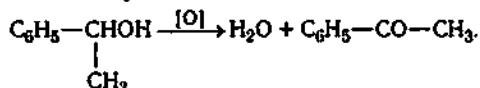
Наибольшее значение из оксальдегидов имеет *салициловый альдегид*. Он встречается в природе. Главное его применение — синтез кумарина (гл. 24) и некоторых красителей.

Широко применяется в качестве вкусового средства *ванилин*, являющийся в то же время половым феромоном самцов клопа-черепашки.

3. АРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

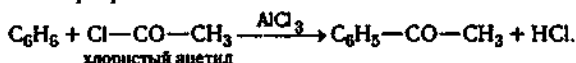
Способы получения

Для получения ароматических кетонов могут быть использованы многие методы получения кетонов жирного ряда, например окисление вторичных ароматических спиртов:

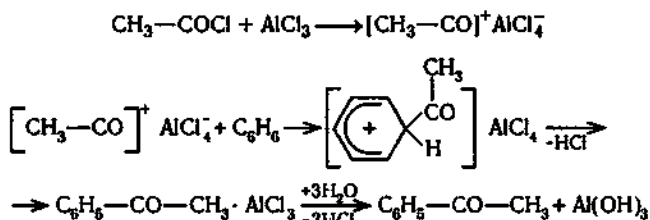


Кроме того, имеются и специфические методы получения кетонов этого ряда.

1. Основным методом получения ароматических кетонов служит реакция Фриделя — Крафта:

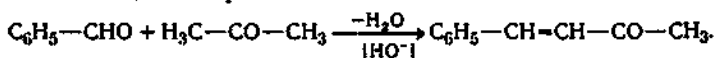


Предполагается, что хлорид алюминия образует с хлорангидридом комплекс, который становится активным началом в реакции под влиянием избытка хлорида алюминия:

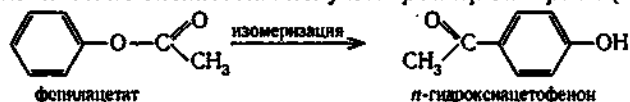


В качестве исходных веществ для этой реакции могут применяться углеводороды, эфиры фенолов.

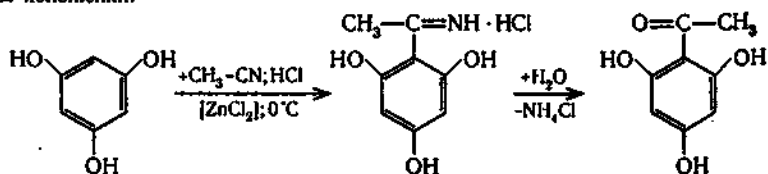
2. Непредельные ароматические кетоны получают конденсацией ароматических альдегидов с жирными кетонами:



3. Ароматические оксикетоны получают реакцией Фриса (гл. 20):



4. Для получения ароматических фенолокетонов применяется также метод Геша. Исходными веществами являются многоатомные фенолы, особенно с гидроксильными группами в *m*-положении:

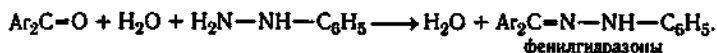
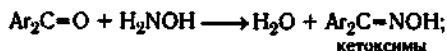


Физические и химические свойства

Ароматические кетоны — жидкости или твердые вещества с приятным цветочным запахом. Нерастворимы в воде.

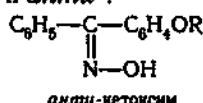
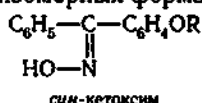
Ароматические кетоны менее реакционноспособны, чем кетоны жирного ряда; они, например, не реагируют с гидросульфитом натрия.

1. Большинство кетонов реагирует с гидроксиламином и производными гидразина по обычной схеме (механизм см. гл. 5.1):



Из всех этих азотистых производных кетонов наибольший интерес представляют оксимы.

Оксимы ароматических несимметричных кетонов существуют в двух геометрически изомерных формах, *син*- и *анти*-:



Более стойкой является *анти*-форма. Она получается из *син*-формы действием кислот. Облучением можно превратить *анти*-форму в *син*-форму. Все эти превращения напоминают переход малеиновой кислоты в фумаровую и обратно (рис. 62).

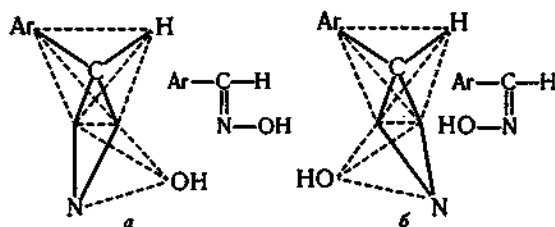


Рис. 62. Схематическое изображение строения оксимов ароматических альдегидов:
а — *син*-форма; б — *анти*-форма

син-Формой принято считать изомер, содержащий меньший радикал в *цис*-положении с гидроксильной группой оксима.

Для оксимов кетонов обозначения *син*- и *анти*- неудобны, так как при этом обязательно надо указывать, по отношению к какому из радикалов находится в *син*- или *анти*-положении гидроксильная группа. Поэтому для однозначного обозначения конфигурации оксимов все чаще используется *E, Z*-система, в которой старшинство заместителей определяется подсчетом атомных номеров (гл. 1.2). Обозначение *Z* соответствует при этом *цис*-положению старших групп, обозначение *E* — их *транс*-положению. Приведенные ранее стереоизомеры оксимов получают следующие названия:

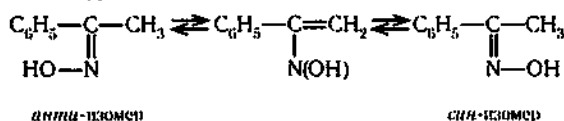
син-бензальдоксим — *E*-бензальдоксим;

анти-бензальдоксим — *Z*-бензальдоксим;

син- ω -бромацетофеноноксим — *E*- ω -бромацетофеноноксим;

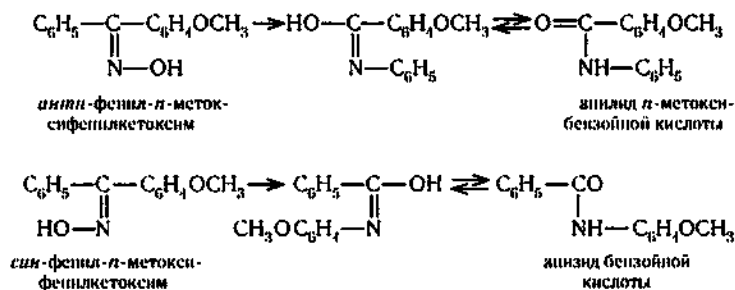
анти- ω -бромацетофеноноксим — *Z*- ω -бромацетофеноноксим.

Оксимы жирноароматических кетонов обычно (но не всегда) существуют в одной более стойкой форме. Возможно, это связано со способностью их к таутомерии, которая ведет к переходу одного оксима в другой, более стойкий:

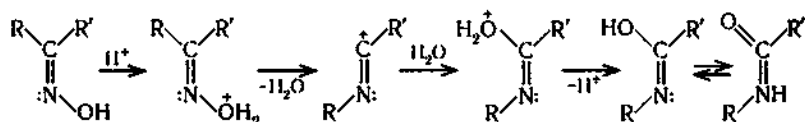


Наличие заместителей в бензольном ядре повышает стабильность стереоизомерных оксимов; так, например, 2-бром-5-нитроацетофеноноксим существует в виде устойчивых *син*- и *анти*-форм с т. пл. 171 и 132 °С соответственно.

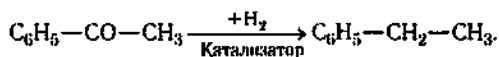
Большое значение имеет бекмановская перегруппировка оксимов, происходящая под влиянием концентрированных минеральных кислот, хлорангидридов и ангидридов кислот. Два изомерных оксида дают при этом два изомерных амида:



Предполагаемый механизм этой перегруппировки следующий:

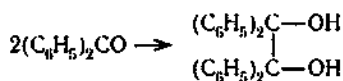


2. Присоединение водорода к ароматическим кетонам в различных условиях приводит к различным продуктам. При каталитическом восстановлении кетонов с α -положением карбонильной группы по отношению к бензольному ядру образуются углеводороды:

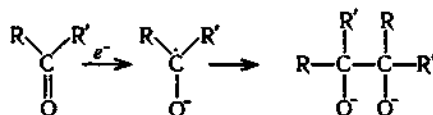


Восстановление по Клименсену — нагреванием альдегидов или кетона с амальгамой цинка в водной HCl — также приводит к углеводородам.

При восстановлении щелочными металлами в апротонных растворителях кетоны изучаемого ряда дают пинаконы:



Здесь имеет место перенос электрона от металла к карбонилу:

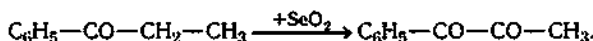
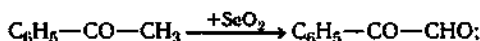


3. Магнийорганические соединения нормально присоединяются к большинству кетонов (гл. 3.1).

4. Присоединение щелочных металлов к чисто ароматическим кетонам дает металлкетилы. Это интенсивно окрашенные вещества, которым приписывается радикальная структура:

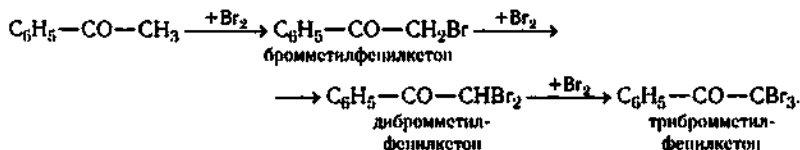


5. Жирноароматические кетоны легко окисляются. При окислении SeO_2 они дают альдегидокетоны или α -дикетоны:



При действии более сильных окислителей образуются ароматические кислоты.

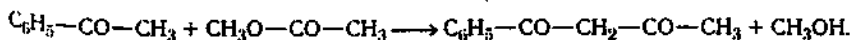
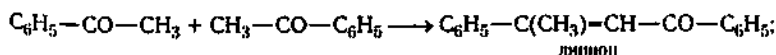
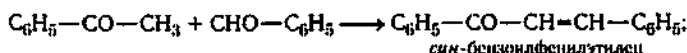
6. Жирноароматические кетоны благодаря подвижности водородных атомов у α -углеродного атома весьма склонны к реакциям замещения водородных атомов. Так, они легко галогенируются, причем даже в присутствии таких катализаторов, как железо, замещение идет в боковой цепи:



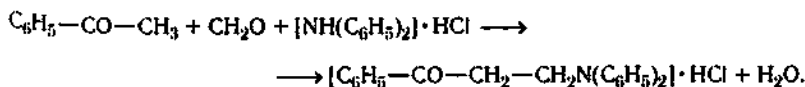
Моногалогенозамещенные ацетофенона называют *фенилгалогенидами*. Они применяются для идентификации кислот (в виде фенилэфиров). Лакриматоры.

7. По той же причине жирноароматические кетоны способны к различным реакциям конденсации за счет α -водородных атомов по отношению к карбонильной группе:

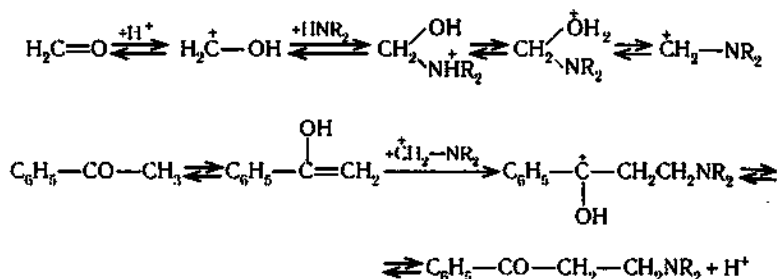
а) конденсация Кляйзена:



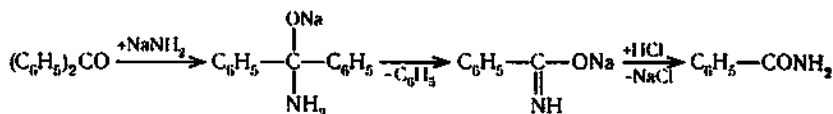
б) реакция Манниха:



Возможный механизм:



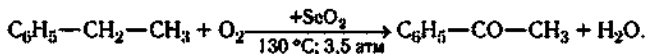
9. Чисто ароматические кетоны расщепляются амидом натрия по схеме:



Эта реакция позволяет устанавливать строение кетонов.

Отдельные представители. Применение

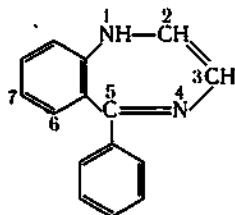
Ацетофенон — т. пл. 20 °С, т. кип. 202 °С. Имеет запах цветов черемухи. Встречается в каменноугольной смоле. Ацетофенон в настоящее время производит в промышленных масштабах каталитическим окислением этилбензола кислородом воздуха:



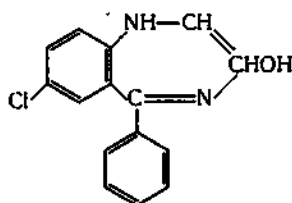
Применяется в парфюмерии.

Бензофенон существует в двух модификациях с т. пл. 27 и 49 °С. Устойчивой является последняя. Применяется в парфюмерной промышленности.

Галогенозамещенные *о*-аминобензофеноны применяются в синтезе большой группы успокаивающих лекарственных препаратов (транквилизаторов) производных бензазепина, например *тазепам* (7-хлор-2,3-дигидро-3-окси-5-фенил-1Н-1,4-дiazепин-2-он):



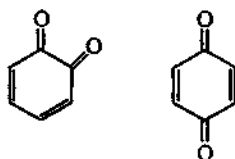
бенздиазепин



тазепам

4. ХИНОНЫ

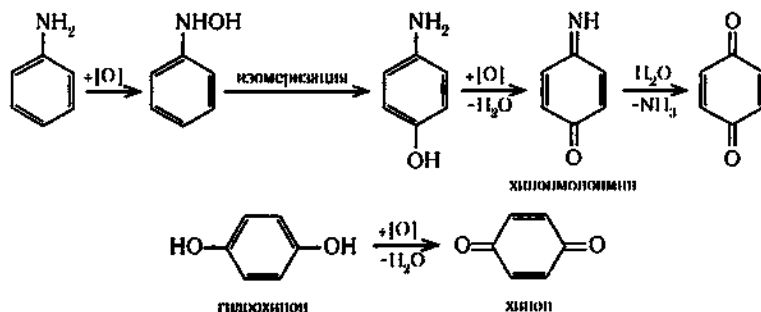
Хиноны — специфический класс циклических карбонильных соединений. Они не являются в строгом смысле ароматическими соединениями. Ядро хинона не проявляет ароматического характера. Однако хиноны так легко получаются из ароматических соединений и так легко в них переходят, что оказывается наиболее целесообразным рассматривать их при изучении соединений ароматического ряда. Первый представитель ряда хинонов — *п*-бензохинон — был получен А. А. Воскресенским в 1838 г. окислением хинной кислоты, откуда и получил название весь класс соединений. *О*- и *п*-Хиноны имеют строение непредельных аlicиклических дикетонов:



Замещенные хиноны встречаются в природе в форме пигментов в растениях, включая бактерии и грибы.

Способы получения

Хиноны получают окислением *о*- и *п*-дизамещенных бензола, причем в качестве заместителей могут фигурировать гидроксигли или аминогруппы. Наиболее легко образуются *п*-хиноны, так как они более устойчивы. *о*-Хиноны надо получать в отсутствие воды. В случае окисления аминов в качестве промежуточных продуктов образуются хинонимины:

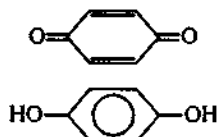


Особенно легко получается *п*-хинон при окислении гидрохинона. В промышленности *п*-бензохинон получают окислением анилина хромовой кислотой.

Наиболее удобным окислителем является соль Фреми $\text{NO}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Применяют также FeCl_3 , Ag_2CO_3 и др. Возможно и электрохимическое окисление бензола.

Физические свойства

Хиноны — вещества кристаллические и обычно имеют интенсивную окраску: *п*-хиноны — желтую, *о*-хиноны — оранжевую или красную. Летучи с водяным паром. Образуют яркоокрашенные молекулярные соединения с фенолами — комплексы с переносом заряда (КПЗ) с донорно-акцепторными связями:



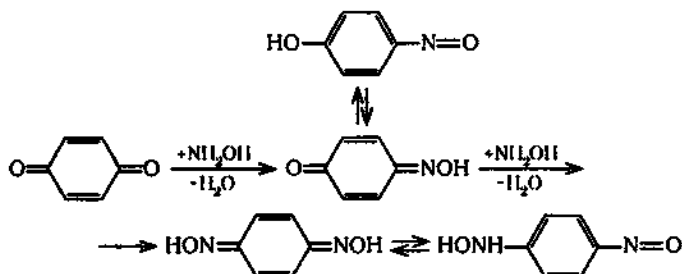
Строение и особенности таких комплексов подробно рассматриваются в курсах общей и неорганической химии.

Соединение хинона с гидрохиноном — так называемый *хингидрон* — применяется для определения концентрации водородных ионов в растворе.

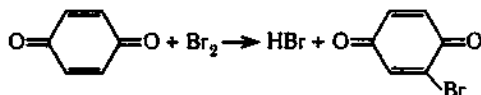
Химические свойства

Хиноны вступают в ряд обычных для кетонов реакций.

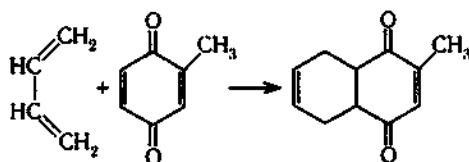
1. С солянокислым гидроксиламином *п*-бензохинон образует моно- и диоксимы, способные к таутомерии.



2. Хиноны присоединяют бром. Продукты реакции легко теряют бромоводород и дают замещенные хиноны:

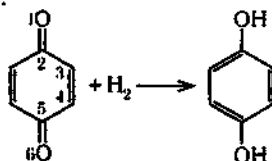


3. Хиноны весьма реакционноспособные диенофилы и легко вступают в реакцию диенового синтеза:



Эта реакция применяется в синтезе красителей и лекарственных веществ, например *метиона* (с. 420).

4. Во многих превращениях хинонов применяют участие одновременно карбонильная и этиленовая двойные связи. Это реакция 1,4- и 1,6-присоединения. Таким путем хиноны очень легко присоединяют водород, превращаясь в гидрохиноны:



Бензохинон восстанавливается в гидрохинон быстро и количественно. Этот процесс может быть представлен электрохимическим уравнением:

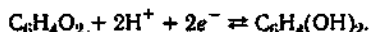


Таблица 16. Нормальные потенциалы хинонов

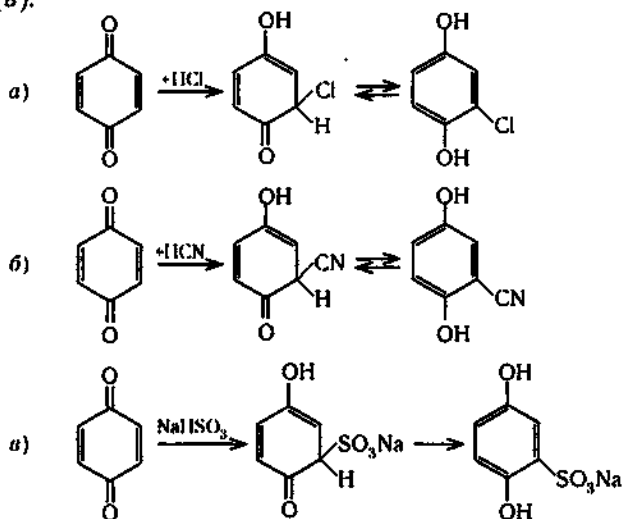
Хинон	Нормальный потенциал, В
o-Бензохинон	0,792
p-Бензохинон	0,699
β-Нафтохинон	0,555
α-Нафтохинон	0,470

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары хинон — двухатомный фенол характеризует окислительные свойства хинонов или восстановительные свойства отвечающих им двухатомных фенолов. Нормальные потенциалы некоторых хинонов приведены в табл. 16.

Как видно из табл. 16, o-хиноны имеют большие нормальные окислительно-восстановительные потенциалы, что соответствует их меньшей устойчивости. Следует заметить, что электронодонорные заместители повышают, а электроноакцепторные понижают окислительно-восстановительный потенциал хинонов.

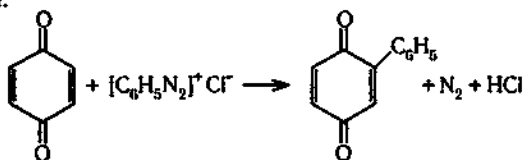
Окислительно-восстановительные пары хинон — двухатомный фенол широко используются при определении электродных потенциалов в физико-химических исследованиях.

5. Аналогично присоединяются галогеноводороды (а), HCN (б), NaHSO₃ (в):



6. Наряду с реакциями присоединения для хинонов характерны и некоторые реакции замещения.

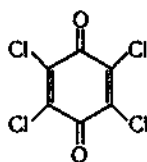
7. Хиноны реагируют с диазосоединениями с выделением азота и образованием продуктов арилирования:



Отдельные представители. Применение

Наибольшее значение имеет *п*-бензохинон. Золотисто-желтые кристаллы с т. пл. 166 °С. Служит сырьем для получения гидрохинона.

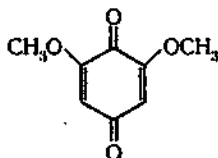
Его производное — *хлоранил* — применяется как окислитель в производстве красителей, а также резины:



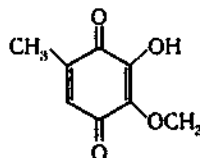
хлоранил

п-Толухинон является промежуточным продуктом в синтезе витамина K_3 (*метиона*) (гл. 26.1).

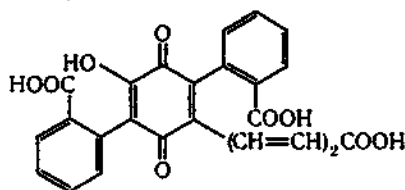
Многие производные хинона встречаются в природе. Среди них следует упомянуть *диметоксихинон*, который содержится в лекарственном растении *Adonis vernalis*; *фулгидин* — красящее вещество плесени; производные 2,5-дифенилбензохинона — пигменты грибов. В частности, пигмент этого вида содержится в красной кожце мухомора — *мускаруфин*:



диметоксихинон



фулгидин



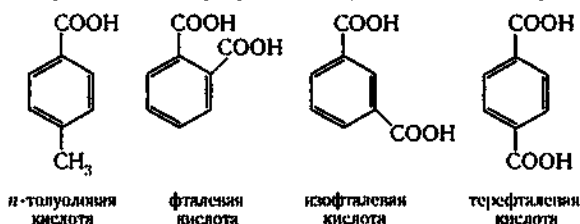
мускаруфин

Производными хинонов являются также многие из применяемых в настоящее время красителей.

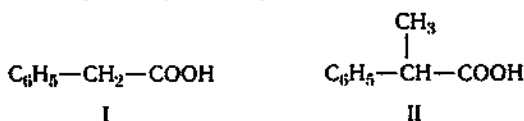
АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Ароматическими карбоновыми кислотами называются производные бензола, содержащие карбоксильные группы, непосредственно связанные с углеродными атомами бензольного ядра. Кислоты, содержащие карбоксильные группы в боковой цепи, рассматриваются как жирноароматические.

Ароматические кислоты могут быть разделены по количеству карбоксильных групп на одно-, двух- и более основные. Названия кислот, у которых карбоксильная группа непосредственно связана с ядром, производятся от ароматических углеводородов. Названия кислот с карбоксилем в боковой цепи производятся обычно от наименований соответствующих кислот жирного ряда. Наибольшее значение имеют кислоты первого типа: например, бензойная (бензолкарбоновая) C_6H_5-COOH , *n*-толуиловая (*n*-толуолкарбоновая), фталевая (1,2-бензолдикарбоновая), изофталевая (1,3-бензолдикарбоновая), терефталевая (1,4-бензолдикарбоновая):



Из кислот второго типа отметим фенилуксусную кислоту (I), метилфенилуксусную, или 2-фенилпропановую, кислоту (II):

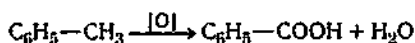


А. ОДНООСНОВНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Способы получения

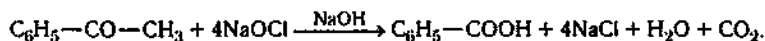
Одноосновные карбоновые кислоты ароматического ряда могут быть получены всеми общими способами, известными для кислот жирного ряда. Здесь будут рассмотрены только специфические наиболее часто применяемые способы.

1. Окисление алкильных групп гомологов бензола. Это один из наиболее часто применяемых способов получения ароматических кислот:



Окисление проводят либо при кипячении углеводорода с щелочным раствором перманганата калия, либо при нагревании в запаянных трубках с разбавленной азотной кислотой. Как правило, этот метод дает хорошие результаты. Осложнения бывают только в тех случаях, когда при действии окислителей разрушается бензольное кольцо.

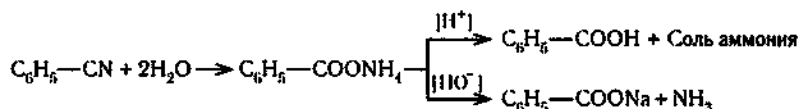
2. Окисление ароматических кетонов. Ароматические кетоны легко получают реакцией Фриделя — Крафтса. Окисление обычно ведут с помощью гипохлоритов по схеме:



Однако могут быть использованы и другие окислители. Ацетопроизводные окисляются легче, чем углеводороды.

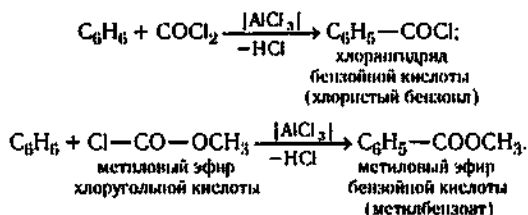
3. Гидролиз тригалогенопроизводных с галогенами у одного углеродного атома. При хлорировании толуола образуется три вида хлоропроизводных: хлористый бензил (идет для получения бензилового спирта), хлористый бензилиден (для получения бензойного альдегида), бензотрихлорид (перерабатывается в бензойную кислоту и в хлористый бензоил) *.

4. Гидролиз нитрилов:



Этот способ широко применяется в жирном ряду. В ароматическом ряду исходные нитрилы получают из диазосоединений, из галогенопроизводных обменом с цианидом меди в пиридине или сплавлением сульфонов с цианидом калия. Нитрилы кислот с нитрильной группой в боковой цепи получают обменной реакцией из галогенопроизводных.

5. Реакция ароматических углеводородов с галогенопроизводными угольной кислоты. Карбоксильную группу можно ввести в ядро посредством реакции, аналогичной синтезу кетонов по Фриделю — Крафтсу. Катализатором служит хлорид алюминия:



* Непосредственный гидролиз бензотрихлорида идет плохо. Поэтому бензотрихлорид нагреванием с бензойной кислотой превращают в хлористый бензоил, который далее при гидролизе легко дает бензойную кислоту:



6. Реакции металлоорганических соединений с CO_2 :



Обычно используются литий- или магнийорганические соединения.

Физические свойства

Монокарбоновые кислоты ряда бензола — бесцветные кристаллические вещества с температурой плавления выше 100°C . Кислоты с *пара*-положением заместителей плавятся при значительно более высоких температурах, чем их изомеры. Ароматические кислоты кипят при несколько более высоких и плавятся при значительно более высоких температурах, чем кислоты жирного ряда с тем же числом углеродных атомов. Монокарбоновые кислоты довольно плохо растворяются в холодной воде и значительно лучше в горячей. Низшие кислоты летучи с парами воды.

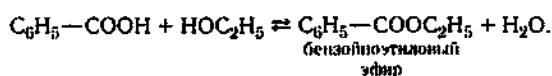
В водных растворах монокарбоновые кислоты обнаруживают большую степень диссоциации, чем кислоты жирного ряда: константа диссоциации бензойной кислоты $6,6 \cdot 10^{-5}$, уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Химические свойства

Ароматические кислоты вступают во все те реакции, которые свойственны и кислотам жирного ряда. Реакциями с участием карбоксильной группы получают различные производные кислот.

1. Соли получают действием кислот на карбонаты или щелочи.

2. Эфиры — нагреванием смеси кислоты и спирта в присутствии минеральной (обычно серной) кислоты:



Если заместителей в *орто*-положении нет, то этерификация карбоксильной группы происходит так же легко, как в случае алифатических кислот. Если одно из *орто*-положений замещено, скорость этерификации сильно уменьшается, а если оба *орто*-положения заняты, этерификация обычно не идет (пространственные затруднения).

Эфиры *орто*-замещенных бензойных кислот могут быть получены реакцией солей серебра с галогеналкилами *. Вследствие пространственных затруднений они с трудом подвергаются гидролизу. Группы большие, чем водород, в такой степени заполняют пространство вокруг углеродного атома карбоксильной группы, что затрудняют образование и омыление эфира.

* Эфиры пространственно затрудненных ароматических кислот легко и количественно омыляются в присутствии краун-эфиров (см. гл. 4)

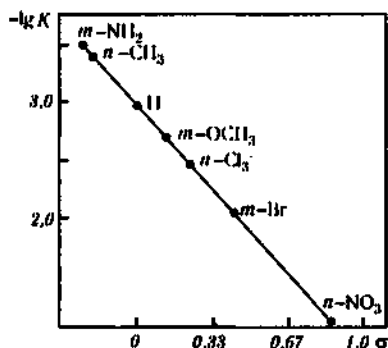
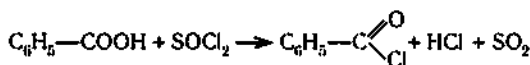


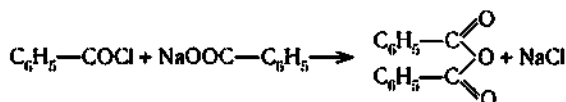
Рис. 63. Зависимость константы скорости гидролиза этилбензоата в зависимости от σ :
 $\rho = 2,431$; $-\lg K_0 = 3,051$; $r = 0,992$.

Гидролиз эфиров ароматических кислот, так же как и гидролиз эфиров алифатических кислот, идет как в кислой, так и в щелочной среде. При проведении гидролиза в щелочной среде электроноакцепторные заместители увеличивают скорость гидролиза, а электронодонорные замедляют реакцию. В связи с этим константа ρ в уравнении Гаммета (с.343) для реакционных серий m - и p -замещенных эфиров имеет положительное значение. Зависимость констант скорости гидролиза от величин σ представлена на рис. 63.

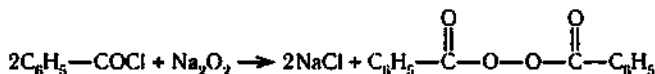
3. Хлорангидриды получают действием на кислоты хлористого тионила или пентахлорида фосфора:



4. Ангидриды получают перегонкой смеси кислоты с уксусным ангидридом в присутствии фосфорной кислоты или действием хлорангидридов на соли:



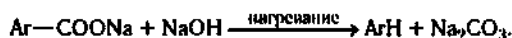
5. При действии хлористого бензоила на пероксид натрия получается кристаллический пероксид бензоила:



При действии алкоголята на пероксид бензоила получается соль надбензойной кислоты (гидропероксид бензоила). Эта кислота применяется для получения оксидов из непредельных соединений (реакция Прилежаева, см. гл. 4):



6. Декарбоксилирование. При сплавлении соли ароматической карбоновой кислоты со щелочью карбоксильная группа замещается водородом. Обычно в качестве реагента берут натронную известь:



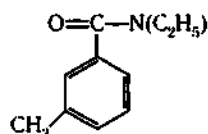
Бензойная кислота встречается в свободном состоянии в некоторых смолах, особенно в бензойной смоле и в «драконовой крови»*. В виде бензилового эфира она входит в состав перуанского бальзама. В виде гиппуровой кислоты (бензоилглицин) содержится в моче травоядных животных. Основными способами получения бензойной кислоты являются окисление толуола и декарбоксилирование фталевой кислоты.

Бензойная кислота — бесцветные пластинки или иглы с т. пл. 121,5 °С, кристаллогидрат плавится при 90 °С. Применяется в производстве красителей и душистых веществ, а также в качестве консервирующего средства в пищевой промышленности благодаря сильному антисептическому действию.

Очень важным производным бензойной кислоты является ее хлорангидрид — **хлористый бензоил**. Это жидкость с характерным запахом и сильным лакриматорным действием. Используется как бензоилирующий агент.

Пероксид бензоила используется как инициатор для реакций полимеризации, а также как отбеливающий агент для пищевых масел, жиров, муки.

Толуиловые кислоты. Метилбензойные кислоты называют толуиловыми кислотами. Они образуются при частичном окислении *о*-, *м*- и *п*-ксиолов. *N,N*-Диэтил-*м*-толуилмид является эффективным репеллентом — препаратом, отпугивающим насекомых:



п-**трет**-Бутилбензойную кислоту получают в промышленных масштабах жидкофазным окислением *трет*-бутилтолуола в присутствии растворимой соли кобальта в качестве катализатора. Применяется в производстве полиэфирных смол.

Фенилуксусную кислоту получают из хлористого бензила через нитрил или через магнийорганические соединения. Это кристаллическое вещество с т. пл. 76 °С. Благодаря подвижности подородных атомов метиловой группы легко вступает в реакции конденсации. Эта кислота и ее эфиры применяются в парфюмерии.

Непредельные одноосновные кислоты. Из одноосновных непредельных ароматических кислот наибольшее значение имеет **коричная кислота**. Ее получают либо реакцией Перкина, либо по Кляйзену (с. 409). Известно несколько форм коричной кислоты с т. пл. 133, 57, 68 и 38 °С. Первые две кислоты являются геометрическими изомерами (*транс*- и *цис*-), две другие — их полиморфными модификациями.

* Красная твердая смола, добываемая из одного вида пальмы.

Коричная кислота применяется в парфюмерии и медицине. Из нее получают ω -бромстирол (обладает запахом гиацинтов), фенилацетальдегид, фенилацетилен и другие вещества.

Б. ЗАМЕЩЕННЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

1. Галогенобензойные кислоты

При хлорировании бензойной кислоты получается главным образом *м*-хлорбензойная кислота. Однако метод прямого галогенирования дает обычно трудно разделяемую смесь *ortho*- и *пара*-галогенозамещенных кислот. Галогенобензойные кислоты обычно получают димеризацией из аминокислот.

2. Нитробензойные кислоты

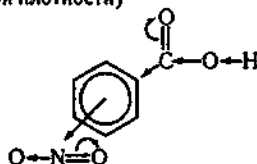
При нитровании бензойной кислоты получается 78% *мета*-, 20% *орто*- и 2% *пара*-нитробензойных кислот. Два последних изомера без примесей других изомеров получают окислением *орто*- и *пара*-нитротолуолов.

Нитробензойные кислоты обладают более сильными кислотными свойствами, чем бензойная кислота ($K = 6,6 \cdot 10^{-5}$): *о*-изомер — в 100 раз, *м*-изомер — в 4,7 раза и *п*-изомер — в 5,6 раза. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае галогенозамещенных кислот (табл. 17).

Таблица 17. Константы ионизации замещенных бензойных кислот

Заместитель	Положение		
	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
CH ₃	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
OH	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
OCH ₃	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Br	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Cl	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
NO ₂	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$

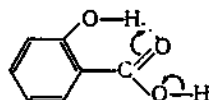
Увеличение силы кислот с электроноакцепторными заместителями в *п*- и *м*-положении объясняется увеличением подвижности кислотного протона благодаря ослаблению связи O—H (уменьшение электронной плотности)



Уравнение Гаммета (с. 343) было впервые использовано при изучении диссоциации *м*- и *п*-замещенных бензойных кислот. Для этой реакционной серии значение ρ было принято равным 1 и, следовательно, уравнение Гаммета имело вид $\lg \frac{K}{K_0} = \sigma$. Поскольку введение

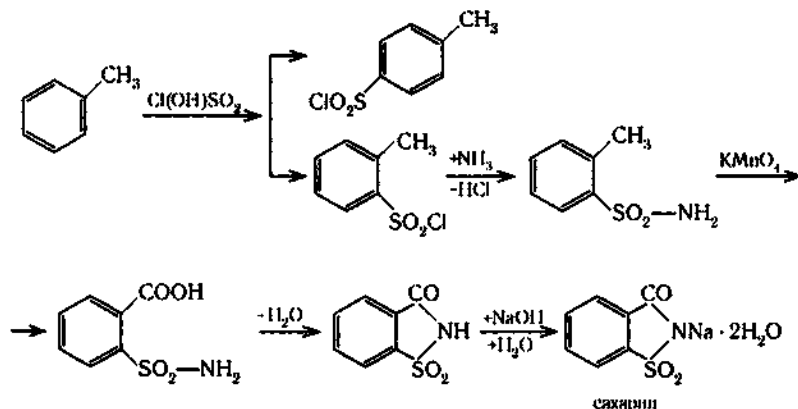
электроноакцепторных заместителей в бензойную кислоту усиливает диссоциацию, а введение электронодонорных ослабляет ее, константа ρ для электроноакцепторных заместителей имеет положительный знак, а для электронодонорных — отрицательный.

Заместители в *o*-положении действуют более сложно. Определенную роль играет здесь образование водородной связи. Последним можно объяснить большую силу салициловой кислоты по сравнению с бензойной (в 17 раз):



3. Сульфобензойные кислоты

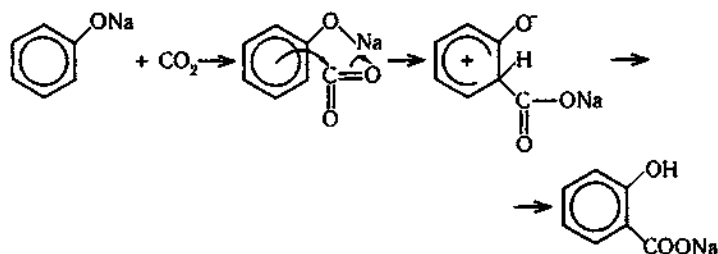
В пищевой промышленности применяется натриевая соль амида *o*-сульфобензойной кислоты — *сахарин*. Это вещество в 500 раз слаще сахара, но организмом не усваивается. Получают сахарин по схеме:



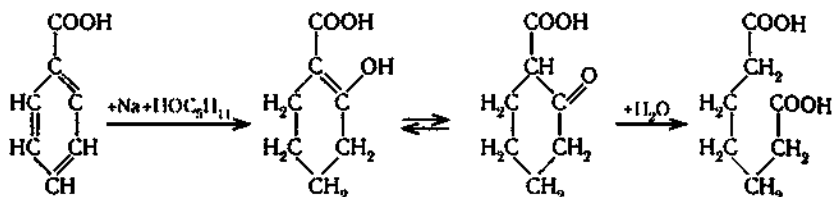
4. Ароматические фенолокси кислоты

Ароматические гидроксикислоты, как и гидроксикислоты жирного ряда, различают по их основности и атомности.

Моногидроксикарбоновые кислоты. Наибольшее значение имеет *o*-гидроксibenзойная, или *салициловая, кислота*. Ее получают действием диоксида углерода под давлением на фенолят натрия (*способ Колябе — Шмитта*) и многими другими методами:

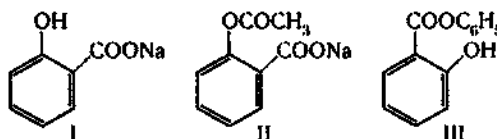


Салициловая кислота — бесцветные нглы с т. пл. 157 °С. Хорошо растворяется в воде. С FeCl₃ дает фиолетовую окраску. Реагирует как фенол и как кислота. Легко восстанавливается до пимелиновой кислоты:



Салициловая кислота и ее эфиры встречаются в природе. Она применяется в медицине и анилиноокрасочной промышленности.

В медицине применяют *салициловый натрий* (I), *ацетат салициловой кислоты* или *ацетилсалициловую кислоту* (*аспирин*) (II) — жаропонижающее средство, *фениловый эфир салициловой кислоты* (*салол*) (III) — средство, дезинфицирующее кишечник:

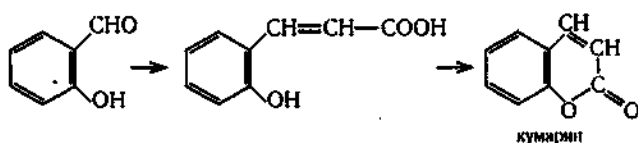


m-Гидроксibenзойную кислоту получают щелочным плавлением *m*-сульфобензойной кислоты. Применяется в приготовлении красителей.

p-Гидроксibenзойную кислоту получают действием формиата натрия и соды в атмосфере CO₂ при 260 °С и 6 МПа (60 атм) на фенолят натрия. Ее эфиры обладают высокими антисептическими свойствами и применяются для консервирования пищевых продуктов.

Значительный интерес представляет также *o*-гидроксикоричная кислота, существующая в *цис*- и *транс*-формах (кумариновая и *o*-кумаровая). В свободном состоянии существует только *транс*-форма. *цис*-Форма известна лишь в виде солей. При попытке выделить кумариновую кислоту происходит дегидратация и образуется *кумарин* (лактон *o*-гидроксикоричной кислоты).

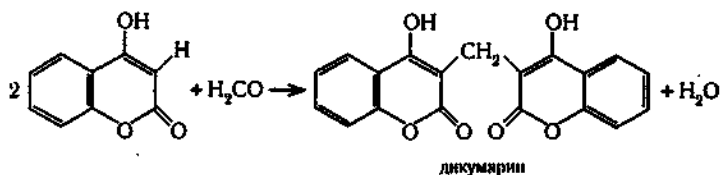
Кумарин в растениях не содержится, но он образуется при срезании растений из гликозида *o*-гидроксикоричной кислоты благодаря ферментативному гидролизу. В промышленности его получают синтезом Перкина из салицилового альдегида:



Применяется как душистое вещество (имеет запах свежескошенной травы).

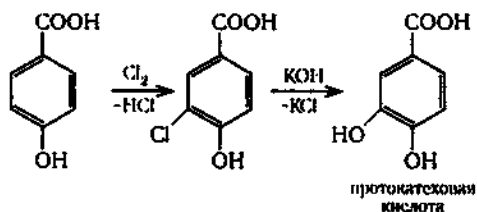
Дикумарин (3,3-метилен-бис-4-оксикумарин) и некоторые аналогичные соединения удлиняют время свертывания крови, вследствие чего используются в медицине для предупреждения образования кровяного тромба, например после операции, или для лечения коронарного тромбоза (инфаркт). Дикумарин легко образуется в гнилом сене и тогда вызывает «кле-

верную» болезнь скота, часто приводящую к его падежу. Синтетически дикумарин получают конденсацией 4-гидроксикумарина с формальдегидом:



Дигидроксикарбоновые кислоты. Дигидроксикарбоновые кислоты и их производные весьма распространены в природе, особенно это относится к протокатеховой и орсиновой кислотам.

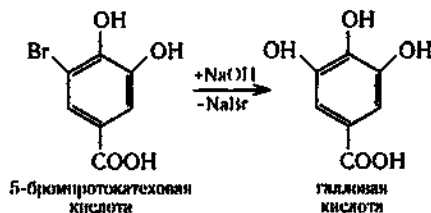
Протокатеховая кислота — кристаллическое вещество. Окрашивает раствор хлорида железа FeCl_3 в сине-зеленый цвет. Легко образуется при нагревании пирокатехина с карбонатом аммония при 140°C . Ее также получают из *o*-гидроксibenзойной кислоты хлорированием и затем нагреванием полученного соединения с KOH :



В природе протокатеховая кислота встречается в свободном виде и в виде производных. Многие природные вещества — катехины, антоцианы — дают ее при сплавлении со щелочами. Она обладает сильными восстановительными свойствами. При нагревании разлагается на пирокатехин и CO_2 .

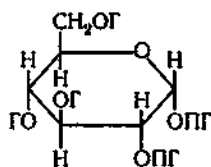
Тригидроксикарбоновые кислоты. Наибольшее значение из этой группы веществ имеют производные пирогаллола.

В природе распространена **галловая кислота**. Она в свободном виде или в виде дигалловой кислоты и глюкозидов входит в состав различных дубильных веществ (чернильные орешки, сумах, листья чая и т. д.). Ее можно получать щелочным плавлением галогенопроизводных протокатеховой кислоты (1):

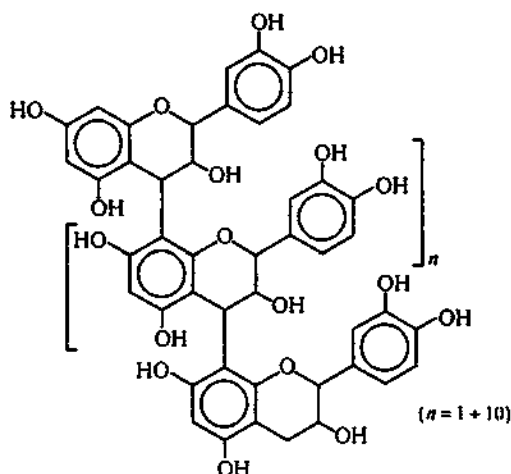


Галловая кислота — кристаллическое вещество. Обладает сильными восстановительными свойствами.

Китайский танин представляет собой смесь эфиров глюкозы (гл. 33.1) и полигалловой и галловой кислот (ПГ — остаток полигалловой кислоты). Дубовая кора содержит другое дубильное вещество, являющееся производным *эллаговой кислоты*:



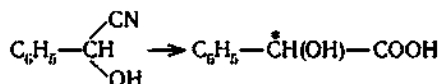
китайский танин



дубильное вещество дубовой коры

Э. Фишеру удалось получить из глюкозы и дигалловой кислоты пентаэфир, обладающий всеми главнейшими свойствами танина. Танины применяются для дубления кожи и в протравном крашении тканей.

Ароматические гидроксикислоты с гидроксильной группой в боковой цепи. Среди этих кислот наибольшее значение имеет *миндальная кислота*, образующаяся при гидролизе в присутствии соляной кислоты гликозида амигдалина, содержащегося в горьком миндале. Синтетически ее легко получают гидролизом циангидрина бенzalдегида:

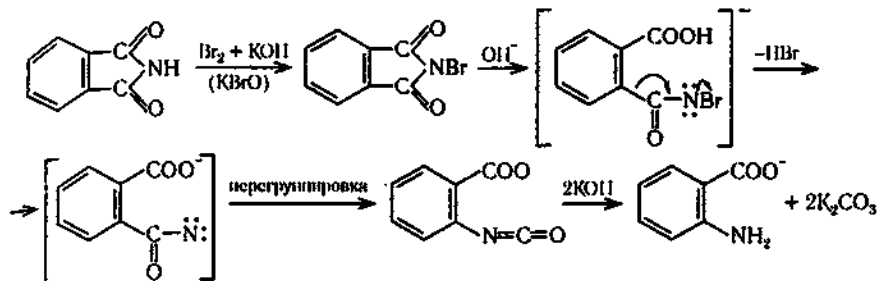


Миндальная кислота обладает асимметрическим атомом углерода. На ее примере изучены многие вопросы стереохимии, в частности явления асимметрического синтеза. При синтезе циангидрина бенzalдегида в присутствии энзима эмульсина образуется левовращающая форма, в присутствии алкалоида хинина — правовращающая форма (в обоих случаях не в чистом состоянии).

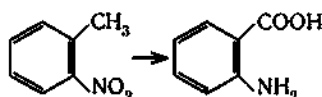
5. Ароматические аминокислоты

Аминокислоты могут быть классифицированы по положению аминогруппы и карбоксила в ядре или в боковой цепи. Наибольшее практическое значение имеют кислоты с аминогруппой и карбоксилем в ядре.

Все три аминокислоты могут быть получены восстановлением соответствующих нитробензойных кислот. Наибольшее значение имеет *о*-изомер — *антрахиноновая кислота*. Ее получают из фталимида действием гипобромитов (*перегруппировка Гофмана*):



Она может быть также получена своеобразной реакцией окисления-восстановления из *o*-нитротолуола при нагревании его с серной кислотой или раствором щелочи:

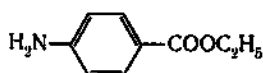


Антраниловая кислота — кристаллическое вещество, легко растворяется в воде. Применяется в больших количествах для производства различных красителей, особенно индиго.

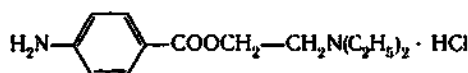
Метилевый эфир антраниловой кислоты содержится в масле цветов жасмина, померанца и туберозы. Применяется в парфюмерии как душистое вещество.

m-Аминобензойная кислота также применяется в производстве красителей.

p-Аминобензойную кислоту получают восстановлением *p*-нитробензойной кислоты или окислением ацетильного производного *p*-толундина. Ее производные обладают анестезирующим действием и применяются в медицине; этиловый эфир — под названием *анестезин* и хлористоводородная соль диэтиламиноэтилового эфира (*новокаин*):

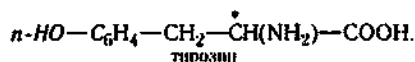
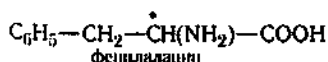


анестезин



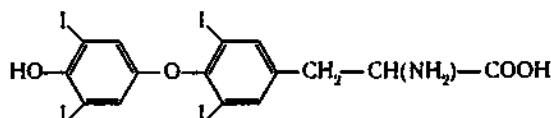
новокаин

В природе играют существенную роль ароматические аминокислоты, содержащие аминокислотную группу в боковой цепи. Две аминокислоты являются продуктами гидролиза белковых веществ:



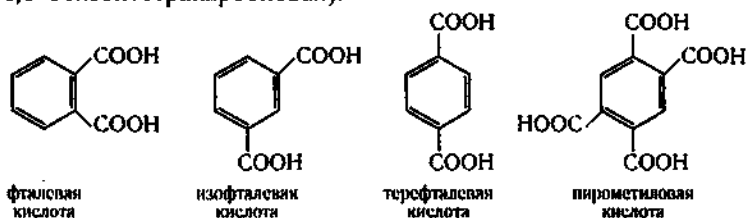
Особенно много тирозина образуется при гидролизе казеина (3,5%) и фибрина шелка (до 10%).

Аминокислота *тироксин* является гормоном щитовидной железы, регулирующим обмен веществ в организме:



В. МНОГООСНОВНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

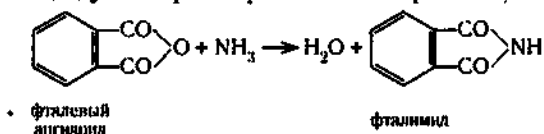
Известны три бензодикарбоновые кислоты: *фталевая* (*о*-изомер), *изофталевая* (*м*-изомер) и *терефталевая* (*п*-изомер); из кислот высшей основности представляет интерес *пиромелитовая* кислота (1,2,4,5-бензолтетракарбоновая):



Способы получения. Двухосновные кислоты получают теми же методами, что и одноосновные кислоты, только здесь подвергаются превращению две группы или два атома. В частности, все эти кислоты получают окислением гомологов бензола с соответствующими положением и количеством заместителей.

Физические и химические свойства. Двухосновные кислоты — кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Они плохо растворимы в воде, особенно терефталевая.

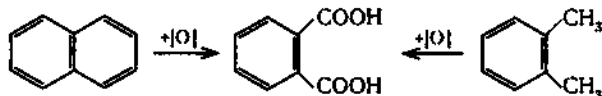
По химическим свойствам двухосновные кислоты принципиально не отличаются от одноосновных. Производные этих кислот: соли, эфиры, амиды, нитрилы — могут быть получены за счет как одной, так и двух карбоксильных групп. Галогенангидриды могут образоваться только с участием двух карбоксильных групп: моногалогенангидриды в момент образования реагируют со второй карбоксильной группой, образуя ангидриды или полимерные соединения. Кислоты с карбоксильными группами в *орто*-положении, например *фталевая кислота*, отличаются от других изомеров способностью легко образовывать ангидриды и другие циклические производные. Так, при перегонке фталевой кислоты с уксусным ангидридом образуется кристаллический *фталевый ангидрид* с т. пл. 130 °С. Он обладает свойствами, характерными и для других веществ этого класса. Его специфическими реакциями являются реакция образования *фталимида*, идущая при нагревании ангидрида с аммиаком:



и реакция конденсации за счет кислорода одного из карбониллов. Последняя реакция имеет важное значение для синтеза красителей (фталенов — см. гл. 26.2).

Атом водорода у азота во фталимиде способен легко замещаться металлами. С помощью таких металлических производных можно осуществлять некоторые важные для техники синтеза.

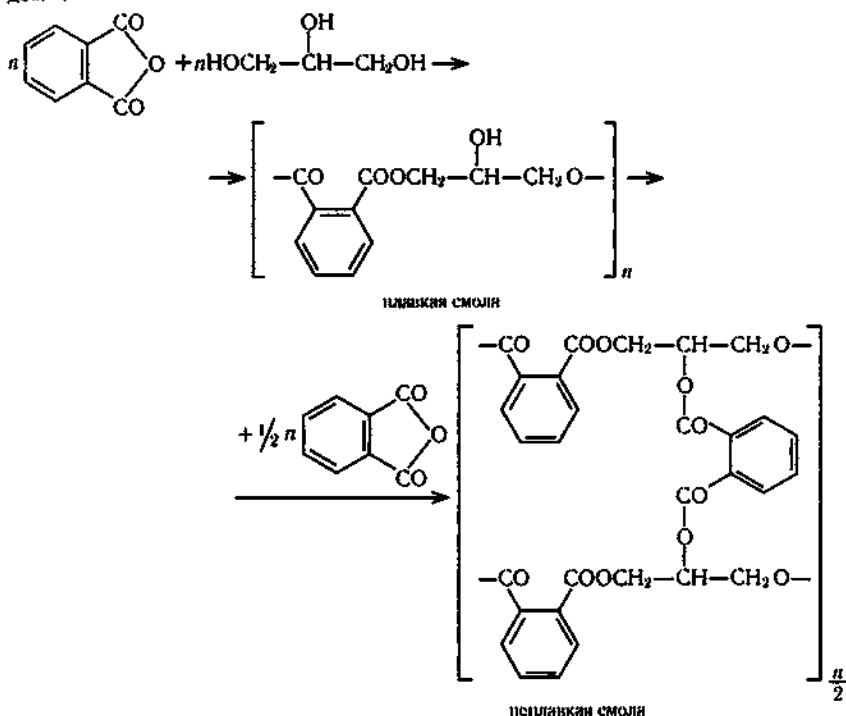
Отдельные представители. Применение. Промышленным методом получения фталевой кислоты — одной из наиболее важных кислот ароматического ряда — является окисление нафталина и *о*-ксилола:



Раньше в качестве окислителя нафталина применяли олеум в присутствии солей ртути. В настоящее время окисление проводят кислородом воздуха в присутствии V_2O_5 .

Фталевая кислота применяется в технике главным образом в виде *фталевого ангидрида*. Около половины производимого фталевого ангидрида расходуется для производства метилового, этилового, бутилового и высших алкильных эфиров фталевой кислоты, которые применяются как пластификаторы для синтетических полимеров, особенно поливинилхлорида. Диметилфталат является эффективным репеллентом.

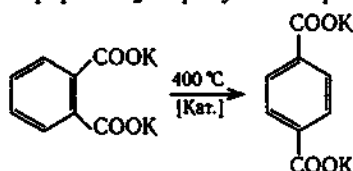
Значительное количество фталевого ангидрида используется для производства полиэфирных смол, простейшей из которых является — *глифталевая*. Ее получают конденсацией глицерина с фталевым ангидридом*:



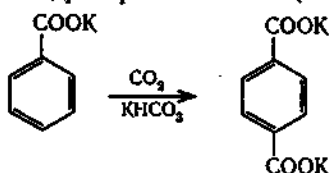
* Связь между цепями осуществляется в отдельных звеньях, а не в каждом, как упрощенно показано на схеме.

Фталевый ангидрид служит исходным веществом для производства ряда красителей.

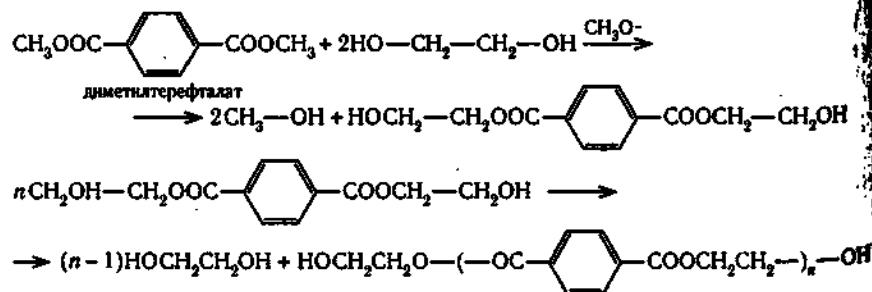
Изофталевую и терефталевую кислоты получают окислением соответствующих ксилолов кислородом воздуха в присутствии катализаторов (соли кобальта). Важным способом получения терефталевой кислоты (выход 95%) является также изомеризация калиевой соли фталевой кислоты при 400 °C в атмосфере CO₂ в присутствии фталата цинка и кадмия



Терефталевая кислота может быть также получена карбоксилированием калиевой соли бензойной кислоты при 340 °C под давлением 30 МПа (300 атм) в присутствии гидрокарбоната калия (выход 60%):

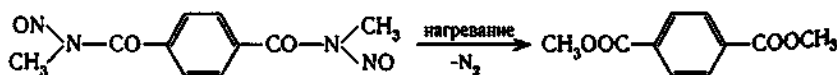


Большое практическое значение в последние десятилетия получили полимерные эфиры терефталевой кислоты и этиленгликоля, получаемые алкоголизом метилтерефталата этиленгликолем — полиэтилентерефталаты:



Текстильные волокна из полиэтилентерефталата в России называют *лавсан*, в Великобритании — *терилен*, в США — *дакрон*. Прозрачные пленки из полиэтилентерефталата применяют в фотографии.

N,N'-Диметил-N,N'-динитрозотерефталамид применяют для получения пенопластов и губчатой резины. При нагревании он разлагается с выделением азота:



АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕСКОЛЬКИМИ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Ароматические углеводороды с несколькими бензольными циклами можно разделить на две группы: 1) углеводороды с неконденсированными и 2) углеводороды с конденсированными циклами.

К соединениям с неконденсированными бензольными ядрами относятся дифенил и его производные, а также многочисленная группа соединений, которые можно рассматривать как арилзамещенные алканы (в частности, метан), алкены или алкины.

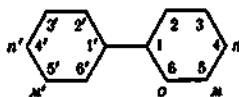
1. ГРУППА ДИФЕНИЛА

Дифенил образуется при пиролизе бензола. В небольших количествах содержится в каменноугольной смоле. Лабораторным методом получения является действие натрия или меди на иодбензол, а также действие бромистого таллия на магнийбромбензол:



Дифенил — кристаллическое вещество с т. пл. 70 °С, т. кип. 254 °С. Термически весьма устойчив. В химическом отношении ведет себя аналогично бензолу. Применяется в промышленности как термостойкий теплоноситель.

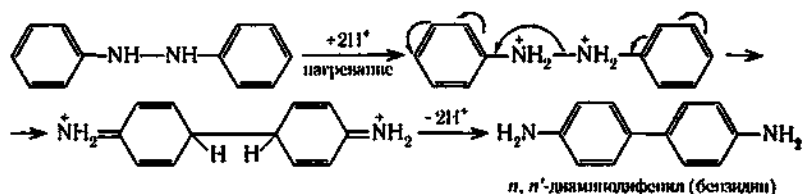
Положение заместителя в формуле дифенила обозначается цифрами или приставками: *орто*- или 2,6,2',6', *мета*- или 3,5,3'5', *пара*- или 4,4':



Очень широкое применение благодаря термической и химической стойкости имеют полихлорированные дифенилы (теплоносители, трансформаторные жидкости, присадки к лакокрасочным материалам, пластификаторы и т. д.). Они ядовиты и, попадая в окружающую среду, создают серьезную угрозу для живых организмов.

Важнейшим производным дифенила является диамин *бензидин*. Обычно его получают восстановлением нитробензола до гидробензола

и изомеризацией последнего под влиянием кислот (*бензидиновая перегруппировка*):



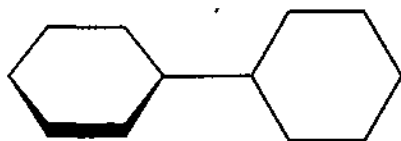
Эта реакция открыта Н. Н. Зининым и широко применяется в органической синтезе.

Бензидин является исходным веществом для получения многих субстантивных (прямых) красителей. Наличие двух аминогрупп, способных диазотироваться, позволяет получить *бис*-азокрасители, обладающие более глубокой окраской, чем моноазокрасители (черные, темно-красные, синие). Примером красителя, получаемого из бензидина, является индикатор конго красный (с. 455).

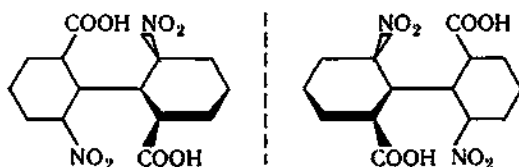
В связи с исследованием пространственного расположения колец в молекуле бензидина было изучено важное в теоретическом отношении явление *поворотной оптической изомерии* (атропизомерии). При замещении водородных атомов дифенила по крайней мере в двух *орто*-положениях в различных кольцах на объемистые группы возникают два оптических изомера. Эта изомерия связана с затруднением в повороте двух колец относительно друг друга.

Два ароматических ядра в дифениле имеют ось, вокруг которой возможно свободное вращение, если только не присутствуют заместители определенного объема в положениях 2,2' и 6,6'.

В этих случаях исчезает (или сильно затрудняется) свободное вращение вокруг общей оси, и два бензольных кольца располагаются под углом:



Так, в случае 6,6'-динитродифеновой кислоты ароматические ядра не могут располагаться компланарно, так как нитрогруппа в одном кольце не может при вращении пройти мимо нитрогруппы или карбоксильной группы в другом кольце. Таким образом, возникают две энантиоморфные формы:

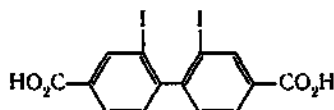


Объемное влияние заместителей в 2,2'- и 6,6'-положениях доказано во многих случаях. Способность расщепляться на оптические антиподы и скорость рацемизации таких оптически активных форм зависят от размеров заместителей в о,о'-положениях молекулы дифенила. Радиусы различных атомов и групп приведены ниже:

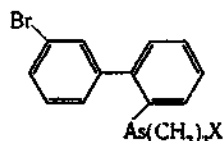
Атом или группа	Радиус, нм	Атом или группа	Радиус, нм
H	0,094	CH ₃	0,173
F	0,139	Cl	0,189
OH	0,145	NO ₂	0,192
CO ₂ H	0,156	Br	0,211
NH ₂	0,156	I	0,220

Две группы в *орто*-положениях бензольных колец позволяют им принимать компланарное положение, если сумма радиусов этих групп до 0,290 нм. Если эта сумма значительно больше 0,290 нм, заместители мешают компланарному расположению ядер.

В 6,6'-динитродифеновой кислоте (см. выше) сумма радиусов для двух нитрогрупп 0,384 нм, для двух карбоксильных групп 0,312, для нитро- и карбоксильной групп 0,348 нм. Два заместителя в 2,2'-положениях, если они достаточно велики, также могут вызвать молекулярную асимметрию, например:

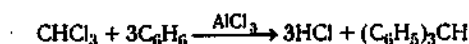
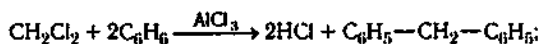


Даже один заместитель, если он достаточно велик, может мешать компланарному положению обоих ядер и вызывать энантиоморфность, например:

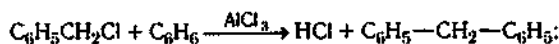


2. ДИ- И ПОЛИФЕНИЛМЕТАНЫ

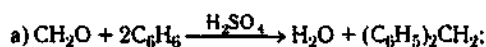
Способы получения. 1. Ди- и полифенилметаны легко получают реакциями Фриделя — Крафта из полигалогенметанов и ароматических соединений:

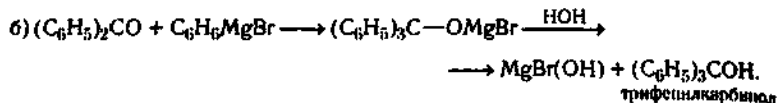


или из галогенарилметанов и ароматических соединений:



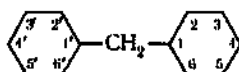
2. Для получения ди- и полиарилметанов могут быть также использованы реакции конденсации карбонильных соединений с ароматическими углеводородами или их производными, например:





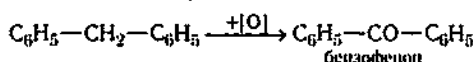
Физические и химические свойства. Полиарилметаны и их производные — кристаллические вещества. Они проявляют все обычные свойства ароматических соединений. Специфическим их свойством является высокая подвижность водородных атомов (или других группировок), находящихся между двумя бензольными ядрами, что связано с высокой устойчивостью возникающих при таких реакциях промежуточных частиц.

Отдельные представители. *Дифенилметан*

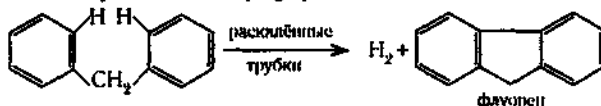


вещество с т. пл. 26—27 °С, обладает запахом апельсина.

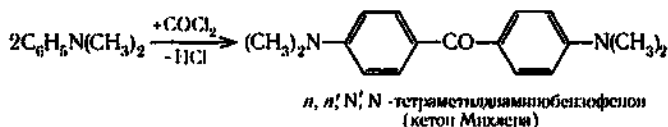
Существенный интерес представляют две специфические реакции этого углеводорода: окисление с образованием *бензофенона*:



и конденсация с образованием *флуорена*:

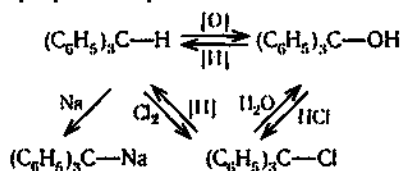


Бензофенон применяется в парфюмерии. При получении ряда красителей как исходное вещество применяется аминопроизводное бензофенона — *кетон Михлера*. Его получают конденсацией фосгена с диметиланилином:



Трифенилметан $(C_6H_5)_3CH$. Т. пл. 92,5 °С. С бензолом дает кристаллическое молекулярное соединение (т. пл. 78 °С).

Трифенилметан легко окисляется до трифенилкарбинола, водородный атом в его молекуле легко замещается металлами и галогенами. В свою очередь трифенилкарбинол при действии HCl легко образует трифенилхлорметан. Трифенилхлорметан при восстановлении дает трифенилметан, а при гидролизе — трифенилкарбинол:



Все эти данные свидетельствуют о том, что связь трифенилметильной группы с другими группами и атомами весьма непрочна.

Вначале это объясняли тем, что у атомов углерода, связанных с тремя фенильными группами, не остается достаточного «сродства», чтобы прочно связать четвертый атом или радикал. В настоящее время установлено, что причиной подвижности атомов и групп, соединенных с трифенилметильной группировкой, является особенно большая устойчивость трифенилметильных радикалов или ионов.

При растворении трифенилкарбинола в концентрированной серной кислоте образуется окрашенный раствор, в котором присутствует ион $(C_6H_5)_3C^+$ (галохромия). При разбавлении этого раствора выделяется неизменившийся трифенилкарбинол.

Взаимные переходы между трифенилметаном, трифенилкарбинолом и трифенилхлорметаном имеют прямое отношение к химии очень важного класса трифенилметановых красителей.

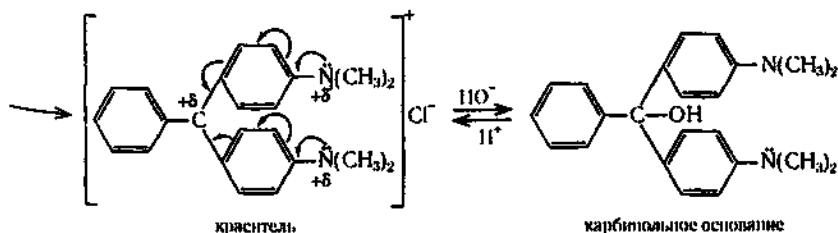
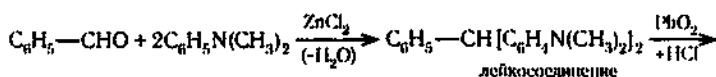
Трифенилметановые красители

Красители трифенилметанового ряда получают из производных трифенилметана, содержащих в бензольных кольцах амино- или гидроксигруппы.

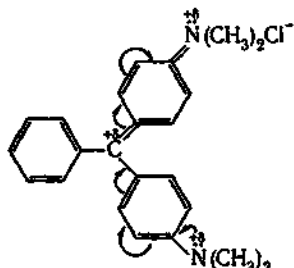
Аминотрифенилметаны — бесцветные вещества, их называют лейко-соединениями (от греч. *leukos* — белый, бесцветный). При окислении в кислой среде дают окрашенные соли. В этих солях носителем окраски (хромофор) является сопряженный ион с положительным зарядом, распределенным между атомами углерода и азота. Если вывести аминогруппу из сопряжения образованием соли (прибавить большое количество кислоты), то окраска исчезнет.

При подщелачивании раствора красителя происходит медленная нейтрализация и выделяется бесцветный карбинол (карбинольное основание красителя).

Наиболее простым из красителей этой группы является малахитовый зеленый. Его получают по схеме:

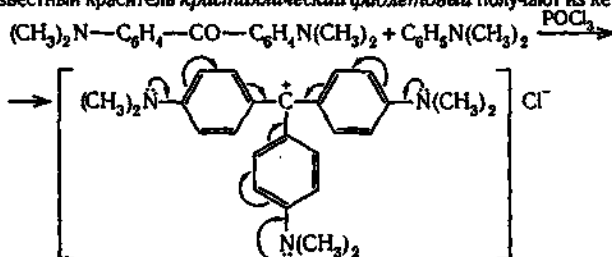


Вместо приведенной мезомерной формулы для красителя можно использовать равнозначную хиноидную формулу:

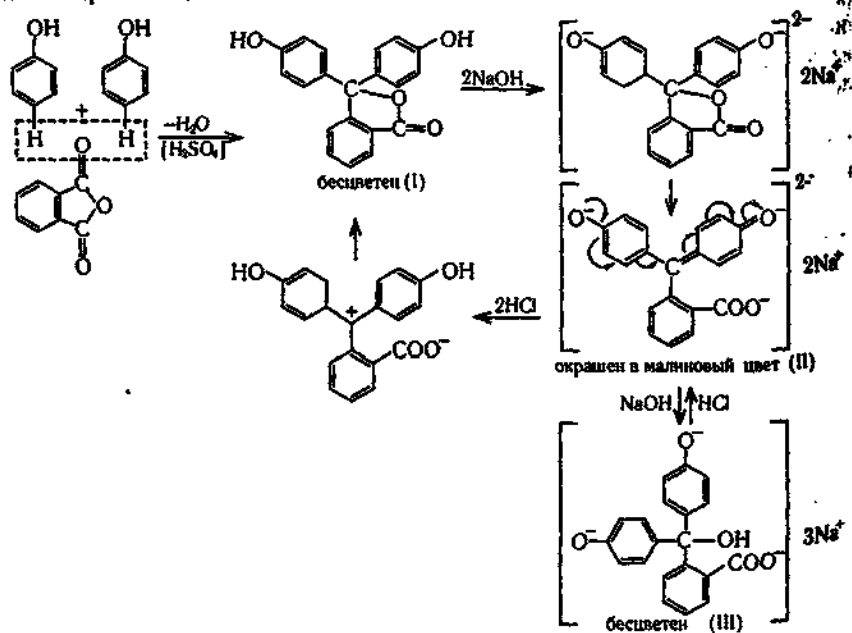


Малахитовый зеленый окрашивает хлопок (по таниновой протраве), шелк и шерсть в зеленый цвет.

Хорошо известный краситель *кристаллический фиолетовый* получают из кетона Миллера:



К этой же группе красителей относится широко применяемый индикатор *фенолфталеин*. Его получают конденсацией фталевого ангидрида с фенолом в присутствии концентрированной серной кислоты:

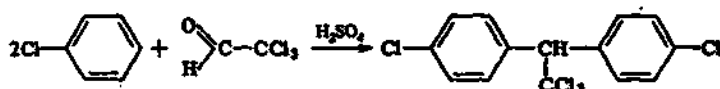


При подщелачивании лактона (I) образуется окрашенный в малиновый цвет двухзарядный сопряженный анион (II). Увеличение концентрации щелочи ведет к превращению его в бесцветное трехзарядное карбинольное основание (III). Подкисление ведет к исходному бесцветному лактону (I).

3. ДИ- И ПОЛИФЕНИЛЭТАНЫ

Дифенилэтан может существовать в виде двух структурных изомеров. Симметричный дифенилэтан *дибензил* получают действием натрия на хлористый бензил, несимметричный — из 1,1-дихлорэтана.

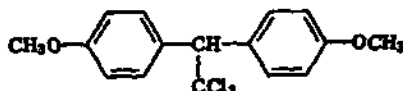
Хлорпроизводное несимметричного дифенилэтана, образующееся при конденсации хлорала с хлорбензолом, — *n,n'*-дихлордифенилтрихлорэтан (*трихлорметил-n,n'*-дихлордифенилметан) — вещество, известное под названием ДДТ



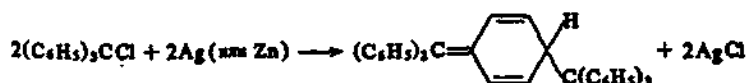
широко применялось как сильный инсектицид.

ДДТ помог изжить многие страны от ряда болезней, переносчиками которых служат насекомые, в частности от малярии. Однако ДДТ биологически разрушается в почве очень медленно. В значительных количествах он попал в воды морей и океанов, в организмы птиц, рыб и многих животных, в том числе и человека. Накапливаясь в организмах, он нарушает их нормальную жизнедеятельность. Поэтому применение ДДТ в большинстве стран запрещено.

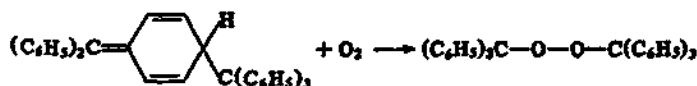
Ценным аналогом ДДТ является 1,1-ди-(4-метоксифенил)-2,2,2-трихлорэтан. В отличие от ДДТ он относительно быстро разрушается в природе микроорганизмами, не накапливается в жировой ткани, не переходит в молоко, легко выводится из организмов теплокровных животных:



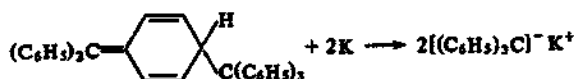
Из других фенилированных этанов интерес представляет *гексафенилэтан*. В 1901 г. М. Гомберг действием металлов на трифенилхлорметан получил углеводород $\text{C}_{36}\text{H}_{30}$, которому до последнего времени приписывалось строение гексафенилэтана. В настоящее время установлено, что полученный димер трифенилметила имеет строение 1-дифенилметил-4-трифенилметил-2,5-циклогексадиена:



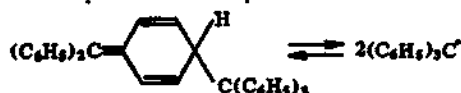
Это бесцветное кристаллическое вещество, однако растворы его имеют глубоко-желтый цвет. Такие растворы быстро поглощают кислород из воздуха, образуя бесцветный пероксид трифенилметила:



Димер обесцвечивает раствор иода с образованием иодистого трифенилметила и реагирует с щелочными металлами, давая кирпично-красные соли:



Все эти явления объясняются тем, что димер частично диссоциирует в растворах на два свободных трифенилметильных радикала, каждый из которых имеет неспаренный электрон:



Наличие неспаренных электронов позволяет радикалам присоединить молекулу кислорода или атом иода с образованием ковалентной связи. Они могут также принимать электроны от атомов металлов с образованием ионной связи.

Окончательное доказательство того, что диссоциация $C_{38}H_{30}$ дает свободные радикалы, получено с помощью магнитных измерений; растворы этого соединения являются парамагнитными: радикалы благодаря наличию неспаренного электрона, спин которого некомпенсирован, имеют постоянный магнитный момент и дают характерный сигнал в спектре электронного парамагнитного резонанса (см. Введение. 3).

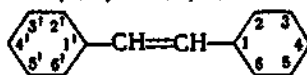
С накоплением фенильных ядер степень диссоциации повышается. «Гексабифенилэтан» уже почти полностью распадается на свободные радикалы фиолетового цвета.

Относительная устойчивость свободных радикалов этого типа связана с возможностью распределения электронного облака между большим числом углеродных атомов трех бензольных колец. Неспаренный электрон «метанового» углерода входит в сопряжение с электронами бензольных ядер, что снижает ненасыщенность каждого углеродного атома. Электронная плотность свободного электрона распределена между «метановым» углеродом и находящимся с ним в сопряжении тремя бензольными кольцами. Подобное сопряжение в свободных радикалах жирного ряда отсутствует, поэтому они очень недолговечны.

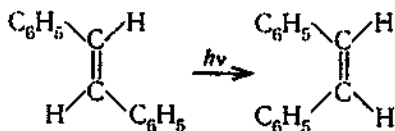
4. ДИ- И ПОЛИАРИЛЭТИЛЕНЫ И АЦЕТИЛЕН

Возможно существование двух структурноизомерных дифенилэтиленов, одного трифенил- и одного тетрафенилэтилена.

Главным представителем этого ряда углеводородов является *стильбен*:



Его получают действием бромистого бензилмагния на бензойный альдегид с последующим подкислением серной кислотой и перегонкой. Это кристаллическое вещество с т. пл. 124 °С. При действии ультрафиолетового излучения стильбен переходит в *цис*-форму — в изостильбен (маслянистая жидкость с т. кип. 143 °С при 12 мм рт. ст., или 1,6 КПа):

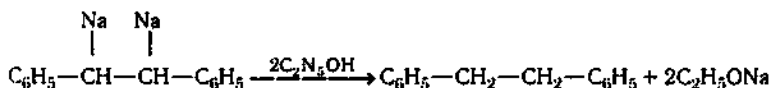


Бензольные кольца оказывают существенное влияние на реакционную способность двойной связи. Хотя стильбен реагирует с галогенами, галогеноводородами, озоном, надбензойной кислотой и т. п., скорость присоединения ниже, чем можно ожидать для соединения, содержащего этиленовую систему, связанную с двумя ароматическими ядрами. В случае *транс*-стильбена скорость присоединения брома составляет только 0,01 скорости присоединения брома к стиролу.

Стильбен способен присоединять щелочные металлы:

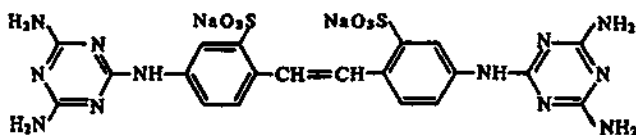


Продукт присоединения при обработке спиртом превращается в 1,2-дифенилэтан:



Большое значение имеют замещенные производные стильбена, например 4,4'-диаминно-2,2'-стильбendisульфокислота. Это соединение наряду с бензидном применяется для производства различных красителей. Производные стильбена составляют несколько процентов от общей продукции красителей.

Особую группу стильбеновых красителей составляют «оптические отбеливатели», флуоресцирующие в синей области видимого спектра. При нанесении на пожелтевшие материалы они компенсируют видимое пожелтение. Примером оптического отбеливателя целлюлозных и полиамидных материалов является *бис*-триазинильное производное стильбена:



Ацетилену отвечает только один дифенилацетилен — *толан*. Его получают действием щелочи на дибромид стильбена. Это кристаллическое вещество с т. пл. 60 °С.

В последние годы большое внимание исследователей привлекают соединения, содержащие несколько кратных связей в цепи в кумулированном или сопряженном состоянии. Известны соединения, содержащие в цепи до 5 кумулированных двойных связей $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, до 15 сопряженных двойных связей $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_{15}-\text{C}_6\text{H}_5$, до 8 ацетиленовых остатков $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}\equiv\text{C})_8-\text{C}_6\text{H}_5$. Все они интенсивно окрашены, имеют высокую температуру плавления и представляют интерес как полупроводники.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

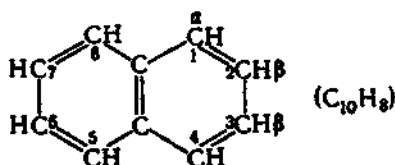
1. НАФТАЛИН

Нафталин является основной составной частью каменноугольной смолы, которая и служит сырьем для получения нафталина и его производных. Однако в последнее время большая часть потребности в нафталине удовлетворяется за счет нефтяного сырья.

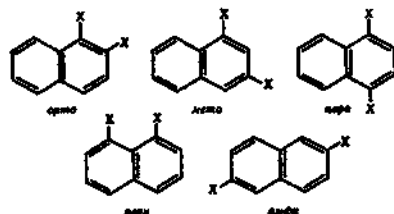
Состав нафталина был установлен А. А. Воскресенским (1838), а строение — Э. Эрленмейером (1866).

Строение нафталина

Формулу нафталина можно представить в виде двух конденсированных бензольных ядер (рис. 64). Положения 1, 4, 5, 8 обозначаются α , а 2, 3, 6, 7 — β :



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



Наличие двух бензольных колец в нафталине доказывается следующим простым способом. При окислении нафталина хромовым ангидридом получается фталевая кислота. Следовательно, одно из колец нафталина является бензольным.

Нафталин легко нитруется, причем окисление нитронафталина дает 3-нитрофталевую кислоту. Следовательно, кольцо, содержащее нитрогруппу, является бензольным.

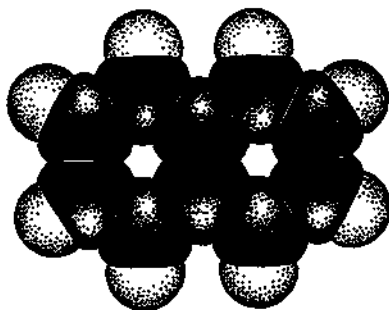
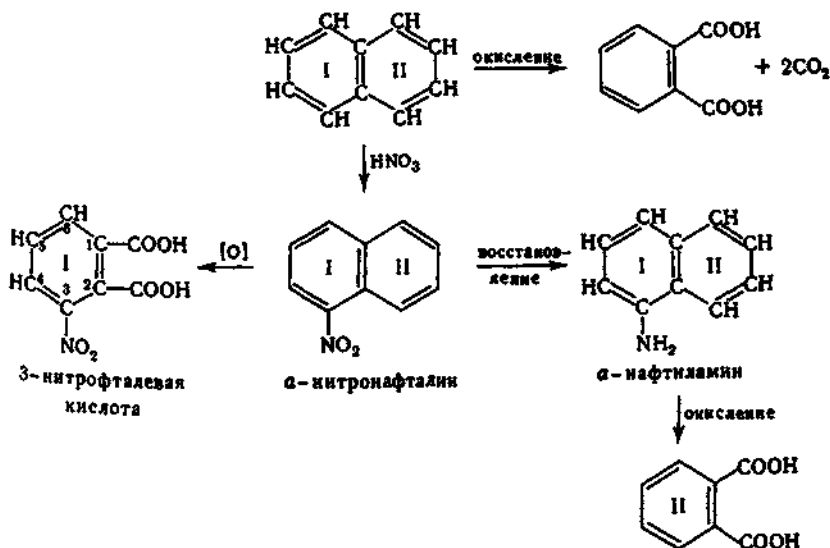


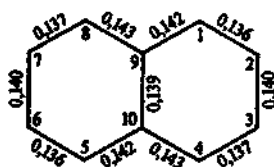
Рис. 64. Модель молекулы нафталина

При восстановлении нитронафталина получается нафтиламин, который при окислении дает фталевую кислоту. В этом случае разрушилось кольцо, содержавшее ранее нитрогруппу, и осталось бензольное кольцо, не содержащее нитрогруппу. Следовательно, оба кольца являются бензольными:



Отсутствие дипольных моментов у 1,5- и 2,6-производных нафталина указывает на то, что оба кольца лежат в одной плоскости.

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



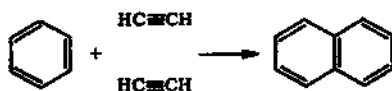
Таким образом, в молекуле нафталина облако π -электронов менее симметрично, чем в бензоле. Связи в положении 1,2 более похожи на двойные, чем связи 2,3. Связи 1,2 и 3,4 в нафталине в некоторой степени аналогичны сопряженной системе связей в 1,3-бутадиене.

Химические свойства нафталина также свидетельствуют о неравноценности связей в ядре.

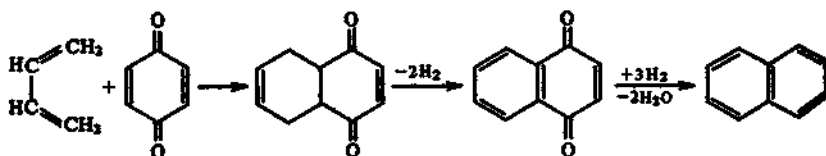
Способы получения

В лабораторных условиях нафталин может быть получен несколькими путями.

1. Пропусканием паров бензола и ацетилена через нагретые трубки:



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



Все эти методы хорошо подтверждают строение нафталина.

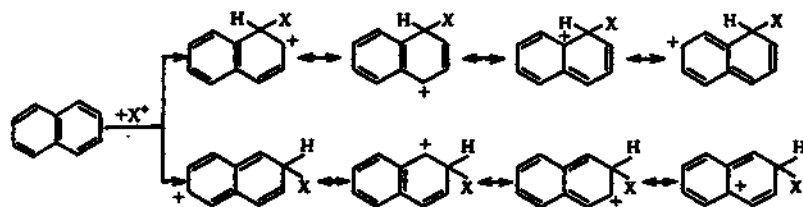
Физические и химические свойства

Нафталин — кристаллическое вещество с т. пл. 80°C , отличающееся большой летучестью.

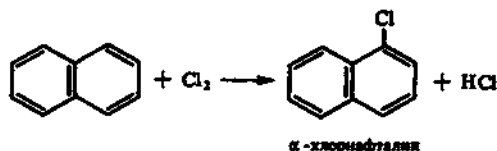
Нафталин, как и бензол, обладает способностью вступать в реакции замещения и присоединения.

Реакции замещения. Нафталин вступает в реакции замещения легче, чем бензол. При этом заместитель почти всегда становится в α -положе-

ние, так как в этом случае возникает более энергетически выгодный (примерно на 41,8 кДж) σ -комплекс, чем при замещении в β -положении. В первом случае σ -комплекс стабилизируется перераспределением электронной плотности без нарушения ароматичности второго кольца, во втором случае такая стабилизация невозможна:

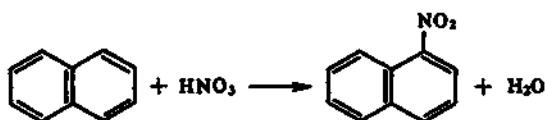


1. При галогенировании нафталина получают α -галогено-нафталины с примесью небольших количеств (около 5%) β -изомера:



В присутствии катализаторов можно заместить все восемь атомов водорода хлором.

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

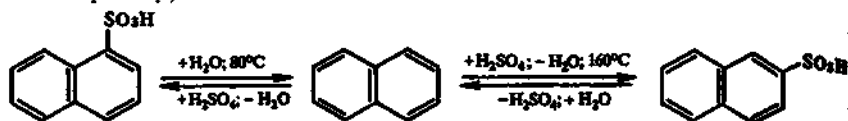


3. Сульфирование нафталина — технически наиболее важная реакция, так как образующиеся сульфокислоты являются исходным материалом для получения многих красителей.

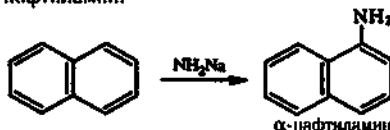
В зависимости от температуры реакция идет по-разному. При 80 °C получается исключительно α -сульфокислота, так как энергия активации реакции ее образования ниже, чем энергия активации образования β -сульфокислоты, и равновесия между двумя этими кислотами при этой температуре нет (действует кинетический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

При 160 °C она превращается в β -нафталинсульфокислоту. Это превращение не является непосредственной изомеризацией: оно идет путем десульфирования, т. е. гидролитического отщепления сульфогруппы, и последующего сульфирования образующейся серной кислотой; так как реакция сульфирования обратима, образуется более стойкий в условиях

реакции продукт из участвующих в равновесии (действует термодинамический фактор):

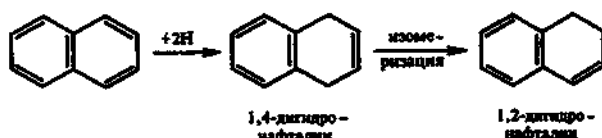


4. Нуклеофильное замещение в молекуле нафталина происходит очень трудно, но все же легче, чем в молекуле бензола. При нагревании нафталина с амидом натрия образуется с небольшим выходом α -нафтиламин:

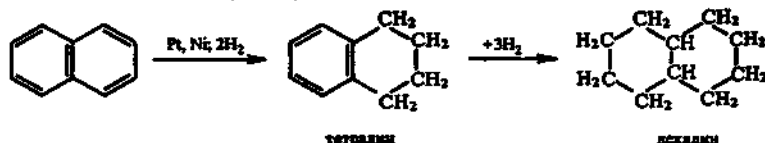


Реакции присоединения. Нафталин обладает значительно большей «непредельностью», чем бензол.

1. В отличие от бензола он гидрируется водородом в момент выделения (натрием из амнилового спирта) с образованием 1,4-дигидронафталина, который легко изомеризуется в 1,2-дигидронафталин (с сопряженной системой кратных связей):

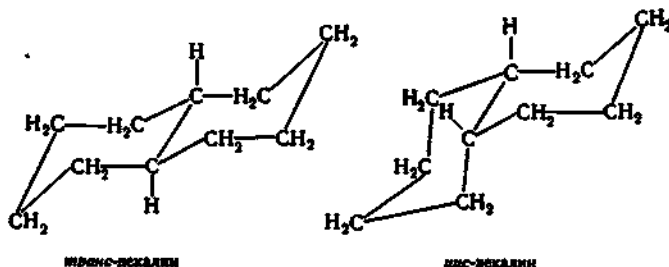


При каталитическом гидрировании нафталина получаются *тетралин* и *декалин*, применяемые в технике в качестве растворителей:



Декалин интересен как вещество, имеющее геометрические изомеры. Если в молекуле нафталина все атомы углерода расположены в одной плоскости, то у декалина это невозможно вследствие значительного напряжения, возникающего в конденсированных циклах.

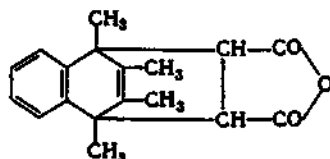
Декалин способен существовать в виде двух геометрических изомеров без байеровского напряжения:



Благодаря различию температур кипения на 8°C эти изомеры могут быть выделены из технического декалина тщательным фракционированием. Содержание каждой из форм в продуктах восстановления нафталина зависит от примененного катализатора (никель, платина).

2. Нафталин присоединяет хлор несколько труднее, чем олефины, но значительно легче, чем бензол.

3. 1,2,3,4-Тетраметилнафталин легко образует продукт присоединения с малеиновым ангидридом. Нафталин также может образовывать такой продукт, однако с большим трудом:



4. Осторожное окисление нафталина приводит к образованию 1,4-нафтохинона. Более энергичное окисление дает фталевую кислоту и немного малеиновой (см. ниже).

5. Нафталин образует хорошо кристаллизующиеся комплексы с полинитросоединениями, например с пикриновой кислотой (пикраты): $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

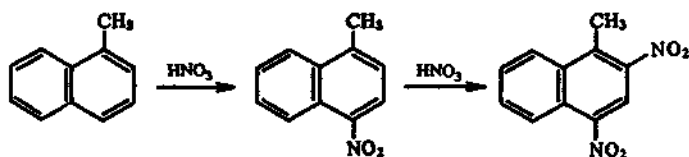
Правила ориентации в нафталиновом ядре

Новые заместители вступают в нафталиновое кольцо только в определенные положения по отношению к уже имеющимся заместителям. Правила ориентации в нафталиновом кольце аналогичны правилам ориентации в бензольном кольце, однако имеются и специфические черты, связанные с наличием второго кольца и более выраженной неравноценностью связей.

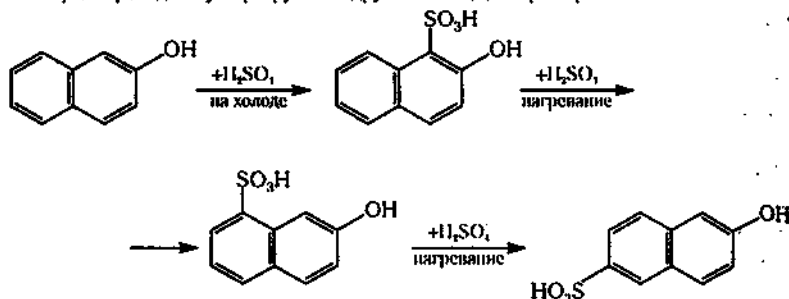
Место вступления нового заместителя в нафталиновое кольцо определяется: 1) ориентационным влиянием уже имеющегося заместителя и 2) различиями в реакционной способности α - и β -положений.

1. Если в одном из колец нафталина имеется заместитель первого рода, то новый заместитель при электрофильном замещении вступает в то же кольцо.

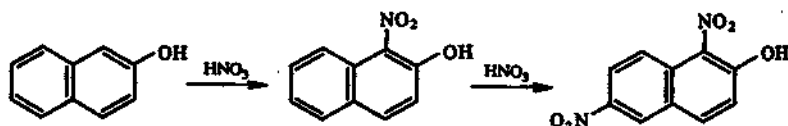
При наличии ориентирующего заместителя в α -положении новый заместитель направляется преимущественно в α -положение, которое к тому же является и α -положением (согласованная ориентация). o -Изомер образуется в незначительных количествах. Следующий заместитель направляется в свободное o -положение:



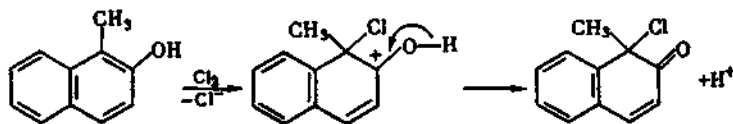
В случае сульфирования первоначально образующаяся α -сульфокислота при продолжительном нагревании с H_2SO_4 благодаря обратимости реакции сульфирования превращается в β -изомер с переходом сульфогруппы в другое кольцо, например:



При наличии заместителя первого рода в β -положении новый заместитель при электрофильном замещении направляется в α -положение, являющееся o -положением по отношению к ориентирующему заместителю (согласованная ориентация). Замещение во второе o -положение (несогласованная ориентация) происходит очень редко: при дальнейшем замещении новый заместитель обычно направляется в положение 6 второго кольца, которое является l -положением по отношению к ориентирующему заместителю:

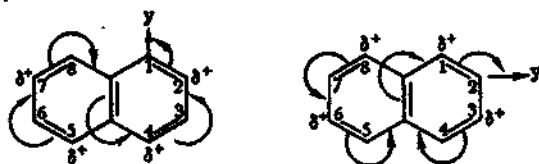


В некоторых случаях новый заместитель ориентируется все же в положение 1 несмотря на то, что оно занято. При этом бензольное кольцо переходит в хиноидное:



2. Если в одном из колец нафталина находится заместитель второго рода, то это кольцо дезактивируется по отношению к электрофильному замещению и новый заместитель вступает во второе кольцо.

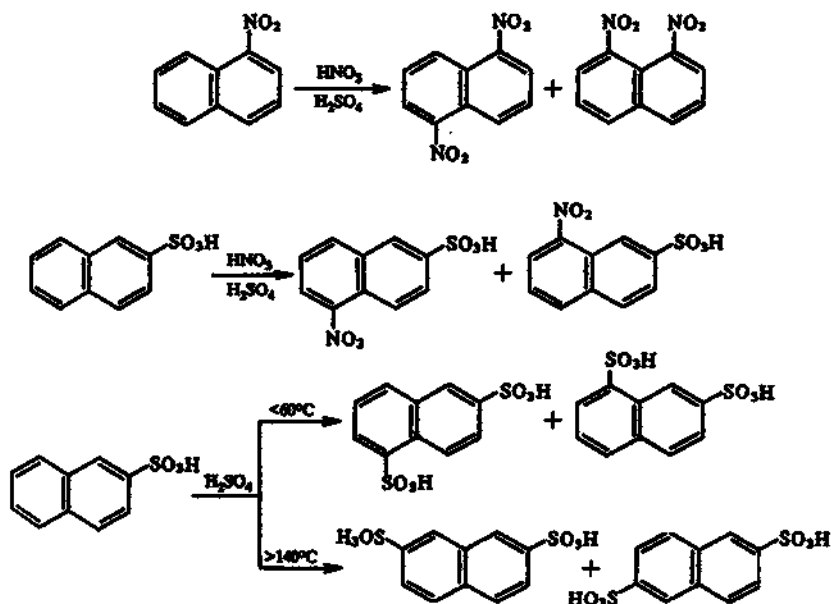
Наибольшее снижение электронной плотности, вызванное электроноакцепторной группой (заместитель второго рода), должно происходить в положениях 2, 4, 5 и 7, если эта группа находится в α (1)-положении, и в положениях 1, 3, 6 и 8, если эта группа находится в β (2)-положении. Таким образом, замещение должно происходить в первом случае в положениях 6 и 8, во втором — в 5 и 7:



При этом ориентирующий эффект конкурирует с большей активностью α -положений по сравнению с β -положениями. Поэтому если ориентирующий эффект в незамещенном ядре недостаточно силен и противоречит ориентации нового заместителя в α -положение (несогласованная ориентация), то он не влияет на направление замещения. Оно происходит только в α -положение.

При этом надо иметь в виду особенности реакции сульфирования: при высоких температурах и продолжительном нагревании сульфогруппа всегда направляется в β -положения.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют рассмотренные выше закономерности:



Галогены как ориентанты в нафталиновом кольце занимают промежуточное положение между заместителями первого и второго рода. При наличии галогена в положении 1 образуются 4- и 5-замещенные. При наличии галогена в положении 2 замещение происходит в положениях 5 и 8.

Производные нафталина

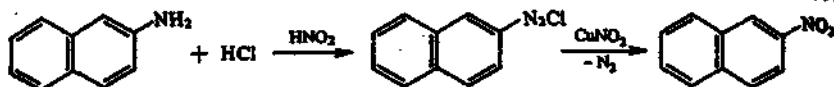
Галогенопроизводные нафталина. α -Галогенопроизводные получают прямым галогенированием нафталина. Галогенирование носит электрофильный характер, однако при более высоких температурах электрофильный механизм переходит в радикальный. Бромирование в интервале температур 500—650 °C дает равное количество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

β -Галогенонафталины получают каталитической изомеризацией α -галогенонафталинов (катализаторы — AlCl_3 , алюмосиликаты и др.) или *диазореакцией Зандмейера*.

Моногалогенопроизводные — жидкости или твердые тела. Температура плавления β -производных выше. α -Галогенонафталины легче, чем соответствующие галогенобензолы, вступают в реакции обмена, легко образуют магнийорганические соединения.

Нитросоединения. Нитрование нафталина дает главным образом α -нитронафталин с небольшой примесью β -нитронафталина (4,5%). Одновременно идет замещение во втором ядре с образованием 1,8- и 1,5-динитронафталинов. Для получения чистого мононитросоединения необходимо применять более разбавленную азотную кислоту и строго соблюдать температурные условия реакции.

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



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

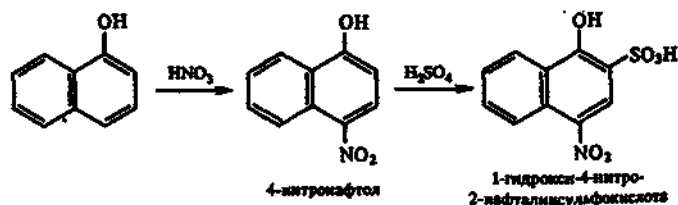
Сульфокислоты. Сульфокислоты нафталина имеют большое значение как промежуточные вещества в синтезе нафтолов. Получают их прямым сульфированием нафталина. Как уже отмечалось, та или иная кислота образуется в зависимости от условий реакции (от температуры).

Моносульфокислоты — кристаллические вещества, растворимые в воде.

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

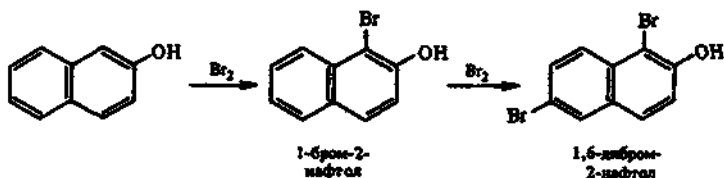
Оба нафтола — кристаллические вещества (β -нафтол имеет более высокую температуру плавления), трудно растворяющиеся в воде. Дают окрашивание с FeCl_3 . Гидроксильная группа проявляет фенольный характер, однако более склонна к реакциям обмена, чем в фенолах. Нафтолы растворяются в едких щелочах.

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

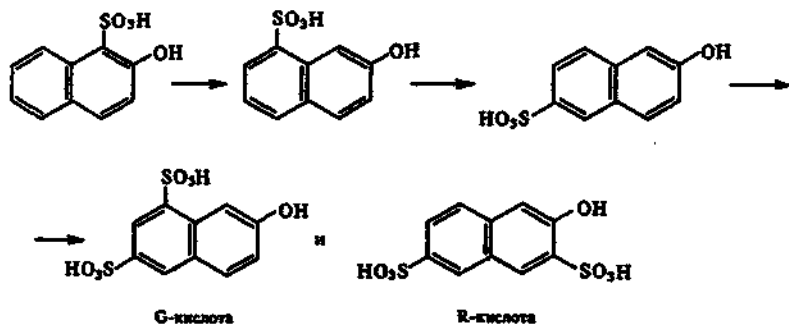


В случае β -нафтола вступление нового заместителя идет только в α -положение. Следующий заместитель направляется в другое ядро, несмотря на то, что в первом ядре остается свободным *o*-положение. Этот

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



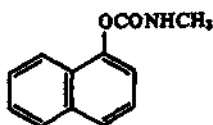
При сульфировании β -нафтола в мягких условиях получается нафтол-сульфокислота с сульфогруппой в положении 1, которая при нагревании перегруппировывается в 2-гидроксн-8-нафталинсульфокислоту, а при более высокой температуре — в 2-гидроксн-6-нафталинсульфокислоту. При дальнейшем сульфировании в более жестких условиях получают две применяющиеся в производстве красителей гидроксидисульфокислоты (G- и R-сульфокислоты):



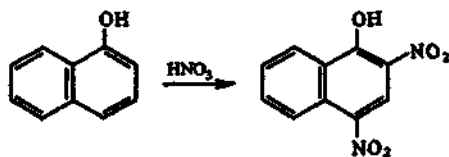
Нафтолы широко применяются в производстве красителей.

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

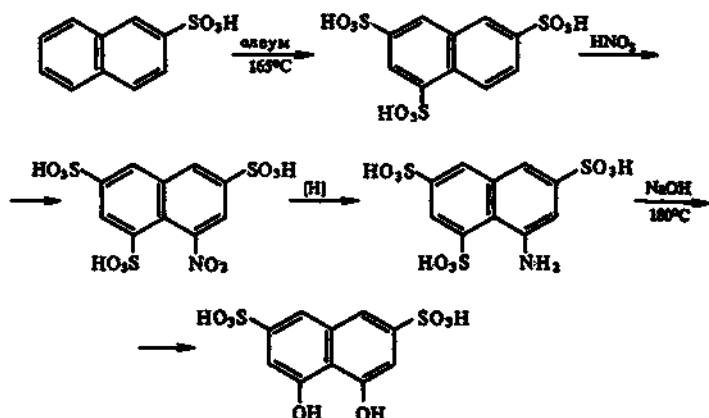
N-Метил- α -(нафтол-1)-карбомат — севин — активный инсектицид, особенно против хлопковой совки, яблоневой плодовой и других вредителей:



Динитро- α -нафтол применяется как желтый краситель. Он легко получается нитрованием α -нафтола:

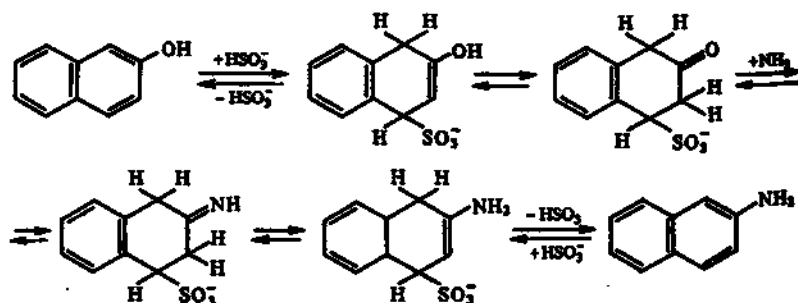


Из дигидроксипроизводных нафталина наибольший интерес представляет 1,8-диокси-3,6-нафталендисульфокислота, или *хромотроповая кислота*. Синтез ее осуществляется по схеме:



Хромотроповая кислота применяется для приготовления различных красителей, дающих с солями металлов на ткани лаки. Азокраситель, полученный сочетанием диазотированного анилина с хромотроповой кислотой, окрашивает ткань в красный цвет по алюминиевой протраве и в фиолетовый — по хромовой протраве.

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

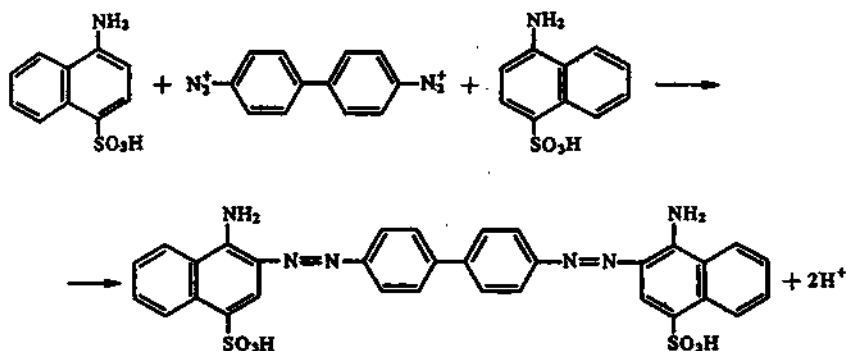


Промежуточный продукт может быть выделен в процессе реакции или получен из нафтиламина действием сульфита натрия. Реакция обмена обратима. Из нафтиламина может быть получен тем же путем нафтол.

Нафтиламины — бесцветные кристаллические вещества. α -Нафтиламин обладает фекальным запахом, β -нафтиламин лишен запаха. В воде нафтиламины плохо растворимы; хорошо растворяются в кислотах, обра-

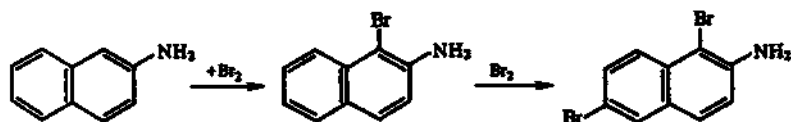
зую соли. Обладают канцерогенными свойствами. В химическом отношении нафтиламины аналогичны анилину и отличаются только большей подвижностью аминогруппы. Реакции замещения у нафтиламинов идут в том же кольце, в котором находится аминогруппа.

α -Нафтиламин галогенируется, нитруется и сульфируется с образованием 4- и затем 2,4-дипроизводных. При сульфировании α -нафтиламина образуется *нафтионовая кислота* (4-аминонафталинсульфокислота). При ее азосочетании с бис-дiazотированным бензидином получается азокраситель — *конго красный*:

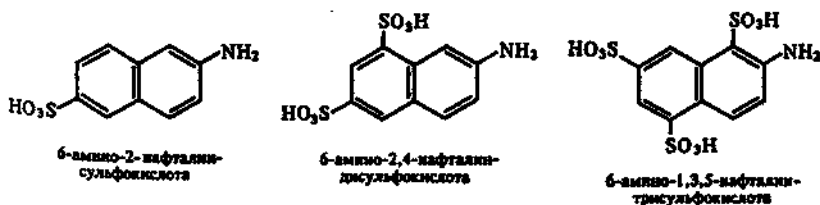


Конго красный — дешевый субстативный краситель. Он также применяется в качестве индикатора: в кислой среде он синего цвета, а в щелочной — красного.

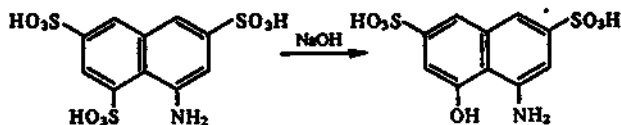
β -Нафтиламин бромруется в положение 1. Затем получается 1,6-дибромпроизводное:



При сульфировании олеумом аминогруппа превращается в аммонийную, которая затрудняет вступление заместителей в то же ядро. Поэтому продуктами сульфирования β -нафтиламина в этих условиях являются три сульфоаминокислоты:



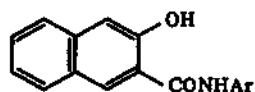
Все эти кислоты применяются в синтезе красителей. Большое значение в той же области имеет так называемая *H-кислота*. Это соединение имеет фенольную и аминную группы. Синтез *H-кислоты* проводится по схеме:



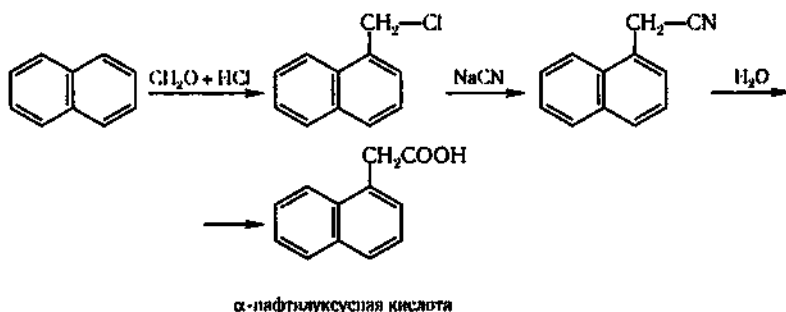
Другие производные нафталина. В последнее время получили некоторое применение в качестве веществ, уменьшающих изменение вязкости масла с понижением температуры, гомологи нафталина с большими радикалами.

2,6-Дибутылнафталин-4-сульфокислота под названием *некаль ВХ* широко применяется в качестве эмульгатора в производстве синтетического каучука, а также для смачивания и мытья текстильных материалов в промышленности.

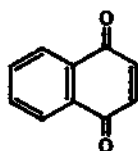
При ледяном крашении применяются производные гидроксикислот нафталина под названием *азатолы*, например анилиды β -гидроксинафтойной кислоты:



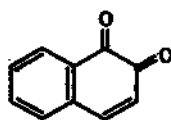
α -Нафтилуксусная кислота применяется в сельском хозяйстве как ускоритель роста растений. Ее можно получить из нафталина по следующей схеме:



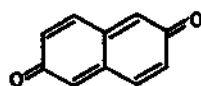
Возможно существование трех нафтохинонов:



α -нафтохинон



β -нафтохинон



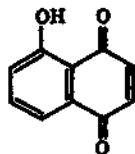
амфи-нафтохинон

α -Нафтохинон — желтые кристаллы; образуется при окислении нафталина, 1,4-диокси- и 1-амино-4-гидроксинафталинов хромовой смесью.

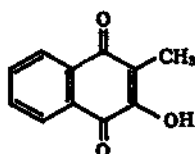
β -Нафтохинон — красные иглы; получают окислением 1,2-аминогидроксинафталина.

амфи-Нафтохинон — желто-красные кристаллы; получают окислением 2,6-дигидроксинафталина.

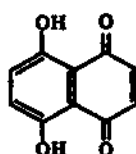
Некоторые природные красители являются производными α -нафтохинона. Так, например, в шелухе грецких орехов содержится *куапон*. Красящим веществом бациллы туберкулеза является *фтиокол*. Синтетическим красителем является производное нафтохинона *нифтазири*; он красит по хромовой протраве в очень стойкий черный цвет:



куапон

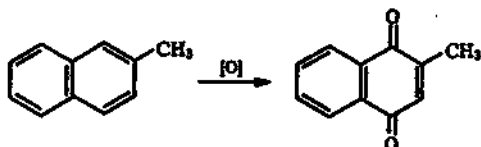


фтиокол



нифтазири

Производным нафтохинона является антигеморрагический (способствующий свертыванию крови) витамин K_1 (гл. 32.3). Синтетическим аналогом витамина K_1 является 2-метилнафтохинон-1,4, который под названием *метинон* (витамин K_3) широко применяется в медицине. Его легко получают непосредственным окислением 2-метилнафталина:



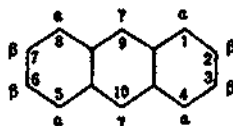
или диеновым синтезом из толулинона.

2. АНТРАЦЕН

Наращиванием еще одного кольца из нафталина можно получить два изомерных углеводорода — *антрацен* и *фенантрен*.

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

В антрацене положения 1, 4, 5, 8 называются α ; 2, 3, 6, 7 — β и 9, 10 — γ или μ (*мезо* — среднее положение):



Способы получения

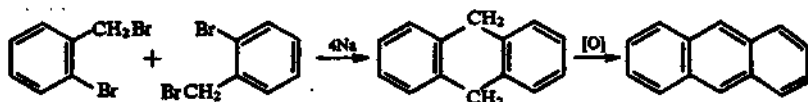
1. Антрацен в промышленности выделяют из фракции каменноугольного дегтя, кипящей при 300—350 °С, известной как антраценовое, или зеленое, масло. Содержание антрацена составляет 0,25—1,0%.

2. Синтетически антрацен получают *реакцией Фриделя — Крафта*:

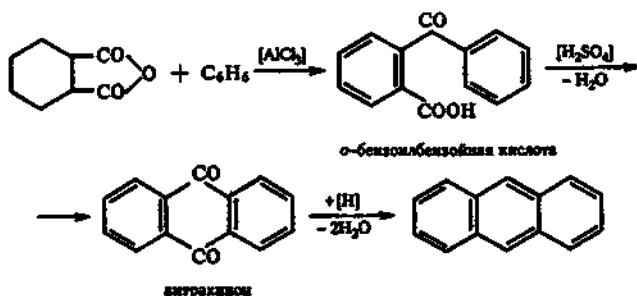


Получение антрацена в этом случае связано с разрывом связи $C-C$ имеющейся в исходном соединении.

3. Используется также реакция Фиттига:



4. Антрацен может быть получен из фталевого ангидрида и бензола с последующим восстановлением антрахинона:

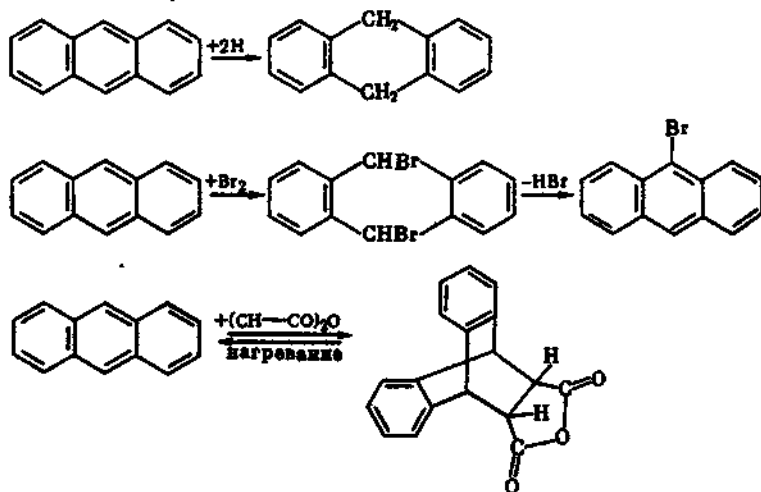


Физические и химические свойства

Антрацен — кристаллическое вещество с т. пл. 213°C . Все три его кольца лежат в одной плоскости.

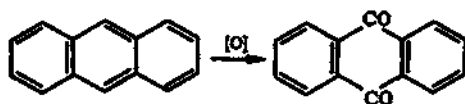
Для антрацена характерна еще большая непредельность, чем для нафталина. Наиболее активны в его молекуле мезо-положения (9 и 10).

1. Антрацен легко присоединяет в положения 9 и 10 водород, бром, малеиновый ангидрид:



Продукт присоединения брома легко теряет бромоводород и дает 9-бромантрацен. Продукт присоединения малеинового ангидрида при нагревании разлагается на компоненты.

2. При действии окислителей антрацен дает антрахинон (9,10-антрацендион):

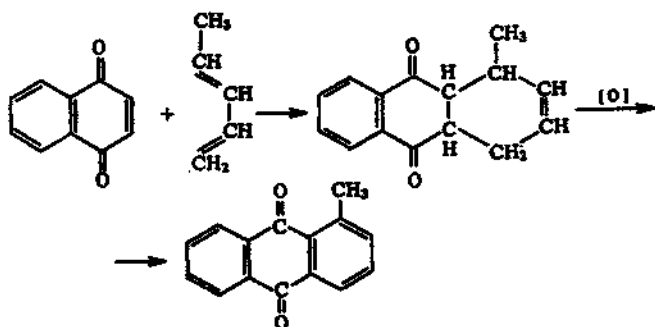


Воздействию кислорода подвергаются те же 9-й и 10-й углеродные атомы.

Активность положений 9 и 10 связана с тем, что они находятся под влиянием двух бензольных ядер. И замещение и окисление по этим положениям не связано со значительной утратой устойчивости*.

Отдельные представители. Применение

Антрахинон. Наиболее важным ближайшим производным антрацена является антрахинон. Антрахинон получают либо окислением антрацена хромовой смесью, хромовым ангидридом и другими окислителями, либо циклизацией бензоилбензойной кислоты, которую, в свою очередь, получают из бензола и фталевого ангидрида (см. выше). Циклизацию ведут в присутствии серной кислоты. Антрахиноны с различными положениями заместителей могут быть также получены *реакцией Дильса—Альдера* из нафтохинона или бензоилакриловой кислоты и соответствующего 1,3-алкадиена:



Антрахинон — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 285 °С. Термически весьма устойчив. Вследствие отсутствия дезактивирующих карбонильных групп антрахинон трудно вступает в реакции замещения с электрофильными реагентами.

* Энергия сопряжения (резонанса) антрацена 351,7 кДж/моль, двух бензольных колец $150,7 \times 2 = 301,4$ кДж/моль. Таким образом, потеря энергии сопряжения составляет всего 50,3 кДж/моль. При этом не учитывается выигрыш энергии сопряжения заместителя с бензольными ядрами.

При действии щелочей антрахиноны расщепляются с образованием бензойной кислоты или ее замещенных. Эта реакция позволяет определять строение замещенных антрахинонов.

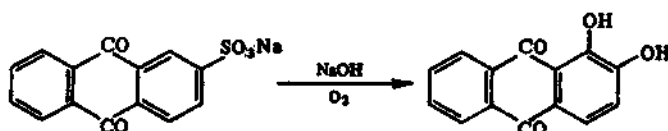
Окислительные свойства у антрахинона менее выражены, чем у нафтохинона и особенно бензохинона.

9,10-Дигидроксиантрацен при окислении воздухом или кислородом превращается в антрахинон; одновременно образуется пероксид водорода. На этой реакции основано промышленное получение пероксида водорода с использованием более растворимого 2-этилантрахинона.

Примерно для пятидесяти пигментов растений, грибов, лишайников и насекомых установлено, что они являются производными антрахинона.

Наиболее важными являются дигидрокси- и аминопроизводные антрахинона. Гидроксиантрахиноны распространены в природе, широко используются в технологии протравных красителей.

Ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон). Получается при сплавлении соли антрахинон-2-сульфокислоты со щелочью:

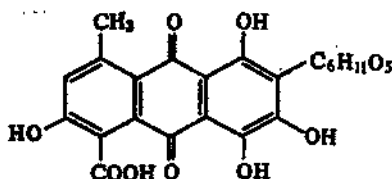


В этой реакции наряду со щелочным плавлением происходит также замещение водорода гидроксильной группой. Реакцию проводят в присутствии окислителей, таких, как нитрат или хлорат натрия.

Ализарин — кристаллическое вещество оранжевого цвета. По алюминиевой протраве он окрашивает ткани в красный, по хромовой — в бордо и по железной — в фиолетовый цвет. Аналогичные лаки более глубоких оттенков образуют на тканях и другие гидроксипроизводные антрахинона.

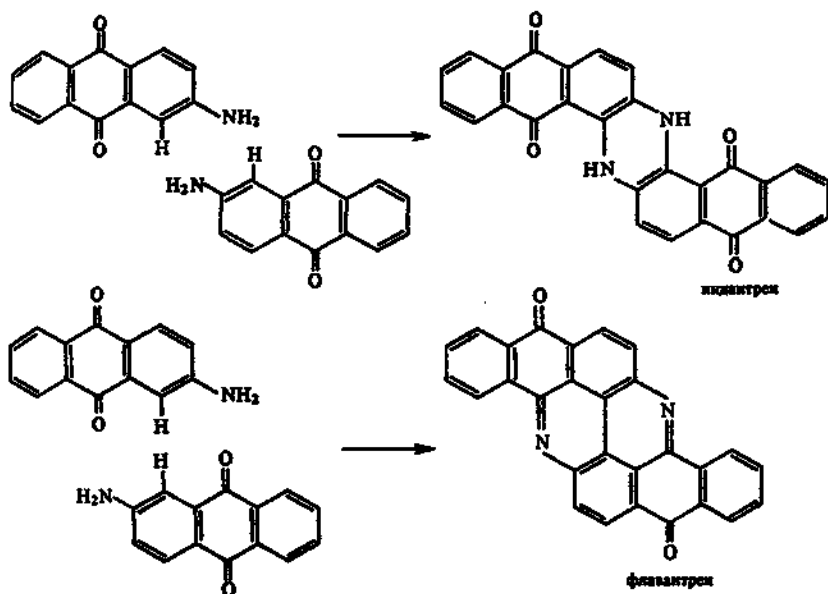
Синтез ализарина из каменноугольной смолы, осуществленный в 1868 г. К. Гребе и Ж. Либрманом, произвел переворот в химической технике. Ранее ализарин получали из растения марены, произрастающего на юге Европы, в Индии, Египте, Иране.

Некоторые другие природные красители являются гидроксипроизводными антрахинона, например *кошениль*. Ее получали из насекомых, живущих на кактусах (в Мексике и некоторых других странах). Для получения 1 г кошенили надо собрать 10 000 насекомых. Из 1 кг кошенили удается выделить 50 г красящего вещества — *карминовой кислоты*:

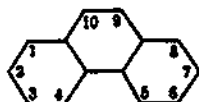


Производными аминантрахинонов являются очень ценные кубовые антрахиноновые красители — индантрены и флавантрены.

Индигитрен получают сплавлением 2-аминоантрахинона с KOH и KNO₃ при 250 °С. Это синий кубовый краситель. Сплавлением тех же веществ при более высокой температуре получают желтый кубовый краситель *флавинтрен*:

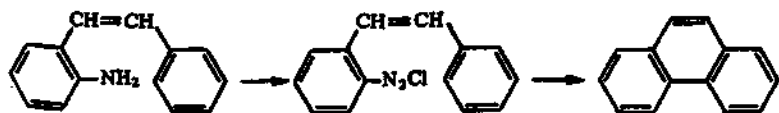


3. ФЕНАНТРЕН



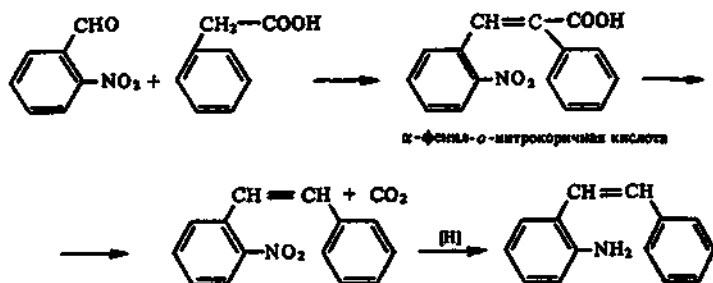
Фенантрен входит в состав каменноугольной смолы. Подобно антрацену, он образуется при пиролизе многих органических соединений, таких, как ацетилен, пропан, бензол, толуол и т. п. Фенантрен лучше растворим в спирте и бензоле, благодаря чему может быть отделен от антрацена.

Наиболее важным методом синтеза различных производных фенантрена является *синтез Пшорра*: производные *о*-стильбенамина диазотируют и диазониевое соединение нагревают в присутствии меди; таким образом, из *цис*-2-стильбенамина образуется фенантрен:



Производное *о*-стильбенамина получают конденсацией замещенных производных нитробензальдегида с соответствующим производным фенилуксусной кислоты. В результате

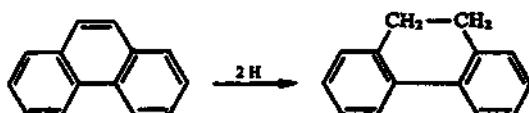
образуется производное *o*-нитrostильбенкарбоновой кислоты, которое превращают в ази-носоединение:



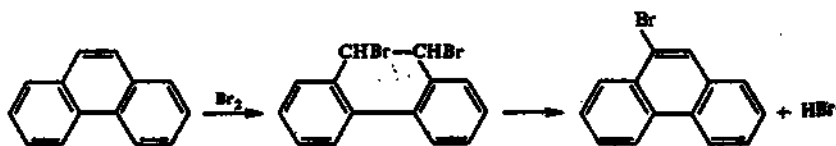
Фенантрен получается также при пиролизе стильбена, дифенила и этилена, *o,o'*-диметилдифенила.

Фенантрен — кристаллическое вещество с т. пл. 99 °С. Способен к реакциям присоединения в положения 9, 10.

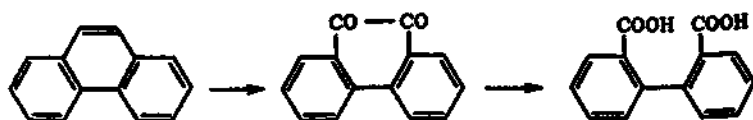
1. При гидрировании фенантрена каталитически возбужденным водородом получается 9,10-дигидрофенантрен:



2. При бромировании получается 9,10-дибромид, нагревание которого (с выделением HBr) дает 9-бромфенантрен:

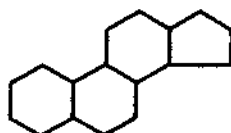


3. При окислении фенантрена хромовой смесью получается фенантрехинон и затем 2,2'-дифеновая кислота:

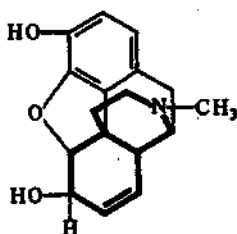


Гидрированное фенантреновое кольцо входит в состав многих природных продуктов — стерина, гормонов, алкалоидов, смоляных кислот.

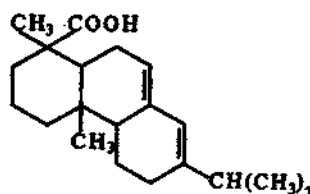
Углеродный цикл стерина представляет собой конденсированную систему пергидрофенантренового и пятичленного циклов:



Ниже приведены формулы морфина — алкалоида мака* и составной части канифоли — *абиетиновой кислоты*:



морфин

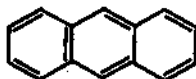


абиетиновая кислота

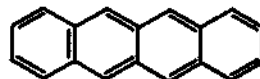
4. ВЫСШИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Высшие полициклические углеводороды можно разделить на три группы: 1) линейные многоядерные углеводороды, 2) углеводороды с ангулярным строением и 3) углеводороды с конденсированными ядрами за счет трех и более углеродных атомов.

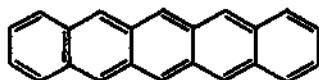
Линейные многоядерные углеводороды. При дальнейшем конструировании молекул путем линейной конденсации бензольных ядер в ряду бензол — нафталин — антрацен можно получить *нафтацен*, *пентацен* и *гексацен*. По мере накопления циклов углубляется окраска и уменьшается устойчивость углеводородов:



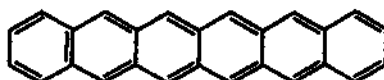
антрацен (бесцветный)



нафтацен (оранжевый)



пентацен (синий)

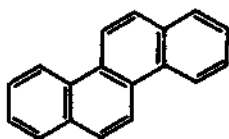


гексацен (зеленый)

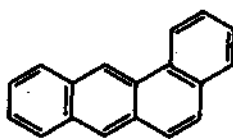
* Об алкалоидах см. гл. 30.1.

Ядро нафтацена обнаружено в некоторых природных антибиотиках (тетрациклин, тетрациклин и др.).

Углеводороды с ангулярным расположением ядер. Важнейшими представителями этого ряда углеводородов являются *хризен* и *бензантрацен*:



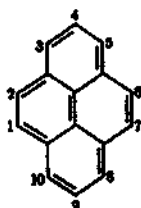
хризен



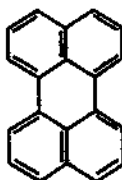
безантрацен

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

Углеводороды с конденсированными ядрами (за счет трех и более углеродных атомов). Главнейшими представителями этой группы углеводородов являются *пирен*, *перилен* и *коронен*:



пирен



перилен



коронен

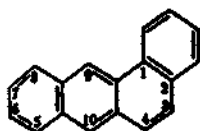
Пирен содержится в каменноугольной смоле. По реакционноспособности он близок к антрацену. При реакциях электрофильного замещения наиболее уязвимыми являются положения 3 и 10, куда вступают галоген, нитрогруппа, сульфогруппа и т. д.

Перилен может быть легко получен из ди-β-нафтола. Это кристаллическое вещество желтого цвета. При реакциях замещения реагирует в α(3)-положениях. При нагревании присоединяет малеиновый ангидрид.

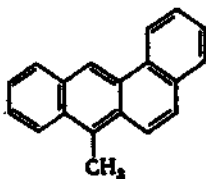
Коронен — светло-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 440 °С. Обладает исключительной термической устойчивостью.

Многоядерные углеводороды привлекают к себе все большее внимание, так как они могут стать новым сырьем для анилиноокрасочной и других видов промышленности. С другой стороны, некоторые из них обладают канцерогенным действием и усиленно изучаются в связи с проблемами возникновения и профилактики рака.

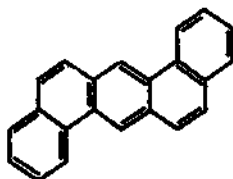
Родоначальником этой группы веществ является бензантрацен (I). Активен не сам бензантрацен, а его замещенные, особенно в *мезо*-положении. Наиболее простым из активных соединений является 10-метилбензантрацен (II). Хорошо изучены такие канцерогенные вещества, как дибензантрацен (III), бензпирен (IV):



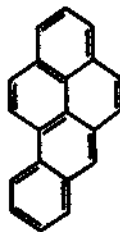
I



II



III

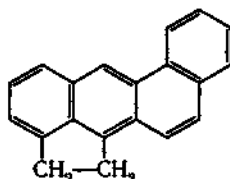


IV

Бензпирен, образующийся при неполном сгорании самых различных органических материалов, является одним из сильнейших канцерогенов. Загрязнение атмосферы бензпиреном резко возросло в связи с развитием автомобильного транспорта и интенсивным потреблением горючих ископаемых в промышленности. Так, например, в США ежегодно выпускается в атмосферу до 1300 т бензпирена. А чтобы вызвать рак легких или кожи человека, достаточно нескольких миллиграммов этого вещества. Попадая из воздуха в почву, воду и растения, бензпирен может загрязнять и продукты питания. Бензпирен содержится в табачном дыме и является причиной заболевания курильщиков раком легких.

Канцерогенные углеводороды отличаются сильно выраженным ароматическим характером, особой склонностью к реакциям замещения. Они, например, сочетаются с солями диазония, тогда как для других углеводородов сочетание идет только при наличии облегчающих замещение групп.

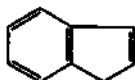
Механизм канцерогенного действия не установлен. Большой интерес представляет тот факт, что в организме человека имеются вещества, которые могут быть источником канцерогенных агентов. Близок к целой группе природных соединений обладающий высокой канцерогенной активностью *холинтрин*:



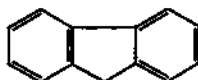
Рассмотренные соединения относятся к очень активным «эталонным» канцерогенам. Однако в последнее десятилетие список веществ, обладающих канцерогенными свойствами, значительно расширился. Из упоминаемых в этой книге веществ в него попали, например, хлористый винил, этиленмин, акрилонитрил, нитрозодиметиланилин,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

5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ И ПЯТИЧЛЕННЫМИ КОЛЬЦАМИ

Известны углеводороды и их производные, углеродный скелет которых построен из бензольных и цикlopentanового колец. Важнейшие представители углеводородов этой группы — *инден* и *флуорен*:



инден

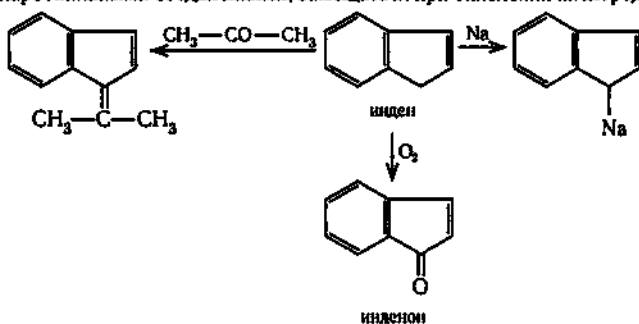


флуорен

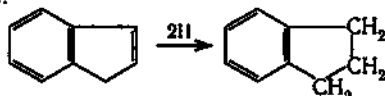
Инден и флуорен содержатся в небольших количествах в каменноугольной смоле. Инден при обыкновенной температуре — жидкость, флуорен — кристаллическое вещество (т. пл. 115 °C); растворы его флуоресцируют.

Характерной особенностью обоих углеводородов является высокая СН-кислотность среды углеводородов: у индена $pK_a = 20$, у флуорена $pK_a = 23$, что является следствием высокой устойчивости отвечающих им ионов вследствие сопряжения с π -электронами бензольных колец.

Атомы метиленовой группы могут замещаться металлами, участвовать в реакциях конденсации с карбонильными соединениями, замещаться при окислении кислородом:

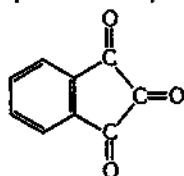


Инден проявляет высокую непредельность. При гидрировании водородом в момент выделения он дает *гидринден*:



При хранении инден полимеризуется. Его полимеры применяются в технике.

Производными индена является применяемый при анализе аминокислот *нингидри*:



Флуорен имеет явно выраженный ароматический характер. Он сульфируется, нитруется и т. д. в положение 2.

ГЛАВА 27

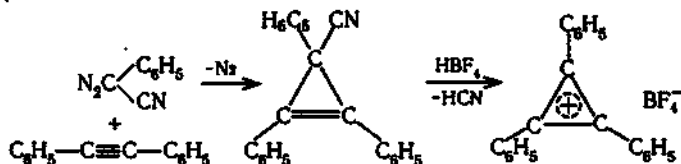
НЕБЕНЗОИДНЫЕ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

В начале этого раздела было дано определение ароматических систем. Этому определению соответствуют не только бензол и его производные, но и другие соединения, в замкнутой π -электронной системе которых содержится $(4n + 2)$ p -электронов.

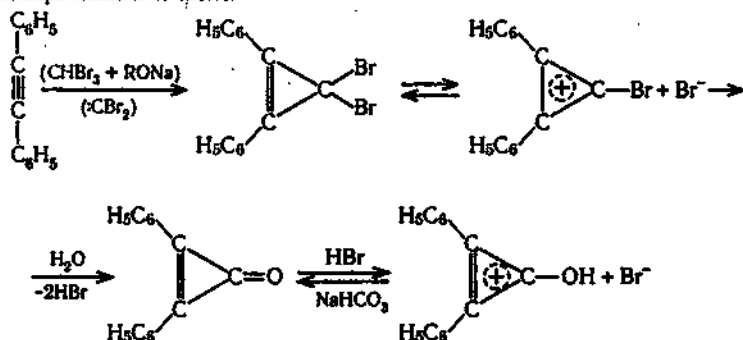
1. ЦИКЛОПРОПЕНИЛЬНЫЙ КАТИОН

Наиболее простой ароматической системой, содержащей всего три углеродных атома (при $n = 0$), является циклопропенильный катион.

Устойчивые соли циклопропенилия были синтезированы в 1967 г. (А. Бреслоу). Соли трифенилциклопропенилия получены еще в 1957 г. по схеме:



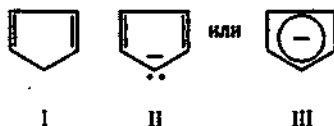
Известны и другие производные циклопропенильного катиона. Например, Д. Н. Курсановым и М. Е. Вольпиным получены соли дифенилбромциклопропенилия и дифенилгидроксициклопропенилия по схеме:



2. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЙ АНИОН. МЕТАЛЛОЦЕНЫ

Ароматическими системами с четырьмя углеродными атомами в цикле являются двухзарядные ионы $C_4H_4^{2n}$ (n в формуле Хюккеля равно 0) и $C_4H_4^{2-}$ ($n = 1$). Соли таких ионов известны.

Важнейшая пятичленная ароматическая система — циклопентадиенильный анион ($n = 1$). Карбоциклическое пятичленное кольцо, включающее две двойные связи, имеет циклопентадиен (I). Он ведет себя как алкадиен, например, при диеновом синтезе. Однако он дает калиевую соль, анион которой (II) обладает устойчивостью сопряженного ароматического иона III ($6e^-$):



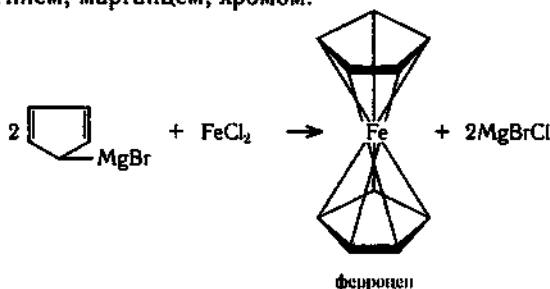
Все пять атомов кольца имеют по одному электрону. Шестой электрон равномерно распределен между пятью незаполненными p -орбиталями

(на каждой из них может быть по два электрона), т. е. каждая из пяти орбиталей с равным правом может обладать этим электроном.

Цикlopentadiенильный анион легко взаимодействует с электрофильными реагентами, легко сульфuriруется комплексом пиридина с SO_3 , меркурируется при действии сулемы в метиловом спирте, вступает в реакцию азосочетания с диазотированным *л*-нитроанилидом.

При действии на цикlopentadiен солей хлорноватистой и бромноватистой кислот в очень мягких условиях все атомы водорода замещаются галогеном, по-видимому, с промежуточным образованием цикlopentadiенил-аниона.

Интересные соединения дает цикlopentadiенильный анион с катионами двухвалентных металлов группы железа (железо, кобальт, никель), а также с магнием, марганцем, хромом:



Эти вещества (ферроцен, кообальтоцен, никелецен) глубоко окрашены, очень устойчивы, перегоняются без разложения и обладают ароматическим характером, т. е. имеют явно ковалентные связи.

Рентгеноструктурный анализ показал, что оба цикlopentadiенильных цикла в ферроцене расположены друг над другом, как два куса хлеба в сэндвиче, и заключают между собой атом двухвалентного железа, как начинку, — «сэндвичевая структура». Таким образом, атом железа связан со всеми 10 атомами углерода.

Ферроцен — оранжевое кристаллическое вещество, т. пл. 172—173 °С. Растворим в обычных органических растворителях и нерастворим в воде. Он обладает ароматическим характером, не вступает в реакции, характерные для цикlopentadiена, устойчив к нагреванию (до 470 °С в парах), каталитическому восстановлению (на платине), не разрушается разбавленными щелочами или кислотами даже при кипячении, вступает в реакции электрофильного замещения.

Галогенировать или нитровать ферроцен нельзя, так как при этом он окисляется в ферроцениевый ион $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$. Ацилирование же идет обычным путем по методу Фриделя—Крафтса.

Ферроцен легко сульфuriруется смесью серной кислоты и уксусного ангидрида. При этом были получены как моно-, так и дисульфoferrocены.

Меркурирование ферроцена в отличие от бензола осуществляется ацетатом ртути при комнатной температуре. Через ртутные производные ферроцена синтезированы некоторые другие замещенные ферроцены, в частности галогенопроизводные, которые не удается получить прямым галогенированием (А. Н. Несмеянов).

Ферроцен, подобно ароматическим углеводородам, конденсируется с муравьиным и бензойным альдегидами. Он реагирует с диазосоединениями с выделением азота и арилированием ядра:



Соединения, содержащие альдегидную, кетонную, карбоксильную, сульфо- и аминогруппы, связанные с ферроценовым кольцом, как правило, проявляют главнейшие свойства соответствующих соединений ароматического ряда.

Введение заместителей в ферроценовое ядро, как и в бензоле, оказывает сильное влияние на способность к последующему замещению.

Предложено применять ферроцен в качестве присадки к минеральным маслам, в качестве антидетонатора и термически стойкого теплоносителя, а также для осуществления бездымного сгорания масел.

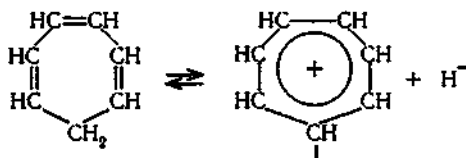
Растворимая в воде натриевая соль продукта ацилирования ферроцена фталевым ангидридом — *ферроцерон* — может быть использована при лечении различных форм анемии.

3. ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНИЛЬНЫЙ КАТИОН. СОЛИ ТРОПИЛИЯ. ТРОПОЛОНЫ. АЗУЛЕНЫ

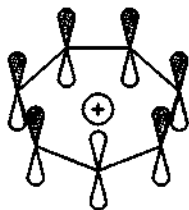
Шестиценной ароматической системой (при $n = 1$) является уже рассмотренный ранее бензол. Семичленной ароматической системой (при $n = 1$) является циклогептатриенильный катион — *тропилий*.

Карбоциклическое семичленное кольцо, включающее три двойные связи, имеет *1,3,5-циклогептатриен*. Это типичное непредельное соединение, лишенное ароматического характера.

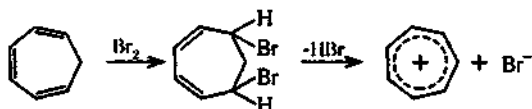
Если в случае циклопентадиена для образования ароматической структуры необходимо было отнять протон, то для превращения циклогептатриена в устойчивую ароматическую систему — *тропилиевый катион* — необходимо отнять гидридный анион (водород с парой электронов):



Тропилиевый катион (I) — плоская система, в которой между семью углеродными атомами равномерно распределены 6 электронов. Седьмой атом предоставляет для этих электронов как бы «пустую» p -орбиталь (не заштрихована):

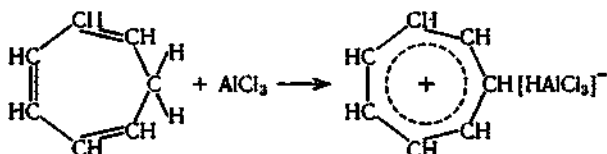


Бромистый тропилий впервые был получен в 1891 г. Мерлингом, но химическое строение этого вещества было установлено лишь в 1954 г. Дернгом и Ноксом. Он был получен термическим отщеплением бромистого водорода от дибромциклогептадиена:

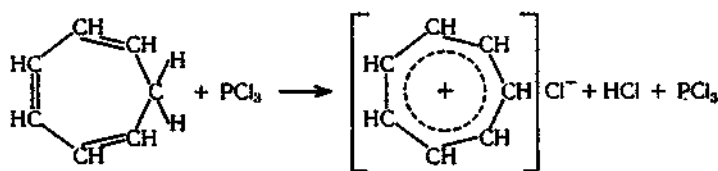


Несколько позднее было найдено, что ион тропилия как устойчивая ароматическая система может образоваться непосредственно из циклогептатриена (тропилидена) в результате отрыва от метиленовой группы гидридного иона и перехода атома углерода из состояния sp^3 в состояние sp^2 -гибридизации.

Один из таких способов (Д. Н. Курсанов и М. Е. Вольпин) основан на отнятии гидридного иона с помощью хлорида алюминия:



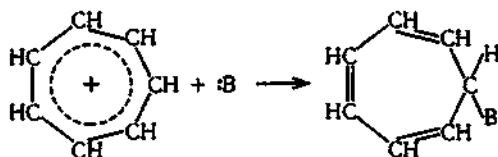
Возможно также использовать пентахлорид фосфора. Реакция идет при комнатной температуре с почти количественным выходом:



Соединения тропилия обладают солеобразным характером: бромид легко растворим в воде, но нерастворим в неполярных органических растворителях, нитрат серебра на холоду осаждает весь ионогенный бром.

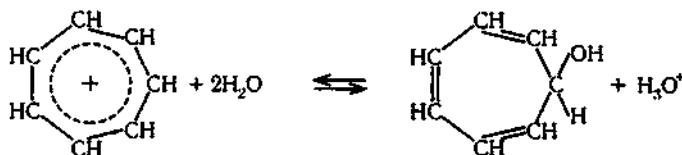
Ион тропилия — редкий случай устойчивого иона карбеня. Обычно ионы карбеня — только промежуточные соединения, с трудом поддающиеся прямому изучению.

Важнейшим свойством иона тропилия является его электрофильность, т. е. способность реагировать с нуклеофильными реагентами по схеме:

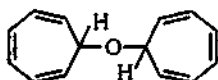


В соответствии с этим соли тропилия реагируют с метоксильными ионами с образованием метоксициклогептатриена ($B = OCH_3$).

Ион тропилия проявляет кислотные свойства (по кислотным свойствам он близок к уксусной кислоте) — с водой он образует спирт:

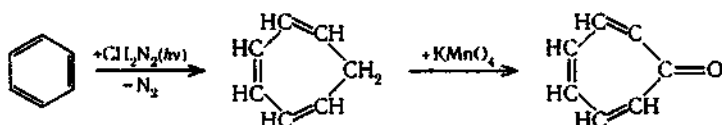


Этот спирт существует только в растворе: при попытке выделить его он превращается в дитропиловый эфир:



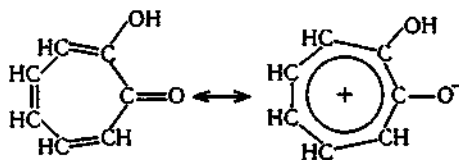
Ароматическими свойствами обладают и некоторые другие системы с семичленными циклами, например трополоны, азулены.

Трополоны. Разработано много способов синтеза трополонов, из которых наиболее удобным является следующий. Реакция бензола с диазометаном под влиянием ультрафиолетового излучения приводит к образованию циклогептатриена, который можно окислить перманганатом калия непосредственно в трополон:

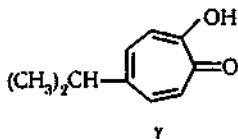
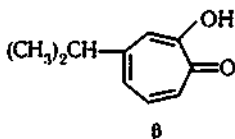
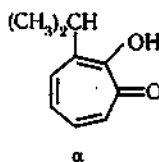


Трополон кристаллизуется в виде бесцветных игол, т. пл. $49-50^{\circ}\text{C}$, легко растворим в воде. Дает темно-зеленое окрашивание с FeCl_3 . Методами электроно- и рентгенографии установлена плоская структура его цикла с равной длиной всех связей $\text{C}-\text{C}$ ($0,139\text{ нм}$). Энергия сопряжения трополона около 163 кДж/моль . Все это хорошо согласуется с ароматическими свойствами этой системы. Они выражаются в том, что трополон медленно гидрируется каталитически и подобно фенолу вступает в реакции ароматического замещения.

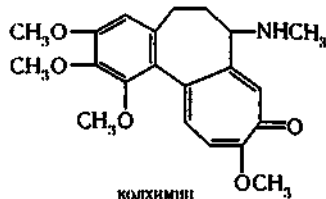
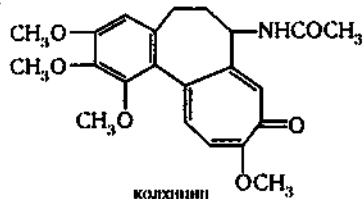
Ароматическое состояние трополона связано с возможностью поляризации карбонильной группы и образования шестизлектронной тропилиевой системы:



В природе встречаются различные производные трополона, из которых наиболее важными являются α -, β -, γ -туялглицины, выделенные из древесины красного кедра:



и алкалоиды (гл. 31) — *колхицин* и *колхилин*, выделенные из семян и клубней безвременника:

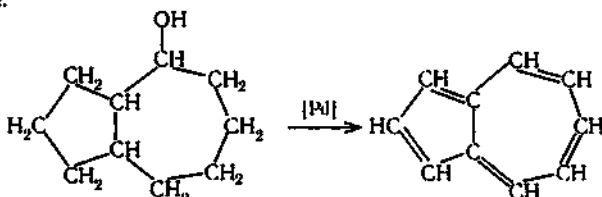


Колхицин используется в растениеводстве и генетике (вызывает полиплоидность). Применяется при лечении некоторых форм рака.

Природные трополоны обладают сильным фунгицидным действием и обуславливают стойкость к гниению некоторых пород дерева, содержащих трополоны.

Азулены. Азулены могут быть получены многими способами.

1. Азулен впервые синтезирован пропусканием бицикло[5, 3, 0]деканола над палладиевым катализатором при 300—350 °С. При этом происходят одновременно дегидратация и дегидрирование:

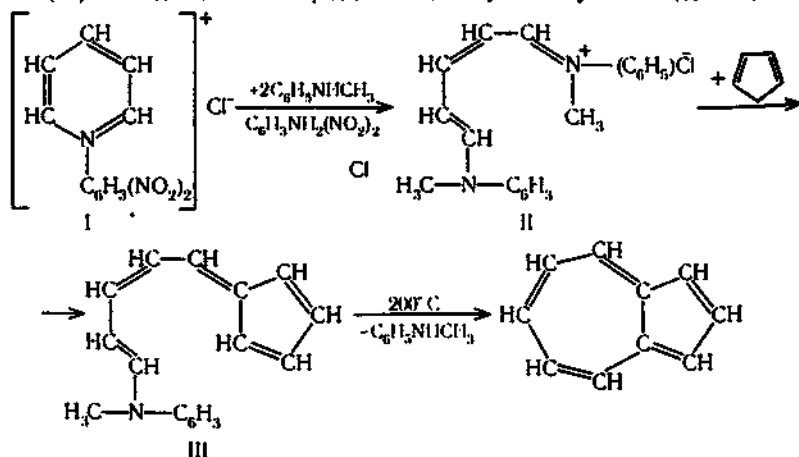


2. Он образуется также конденсацией пяти молекул ацетилена при получении циклооктатетраена из ацетилена в присутствии цианида никеля.

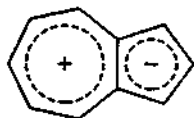
Многие способы получения азулена и его гомологов основаны на дегидрировании различных производных циклопентаноциклогептана, получаемых многообразными тщательно разработанными путями.

3. Наиболее интересным способом получения азулена и его гомологов является недавно открытая реакция циклопентадиена с пиридином.

Реакция основана на том, что 2,4-динитрохлорбензол с пиридином образует четвертичную соль (I), которая реагирует с метиланилином, образуя производное метиланилида-глютаконового альдегида (II), конденсирующееся с циклопентадиеном с образованием *фульвены* (III). Последний, в свою очередь, легко циклизуется в азулен с выходом 73%:

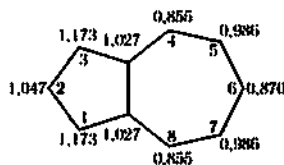


Азулен (бицикло[5,3,0]декапентаен) — кристаллическое вещество синего цвета. В молекуле его имеется 10 подвижных электронов, по одному от каждого из 10 атомов углерода. Благодаря стремлению получить секстет электронов в каждом кольце, один электрон семичленного кольца склонен переходить к пятичленному кольцу. В результате возникает биполярная структура, в которой частично поделенные ароматические секстеты имеются у каждого кольца (два электрона — общие для двух колец):



Биполярность структуры подтверждается заметным дипольным моментом ($3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, или 1,0 D) и квантово-механическими расчетами.

Согласно этим расчетам все атомы углерода пятичленного кольца несут отрицательный заряд, а семичленного — положительный (кроме общих обоим кольцам атомов):



Энергия сопряжения азулена равна 188,4 кДж/моль. Ароматический характер азуленов проявляется в склонности к реакциям электрофильного замещения в пятичленном кольце. Азулен в таких реакциях значительно более активен, чем его изомер — нафталин. Первый заместитель всегда вступает в положение 1, второй — в положение 3.

При нитровании азулена действием нитрата меди в уксусном ангидриде или тетранитрометане получается с хорошим выходом 1-нитроазулен. При действии азотной кислоты в уксусном ангидриде образуется смесь 1-нитро- и 1,3-динитроазулена.

Азулен легко сульфонуется при действии диксансульфотриоксида с образованием азулен-1-моносульфокислоты. При галогенировании с помощью N-галогенсукцинимидов образуются 1-галоген- или 1,3-дигалогеназулены.

Ацетилирование азулена по Фриделю—Крафту дает 1,3-диацетильное производное, в более мягких условиях (уксусный ангидрид и SnCl_4) можно получить 1-ацетилазулен.

Азулены легко вступают в реакцию с солями арильдиазония с образованием 1-арильазуленов. При действии на азулены солей ртути уже на холоду сразу выпадают продукты меркурирования.

Азулен растворяется в минеральных кислотах, присоединяя протон в положение 1 и образуя азуленовый катион. Образование солей происходит с нарушением хромофорной системы, что проявляется в переходе синей окраски в желтую.

Исходя из рассмотренного строения азулена следует ожидать, что реакции нуклеофильного замещения должны происходить в семичленном кольце в положение 4. Хотя нуклеофильное замещение азулена изучено недостаточно, правильность такого предположения подтверждается присоединением металлоорганических соединений и реакцией с амидом натрия.

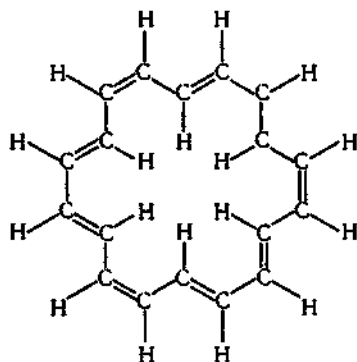
Различные алкилзамещенные азулена состава $C_{15}H_{18}$ широко распространены в природе как составная часть эфирных масел растений. В растениях часто содержатся вещества, относящиеся к классу сесквитерпенов, дегидрирование которых приводит к образованию азуленов. Противовоспалительное действие ромашки и тысячелистника приписывается присутствующим в этих растениях азуленам.

4. АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ЧИСЛОМ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ БОЛЕЕ СЕМИ

Восьмичленная замкнутая система с восемью π -электронами в цикле — циклооктатетраен, как мы уже отмечали, не обладает плоским строением и не имеет ароматических свойств. Этого и следовало ожидать, так как для циклооктатетраена не выполняется правило Хюккеля. Восьмиуглеродная циклическая система может стать ароматической, если ей придать два электрона. Действительно, недавно удалось получить соли двухзарядного циклооктатетраенильного аниона (Д. Н. Курсанов, Г. Ола):



В качестве примера ароматической структуры, содержащей 18 π -электронов, можно привести циклооктадеканонаен (соблюдается правило $4n + 2$, где $n = 18$ — аннулен-18):



Это соединение имеет плоскую структуру и устойчиво к нагреванию до 230°C .

Аннулен-18 — твердое вещество кирпично-красного цвета с диамагнитными свойствами. Подобно бензолу, он способен в специфических условиях подвергаться нитрованию и ацилированию.

3

Гетероциклические соединения

Гетероциклическими называют соединения с замкнутой цепью, включающей не только атомы углерода, но и атомы других элементов. Гетероциклические системы весьма разнообразны. Теоретически любой атом, способный образовать по крайней мере две ковалентные связи, может участвовать в образовании кольца. Наиболее хорошо изученными и широко распространенными являются циклические соединения кислорода, серы и азота.

Элементы, которые участвуют вместе с углеродом в образовании цикла, называют *гетероатомами*. В соответствии с их числом различают моно-, ди- или три- и т. д. гетероатомные кольца.

Гетероциклы могут содержать три, четыре, пять, шесть и большее число атомов в цикле. Аналогично карбоциклическим соединениям, пяти- и шестичленные гетероциклы наиболее стойки. Число возможных гетероциклических систем увеличивается благодаря существованию гетероциклов с конденсированными ядрами.

Широкое распространение гетероциклических соединений в природе (витамины, алкалоиды, пигменты и т. д.), их важная роль в биологических процессах и в промышленности красителей и лекарственных веществ, а также возможность получения из отходов сельского хозяйства и летучей части продуктов коксования угля обуславливают необходимость обстоятельного изучения этого класса соединений.

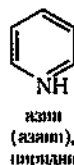
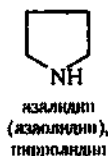
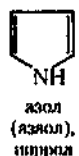
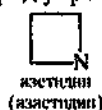
Некоторые гетероциклические соединения, по свойствам близкие к соединениям жирного ряда, уже были рассмотрены ранее, например окись этилена, лактоны, ангидриды двухосновных кислот, циануровая кислота и т. п. Эти соединения легко образуются из соединений с открытой цепью и при разрыве кольца снова легко в них превращаются.

Отдельно от других типов органических соединений рассматриваются гетероциклические соединения, в большей или меньшей степени обнаруживающие в химическом и физическом поведении ароматический характер, т. е. по свойствам сходные с бензолом. Эти гетероциклы, как и бензол, более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоедине-

ния. Они вступают в типичные для бензола реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, реакцию Фриделя—Крафца и т. д. Довольно устойчивы по отношению к восстановителям и окислителям. Эти особенности в химическом поведении определяются наличием в их кольцах *электронного секстета*. Благодаря сопряжению связи выравниваются, кольцо становится плоским. Однако стабильность секстетов *p*-электронов в молекуле бензола и в молекулах гетероциклов различна.

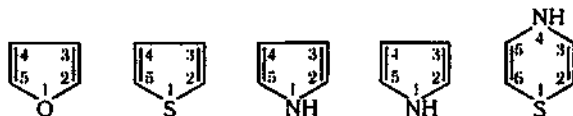
Кроме обычных для ароматических систем реакций замещения и присоединения для гетероциклов характерны также реакции обмена гетероатома и реакции раскрытия цикла. Подобные превращения для бензола и его производных не характерны.

Для наименования гетероциклических систем в настоящее время используется следующая номенклатура. Природа гетероатома обозначается приставками *-окса-* (O), *-тиа-* (S), *-аза-* (N), размер цикла — основами *-ир-* (3), *-ет-* (4), *-ол-* (5), *-ин-* (6), степень насыщенности — суффиксами *-идин* (насыщенный цикл с атомом N), *-ан-* (без атома N), *-ин-* (ненасыщенный цикл). При этом допускается ряд упрощений. Например:



Последними здесь приведены обычные названия гетероциклов.

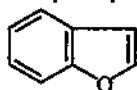
В гетероциклах с одним гетероатомом нумерацию начинают с этого гетероатома. Если в цикле имеется несколько гетероатомов, то их нумеруют в следующем порядке: O, S, N. Если имеются группы NH и третичный азот, цифрой 1 обозначают NH, т. е. соблюдается такой порядок: O, S, NH, N:



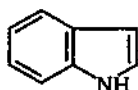
В пятичленных гетероциклах положения 2 и 5 часто обозначают α, α' , а 3 и 4 — β, β' . В шестичленных гетероциклах положения 2 и 6 обозначают α, α' , 3 и 5 — β, β' , положение 4 — γ .

Для соединений с конденсированными циклами обычно пользуются специальными названиями (кумарон, индол, акридин и т. д.). Однако эти соединения могут быть названы и по названиям циклов, из которых построены их молекулы. Для этого перед названием гетероцикла ставятся

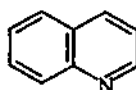
приставки *бензо-*, *нафто-* и т. д., отвечающие второму, негетероциклическому ряду, например:



кумарин, или
бензофуран

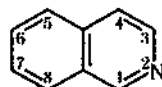
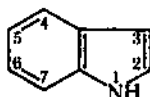


индол, или
бензопиррол



хинолин, или
бензопиридин

Если в конденсированных системах гетероатом не находится рядом с местом конденсации циклов, нумерация начинается с атома, находящегося рядом с этим же местом, и ведется таким образом, чтобы номер гетероатома был наименьшим из возможных:



ГЛАВА 28

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Строение. Номенклатура

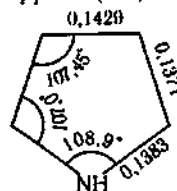
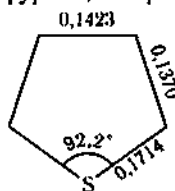
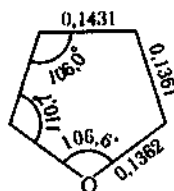
Простейшие пятичленные гетероциклические соединения с ароматическим характером — *фуран*, *тиофен* и *пиррол*:



В их молекулах шесть p -электронов (четыре электрона двух π -связей и два электрона гетероатома, не затраченных на образование связей) образуют, как и в бензоле, общее электронное облако.

В результате сопряжения кольцо становится плоским, простые связи укорачиваются.

Рентгенографические измерения дали следующие значения межатомных расстояний в молекулах фурана, тиофена и пиррола (нм):



Вместо обычных формул для каждого из упомянутых гетероциклов могут быть приведены следующие граничные структуры:



(здесь X — это O, S или NH).

Поэтому они могут быть изображены, подобно бензолу, формулами:



На основании сопоставления всех известных критериев рассматриваемые гетероциклы по убыванию ароматических свойств могут быть размещены в ряд:

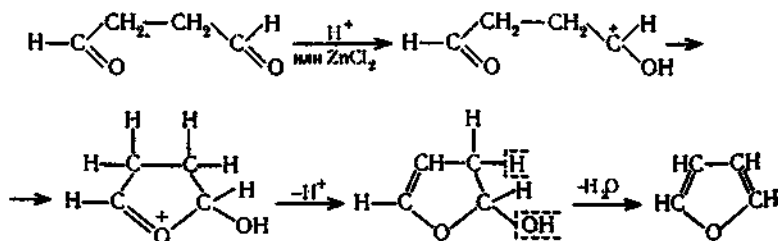
бензол > тиофен > пиррол > фуран.

Общие методы получения

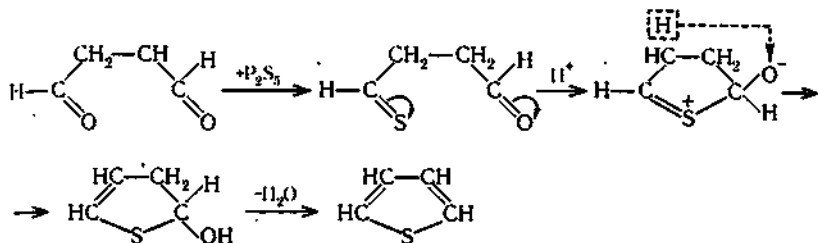
Однотипность структуры пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом определяет существование некоторых общих методов их получения. Однако есть и многочисленные специальные методы синтеза пятичленных гетероциклических систем.

Важнейшим общим методом получения фурана, тиофена и пиррола является дегидратационная циклизация 1,4-диоксосоединений или их серо- или азотсодержащих аналогов.

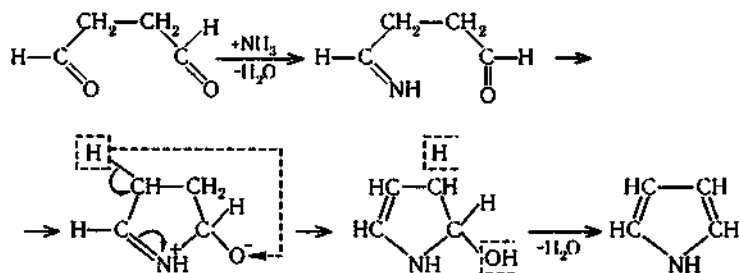
а) При получении фурана нуклеофильный атом кислорода одной из карбонильных групп атакует электрофильный атом углерода другой карбонильной группы. Этому способствует протонизация последней (или комплексообразование с другими электрофильными реагентами). Фурановый цикл образуется в результате последующей дегидратации и депротонирования:



б) Аналогично проходит реакция и при получении тиофена, с той лишь разницей, что предварительно одна из карбонильных групп при действии пентасульфида фосфора заменяется тионовой:



в) Промежуточным продуктом в аналогичном синтезе пиррола из 1,4-дикарбонильных соединений и аммиака (обычно — хлорида диамина) является имин:



Общие физические и химические свойства

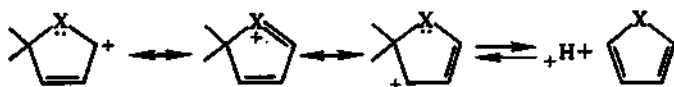
Фуран, тиофен и пиррол — бесцветные жидкости, практически нерастворимые в воде. Температура их кипения значительно выше, чем у соответствующих им по числу углеродных атомов соединений жирного ряда (имеются в виду эфиры, сульфиды и амины), а дипольные моменты ниже. Спектральные характеристики близки к характеристикам соединений ряда бензола.

Химические свойства пятичленных гетероциклов определяются присутствием двойных связей, ароматического цикла и гетероатомов. Наибольшего сходства между ними, естественно, следует ожидать в превращениях с участием двойных связей и ароматического цикла, а наименьшего — в превращениях с участием гетероатомов, так как последние сильно отличаются по своей природе.

Химические превращения гетероциклов можно классифицировать следующим образом: 1) кислотно-основные превращения с участием гетероатома; 2) реакции присоединения; 3) реакции замещения; 4) реакции расширения цикла; 5) реакции замены гетероатома.

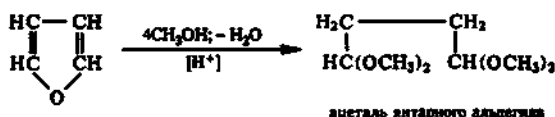
1. Кисотно-основные превращения. От кислотно-основных свойств гетероциклов зависят возможность и условия проведения всех других реакций.

Фуран и пиррол при действии кислот легко протонируются по α -углеродному атому, утрачивая при этом ароматические свойства, поскольку в реакции солеобразования принимают участие электроны, входящие в ароматический секстет:



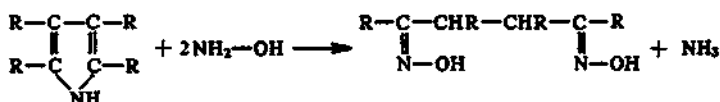
При этом происходит либо разрыв цикла, либо полимеризация образующегося замещенного алкадиена.

Фурановое кольцо расщепляется концентрированной серной кислотой, хлоридом алюминия уже на холоду, с другими минеральными кислотами при нагревании. С разбавленной соляной кислотой фуран дает бурый осадок. С метанолом, насыщенным HCl, он образует ацеталь янтарного альдегида:



Так же бурно реагирует с концентрированными кислотами и пиррол, образуя окрашенный полимер.

Кипячение со спиртовым гидроксиламином превращает многие производные пиррола в диоксими 1,4-дикетонов:



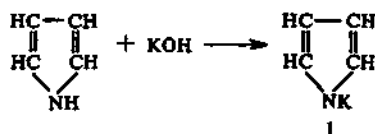
Эта реакция обратна замыканию цикла в превращениях 1,4-дикарбонильных соединений. Гидроксиламин сдвигает равновесие в сторону дикетона, удаляя его в виде оксима.

Алкильные заместители облегчают, а ацильные, карбоксильные и фенильные группы тормозят этот тип расщепления.

Таким образом, фуран и пиррол, как и многие их производные, проявляют *ацидофобные* свойства. Это резко ограничивает возможность проведения различных реакций.

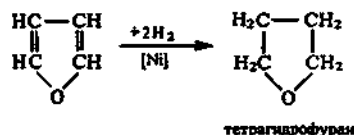
Тиофен в отличие от фурана и пиррола не дает с обычными кислотами тиониевых солей и, следовательно, в кислой среде не утрачивает ароматических свойств. Он не обладает ацидофобностью. Тиониевые соли могут быть получены из тиофена только при действии таких реагентов, как, например, $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+ \cdot \text{BF}_4^-$.

Фуран и тиофен устойчивы к действию щелочей и щелочных металлов. Пиррол является очень слабой кислотой ($K = 5,4 \cdot 10^{-15}$), более слабой, чем фенол ($K = 1,3 \cdot 10^{-10}$). Он реагирует с калием, освобождая водород и образуя соль пиррола. Пирролкалий (I) может быть получен сплавлением пиррола с едким кали:

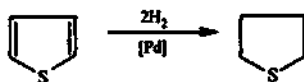


Соли других металлов получают в жидком аммиаке.

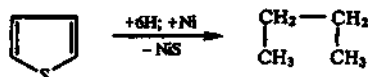
II. Реакции присоединения. 1. Присоединение водорода. Водород присоединяется к фурану, например, при 100—150 °C и 10—15 МПа (100—150 атм) в присутствии *никеля Ренея* (скелетного никеля):



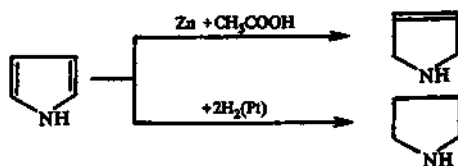
Каталитическое присоединение водорода к тиофену происходит при 0,2—0,4 МПа (2—4 атм) и комнатной температуре в присутствии палладиевого катализатора с образованием тетрагидротиофена (тиофана):



При гидрировании тиофена в присутствии никеля Ренея реакция сопровождается десульфированием:

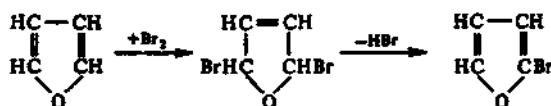


Эти гетероциклы, кроме пиррола, не гидрируются водородом в момент выделения. При восстановлении пиррола цинком в уксусной кислоте образуется 2,5-дигидропиррол (*пирролин*), что указывает на его частично «диновый» характер. При гидрировании над платиной образуется *пирролидин*:

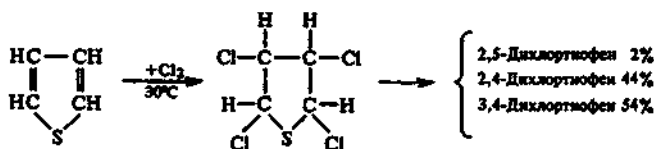


2. Присоединение галогенов. Фуран и тиофен образуют нестойкие продукты присоединения галогенов.

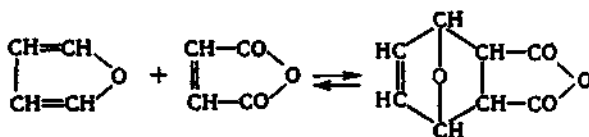
Галогены при низкой температуре присоединяются к фурановому ядру в 2,5-положение. Образующиеся продукты присоединения легко теряют галогеноводород и дают α -галогенофураны:



Продукт присоединения хлора к тиофену выделяется в виде кристаллов. Он превращается при обработке щелочью в дихлортиофены:



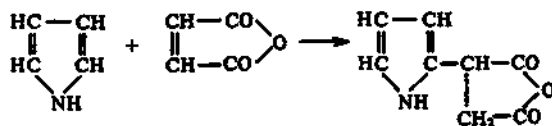
3. Реакции диенового синтеза. Фуран вступает в диеновый синтез как обычный диен, образуя нормальные аддукты, однако склонные к обратной диссоциации на исходные компоненты. Так, например, фуран присоединяет малеиновый ангидрид:



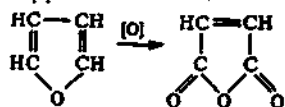
Тиофен реагирует только с особенно реакционноспособными диенофилами, такими, как дицианацетилен, причем образующееся соединение отщепляет серу и дает фталодинитрил:



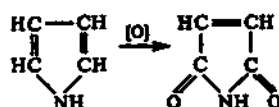
Пиррол реагирует с диенофилами, но по другой схеме. Так, например, с малеиновым ангидридом он образует ангидрид 2-пирил-янтарной кислоты:



4. Окисление. а) В условиях, исключающих раскрытие кольца (в нейтральной или слабощелочной среде), фуран окисляется в маленный ангидрид, пиррол — в имид малеиновой кислоты:



малеиновый ангидрид

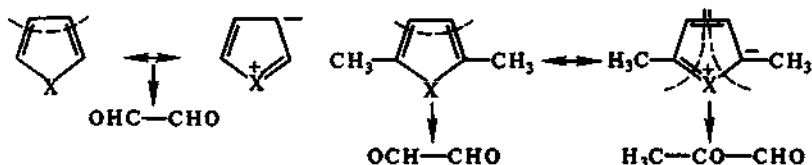


имид малеиновой кислоты

В мягких условиях в щелочной среде можно превращать алкилпирролы в пирролкарбоновые кислоты.

Тиофен окисляется очень трудно.

б) Фуран и пиррол легко подвергаются озонолузу. Эта реакция позволяет формально судить о локализации двойных связей в этих соединениях в момент реакции. Фуран и пиррол при озонолузе дают глиоксаль, 2,5-диметилфуран и 2,5-диметилпиррол — глиоксаль и метилглиоксаль:

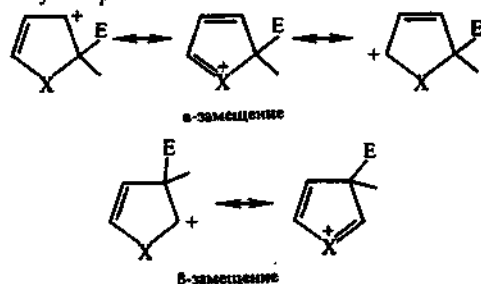


(здесь X — это O или NH).

Разумеется, по количеству образующихся при озонолузе глиоксала и метилглиоксала нельзя судить о доле участия в резонансе той или иной граничной структуры, так как оно определяется другими факторами и прежде всего стабильностью соответствующих переходных состояний.

III. Реакции замещения. Фуран, тиофен и пиррол вступают в обычные для ароматических соединений реакции электрофильного замещения, причем легче, чем бензол.

Замещение во всех случаях происходит в первую очередь в α -положение и только если это положение занято — в β -положение. Такое направление реакций электрофильного замещения определяется большей стабильностью σ -комплексов, образующихся при α -замещении, благодаря более выраженному сопряжению:



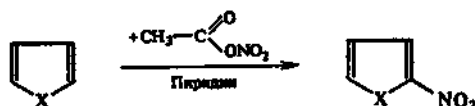
(здесь X — это O, S или NH, а E — электрофил).

Мета-ориентирующие группы, такие, как нитро-, карбонильная, сульфогруппа, находясь в одном из α -положений, не препятствуют вхождению следующего заместителя во второе положение. Если оба α -положения заняты, замещение происходит в одно из двух β -положений в зависимости от характера заместителей в α -положении. Так, например, сульфирование 5-бромфуранкарбоновой кислоты идет в положение 4, но не 3. Группа, уже находящаяся в β -положении, также может определять, какое из двух свободных α -положений может занять новый заместитель.

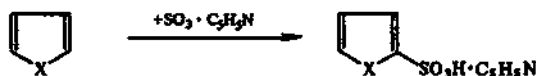
При выборе условий для проведения реакций электрофильного замещения необходимо учитывать ацидофобность фурана и пиррола. При введении в фурановое или пиррольное кольцо электроноакцепторных заместителей ацидофобные свойства значительно ослабляются и такие соединения можно вводить в реакции электрофильного замещения в обычных условиях. Это относится, например, к фуран- и пирролкарбоновым кислотам, карбонильным соединениям и т. д.

1. Галогенирование. Галогенирование фурана, тиафена и пиррола приводит сначала к образованию 2-, затем 2,5-замещенных. Возможно замещение и всех атомов водорода. Хлорирование обычно осуществляется с помощью хлористого сульфурила, бромирование — комплексом брома с дикосаном.

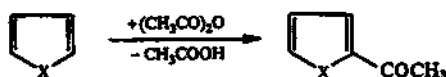
2. Нитрование. Нитрование азотной кислотой возможно только для тиафена и то в мягких условиях. В случае фурана и пиррола нитрование проводят ацетилнитратом в пиридине при низкой температуре с низким выходом продуктов нитрования:



3. Сульфирование. Тиофен легко сульфируется серной кислотой (легче, чем бензол). Фуран и пиррол можно сульфировать комплексом SO_3 с пиридином в пиридине. Во всех случаях продуктами реакции являются пиридиновые соли α -сульфокислот:

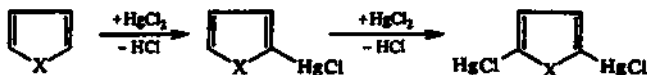


4. Ацилирование. Ацилирование фурана и пиррола осуществляется ангидридами кислот под влиянием мягко действующих катализаторов, таких, как хлорид цинка, хлорид олова (IV), BF_3 . Ацилирование тиафена возможно не только ангидридами, но и хлорангидридами кислот в присутствии хлорида алюминия. Во всех случаях активно α -положение:



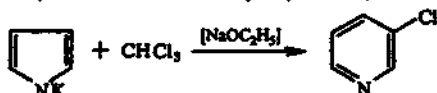
5. Реакции с хлорной ртутью. Для всех пятичленных гетероциклов характерна реакция с HgCl_2 с замещением водорода в α -положении. Кис-

лотным гидролизом продукта хлормеркурирования выделяют чистый тиофен:

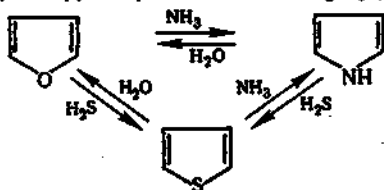


IV. Реакции расширения цикла. В случае пятичленных гетероциклов значительно легче, чем в ароматическом ряду, идут реакции с расширением цикла при действии дихлоркарбена.

Пиррольное кольцо превращается в пиридиновое кольцо при реакции пирролкалия с хлороформом (или другими галогенопроизводными, такими, как бензальхлорид) в присутствии этилата натрия. Реакция идет с промежуточным образованием дихлоркарбена (гл. 2.2):



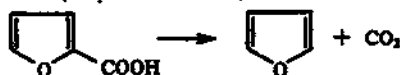
V. Реакции замены гетероатома. Замещение кислорода в цикле серой или азотом является обычным в химии гетероциклических соединений. Эта реакция в случае соединений фурана протекает с некоторым трудом. Тем не менее фуран над оксидом алюминия при 450 °C дает с сероводородом или аммиаком соответственно тиофен или пиррол. С анилином при тех же условиях фуран дает *n*-фенилпиррол. Фуран, тиофен и пиррол могут переходить друг в друга при 450 °C над Al_2O_3 (Ю. К. Юрьев):



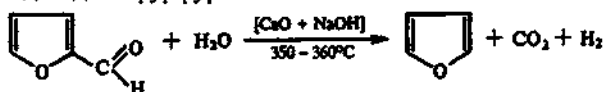
Выход продуктов при этих превращениях обычно невелик. Наиболее высокий выход превращения дают фураны.

1. ФУРАН

Фуран впервые получен при сухой перегонке (декарбоксилирование) пироксалиево́й кислоты (бариевая соль):



В настоящее время исходным веществом для получения фурана обычно является альдегид — фурфурол:



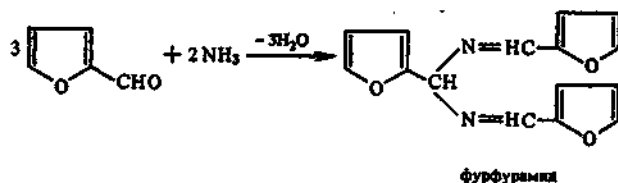
Наиболее эффективный способ превращения фурфуrolа в фуран — пропускание его вместе с парами воды над катализатором, состоящим из смеси оксидов хрома, цинка и марганца. Выход фурана в этом случае 92—95%.

Фуран — бесцветная жидкость, т. кип. 31 °С с запахом хлороформа. Нерастворим в воде. Фуран и его гомологи содержатся в древесном дегте.

Радикал C_4H_3O называется *фурил*, а радикал $C_4H_3O-CH_2$ — *фурфурил*.

Из производных фурана наиболее важным соединением является альдегид *фурфурол*. В промышленных масштабах фурфурол получают в качестве побочного продукта при кислотном гидролизе древесины и пентозансодержащих отходов сельского хозяйства, главным образом кукурузных кочерыжек, подсолнечной лузги, соломы и т. д. (гл. 33.1.9). Фурфурол — жидкость с характерным запахом печеного хлеба, т. кип. 162 °С. Слабо растворим в воде.

Фурфурол дает все типичные реакции альдегидов (схема 7). Он присоединяет гидросульфит, окисляется в пироксизевую кислоту, восстанавливается в фурфуриловый спирт, подвергается реакции Канинциаро, образует *фуруин* (аналогичный бензону), реагирует с аммиаком с образованием *фурфурамида*:



и образует *шиффово основание* с анилином.

Фурфурол применяется как селективный растворитель при очистке нефтяных фракций, в производстве пластмасс, для получения фумаровой кислоты, а также многих соединений с фурановым кольцом, в частности лекарственных препаратов.

Многие производные 5-нитрофурфурола являются сильными антисептиками (фурацилин, фурагенин, фурадонин, фуразонол, фуразолидон) и широко применяются в медицине. Существенную роль в их открытии и производстве в СССР сыграл С. А. Гилер.

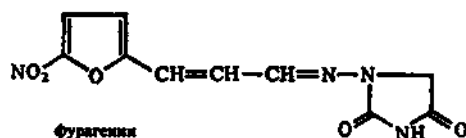
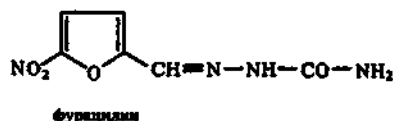
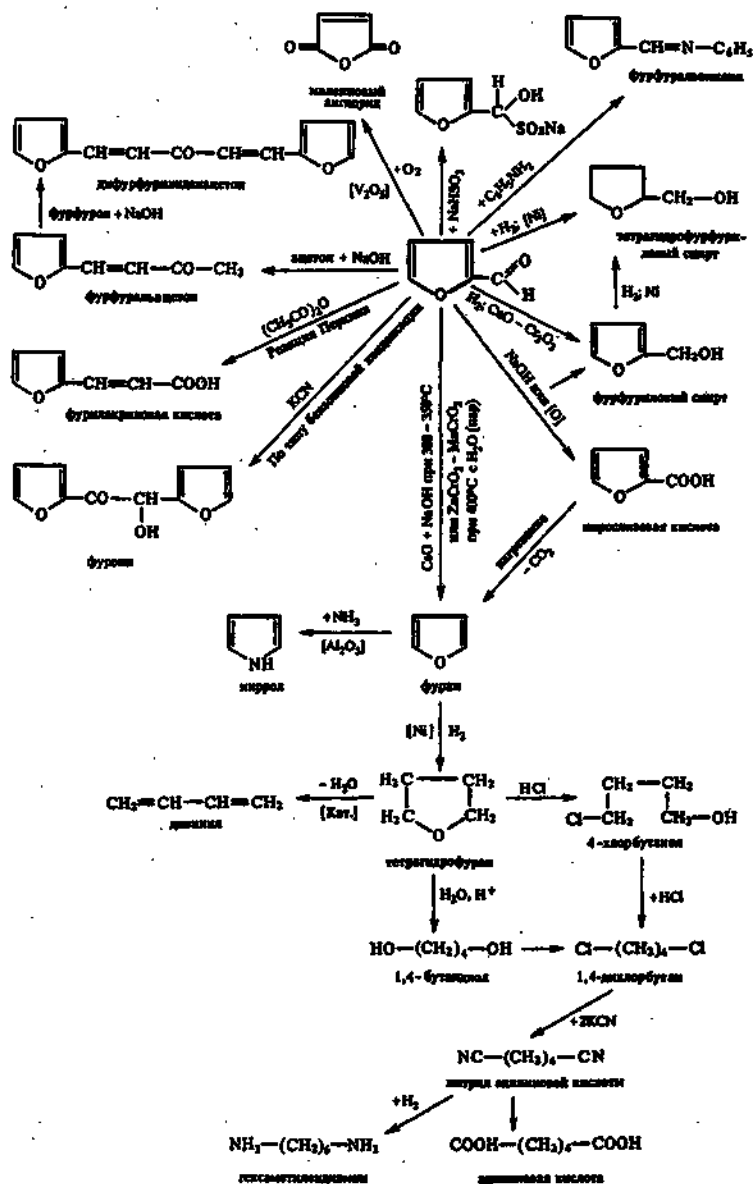
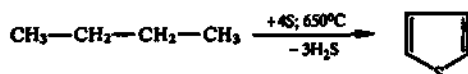


Схема 7. Превращения фурфурола



2. ТИОФЕН

В промышленности тиофен получают из бутана:



Предварительно нагретые до 600°C реагенты смешивают в реакционной трубе при 650°C и времени контакта 0,07 с. Выходящий газ быстро охлаждают.

Тиофен — жидкость с т. кип. 84°C , нерастворим в воде.

В 1879 г. А. Байер обнаружил, что бензол при смешивании с изатинном и концентрированной серной кислотой дает синее окрашивание (*индофеновая реакция*). В 1882 г. В. Мейер на одной из лекций попытался продемонстрировать эту реакцию на образце бензола, приготовлением декарбоксилированием бензойной кислоты. Лекционная демонстрация не удалась. При выяснении причины неудачи было обнаружено, что «индофеновая» реакция характерна не для бензола, а для тиофена, который содержится в техническом бензоле и очень сходен по физическим и химическим свойствам с бензолом. Замена бензольного кольца в физиологически активных соединениях тиофеновым кольцом мало изменяет их активность.

В дальнейшем развитие химии тиофена пошло столь быстро, что уже через пять лет после его выделения В. Мейер опубликовал монографию, посвященную тиофену.

Интерес к химии тиофена возродился в недавние годы в связи с тем, что некоторые его производные обладают антигистаминным действием (способностью предупреждать развитие анафилактического шока), а также оказывают противовоспалительное действие.

Кроме того, было показано, что природный продукт — витамин *биотин* — содержит тиофеновое кольцо.

Радикал $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ называется *тиенил*.

Тиофен более всех других пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом похож на бензол. Это обусловлено несколькими причинами. Значительно больший, чем у кислорода и азота, атомный радиус серы дает возможность циклу замкнуться с меньшим искажением валентных углов (с меньшим напряжением). Тиониевая (трехвалентная) сера более стабильна, чем оксониевый кислород (трехвалентный), и, следовательно, в тиофене легче передается электронная плотность по кольцу:



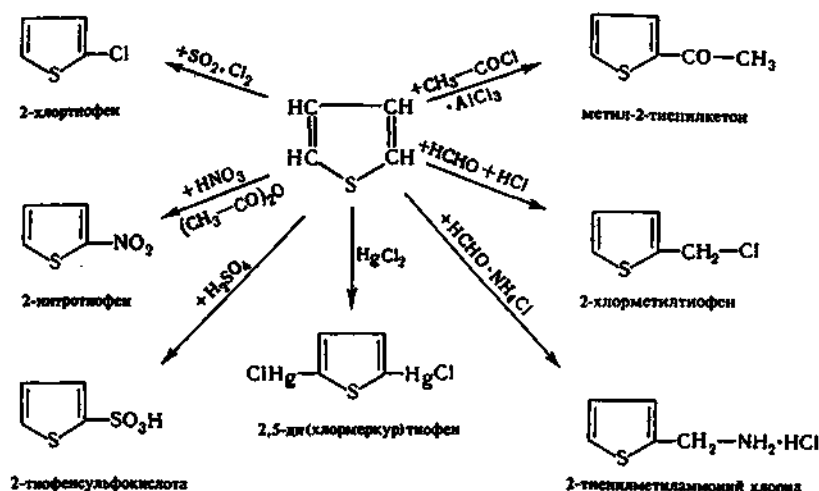
Возможно, играет роль и способность атома серы как элемента второго периода использовать для перемещения электронов вакантные *d*-орбитали.

Производные тиофена также очень сходны по свойствам с соответствующими производными бензола. Это относится к галогенопроизводным, нитросоединениям, сульфокислотам, окисоединениям, амминам, солям диазония, альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам и т. д. Все эти производные получаются сходными с производными бензола методами и проявляют аналогичные свойства.

Важнейшие превращения тиофена представлены на схеме 8.

Тетрагидроотиофен называют тиофаном. Гомологи тиофана присутствуют в нефти.

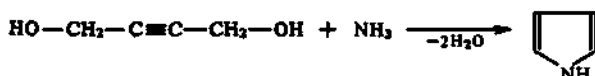
Схема 8. Превращения тиафена



3. ПИРРОЛ

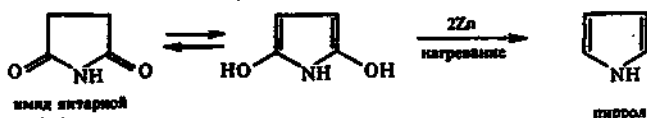
Для получения пиррола помимо перечисленных ранее общих методов синтеза пятичленных гетероциклов могут быть использованы также следующие.

1. Пропускание аммиака и паров 1,4-бутиндиола над смесью оксидов алюминия (95%), тория (5%) при 300 °С:



Если аммиак заменить первичными аминами, получают N-замещенные пиррола; например, анилин дает N-фенилпиррол.

2. Перегонка имида янтарной кислоты с цинковой пылью:



Пиррол — бесцветная жидкость с т. кип. 130 °С. При хранении окрашивается и осмоляется. Кипит при значительно более высокой температуре, чем *n*-бутиламин (78 °С). Практически нерастворим в воде, в то время как *n*-бутиламин смешивается с водой.

Название пиррол (красное масло) было дано Дж. Рунге (1834) предполагаемой составной части некоторых фракций каменноугольной смолы, обуславливающей покраснение сосновой лучинки, смоченной соляной кислотой. Вещество было выделено в чистом виде в 1858 г. Андерсеном, а строение его было установлено в 1870 г. Баейром. Пиррол содержится в каменноугольной смоле и совместно с метильными гомологами в костяном масле.

Производные пиррола имеют большое биологическое значение. К ним относятся такие вещества, как хлорофилл растений, гемин крови, пигменты желчи. Восстановленное кольцо пиррола (пирролидиновое) присутствует во многих алкалоидах и аминокислотах белков.

Дигидропирролы называют *пирролинами*. Полностью восстановленные пирролы — тетрагидропирролы — *пирролидинами*. Кетопирролы называют *пирродонами*, а кетопирролидины — *пирролидонами*:



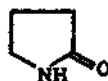
пиррол



пирролин

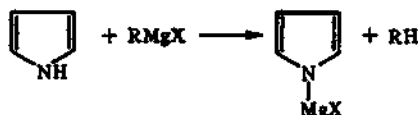


пирролидин

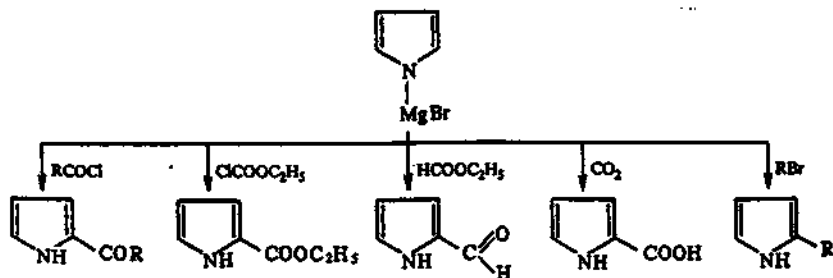


пирродон

В химии пиррола большую роль играет его способность замещать водород при атоме азота металлами с образованием пирролиевого аниона. Различные реакции замещения в пиррольном ядре можно проводить, используя металлические производные в качестве промежуточных продуктов. Наиболее часто применяют пирролмагнийгалогениды, образующиеся при реакции пиррола с реагентами Гриньяра:

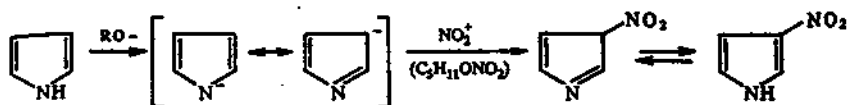


Эти магниевые соединения с ацил- или алкилгалогенидами при низких температурах образуют N-ацил- или N-алкильные соединения, перегруппировывающиеся при 150—200 °С в соответствующие C₂-производные:



Способность пиррола давать пирролиевый анион позволяет проводить некоторые реакции замещения в β-положение. Так, например, амилит-

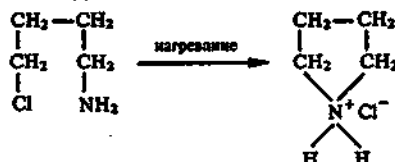
рат реагирует с пирролом в присутствии этилата натрия с образованием натриевой соли 3-нитропиррола:



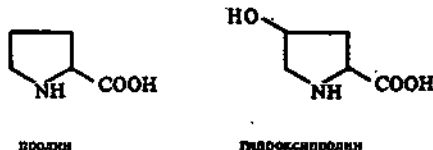
Важную роль в природе играют производные продукта истощающего гидрирования пиррола — пирролидина.

Пирролидин (т. кип. 88 °C) является типичным вторичным амином. Он смешивается с водой, его константа диссоциации как основания $K = 1,3 \cdot 10^{-3}$.

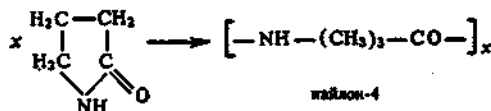
Образование гидрохлорида пирролидина при нагревании 1-хлор-4-аминобутана является доказательством строения пирролидина:



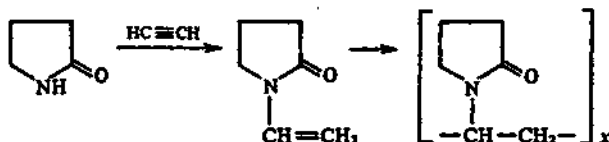
Важными производными пирролидина являются *пролин* (2-пирролидинкарбоновая кислота) и *оксипролин* (4-гидрокси-2-пирролидинкарбоновая кислота), образующиеся при распаде белковых веществ:



Пирролидон является лактамом γ-аминомасляной кислоты. Производится в промышленных масштабах из γ-бутиролактона и аммиака. В присутствии щелочного катализатора он дает линейный полимер, называемый **найлон-4**:



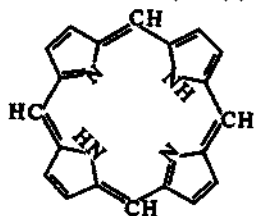
Конденсация пирролидона с ацетиленом приводит к N-винилпирролидону, который полимеризуется в **поливинилпирролидон**:



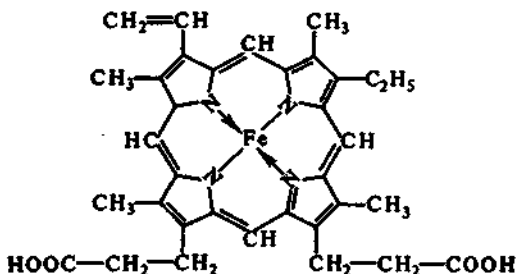
Последний дает коллоидные растворы в воде, которые используются в качестве заменителя плазмы крови, а также в качестве клеящего и связующего материала.

Производные порфина. Алкилированные пиррольные ядра образуют основу многих биологически важных пигментов, например пигментов крови, зеленых частей растений, желчи, а также витамина B_{12} .

Поэтому пиррол и алкилированные пирролы присутствуют в костном масле — они образуются при разложении костного мозга, который вырабатывает пигмент крови. Все эти пигменты содержат плоское 16-членное кольцо — ядро *порфина*:



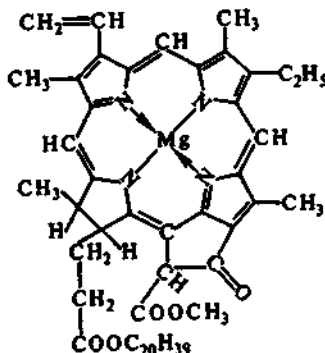
Природные пигменты являются металлическими хелатными (клетнеобразными) комплексами порфиринов. Так, протопорфирин с $FeCl_3$ в щелочном растворе дает пигмент крови — *гемин*.



гемин

Синтез гемина описан Г. Фишером (1929). Из гемина при действии щелочи образуется свободное основание гематин $[C_{34}H_{32}N_4O_4Fe]^+OH^-$.

Хлорофилл является магниевым комплексом порфирина, этерифицированным длинноцепным непредельным спиртом *фитолом* $C_{20}H_{39}-OH$:



хлорофилл а

Хлорофилл *b* в отличие от хлорофилла *a* имеет альдегидную группу (вместо метильной группы) в положении 3. Разделение хлорофиллов *a* и *b* русским ботаником М. С. Цветом положило начало развитию хроматографии.

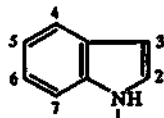
Методом меченых атомов было установлено, что порфириновое ядро и геминна и хлорофилла синтезируется биологически по одной и той же схеме из глицина и уксусной кислоты. Синтез хлорофилла в лаборатории осуществлен в 1960 г. (Р. Вудворд).

Витамин В₁₂, C₆₃H₉₀O₁₄N₁₄PCo, получаемый из печени и эффективно применяемый при лечении злокачественного малокровия, является кобальтовым комплексом, содержащим порфириновое ядро. Его строение полностью установлено химическим и рентгеноструктурным анализом в 1955 г. Он является наиболее сложным органическим соединением известного строения, не относящимся к высокомолекулярным веществам.

Никелевый и ванадиевый комплексы порфирина встречаются в нефти некоторых месторождений.

4. ИНДОЛ

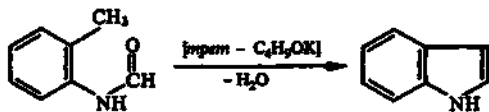
В качестве примера конденсированных гетероциклических систем здесь рассмотрен *индол*:



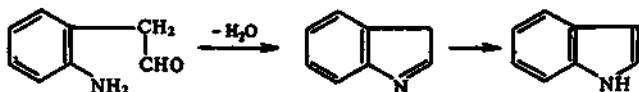
Он впервые получен А. Байером в 1886 г. при перегонке с цинковой пылью оксиндола — продукта распада индиго. Найден в каменноугольной смоле. Это бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 52 °С.

Наиболее важными являются следующие способы получения индола и его гомологов.

1. Внутримолекулярная конденсация формил-*о*-толуидина. Этот синтез наглядно доказывает строение индола:

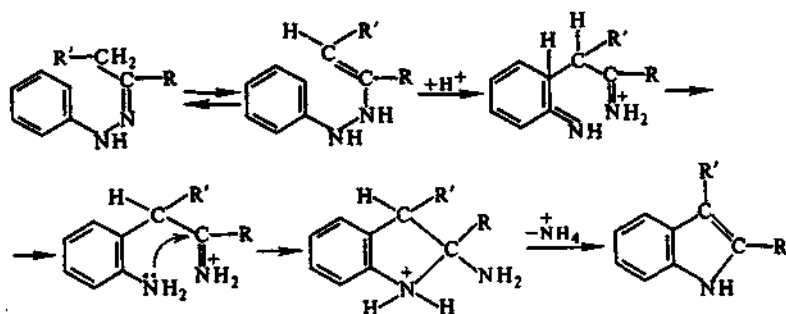


2. Внутримолекулярная конденсация различных других *о*-замещенных анилинов, например из *о*-аминофенилацetaldehyde с выделением воды:



3. Наиболее общий способ получения замещенных производных индола заключается в нагревании фенилгидразонов, альдегидов и кетонов

с хлоридом цинка или с серной кислотой (Г. Фишер), или с хлоридом меди (А. Е. Арбузов):



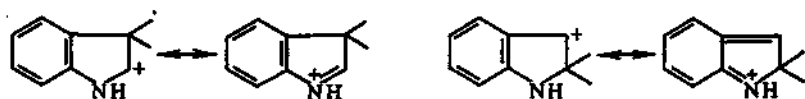
Индол и *скатол* (3-метилиндол, т. пл. 95 °С) образуются при гниении белков. Они обуславливают характерный запах фекалий. Чистый индол в большом разбавлении имеет цветочный запах. Он содержится в цветах жасмина и апельсина.

Реакции индола и его простых производных сходны с реакциями пиррола. Индол, подобно пирролу, обладает слабой основностью и в то же время слабыми кислотными свойствами. Он проявляет явно выраженную ароматичность, более склонен к реакциям электрофильного замещения, чем присоединения. Индол осмолается кислотами, окрашивает в вишнево-красный цвет сосновую лучинку, смоченную соляной кислотой.

1. Индол образует металлические производные — индолкалий и индолнатрий:

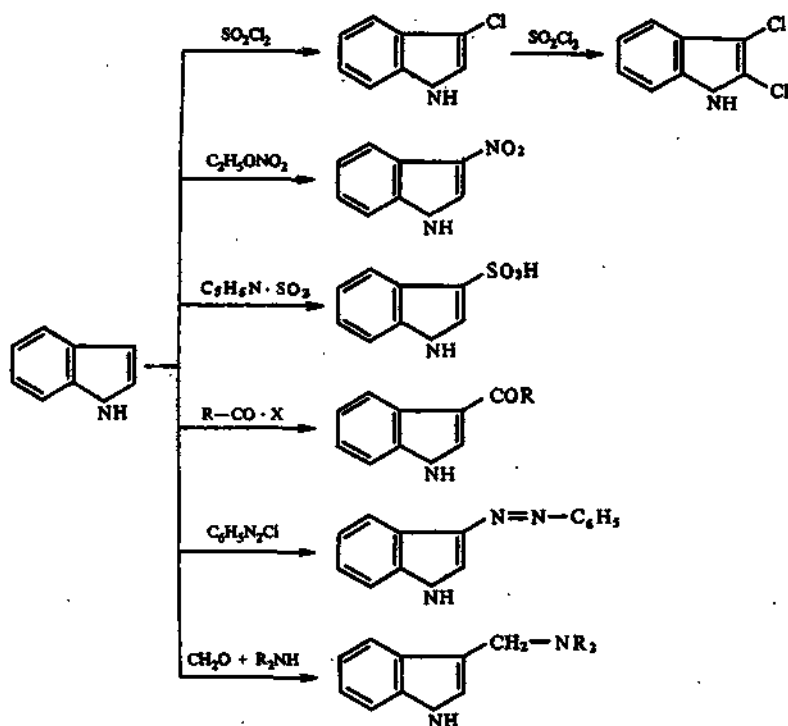


2. При электрофильном замещении заместитель предпочтительно вступает в положение 3 (отличие от пиррола); если это положение занято, то заместитель направляется в положение 2. σ -Комплекс, возникающий в β -положении, энергетически более выгоден, чем образующийся за счет α -положения, так как резонансная стабилизация первого не ведет к потере сопряжения в бензольном кольце:



Галогенировать индол можно только мягко действующими реагентами, например с помощью хлористого сульфонила, диоксандибромида. При нитровании индола этилнитратом в присутствии этилата натрия в эфирном

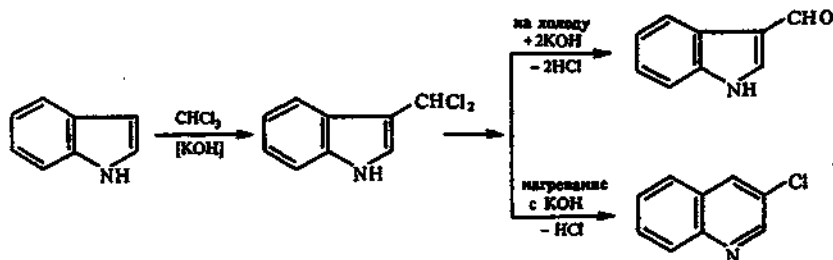
растворе получается 3-нитроиндол. При сульфировании индола комплексом пиридина с SO_3 получается 3-сульфокислота. Точно так же в положении 3 идут реакции ацилирования, азосочетания, Манниха:



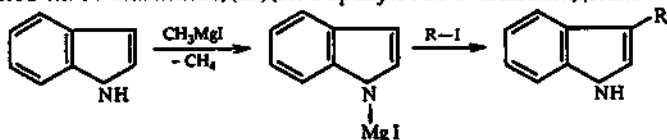
Восстановление индола водородом в присутствии платинового катализатора дает 2,3-дигидроиндол.

Мягкое окисление индола дает индиго (см. ниже).

С хлороформом и щелочью индол дает 3-индолкарбальдегид и 3-хлорхинолин:

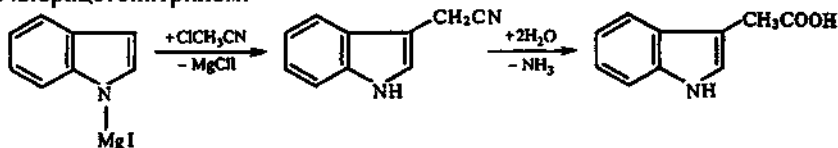


Так же, как в ряду пиррола, в индольном ряду большую роль играют реакции с участием металлических производных индола. При действии галогеналкилов на N-магнийиндол образуются 3-алкилиндолы:



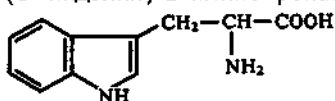
Индолилкарбоновые кислоты. Многие кислоты ряда индола получают по методу Г. Фишера (нагреванием фенилгидразонов кетоно- или альдегидокислот, таких, как пировиноградная или леволиновая, с хлоридом цинка). Это твердые вещества с отчетливыми кислотными свойствами. При нагревании разлагаются на CO_2 и производные индола.

3-Индолилуксусная кислота — *гетероауксин* (т. пл. 164°C) образуется при разложении белков и синтезируется гидролизом 3-индолил-ацетонитрила, получаемого взаимодействием иодистого индолилмагния с хлорацетонитрилом:



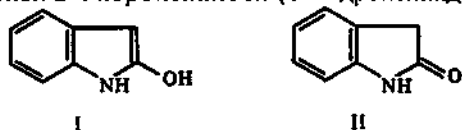
Она является гормоном роста растений (гл. 36).

Триптофан, или 3-(3'-индолил)-2-аминопропановая кислота

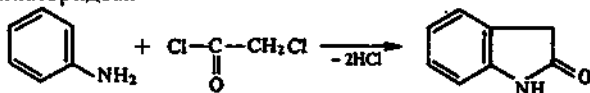


входит в состав большинства белков и может быть синтезирована из индола. Из него образуются все производные индола при гниении белков.

Гидроксииндолы. 2-Гидроксииндол (α -гидроксииндол) (I)

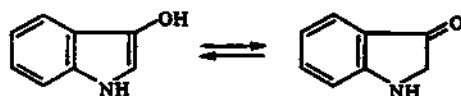


существует в таутомерной форме лактама *о*-аминофенилуксусной кислоты (II). Может быть получен нагреванием этой кислоты с минеральными кислотами, восстановлением изатина (см. ниже), конденсацией анилина с хлорацетилхлоридом:

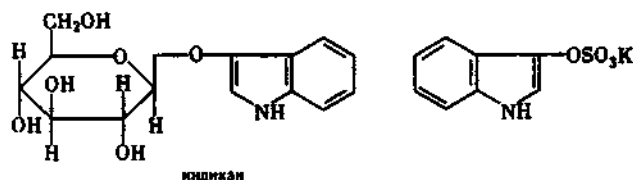


Гидроксииндол восстанавливается в индол при нагревании с цинком.

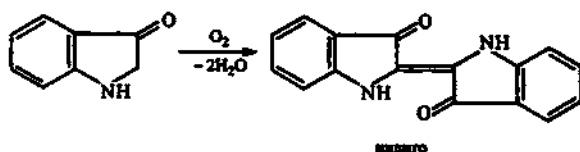
3-Гидроксииндол (β-индоксил)



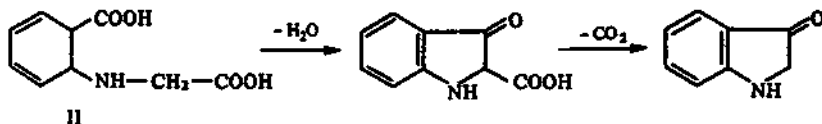
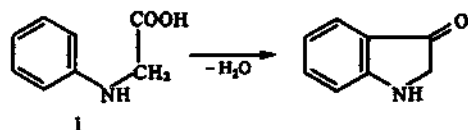
содержится в растениях рода *Indigofera* в виде гликозида — индикана
и в моче человека, в виде сульфата:



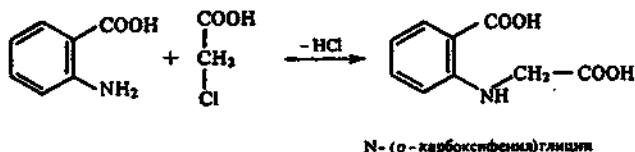
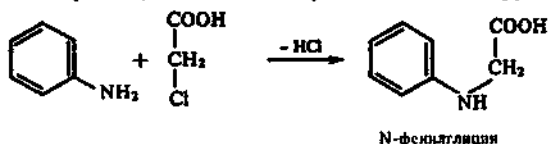
Так как щелочные растворы индоксила легко окисляются на воздухе в индиго, индоксил является промежуточным при промышленном синтезе индиго:



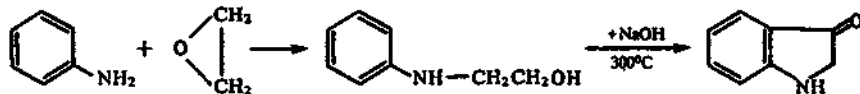
Наиболее важным способом получения индоксила, а следовательно, и индиго является предложенное К. Гейманом сплавление N-фенилглицина (I) или N-(o-карбоксифенил) глицина (II) со щелочью (позже было найдено, что лучше использовать амид натрия):



N-фенилглицин получают из анилина и хлоруксусной кислоты, а N-(o-карбоксифенил)глицин из антралиновой и хлоруксусной кислот:

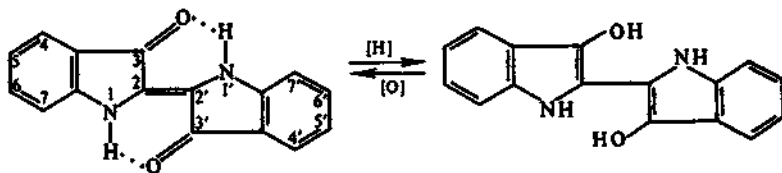


Разработан непрерывный способ получения индоксила. Из анилина и окиси этилена получают β-гидроксиэтиланилин, щелочное дегидрирование которого дает индоксил:



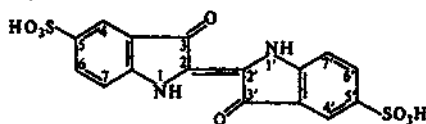
Индоксил может быть восстановлен в индол амальгамой натрия или цинковой пылью со щелочью.

Индиго имеет плоскую молекулу и обладает *транс*-строением. Синие кристаллы с т. пл. 390 °С. Оно почти нерастворимо в обычных растворителях, в кислотах и щелочах. Чтобы можно было применить индиго в качестве красителя, его восстанавливают в щелочных растворах в диенол (*белое индиго*), которым и обрабатывают волокно. Последующее окисление белого индиго в порах волокна на воздухе дает синюю окраску (*кубовое крашение*):

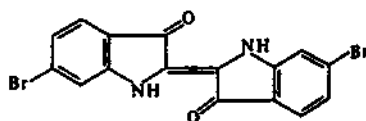


Индиго не дает реакций, характерных для карбонильной группы. Оно легко сульфруется и бромруется. При различных условиях четыре атома или группы могут быть введены в молекулу в положения 5,5', 6,6' и 7,7'.

Продукты галогенирования индиго дают окрашивание с лучшей прочностью к свету и стирке:



индигокармин 5,5'-индигосульфокислота



6,6'-диброминдиго, краситель начисто алясочного пурпур

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕСКОЛЬКИМИ ГЕТЕРОАТОМАМИ

Соединения этого класса, имеющие ароматический характер, как правило, содержат один или более атомов азота в гетероциклическом ядре. Они известны под общим названием *азолы* и различаются по природе второго гетероатома: оксазол, тиазол, имидазол, пиразол, триазол (с тремя атомами азота), тетразол (с четырьмя атомами азота) и т. д.

Если в формулах фурана, тиафена или пиррола заменить группу CH атомом азота, мы получим формулы важнейших представителей азолов. Фурану соответствует два соединения — оксазол и изоксазол:



ОКСАЗОЛ



ИЗОКСАЗОЛ

Тиафену — тиазол и изотиазол:



ТИАЗОЛ



ИЗОТИАЗОЛ

Пирролу соответствуют диазолы — пиразол и имидазол:



ПИРАЗОЛ



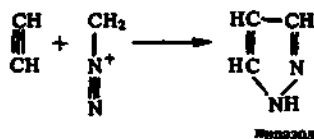
ИМИДАЗОЛ

1. ПИРАЗОЛ

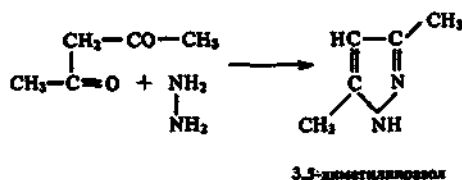
Номенклатура производных пиразола основана на принятой для производных пиррола. Нумерацию начинают с атома азота иминогруппы и продолжают в направлении второго атома азота.

Способы получения. Пиразолы получают следующими общими способами.

1. Действием диазометана на ацетилены:



2. Гомологи пиразола получают также из 1,3-дикетонов и гидразинов, например из ацетилаcetона и гидразина образуется 3,5-диметилпиразол:



Пиразол — кристаллическое вещество (т. пл. 70 °С). Его производные найдены в природе и получают синтетически. Они широко применяются в качестве лекарственных препаратов и красителей.

Химические свойства. 1. Пиразол является основанием. Он устойчив к действию окислителей, а также кислот и щелочей.

2. В противоположность пирролу он нитруется и сульфуруется соответствующими кислотами в положение 4, т. е. не проявляет ацидофобных свойств.

4-Аминопиразол, получающийся восстановлением 4-нитропроизводного, способен диазотироваться и сочетаться с солями диазония, т. е. проявляет свойства, сходные с анилином:

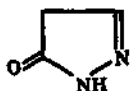


3. Водородом в момент выделения (реакция натрия со спиртом) пиразол медленно восстанавливается в дигидропроизводное *пиразолин*. Каталитическое гидрирование приводит к пиразолидину:



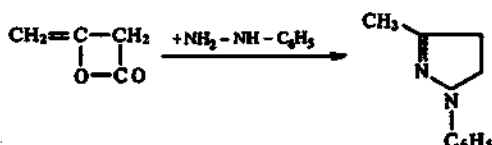
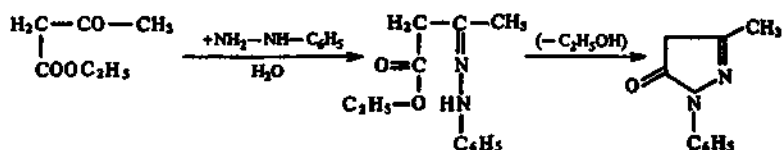
Пиразолин — более сильное основание, чем пиразол. Легко окисляется.

Пиразолон и его производные. Важнейшим производным пиразолина является *пиразолон*:

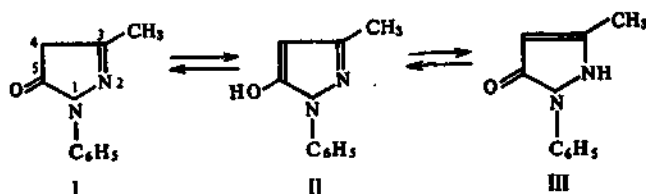


Производные пиразолонa легко получают конденсацией замещенных гидразинов с эфирами β-кетокислот или присоединением гидразинов к diketenu.

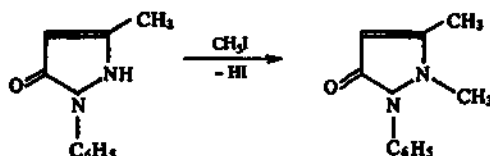
При конденсации фенилгидразина с ацетоуксусным эфиром или дикетеном образуется 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (Л. Кнорр, 1883):



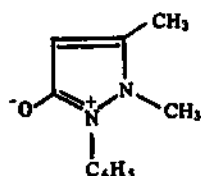
3-Метил-1-фенил-5-пиразолон может существовать в трех таутомерных формах:



Метилированием 1-фенил-3-метил-5-пиразолон (III) иодистым метилом получают *антипирин* (1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5). Таким образом фиксируется таутомер с формулой III:

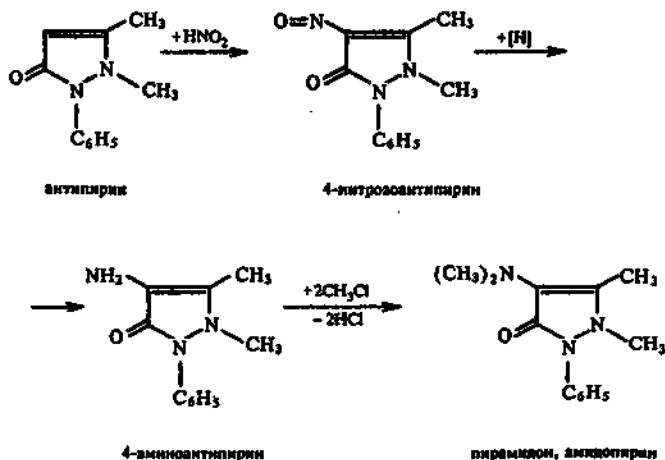


Антипирин — известное жаропонижающее средство. Он обладает горьким вкусом. Хорошо растворим в воде, что объясняется его солеобразным характером. Антипирину приписывают биполярную структуру:



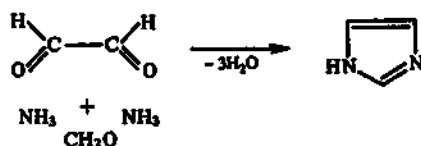
Производными антипирина являются два широко применяемых жаропонижающих средства, обладающих также антинеуралгическим действием — **амидопирин** (1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламино-5-пиразолон) и **анальгин** (1-фенил-2,3-диметил-4-метиламино-5-пиразолон-1-метансульфонат натрия).

Для получения амидопирина антипирин переводят с помощью азотистой кислоты в 4-нитрозопроизводное. Последующее восстановление дает 4-аминоантипирин, который при метилировании превращается в амидопирин:



2. ИМИДАЗОЛ

Имидазол (т. пл. 90 °С, т. кип. 256 °С) — изомер пиразола. Его получают из глиоксала, аммиака и формальдегида:

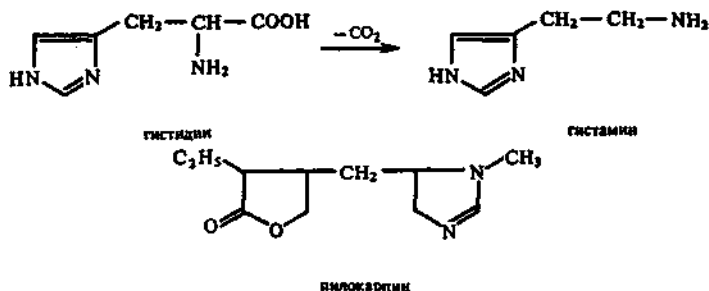


Производные имидазола образуются аналогичным путем при действии аммиака на соединения, содержащие рядом две группы СО (глиоксаль, диацетил и т. п.).

Имидазол является более сильным основанием, чем изомерный ему пиразол (константа основности имидазола $1,2 \cdot 10^{-7}$, пиразола — $3,4 \cdot 10^{-12}$).

Важными производными имидазола являются аминокислота гистидин, входящая в состав белков, и **гистамин** — продукт распада гистидина при гниении белков. Ядро имидазола яв-

ляется составным элементом скелета ряда алкалоидов, например *пилокарпина*, синтез которого был впервые осуществлен Н. А. и В. А. Преображенскими (1935):



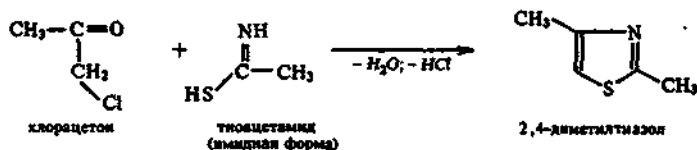
3. ТИАЗОЛ

Тиазол (т. кип. 117 °C) в природе не найден, однако ядро тиазола входит в состав многих природных соединений:

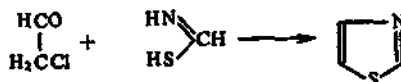


Расщепление витамина В₁ дает производное тиазола; пенициллин также является производным тиазолидина. Ряд производных тиазола образует группу лекарственных препаратов сульфотиазолов.

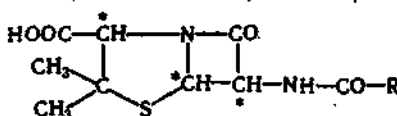
Тиазолы образуются при взаимодействии тиоамидов и хлоркетонов или α-хлоральдегидов:



Если в этой реакции использовать тиоформамид и хлоруксусный альдегид, то образуется тиазол:

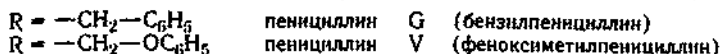


Пенициллин выделен из культуры плесневых грибов *Penicillium notatum*. Это первый из открытых и нашедших применение антибиотиков, используемых в лечении бактериальных инфекционных заболеваний. Пенициллин содержит в молекуле тиазолидиновое кольцо, конденсированное с β-лактамным циклом. Он имеет три асимметрических углеродных атома:



* Об алкалоидах см. гл. 30.1.

Наиболее известные пенициллины различаются только заместителями R:



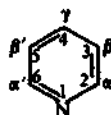
Пенициллин препятствует размножению бактерий, мешая образованию их клеточной оболочки. Он реагирует с аминогруппой ответственного за синтез этой оболочки энзима (с раскрытием лактамного кольца) и делает его неактивным.

ГЛАВА 30

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

1. ПИРИДИН

Пиридин можно рассматривать как бензол, в котором трехвалентная группа CH замещена атомом азота:



Согласно теории строения должно существовать три монозамещенных и шесть или десять дизамещенных продуктов в зависимости от того, одинаковые или разные эти заместители.

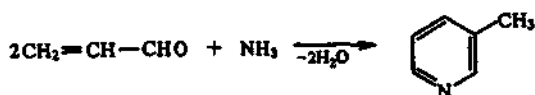
Монометилпиридины называются *пиколинами*, диметилпиридины — *лутидинами*, триметилпиридины — *коллидинами*.

Способы получения

Пиридин впервые извлечен из костяного масла (1851), а затем из каменноугольного дегтя (1854). До 1950 г. каменноугольная смола была единственным промышленным источником получения пиридина, хотя содержание его в смоле менее 0,1%. В настоящее время выделяемых из каменноугольной смолы пиридина и его гомологов недостаточно, чтобы удовлетворить потребности промышленности.

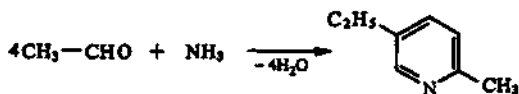
Для синтеза пиридина и его гомологов предложен ряд реакций; наиболее важные из них основаны на конденсации карбонильных соединений с аммиаком.

1. Акролеин при конденсации с аммиаком образует β-пиколлин:

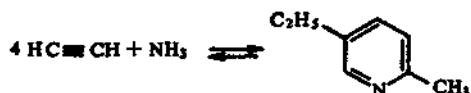


Эта реакция легла в основу гипотезы А. Байера о возникновении пиридиновых оснований в костяном масле из акролена и аммиака, которые образуются при пиролизе глицерина и азотистых соединений.

2. Пиридиновые основания образуются из насыщенных альдегидов и альдегидаммиков (А. Е. Чичибабин, 1937). Так, например, ацетальдегид и аммиак в присутствии ацетата аммония при 250 °С дают 69%-ный выход 2-метил-5-этилпиридина:



3. Ацетилен и аммиак в присутствии сложного никелевого или кобальтового катализатора также дают 2-метил-5-этилпиридин (В. Реппе):



Физические свойства

Пиридин и его ближайшие гомологи — бесцветные жидкости с неприятным запахом, растворимые в воде. Структурное сходство пиридина и бензола подтверждается измерением электронной дифракции, которое показало, что пиридиновое кольцо является почти правильным шестиугольником (длина связей указана в нм):



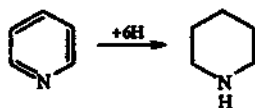
Ультрафиолетовые спектры пиридина и бензола очень сходны. Бензол имеет полосы поглощения при 179 (интенсивная), 200 (средняя) и 255 нм (слабая), пиридин имеет максимумы при 170 (интенсивный), 200 и 250 нм.

В отличие от бензола пиридин имеет большой дипольный момент: $7,3 \cdot 10^{-3}$ Кл·м (2,2 D).

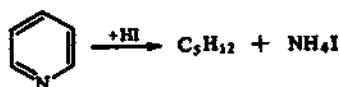
Химические свойства

Пиридин вступает в реакции присоединения, замещения, реагирует как третичный амин, способен раскрывать свой цикл.

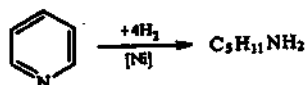
1. **Реакции присоединения.** 1. В отличие от бензола пиридин восстанавливается водородом в момент выделения ($\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с образованием пиперидина:



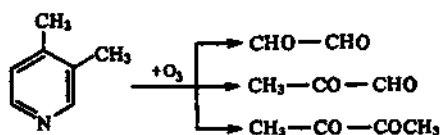
Бензол с иодистоводородной кислотой при 280 °С образует метилциклопентан, но не гексан, в то время как в сходных условиях пиридин дает *n*-пентан и иодид аммония:



Бензол при каталитическом гидрировании (180 °С) дает циклогексан, в то время как пиридин дает амиламин, т. е. как и в предыдущем случае, идет раскрытие пиридинового кольца:

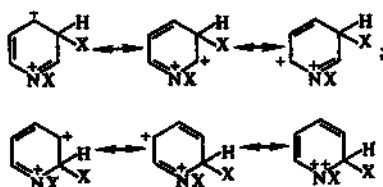


2. Озонолиз пиридина также проходит значительно труднее, чем бензола. При озонолизе 3,4-диметилпиридин дает глиоксаль, метилглиоксаль и диацетил:

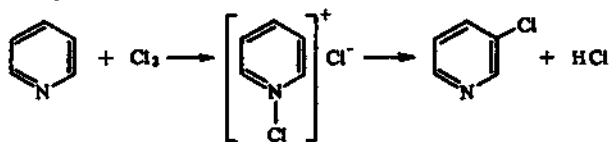


II. Реакции замещения. Водородные атомы пиридинового кольца подвергаются замещению при действии электрофильных, нуклеофильных и радикальных реагентов.

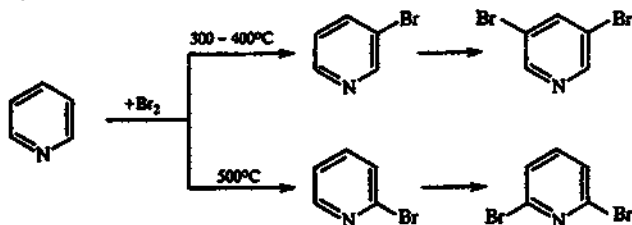
А. Электрофильное замещение. Пиридин весьма мало склонен к электрофильному замещению. Атом азота обедняет кольцо электронной плотностью, так как он более электроотрицателен, чем углерод. Кроме того, электрофильные реагенты в первую очередь атакуют атом азота, образуя на нем электроположительный центр. Поэтому σ -комплексы в α -положении, образование которых в данном случае требует возникновения в молекуле второго электроположительного центра, мало вероятны. Несколько большей устойчивостью обладают σ -комплексы в β -положении, резонансная стабилизация которых не связана с возникновением второго положительного заряда на атоме азота:



1. Галогены при низких температурах присоединяются к пиридину с образованием N-галогенидов, которые при нагревании превращаются в β-галогенопиридины:

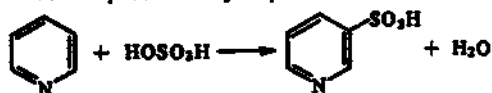


При 300—400 °С без катализатора замещение идет только в β-положениях (3 и 5). При 500 °С бромирование происходит очень гладко с образованием продуктов замещения в α-положениях (2 и 6):

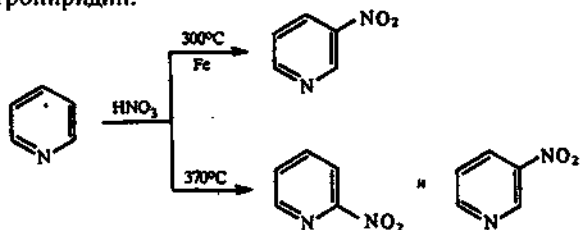


2. При нагревании пиридина в течение 24 ч с дымящей серной кислотой до 220—230 °С в присутствии сульфата ртути образуется пиридин-3-сульфокислота.

Сульфирование пиридина без ртутного катализатора идет при 300 °С и дает низкие выходы пиридин-3-сульфокислоты:



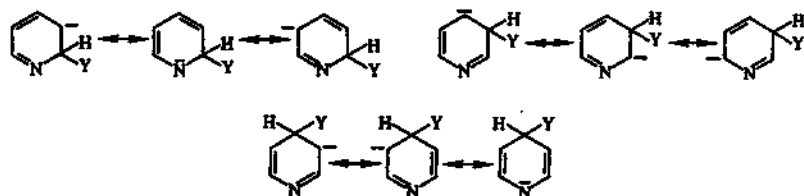
3. Нитрование пиридина также требует жестких условий. Действие раствора нитрата калия в азотной кислоте на раствор пиридина в 100%-ной серной кислоте при 300 °С в присутствии железного катализатора дает 3-нитропиридин с 22%-ным выходом. При 370 °С образуется также 2-нитропиридин:



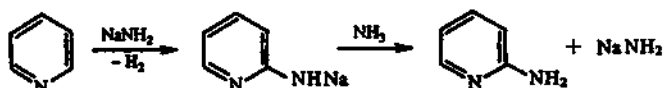
В более мягких условиях нитрование не идет. 2- и 4-Нитропиридины образуются с 75%-ным выходом при окислении 2- или 4-аминопиридина пероксидом водорода.

4. Алкилирование пиридинового ядра по реакции Фриделя—Крафтса не происходит.

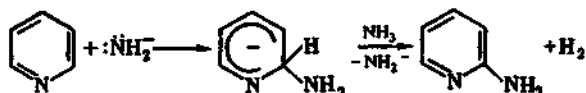
Б. Нуклеофильное замещение. Обеднение электронной плотностью пиридинового кольца, затрудняющее электрофильное замещение, облегчает нуклеофильное замещение. В отличие от бензола пиридин довольно легко реагирует с нуклеофильными реагентами, причем атака ориентируется в α или γ -положения. В этих положениях легче образуются σ -комплексы, так как их резонансная стабилизация не связана с появлением отрицательных зарядов рядом с электроотрицательным атомом азота:



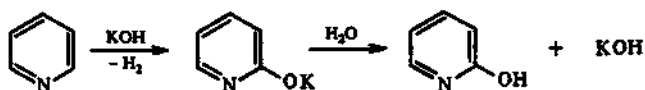
1. При нагревании пиридина с амидом натрия образуется аминопиридин (реакция Чичибабина):



Реакция лучше всего идет в жидком аммиаке. Механизм ее может быть представлен схемой

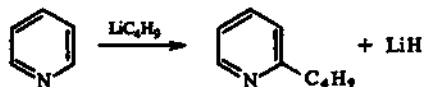


2. При действии паров пиридина на сухое едкое кали при 250—300 °С образуется α -оксипиридин (А. Е. Чичибабин):

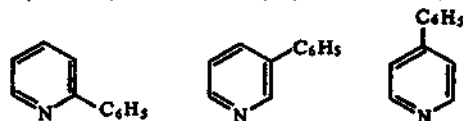


Эта реакция аналогична реакции нитробензола с концентрированной щелочью, дающей *o*-нитрофенол (гл. 29.1).

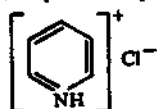
3. Известен ряд нуклеофильных реакций, в которых активным реагентом являются карбанионы. Например, литийбутил алкилирует пиридин в α -положении:



В. Радиальное замещение. При добавлении водного раствора диазониевой соли $C_6H_5N_2Cl$ к избытку пиридина при 20—70 °C образуется смесь α -, β - и γ -арилпиридинов:



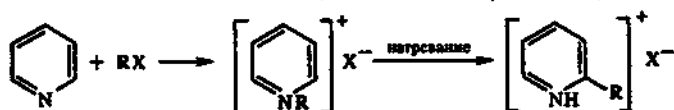
III. Реакции пиридина как третичного амина. 1. Пиридин и его гомологи проявляют слабые основные свойства: $K_{осн} = 4,0 \cdot 10^{-10}$, а для пиперидина $1,33 \cdot 10^{-3}$). Они легко образуют соли с кислотами, такими, как соляная, бромистоводородная, серная и др.:



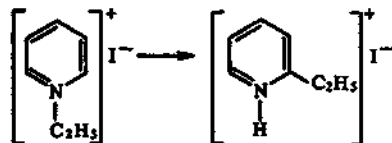
Пикриновая кислота дает соль, которая используется для идентификации пиридина. Для определения пиридина применяются также двойные соли с хлоридами ртути, платины и золота.

Многие соли пригодны для разделения смесей гомологов пиридина кристаллизацией, например соль с хлоридами ртути, цинка и т. п.

2. Пиридин как третичный амин легко присоединяет галогеналкилы с образованием галогеналкилатов (соли алкилпиридиния):

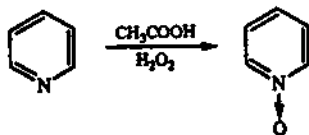


При нагревании галогеналкилатов алкильные радикалы переходят от атомов азота к углероду ядра в α - или γ -положение (2 или 4), но не в β -положение. Так, иодэтилат пиридина изомеризуется в иодистый 2-этилпиридиний:

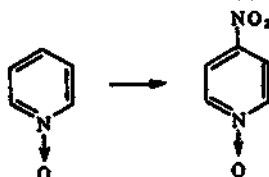


Эта реакция служит методом получения некоторых гомологов пиридина.

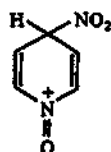
3. При обработке пиридина в уксуснокислом растворе пероксидом водорода образуется N-оксид:



N-Оксид пиридина значительно более способен к электрофильному замещению, чем пиридин. Например, нитрат калия в дымящей серной кислоте при 100 °С дает 90%-ный выход N-оксида 4-нитропиридина:



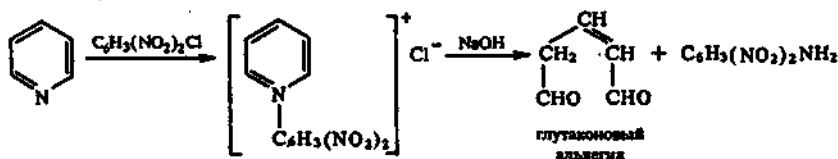
Промежуточный σ -комплекс в случае N-оксида энергетически более выгоден благодаря возможности сопряжения с участием граничной структуры:



4. Пиридин с SO_3 образует соединение $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$, используемое для сульфирования фурана, пиррола и т. д. Это мягкий сульфирующий реагент, не содержащий свободной кислоты.

IV. Раскрытие пиридинового кольца. Пиридин существенно отличается от бензола по легкости раскрытия кольца. Выше уже рассмотрено раскрытие пиридинового кольца при каталитическом гидрировании и при действии иодистого водорода. Известны и другие реакции подобного типа.

При нагревании с 2,4-динитрохлорбензолом пиридин образует хлористый 2,4-динитро-фенилпиридиний, который при действии щелочи разлагается на глутаконовый альдегид и 2,4-динитроанилин:



Отдельные представители. Применение

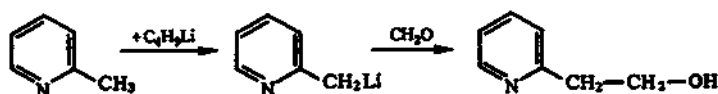
Пиридин — бесцветная жидкость с сильным и неприятным запахом, т. пл. -42°C , т. кип. $115,3^\circ\text{C}$, плотность 0,9772. С водой образует смесь с максимальной плотностью 1,00347 (при 0,18 молярных долей). Большое уменьшение объема и выделение теплоты при смешивании с водой указывает на образование гидрата пиридина. Пиридин с тремя молями воды образует нераздельно кипящую смесь (т. кип. $92-93^\circ\text{C}$).

* Глутаконовый альдегид в свободном виде не существует: его выделяют в виде анила (для связывания глутаконового альдегида в реакцию вводят анилин).

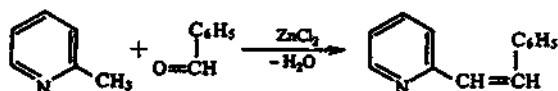
Пиридин широко используется в качестве растворителя и катализатора для проведения органических реакций.

Гомологи пиридина — α -, β - и γ -пиколины — получают главным образом из каменноугольного дегтя, однако они найдены также в некоторых нефтях.

1. Водородный атом в α -пиколине способен замещаться литием при действии бутиллития; образовавшийся пиколиллитий может реагировать с формальдегидом или бензальдегидом, образуя соответствующие карбинолы:



2. α и γ -Метилпиридины легко конденсируются с бензальдегидом в присутствии хлорида цинка при 225 °С:



β -Пиколлин в этих условиях нереакционноспособен и может быть таким способом очищен от следов этих изомеров. Он применяется для получения никотиновой кислоты.

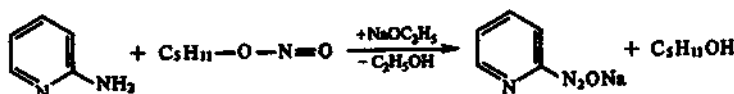
3. 2-Метил-5-этилпиридин (получение см. с. 506) дегидрированием переводят в 2-метил-5-винилпиридин, нашедший широкое применение в производстве синтетических каучуков и пластических масс.

Аминопиридины. Аминопиридины можно получить следующими методами: из амидов кислот по реакции Гофмана, из нитросоединений восстановлением (β -аминопиридин), реакцией Чичибабина (α -аминопиридин). 3-Аминопиридин обычно получают из 3-бромпиридина действием аммиака при 140 °С в присутствии сульфата меди.

2- и 4-Аминопиридины являются более сильными основаниями, чем анилин или пиридин. 3-Аминопиридин образует дихлоргидрат, в то время как другие аминопиридины образуют только монохлоргидраты. 3-Аминопиридин существенно отличается от 2- и 4-изомеров и в других отношениях. Аминопиридины с аминогруппой в положениях 3 и 5 проявляют свойства ароматических аминов. Они могут быть диазотированы, и диазониевая группа может замещаться галогеном, нитрильной и другими группами. Такие диазониевые соли могут сочетаться с фенолами и аминами.

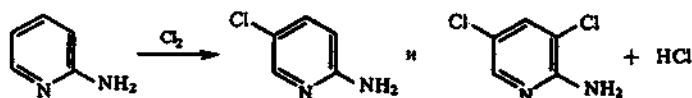
Если аминогруппа находится в 2- или 4-положении, попытка диазотировать обычно ведет к образованию пиридонов. В концентрированной соляной или плавиковой кислотах аминогруппа при действии нитрита натрия дает соответствующее хлор- или фторпроизводное.

1. 2-Аминопиридин можно превратить в диазотат натрия действием амилнитрита и алкоголята натрия:

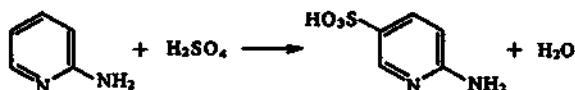


Подкисление концентрированного раствора диазотата уксусной кислотой дает гидроксипиридин, а в присутствии иодида калия — 2-иодпиридин. Диазотированный 2-аминопиридин может вступать в реакцию сочетания с фенолами.

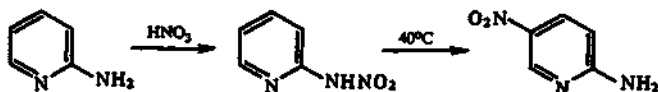
2. 2-Аминопиридин легко хлорируется или бромруется при комнатной температуре с образованием 5-галоген- и 3,5-дигалоген-2-аминопиридинов:



3. 2-Аминопиридин сульфруется при более низкой температуре, чем пиридин (145 °C). При этом образуется с 70—80%-ным выходом 2-амино-5-пиридинсульфокислота:

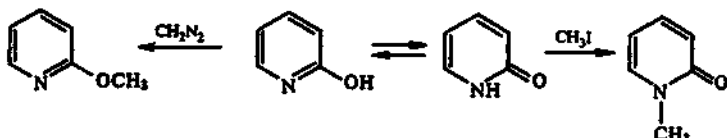


4. 2-Аминопиридин реагирует с нитрующей смесью при низкой температуре с образованием нитрамина, который при 40 °C перегруппировывается в 5-нитро-2-аминопиридин:



Гидроксипиридины (пиридоны). Гидроксильная группа в пиридиновом ядре ведет себя различно в зависимости от положения. В положении 3 она проявляет свойства фенольного гидроксила. 3-Гидроксипиридин дает реакции с хлоридом железа, имеет слабокислые свойства. 2- и 4-Гидроксипроизводные пиридина способны к таутомерии. Физическими методами установлено, что α -гидроксипиридин существует в пиридоновой форме.

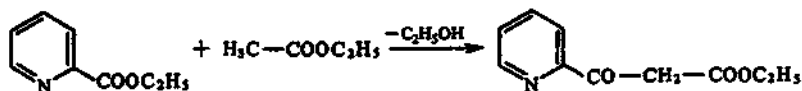
При обработке диазометаном 2- и 4-гидроксипроизводные образуют метоксипроизводные. С другой стороны, если их нагреть с нодистым метилом, образуется N-метилпиридон:



Пиридинкарбоновые кислоты. Карбоновые кислоты пиридинового ряда получают при окислении гомологов пиридина, а также некоторых алкалоидов и производных хинолина.

α -Пиридинкарбоновая кислота называется *пиколиновой кислотой*, β -пиридинкарбоновая кислота — *никотиновой* и γ -пиридинкарбоновая — *изоникотиновой*. Эти кислоты являются твердыми веществами, имеющими амфотерный характер. Основные свойства проявляются слабо. α -Кислоты очень легко декарбоксилируются, β и γ -кислоты разлагаются с образованием пиридина и CO_2 только при нагревании с известью.

Кислоты ряда пиридина во многих отношениях подобны ароматическим кислотам. Они образуют хлорангидриды, эфиры, амиды и т. п. Амиды подвергаются реакции Гофмана с образованием аминопиридинов, эфиры конденсируются с этилацетатом, давая ацилацетаты:



β -Пиридинкарбоновую кислоту (никотиновая кислота) получают окислением никотина и анабазина азотной кислотой. Она широко распространена в природе: содержится в печени, в экстракте дрожжей, в молоке и

Алкалоиды. Производными пиридина и пиперидина являются некоторые представители большой группы природных веществ основного характера — *алкалоидов*. Алкалоиды содержатся в растительных организмах и часто обладают сильным физиологическим и фармакологическим действием.

Большинство алкалоидов обладает оптической активностью. Многие из них получили названия, производимые от названий растений, в которых они содержатся.

Алкалоиды являются хорошо кристаллизующимися бесцветными веществами; лишь немногие из них — жидкости (конинин, никотин). Жидкие алкалоиды обычно не содержат кислорода. Окрашенные алкалоиды редки. Почти все алкалоиды образуют кристаллические соли. Эти соли часто используют для выделения алкалоидов и их очистки.

Большинство алкалоидов реагирует с галогеналкилами, особенно с нидистым метилом, образуя кристаллические продукты присоединения.

Так называемые алкалоидные реагенты, используемые для обнаружения и часто для идентификации минимальных количеств природных оснований или их производных, могут быть разделены на осаждающие и цветные реагенты. Осаждающие реагенты, соединяясь с алкалоидами, образуют нерастворимые продукты присоединения и тем самым обнаруживают присутствие даже в очень малых количествах алкалоидов в растительных экстрактах. Осадки часто имеют определенный постоянный состав и могут быть использованы для анализа. Иногда они кристаллизуются в характерной форме, и кристаллы могут служить для идентификации соединений. Наиболее важными, осаждающими реагентами являются реактивы Мейера (K_2HgI_4), Зонненшейна (фосфорномолибденовая кислота) и др.

Цветные реагенты преимущественно состоят из дегидратирующих или окисляющих реагентов или их комбинаций, к которым могут быть добавлены альдегиды.

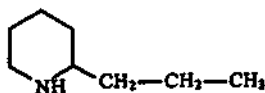
Алкалоиды присутствуют далеко не во всех растениях. Число алкалоидоносных видов невелико. Распределение алкалоидов между ботаническими семействами неравномерно. Существует несколько семейств, особенно богатых алкалоидами, а в то же время в ряде других семейств не известно ни одного такого представителя. В большинстве случаев в растениях содержится смесь нескольких алкалоидов — до 15—20 (мак, хинное дерево).

Из большого числа выделенных из растений алкалоидов значительная часть расшифрована. Большинство изученных алкалоидов имеет в своей основе более или менее сложно построенные гетероциклические системы; они могут быть классифицированы по природе гетероциклов:

1. Алкалоиды группы пиридина (конинин, никотин, анабазин).
2. Алкалоиды группы хинолина (хинин, цинхонин).
3. Алкалоиды группы изохинолина (папаверин, наркотин, курапин).
4. Алкалоиды группы фенантренизохинолина (морфин, кодеин, тебаин).
5. Алкалоиды группы конденсированных пирролидинпиперидиновых циклов, группы тропина (атропин, кокаин).
6. Алкалоиды группы пурина (кофеин, теобромин).

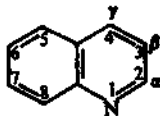
Ниже более подробно рассмотрены наиболее известные и простые алкалоиды, относящиеся к группе пиридина. Алкалоид группы хинолина (хинин) описан в следующем разделе, а алкалоиды группы фенантренизохинолина (кофеин, теобромин) — в гл. 10.5.

Конинин, 2-пропилпиперидин $C_8H_{17}N$. Содержится в болиголове (*Conium maculatum*):



2. ХИНОЛИН

Хинолин можно рассматривать как α , β -бензопиридин или как нафталин, в котором группа СН в α -положении замещена атомом азота:



Некоторые гомологи хинолина имеют тривиальные названия: 2-метилхинолин обычно называют *хинальдином*, 4-метилхинолин — *лепидином*.

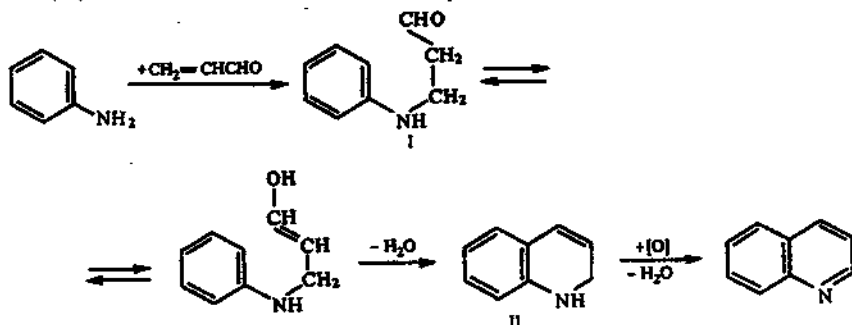
Хинолин впервые выделен из продуктов перегонки каменноугольной смолы (Дж. Рунге, 1834). Большое число производных хинолина выделено из некоторых нефтей.

Цикл хинолина является основной частью молекул большой группы алкалоидов, главные из которых относятся к группе хинина.

Хинолиновые основания — бесцветные жидкости с характерным запахом, летучие с паром. Они менее растворимы в воде, чем пиридиновые основания.

Способы получения хинолина и его производных. Строение хинолина подтверждается рядом его синтезов, из которых наиболее важным является *реакция Скраупа*. Эта реакция заключается в нагревании анилина с глицерином и концентрированной серной кислотой в присутствии нитробензола или ванадиевой кислоты в качестве окислителей.

В результате дегидратации серной кислотой глицерин превращается в акролеин, который конденсируется с анилином с образованием β -анилинопропионового альдегида (I), последний теряет воду и дает дигидрохинолин (II), окисляющийся в хинолин нитробензолом:



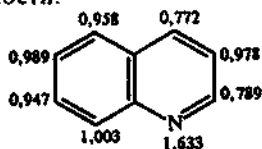
Здесь приведен один из многих предложенных для реакции Скраупа механизмов.

Конденсацией акролеина с гомологами анилина или его замещенными и производными, такими, как галогено-, нитрозамещенные, а также аминокислоты, аминосульфокислоты и аминифенолы, получают самые разнообразные производные хинолина, содержащие заместители в бензольном ядре.

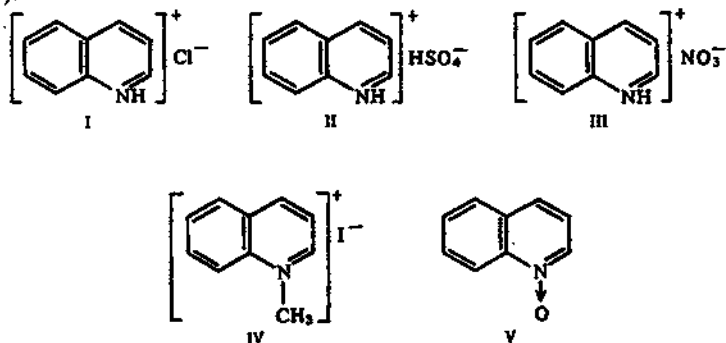
Физические и химические свойства. Хинолин — бесцветная жидкость с т. кип. 338 °С, плохо растворимая в воде. Имеет неприятный запах.

Хинолин и его производные вступают в хорошо известные для бензола и пиридина реакции, модифицированные только присутствием второго кольца в качестве заместителя.

Электроноакцепторное влияние азота кольца проявляется в распределении электронной плотности:

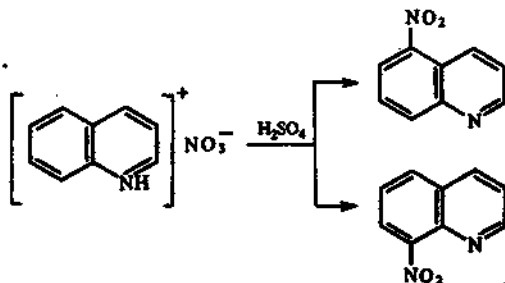


I. Хинолин обнаруживает многие химические свойства, присущие третичным аминам. Подобно пиридину, хинолин образует соли, такие, как гидрохлорид (I), сульфат (II), нитрат (III), пикрат и т. п., четвертичные аммониевые соли (IV) и N-оксид (V) (при окислении гидропероксидом бензоила):

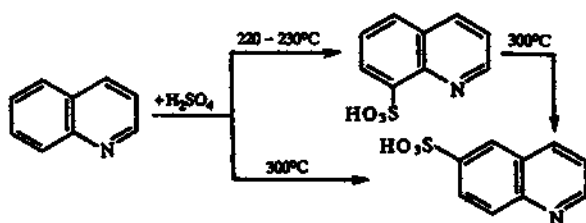


II. Электрофильные реагенты, легче реагирующие с бензолом, чем с пиридином, естественно, атакуют бензольную половину молекулы хинолина. Активными положениями в реакциях замещения являются положения 5 и 8.

1. Нитрат хинолина, добавленный к крепкой серной кислоте и оставленный стоять 1 ч без нагревания, превращается в смесь 5- и 8-нитро-хинолинов:

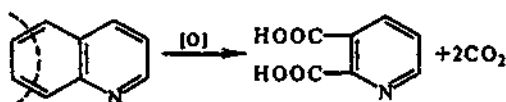


2. При сульфировании концентрированной серной кислотой при 220—230 °С замещение идет в положение 8; при 300 °С — в положение 6. 8-Хинолинсульфокислота при 300 °С изомеризуется в 6-сульфокислоту:



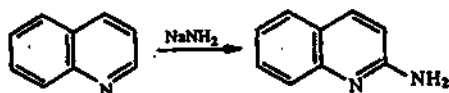
3. Незамещенный хинолин не ацилируется; при наличии в положении 8 электронодонорного заместителя ацилирование происходит в положении 5.

4. Окисление хинолина в щелочной среде перманганатом дает хинолиновую (2,3-пиридиндикарбоновую) кислоту. Даже если бензольное кольцо стабилизировано нитрогруппой, пиридиновое кольцо сохраняется:



III. При действии нуклеофильных реагентов замещение идет в пиридиновое кольцо.

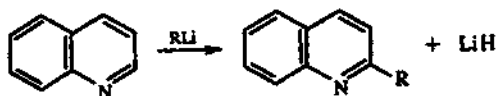
1. С амидом натрия реакция идет так же, как с пиридином, т. е. происходит замещение в α -положение:



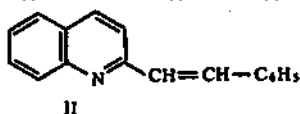
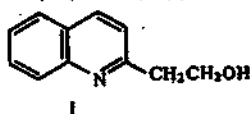
2. С едким кали при 250—260 °С образуется α -оксихинолин, так называемый карбостирин:



3. Литийалкилы алкилируют хинолин также в α -положение:

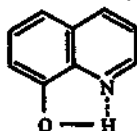


4. Как и в случае пиридина, для метильной группы хинолинового ядра, находящейся в α - или γ -положениях, характерна способность вступать в реакции конденсации. С формальным хинальдин образует спирт (I), с бензальдегидом — бензилиденхинальдин (II):

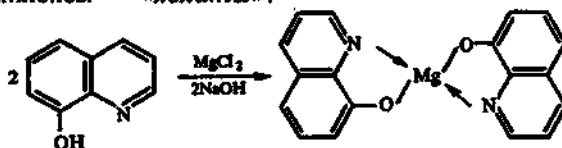


Ряд замещенных хинолина используется в синтезе лекарственных препаратов и красителей.

8-Оксихинолин, оксин, получают по реакции Скраупа. Он широко применяется в качестве реагента в аналитической химии. Пространственная близость гидроксильной группы и неподеленной пары электронов атома азота обуславливает возникновение внутримолекулярной водородной связи между этими группами, что проявляется в низкой температуре плавления ($75-76^\circ\text{C}$) и летучести с паром (ср. гл. 20.3):



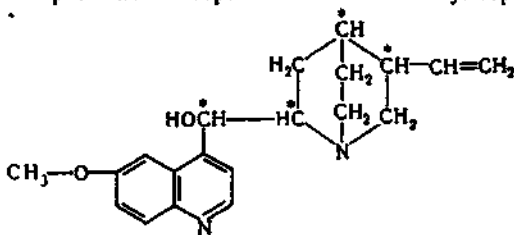
С рядом металлов 8-оксихинолин образует нерастворимые координационные комплексы — «хелаты»:



Это свойство 8-оксихинолина используется в анализе.

Хинолиновый цикл содержит важное природное соединение — алкалоид хинин.

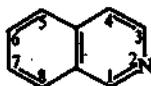
Хинин $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Открыт в 1820 г. в коре хинного дерева. Бесцветное вещество, мало растворимое в воде, левовращающее, т. пл. 177°C . Его соли чрезвычайно горьки на вкус. Растворы обладают сильной синей флуоресценцией. Строение подтверждено многочисленными превращениями и полным синтезом (1944). Молекула хинина содержит две различные гетероциклические системы: хинолиновое ядро и хинуклидиновое ядро. Она обладает четырьмя асимметрическими атомами углерода:



Хинин оказывает сильно токсическое действие на протоплазму низших организмов, особенно вызывающих малярию.

3. ИЗОХИНОЛИН

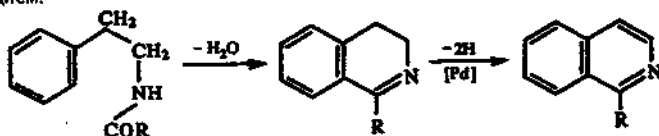
Изохинолин, подобно хинолину, содержит конденсированные пиридиновые и бензольные кольца. В этом случае, однако, они соединены не в α -, β -, а в β -, γ -положениях пиридинового кольца:



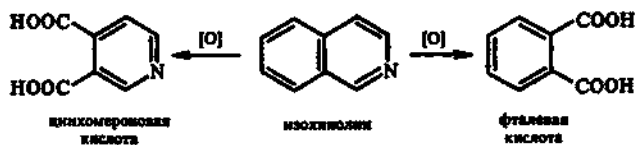
Изохинолин можно рассматривать как нафталин, в котором CH -группа в β -положении замещена атомом азота. Такое строение подтверждается как реакциями распада, так и синтезом.

Изохинолин извлекают из сырой хинолиновой фракции каменноугольной смолы (содержание около 1%), используя большую его основность или переводя его в кислый сульфат, нерастворимый в этиловом спирте. Кислые сульфаты хинолина и хинальдина хорошо растворимы в спирте. Изохинолин был также выделен из основных фракций погонов нефти с т. кип. 236—280 °C. Он бесцветен, т. пл. 23 °C, т. кип. 240 °C. По запаху и другим свойствам очень похож на хинолин. Многие алкалоиды являются производными изохинолина (см. гл. 30.1).

Одним из наиболее важных методов синтеза изохинолина является дегидратация ацильных производных β -фенилэтиламина P_2O_5 в кипящем ксилоле (реакция Бишлера — Напиральского). Полученное дигидропроизводное подвергается дегидрированию, чаще всего над палладием:



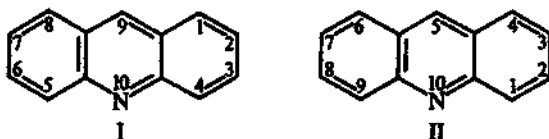
При окислении изохинолина перманганатом разрушаются как бензольное, так и пиридиновое ядра и образуется смесь фталевой и цинхомероновой кислот:



4. АКРИДИН

Акридин является дибензопиридином и относится к хинолину так же, как антрацен к нафталину. Его можно рассматривать как антрацен, в котором одна центральная группа $=\text{CH}-$ замещена азотом.

Нумерация атомов производится следующим образом:



В ряде стран, в том числе и в России, принята нумерация I, в других странах (Англия, США) — нумерация II.

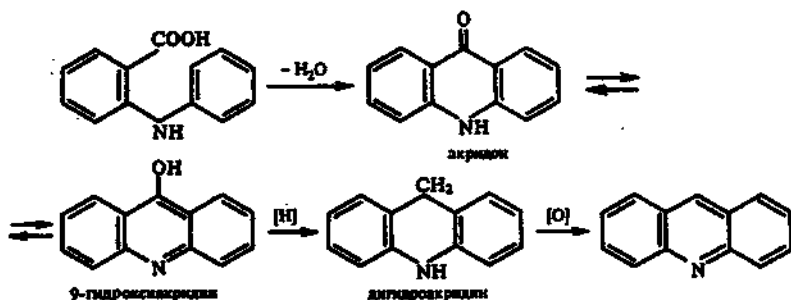
Акридин открыт в 1870 г. в неочищенной антраценовой фракции каменноугольного дегтя. Он плавится при 107 °С, кипит при 345—346 °С, легко возгоняется. Обладает характерным запахом, вызывает раздражение дыхательных путей, раздражает кожу, откуда и произошло его название (*асер* — едкий).

Акридин светится при трении (*триболюминесценция*). Разбавленные растворы имеют синюю флуоресценцию. Соли акридина в разбавленных растворах обладают зеленой флуоресценцией. При дальнейшем разбавлении, вызывающим гидролиз, флуоресценция переходит в синюю, характерную для свободного акридина.

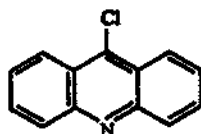
Акридиновое ядро составляет основу некоторых алкалоидов. Многие синтетические производные акридина являются ценными лекарственными препаратами и красителями.

Способы получения. Несмотря на то что акридин содержится в каменноугольной смоле, его производные и сам акридин получают синтетически из производных бензола.

1. Наиболее общим способом получения акридина является циклизация *о*-анилинобензойной кислоты. Замыкание цикла может быть достигнуто с помощью серной кислоты, и в этом случае образуется 9-гидроксиакридин (*акридон*). Он может быть восстановлен амальгамой натрия в дигидроакридин (*акридин*), который затем окисляют хлоридом железа в акридин:

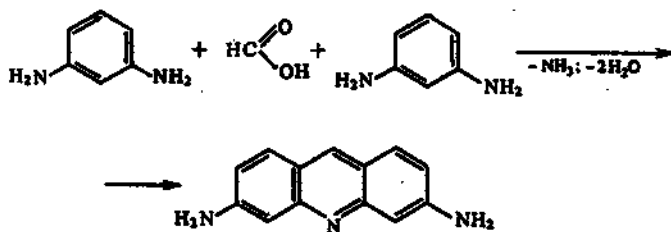


Однако чаще всего циклизацию производят с помощью POCl_3 получая 9-хлоракридин:



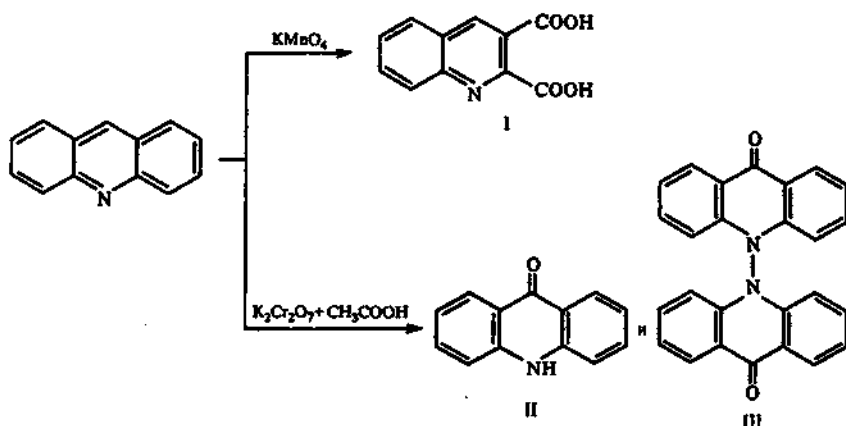
Хлор, находящийся в мезо-положении, отличается большой реакционной способностью и легко может быть замещен алкокси-, аминогруппой или водородом. Используя замещенные *о*-анилинобензойные кислоты, можно получить различные производные акридина.

2. Конденсация *м*-фенилендиамина с муравьиной кислотой или формальдегидом позволяет получать 3- и 6-диаминаокридины:



Химические свойства. Акридин является слабым основанием, образует соли, такие, как хлорид, нитрат, пикрат и т. п., окрашенные четвертичные аммониевые соли (соединения акридиния) и N-оксид (при обработке гидропероксидом бензоила).

Акридин кипит при высокой температуре без разложения и не изменяется при сплавлении с едким кали. Окисление перманганатом частично разрушает молекулу с образованием *икридиновой кислоты* (2,3-хинолиндикарбоновая кислота) (I), однако дихромат в уксусной кислоте не разрушает циклическую структуру акридина, но превращает его в акридон (II) и 10,10'-диакридонил (III):



Между акридоном и антраценом имеется сходство. Оно выражается в способности акридина к восстановлению водородом в момент выделения (при действии натрия в водных и спиртовых растворах или при каталитическом гидрировании в 9,10-дигидроакридин. Присоединение натрия с образованием 9,10-динатриевого производного, которое со спиртом дает акридан, напоминает реакцию натрия с антраценом.

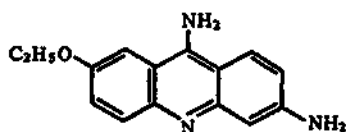
Некоторые реакции акридина напоминают реакции пиридина и его производных. Литий-алкилы присоединяются к акридину в положения 9, 10, т. е. по концам сопряженной системы. Последующий гидролиз дает производное 9,10-дигидроакридина.

Мезо-метилакридин, подобно 4-пикколину, конденсируется с альдегидами.

Производные акридина. Из производных акридина важное применение имел так называемый *акрихин* — 6-хлор-2-метокси-9-(1-метил-4-диэтиламино)бутиламиноакридин дихлоргидрат — желтое кристаллическое вещество с т. пл. $248-250^\circ\text{C}$.

Акрихин широко использовался для предупреждения и лечения малярии. Он в известной степени является заменителем хинина.

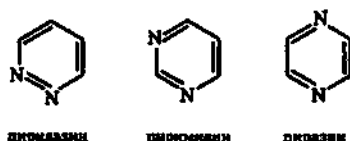
Риванол — соль молочной кислоты акридинового производного следующего строения:



Эффективный антисептик. Применяется также для лечения амёбной дизентерии.

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

Наибольший интерес из этой группы гетероциклических соединений представляют ароматические системы, содержащие два атома азота, объединяемые под общим названием диазины: *пиридазин*, *пиримидин* и *пиразин*:



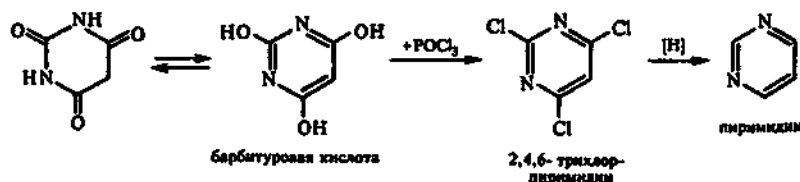
Пиридазины в природе не найдены. Некоторые соединения с таким циклом имеют практическое значение. Так, например, циклический гидразид малеиновой кислоты применяется как избирательный ингибитор роста растений (борьба с сорняками).

Некоторые производные пиразина встречаются в природе, например антибиотик *аспергилловая кислота*. Пиразиновый цикл лежит в основе ряда синтетических лекарственных веществ.

Производные пиримидина играют исключительно важную роль во многих биологических процессах. Они являются, например, фрагментами нуклеиновых кислот (гл. 34), некоторых витаминов и *коэнзимов*. Пиримидиновое кольцо является составной частью кольца распространенных в природе пуринов, например мочевиной кислоты (с. 276). Многие синтетические производные пиримидина применяются в качестве лекарственных веществ (сульфодиазин и др.). Поэтому из всех диазинов здесь рассматривается только пиримидин.

1. ПИРИМИДИН

Один из наиболее важных методов получения пиримидина основан на таутомерном поведении барбитуровой кислоты, которая может существовать в кето- и енольной форме и в последней реагирует с хлорокислом фосфора, образуя трихлорпиримидин, который при восстановлении дает пиримидин:

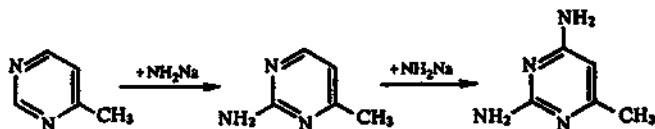


Пиримидин — безцветное кристаллическое соединение. Т. пл. 21 °С. Т. кип. 124 °С. Легко растворим в воде.

Пиримидин по свойствам сходен с пиридином, но еще более отличается от бензола. Он более сильное основание, чем пиридин ($pK_b = 1,3$).

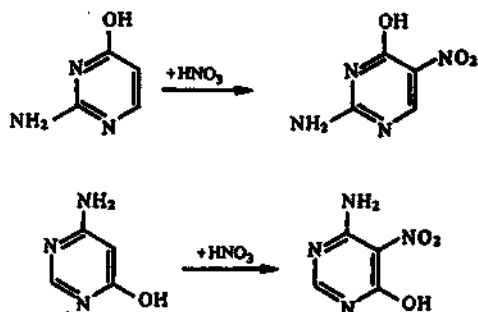
Пиримидин имеет пониженную плотность электронов в положениях 2, 4, 6; положение 5 наименее обеднено электронами. Нуклеофильные реагенты атакуют положения 2, 4, 6, электрофильные — положение 5, образуя энергетически более выгодные σ -комплексы (сопряженные карбанион и карбкатион).

В соответствии с этим при действии амида натрия на 6-метилпиримидин образуются 2-мино- и 2,4-диамино-6-метилпиримидин:

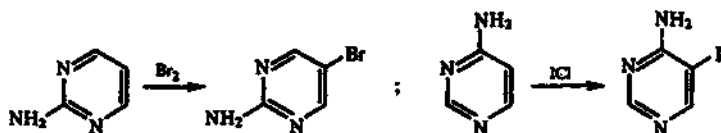


Электрофильные реагенты реагируют с пиримидинами только в том случае, когда они содержат электронодонорные группы ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$) в других положениях.

Нитрование требует присутствия двух электронодонорных групп. Нитрованием в серной кислоте при 50 °С были получены с хорошими выходами 2-амино-4-гидрокси-5-нитро-, 4-амино-6-гидрокси-5-нитропиримидины; условия реакции могут быть более мягкими для 2,4- и 4,6-дигидроксипиримидинов:



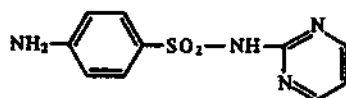
Для галогенирования достаточно одной электронодонорной группы. Так, 2-аминопиримидин хлорируется и бромруется, а 4-аминопиримидин идируется в положение 5:



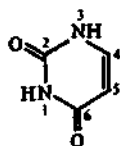
Пиримидины, имеющие по крайней мере две электронодонорные группы, сочетаются с диазотированными ароматическими аминами в щелочных растворах в положение 5.

Для реакции нитрозирования также требуется не менее двух электронодонорных групп.

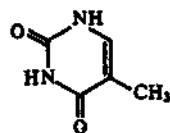
Производные пиримидина. При действии аммиака на трихлорпиримидин с последующим восстановлением образуется *2-аминопиримидин*. 2-Аминопиримидин служит для получения важного лекарственного препарата сульфаниламидопиримидина (*сульфадиазин*):



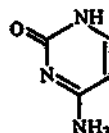
При гидролизе нуклеиновых кислот образуются производные пиримидина — *урацил*, *тимин* и *цитозин*:



урацил

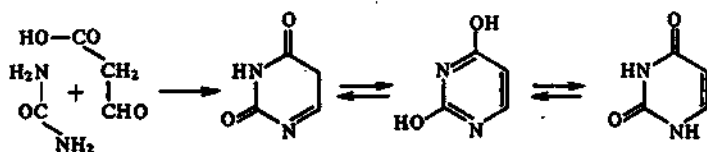


тимин

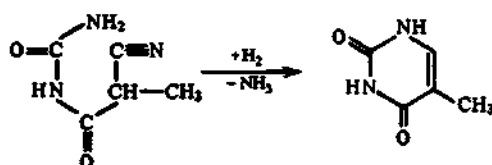


цитозин

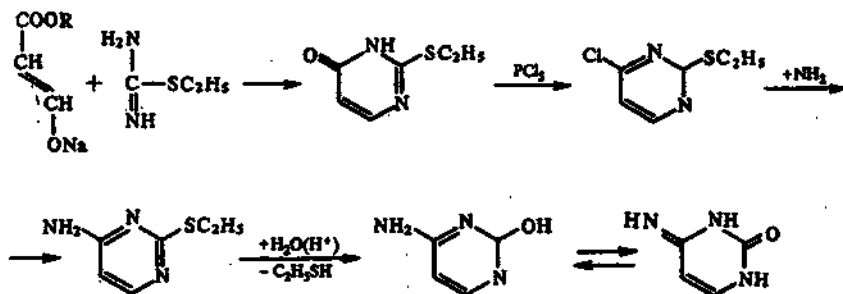
Простейший способ синтетического получения *урацила* — конденсация мочевины с яблочной кислотой. Яблочная кислота с концентрированной серной кислотой дает формулуксусную кислоту, которая в момент образования конденсируется с мочевиной:



Тимин очень легко образуется при восстановлении метилглютацетилмочевины водородом в присутствии платины:



Цитозин может быть получен конденсацией натриевой соли формидуксусного эфира с S-этил-изотномочевой:

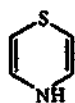


Конденсированной системой пиримидина являются пуриновые основания (гл. 11.5, 4).

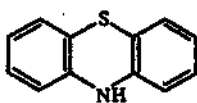
В качестве противомикробного средства в медицине применяется препарат *бисептол*, в состав которого входит 2,4-диамино-5-(3,4,5-триметоксибензил)пиримидин и 3-(*п*-аминобензолсульфамидо)-5-метилизоксазол.

2. ТИАЗИН

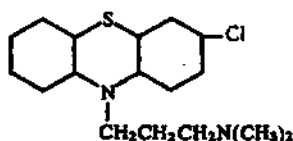
В последнее время в медицинской практике широкое применение в качестве успокаивающих средств — нейrolитиков — получили производные фенотиазина, из которых важнейшим является *аминазин* — солянокислая соль 2-хлор-10-(3-диметиламинопропил)-фенотиазина:



ТИАЗИН

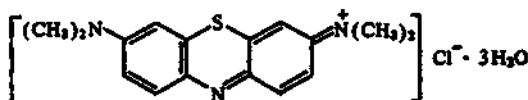


ФЕНОТИАЗИН



АМИНАЗИН

Производным той же гетероциклической системы является краситель *метиленовый синий* — N,N,N,N-тетраметил-2,7-диаминофеназнийхлорид, широко применяемый в медицине как антисептическое средство



4

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

Элементы биоорганической химии

Биоорганическая химия — раздел органической химии, сложившийся во второй половине XX в. Она изучает органические вещества, участвующие в процессах жизнедеятельности, *метаболизма* — биополимеры (белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты и т. п.), биорегуляторы (ферменты, гормоны, витамины и др.), а также синтетические биологически активные соединения (лекарственные препараты, ростовые вещества, гербициды и т. п.). В задачи биоорганической химии входит изучение строения и синтез природных и синтетических биологически активных соединений, выяснение зависимости между их строением и биологическим действием, изучение их химических превращений внутри и вне организмов. Решение всех этих задач стало возможным только после появления современных физических методов разделения, очистки и исследования органических соединений.

Успехи биоорганической химии в значительной степени определяют дальнейшее развитие биологии и физиологии, так как без знания строения и химических превращений веществ, участвующих в метаболизме, нельзя понять его сущности, нельзя разрабатывать методы управления биологическими явлениями, такими, как размножение, передача наследственных признаков, передача нервного импульса и т. д.

Биоорганическая химия тесно связана с биохимией, изучающей состав организмов, структуру, свойства и локализацию обнаруженных в них соединений, пути и закономерности их образования, последовательность и механизмы превращений, а также их биологическую и физиологическую роли.

С другой стороны, биоорганическая химия связана с биофизикой — наукой о физических и физико-химических явлениях в живых организмах, а также о закономерностях и физико-химических механизмах воздействия физических факторов на организмы.

Значение биоорганической химии не ограничивается ее ролью в познании явления жизни. Знания в области химии высокоэффективных и высо-

коселективных биологических процессов могут быть использованы для создания новых биохимических производств, для разработки принципиально новых основ химической технологии путем моделирования клеточных процессов.

В процессах метаболизма участвует много органических веществ, принадлежащих к различным рядам и классам и содержащих по крайней мере 20 различных химических элементов. Без многих из них, как и без многих неорганических веществ, невозможно существование высокоразвитых организмов. Органические вещества, участвующие в процессах метаболизма, называются *метаболитами*. В биохимии рассматриваются начальные, промежуточные и конечные метаболиты.

Структурные аналоги метаболитов, по большей части представляющие собой синтетические вещества, конкурирующие с метаболитами в биологических процессах и нарушающие таким образом нормальный метаболизм, называются *антиметаболитами*. Антиметаболиты могут вызывать симптомы недостаточности сопряженного с ними метаболита, а у бактерий — торможение роста. Обычно такой биологический эффект может быть устранен простым повышением концентрации в организме недостающего метаболита. Антиметаболиты могут оказывать химиотерапевтическое действие при инфекционных заболеваниях, подавляя функцию роста бактерий.

Важнейшие классы биоорганических соединений, без которых невозможен метаболизм на самом низком уровне, — это белки, углеводы, нуклеиновые кислоты и липиды.

ГЛАВА 32

БЕЛКИ. ФЕРМЕНТЫ. ВИТАМИНЫ

1. БЕЛКИ

Белки, или протенины, — сложные высокомолекулярные органические соединения (сложные полипептиды), построенные из остатков аминокислот, соединенных между собой амидными связями. В состав одного и того же белка входят различные аминокислоты. При полном гидролизе белок превращается в смесь аминокислот.

В организмах животных и растений белки выполняют самые различные функции. Они составляют основу опорных, мышечной и покровных тканей (кости, хрящи, сухожилия, мышцы, кожа), играют решающую роль в процессах обмена веществ и размножения клеток. Белковыми телами являются многие гормоны, энзимы, пигменты, антибиотики, токсины.

Большинство белков в твердом состоянии сохраняет природную форму (шерсть, шелк) или существует в виде порошка. Только некоторые белки удается выделить в кристаллическом состоянии.

Белки очень сильно различаются по молекулярной массе. Так, например, инсулин имеет молекулярную массу около 6000, фермент рибонуклаза — 12 000—14 000, гемоглобин — 64 500, глобулин лошади — 150 000, вирус табачной мозаики — 4 000 000, гемоцианин улитки — 6 600 000.

Многие белки растворимы в воде, в разбавленных растворах солей, в кислотах. Почти все белки растворяются в щелочах, и все они нерастворимы в органических растворителях. Растворы белков имеют коллоидный характер и могут быть очищены диализом. Из растворов белки легко осаждаются органическими водорастворимыми растворителями (спиртом, ацетоном), растворами солей, особенно тяжелых металлов (Cu, Pb, Hg, Fe и др.), кислотами и т. д. Осаждением растворами солей различной концентрации белки могут быть очищены и разделены. При осаждении некоторые белки меняют конформацию цепей и переходят в нерастворимое состояние. Этот процесс называется *денатурацией*. Денатурация многих белков может быть вызвана и нагреванием.

Вследствие исключительной нестойкости белки не имеют определенной температуры плавления и не перегоняются. Это затрудняет их выделение и идентификацию.

Как и аминокислоты, белки обладают амфотерным характером. Положение изоэлектрической точки для белков зависит от природы входящих в их состав аминокислот: желатина 4,2; казеин 4,6; альбумин яйца 4,8; гемоглобин 6,8; глинадин пшеницы 9,8; клупеин 12,5.

Различия в кислотно-основных свойствах белков позволяют их разделять методом электрофореза.

Все белки оптически деятельны. Большинство из них обладает левым вращением.

Существует ряд цветных реакций на белки.

1. **Ксантопротеиновая.** С азотной кислотой белки дают желтое окрашивание, переходящее при действии аммиака в оранжевое. При этой реакции происходит нитрование ароматического кольца содержащихся в белках ароматических аминокислот.

2. **Биуретовая.** С солями меди и щелочами белки дают фиолетовую окраску. Подобную окраску дают все вещества, содержащие пептидные связи —NH—CO— (например, биурет) (см. с. 275).

3. **Реакция Миллона.** С раствором нитрата ртути в азотистой кислоте белки дают красное окрашивание. Эта реакция связана с наличием фенольной группировки.

4. **Сульфгидрильная.** При нагревании белков с раствором плюмбита натрия выпадает черный осадок сульфида свинца. Эта реакция указывает на присутствие сульфгидрильных групп (SH).

Классификация белков

Белки разделяются на *протеины* (простые белки), в состав которых входят только остатки аминокислот и *протеиды* (сложные белки). Последние дают при гидролизе аминокислоты и какие-либо другие вещества, например фосфорную кислоту, глюкозу, гетероциклические соединения и т. д.

Протеины разделяются на группы по различным признакам: по растворимости, по продуктам гидролиза, по функциям в организме и т. д.

По растворимости в водных средах протеины разделяются на следующие важнейшие группы:

1. *Альбумины*. Растворимы в воде и разбавленных растворах солей. Осаждаются концентрированными растворами солей. Входят в состав мышечных волокон, яиц, крови, молока.

2. *Глобулины*. Мало растворимы в воде. Растворяются в разбавленных растворах солей и осаждаются концентрированными. Входят в состав мышечных волокон, яиц, молока, крови, растительных семян (конопля, горох).

3. *Проламины*. Нерастворимы в воде. Растворяются в 50—90%-ном этаноле. Входят в состав растительных белков (глюадин пшеницы, гордеин ячменя, зеин кукурузы).

4. *Глютеины*. Нерастворимы в воде, разбавленных растворах солей и водном этаноле. Растворяются в разбавленных растворах кислот и щелочей.

5. *Склеропротеины*. Нерастворимы в воде, разбавленных растворах солей, кислот, щелочей и этанола. К этой группе относятся белки опорных и покровных тканей: коллаген костей и кожи, кератин шерсти, волос, рога, фиброин шелка.

По продуктам гидролиза сложные белки — протеиды разделяются на следующие группы (в зависимости от состава небелковой части):

1. *Нуклеопротеиды*. Гидролизуются на простой белок и нуклеиновые кислоты. Последнее, в свою очередь, гидролизуются с образованием углевода, фосфорной кислоты, гетероциклического основания. Растворимы в щелочах и нерастворимы в кислотах. Входят в состав протоплазмы, клеточных ядер, вирусов.

2. *Фосфопротеиды*. Гидролизуются на простой белок и фосфорную кислоту. Слабые кислоты. Свертываются не при нагревании, а от действия кислот. К ним относится казеин молока.

3. *Гликопротеиды*. Гидролизуются на простой белок и углевод. Нерастворимы в воде. Растворяются в разбавленных щелочах. Нейтральны. Не свертываются при нагревании. Входят в состав слизи.

4. *Хромопротеиды*. Распадаются при гидролизе на простой белок и красящее вещество. Примером является гемоглобин крови.

Имеются и другие группы сложных белков.

В последнее время белки классифицируются преимущественно по их функциям в организмах.

1. *Резервные белки*. Альбумин яйца, казеин молока, глюадин пшеницы, зеин кукурузы, ферритин селезенки и т. п.

2. *Структурные белки*. Миозин мышц, кератин волос, рога, коллаген костей и сухожилий, фиброин шелка, эластин связок, фибриноген-фибрин крови и т. п.

3. *Белки, управляющие метаболизмом* (сложные белки, белки, соединенные с другими молекулами или ионами):

а) ферменты (хемотрипсин, рибонуклеаза, лизоцим);

б) гормоны и регуляторные белки (инсулин, глюкагон, гастрин, гистоны и белки клеточных ядер);

в) иммунопротеины (например, глобулины);

г) транспортные белки (миоглобин, немоглобин, цитохромин, белки — переносчики через мембраны);

д) фото- и хеморецепторы (например, опсин).

Гидролиз белков проводят нагреванием с разбавленными кислотами или щелочами при обычном или повышенном давлении. В результате получаются смеси α -аминокислот. Некоторые аминокислоты при этом претерпевают изменения.

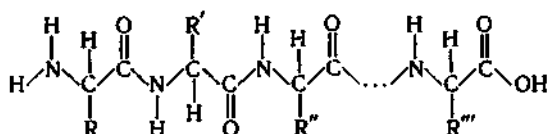
Мощными гидролитическими агентами для белков являются протеолитические ферменты (протеазы): пепсин (фермент желудка), трипсин (фермент поджелудочковой железы), пептидазы (ферменты кишечника). Действие ферментов специфично: каждый расщепляет пептидную связь, образованную только одной определенной аминокислотой.

В настоящее время предложен ряд методов, которые позволяют расшифровать аминокислотный состав белка при наличии очень небольших его количеств. Среди этих методов наибольшее значение имеют хроматография, изотопное разбавление.

В состав белков входит около 25 различных аминокислот (табл. 18). При гидролизе каждого данного белка могут образоваться все эти аминокислоты или только некоторые из них в разных пропорциях для каждого белка. Из 20 различных аминокислот можно построить $2,3 \cdot 10^{18}$ изомеров белковой молекулы, что подчеркивает сложность определения структуры и осуществления синтеза белков.

Растворимые белки монодисперсны, так как имеют строго определенный аминокислотный состав и чередование отдельных остатков аминокислот.

Остатки аминокислот связаны в белковой молекуле линейно *пептидными связями**. Карбоксильная группа одной молекулы аминокислоты образует амид, взаимодействуя с аминогруппой соседней молекулы аминокислоты. Отдельные пептидные звенья —NH—CO—CHR— отличаются друг от друга только боковыми группами:



Соединения, содержащие несколько аминокислотных остатков, называют *пептидами*. Соединения с большим количеством пептидных звеньев называют *полипептидами*.

* Предположение о таком строении белков высказывали еще в 1907 г. Э. Фишер и Ф. Гофмейстер.

Таблица 18. L-Аминокислоты, найденные в белках

Формула аминокислоты	Название	Сокращение
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глицин	Gly
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аланин	Ala
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Валин ¹	Val
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лейцин ¹	Leu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Изолейцин ¹	Ile
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Фенилаланин ¹	Phe
$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2	Аспарагин	Asn
$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2	Глутамин	Gln
$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_7\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Триптофан ¹	Trp
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_7\text{NH}-\text{COOH} \end{array}$	Пролин	Pro
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2	Серин	Ser
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Треонин ¹	Thr
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Тирозин	Tyr
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}-\text{COOH} \end{array}$	Оксипролин	Orn

Формула аминокислоты	Название	Сокращение
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Цистеин	Cys
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Цистин	Cys-Cys
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Метионин ¹	Met
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аспарагиновая кислота	Asp
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Глутаминовая кислота	Glu
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лизин ¹	Lys
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	Аргинин	Arg
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Гистидин	His

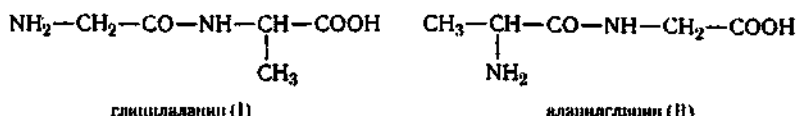
¹ Незаменимая аминокислота.

Белки построены еще более сложно, чем полипептиды. Однако фрагменты белковой молекулы могут рассматриваться как полипептидные звенья*.

Группы R могут содержать свободные amino- или карбоксильные группы, так как некоторые белковые аминокислоты содержат две amino- (лизин) или две карбоксильные (аспарагиновая кислота) группы. Они могут содержать также группы OH, SH и амидные.

* Условно соединения, содержащие менее 100 остатков аминокислот, называют полипептидами, более 100 — белками.

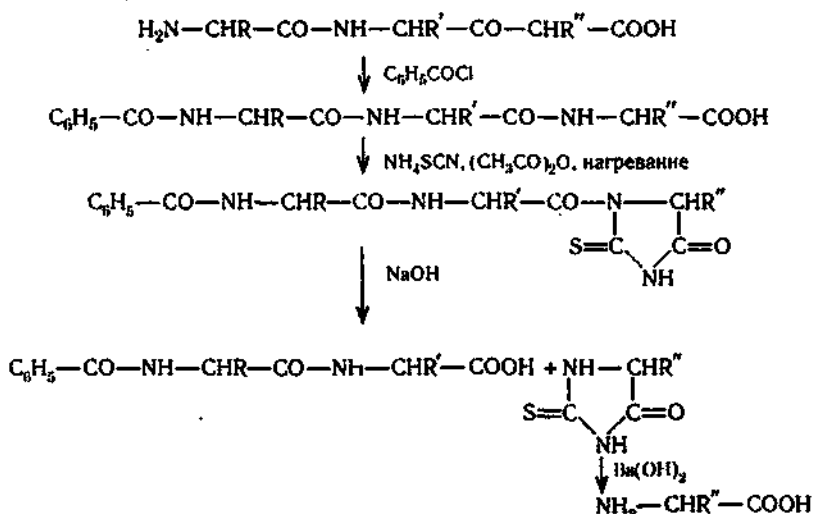
Дипептид, состоящий из остатков двух различных аминокислот, может быть построен двумя способами. Например, дипептид, построенный из глицина и аланина, может иметь строение I или II:



Три различные аминокислоты могут быть соединены шестью различными способами и т. д.

Порядок чередования остатков аминокислот в цепи может быть установлен последовательным отщеплением с обоих концов молекулы отдельных аминокислот, которые предварительно «метят» превращением в какие-либо устойчивые к гидролизу производные. Этим путем было установлено строение многих наиболее простых белков (инсулина, миоглобина, рибонуклеазы и др.), молекулы которых построены из нескольких десятков или сотен различных и одинаковых остатков α -аминокислот и имеют молекулярную массу порядка 5000—20 000. Эти данные дополняются результатами рентгеноструктурного анализа. Для многих более сложных белков установлен порядок чередования нескольких аминокислотных звеньев с каждого конца молекулы*.

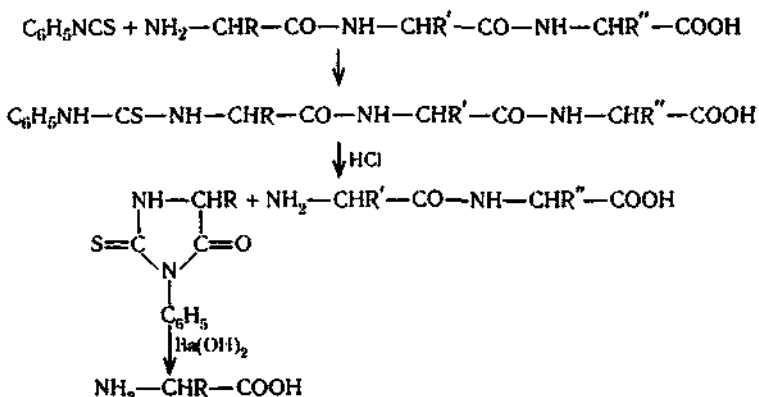
Для последовательного отщепления аминокислотных остатков от карбонильного конца белковой молекулы может быть использован следующий метод:



Выделенная таким образом аминокислота может быть идентифицирована. Весь процесс можно повторить с деградированным пептидом, и тогда будет установлено строение следующей аминокислоты с карбоксильного конца молекулы полипептида.

* В настоящее время расшифрована первичная структура значительно более 100 белков с содержанием нескольких сотен аминокислотных остатков.

Для последовательного отщепления остатков аминокислот от аминного конца молекулы белка предложен следующий метод:



Таким образом может быть идентифицирована конечная аминокислота. Процесс может быть снова повторен для дегидратированного пептида.

В случае сложных белков или полипептидов расшифровке подвергают продукты их частичного гидролиза — простые полипептиды, причем определяются места их «стыковки» (по различию в аминокислотном составе отдельных осколков) в сложную молекулу.

В современных лабораториях анализ аминокислотного состава и определение простых осколков проводится с помощью специальных хроматографов — *автоматических аминокислотных анализаторов*.

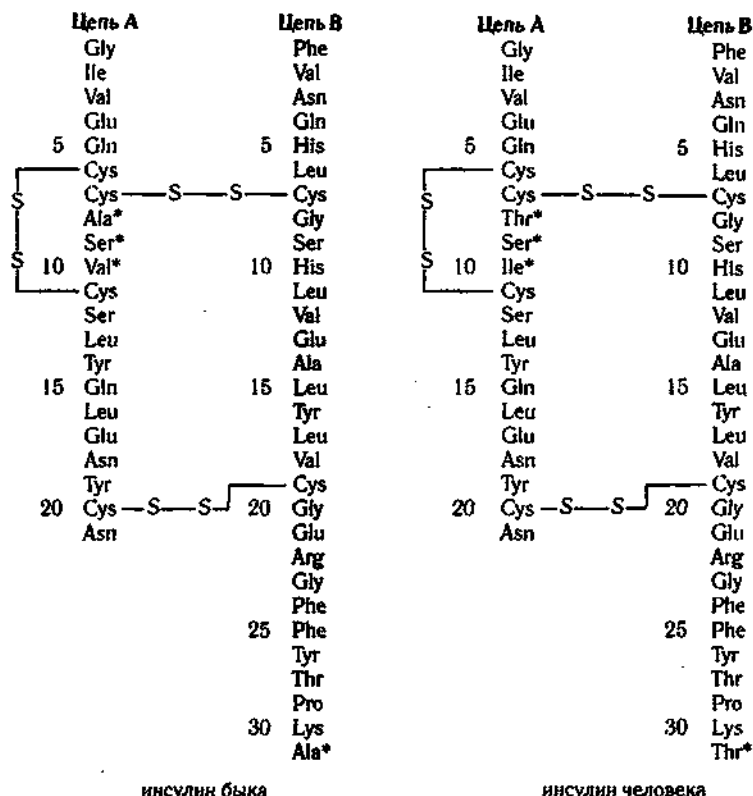
Уникальная последовательность аминокислотных остатков в цепи, характерная для каждого белка, называется *первичной структурой белка*.

Первичная структура белков строго специфична для каждого вида организмов. Так, гормон инсулин, построенный из 51 остатка одинаковых и различных α -аминокислот в виде двух цепей, соединенных дисульфидными мостиками, имеет неодинаковый состав у различных видов животных (схема 9). Трехчленные звенья в определенном месте цепи А молекулы инсулина содержат следующие аминокислотные остатки: у быка аланин — серин — валин; у свиньи треонин — серин — изолейцин; у лошади треонин — глицин — изолейцин; у овцы аланин — глицин — валин; у человека треонин — серин — изолейцин (на схеме 9 они отмечены звездочками). Различия наблюдаются также в С-концевом остатке В-цепи: в инсулине человека это остаток треонина, а в инсулине быка — остаток аланина.

Отдельные молекулы белка взаимодействуют друг с другом, образуя водородные связи, причем цепи «свертываются» в виде спиралей. В так называемых *фибрилярных белках* отдельные цепи более растянуты. В *глобулярных белках* упаковка цепей более компактна.

В кристаллическом виде получены только глобулярные белки; фибриллярные белки не способны кристаллизоваться. Кристаллы белков, растущие из растворов, содержат растворитель, который входит в структуру белка, так что удаление его вызывает потерю кристалличности.

Схема 9. Аминокислотная последовательность инсулина быка и человека



инсулин быка

инсулин человека

Особенности скручивания цепей белковых молекул (взаимное положение фрагментов в пространстве, возможность существования α - и β -спиралей — скручивания по и против часовой стрелки) называются *вторичной структурой* белков.

Полипептидные цепи белков могут соединяться между собой за счет боковых цепей аминокислот. В результате возникновения этих связей происходит закручивание спирали в клубок (рис. 65). Эти особенности строения белков называют *третичной структурой*.

Наиболее всесторонне исследован белок, придающий красную окраску тканям мышц, — *миоглобин*. Его молекулярная масса 17 000. Он содержит одну окрашивающую группу на молекулу. Последняя



Рис. 65. Модель молекулы белка миоглобина

имеет вид глобулы. Ход пептидной цепи в молекуле миоглобина схематически показан на рис. 65.

Пигмент крови — *гемоглобин* имеет четыре окрашивающих группы на молекулу. Его молекулярная масса в четыре раза больше, чем миоглобина.

Миоглобин и гемоглобин выделяются среди глобулярных белков высоким содержанием спиральных участков.

При денатурации пептидные связи сохраняются. Меняется характер взаимодействия между молекулами, т. е. вторичная и третичная структуры.

Большинство белков с большой молекулярной массой представляет собой агрегаты, включающие две и более полипептидные цепи, что характеризует их *четвертичную структуру*. Так, например, белок гемоглобин построен из двух α - и двух β -полипептидных цепей.

Полипептидные цепи удерживаются в четвертичной структуре водородными связями, электростатическим взаимодействием и т. п., т. е. теми же взаимодействиями, которые создают и третичную структуру белков.

Первичная структура белка, т. е. порядок чередования остатков аминокислот в полипептидной цепи, полностью определяет вторичную, третичную и четвертичную структуры белков. После разрушения третичной и четвертичной структуры белки могут их самопроизвольно восстанавливать с возвращением биологических функций. Синтезируемая в клетке полипептидная цепь также самопроизвольно приобретает свойственные данному белку вторичную, третичную и четвертичную структуры и начинает выполнять свои биологические функции.

Синтез полипептидов и белков

Проблема синтеза белков имеет огромное практическое, теоретическое и философское значение.

Прежде чем синтезировать белки, необходимо было научиться получать более простые вещества, построенные по тому же принципу, что и белки, — *полипептиды*.

Простейшие полипептиды — кристаллические вещества, растворимые в воде и почти нерастворимые в спирте. Они дают биуретовую реакцию. Полипептиды, как и белки, играют важную роль в процессах жизнедеятельности и являются продуктами частичного гидролиза белков.

Синтез полипептидов осуществляется различными методами. Простейшие из них разработаны Э. Фишером и Э. Абдергальденом в начале двадцатого века. В последнее время разработаны новые методы, позволяющие получать более сложные полипептиды.

Синтез полипептидов этими методами осуществляется в три стадии:

1. Получение аминокислот с защищенными амино- или карбоксильными группами.
2. Образование пептидной связи.
3. Избирательное отщепление защищающих групп.

Синтез пептидов чрезвычайно трудоемок, так как необходимо после каждой стадии выделять и очищать продукт реакции. При этом неизбежны потери вещества. Для синтеза рибо-

нуклеазы — белка, содержащего 124 аминокислотных остатка, необходимо провести 369 химических реакций, включающих 11 931 стадию. Если проводить такой синтез классическим путем, с выделением и очисткой вещества на каждой стадии, вещество будет полностью потеряно задолго до достижения заключительной стадии.

В настоящее время такие многостадийные синтезы проводят так называемым твердофазным способом, когда молекулы вещества, подлежащего последовательным превращениям, прикреплены к твердой подложке ковалентными связями. Это позволяет избежать потерь, так как очистка вещества после каждой очередной стадии синтеза достигается простой промывкой. На конечной стадии готовый продукт снимают с подложки расщеплением ковалентной связи. При таком способе все операции осуществляются автоматически.

Существуют автоматические устройства, синтезирующие полипептиды с заданной программирующим устройством последовательностью аминокислот.

Использование новых методов привело к значительным успехам в синтезе сложных полипептидов. Начиная с 1954 г. осуществлен синтез ряда гормонов, представляющих собой сложные полипептиды. Так, например, синтезированы один из гормонов гипофиза — окситоцин (8 остатков аминокислот); гормон инсулин, построенный из нескольких полипептидных фрагментов, самый большой из которых содержит 30 аминокислотных остатков, фермент панкреатическая нуклеаза и ряд других.

В растениях белки синтезируются из неорганических соединений при воздействии энзимов, в организме животных — из аминокислот.

Последние поступают с пищей в виде растительных или животных белков. Только некоторые аминокислоты в организме животных синтезируются из кетокислот и аммиака или других аминокислот. Такие аминокислоты называются *заменимыми* (глицин, аланин, орнитин и др.).

Из простейших аминокислот *незаменимыми* являются валин, лейцин, лизин и др.

Потребляемые организмами животных белки обязательно должны содержать незаменимые аминокислоты, иначе белковая пища будет неполноценной: прекратится рост организма, и он может даже погибнуть. Неполноценными белками являются желатина (нет триптофана), зеин кукурузы (не содержит лизина) и др.

Организм может усваивать и свободные аминокислоты, вводимые с пищей.

Применение белков

Белки входят в состав пищевых продуктов. Организм взрослого человека должен получать ежедневно около 100 г белков.

Белковыми веществами являются кожа, шерсть, шелк, столярный клей, желатина. Белки кровяной сыворотки и желатины служат для изготовления фотэмульсий.

В последние годы стала бурно развиваться новая отрасль промышленности — производство кормовых дрожжей на основе углеводов нефти и отходов промышленности.

Установлено, что некоторые микроорганизмы типа дрожжей способны в соответствующей солевой среде усваивать углеводороды, начиная от метана, превращая их в белок. По аминокислотному составу такие белки не

уступают наиболее качественным белкам животного происхождения. Скорость накопления белковой массы микроорганизмами во много раз превышает скорость ее накопления животными. Органическая масса дрожжей удваивается за 10—16 мин, в то время как у птиц в период их наиболее интенсивного роста она удваивается за несколько суток, а у рогатого скота — за несколько месяцев. Изучается возможность изготовления на основе дрожжевых белков пищи для человека, не отличающейся по вкусовым качествам и питательности от обычной белковой пищи (А. Н. Несмеянов).

Многие белки или полипептиды применяются как лекарственные вещества, например инсулин (при диабете). Недавно открыта группа полипептидов (*опиоиды*), проявляющих подобие морфию обезболивающее действие. Применение их не ведет к наркомании. Белок *таумарин* в 5000 раз слаще сахарозы. Население Западной Африки использует плоды растения, содержащего этот сверхсладкий белок.

2. ФЕРМЕНТЫ

Метаболизм клетки складывается из двух хорошо сбалансированных процессов. Первый из них — расщепление пищевых белков, углеводов и жиров с целью получения необходимых для клетки строительных материалов и энергии или удаления из клетки не свойственных ей веществ. Второй процесс — это синтез из доставляемого первым процессом строительного материала элементов собственной структуры клетки. Оба процесса невозможны один без другого.

Как синтез, так и расщепление органических веществ в клетке проходят с участием специфических биокатализаторов — *ферментов*. Для ферментов как катализаторов характерна чрезвычайно высокая активность, исключительная специфичность и высокая чувствительность к изменению внешних условий (температуры, pH, присутствия других ионов и т. п.). Единственная молекула фермента может вызвать превращение нескольких миллионов молекул субстрата. Каждую реакцию в клетке катализирует специальный фермент. Поскольку в клетках проходят тысячи различных реакций, в метаболизме участвует много тысяч различных ферментов.

По химической природе ферменты являются простыми или сложными белками. В последнем случае в качестве небелковой части (*кофактора*) могут фигурировать ионы металлов или органические соединения, в различной степени связанные с белковой частью фермента.

Активность ферментов может зависеть и от присутствия веществ, непосредственно не связанных с ферментом, — *коферментов*. В их роли могут выступать доставляемые в организм с пищей витамины (рибофлавин, тиамин, пантотеновая кислота, никотинамид).

Наряду с ферментами, которые в следовых количествах способствуют действию ферментов, в клетках могут присутствовать и их антагонисты — ферментативные яды, и *ингибиторы*, мешающие действию ферментов.

Названия ферментов производят от названия изменяющегося под его воздействием субстрата с добавлением суффикса *-аза*, например пепси-

даза, карбоксилаза, метаза и т. д. Широко используются также тривиальные названия. Для ферментов разработана и систематическая номенклатура.

Изучение ферментов необходимо не только для развития биологии, физиологии и биохимии. Многие ферменты проявляют химическую активность и вне клетки. С их помощью некоторые ферментативные реакции успешно осуществляются в промышленности, например синтез этилового и бутилового спиртов, уксусной, молочной и лимонной кислот, сорбита, витамина С и др. Ферментативные процессы широко используются в хлебопекарной и кондитерской промышленности, в виноделии и пивоварении, при дублении кож и т. д.

3. ВИТАМИНЫ КАК КОФЕРМЕНТЫ

Витаминами называют вещества различного строения, которые в следовых количествах должны присутствовать в клетках для поддержания их нормальной жизнедеятельности, а также для обеспечения нормального роста и воспроизведения организма. Они поступают в организмы с пищей или синтезируются в них из других веществ.

Витамины делятся на два класса: водорастворимые и жирорастворимые. К водорастворимым относятся витамины В₁, В₂, В₃, С, РР, к жирорастворимым — А, D, Е (табл. 19). Жирорастворимые витамины имеют общую структурную особенность: все они изопrenoиды, т. е. построены из фрагментов изопrenoидного типа. Изопrenoидная структура особенно выражена в молекулах витаминов А, Е и К. Витамин D — стероид, однако и стероиды имеют изопrenoидных предшественников. Витамин А содержится только в животных тканях. Растения лишены витамина А, однако они содержат пигменты — α - и β -каротины, окислительный распад которых в тканях животных дает витамин А.

Отдельные виды организмов животных способны синтезировать нужные им витамины. Если такой способностью они не обладают, витамины обязательно должны поступать с пищей. Так, например, организмы человека, обезьян, морских свинок не способны синтезировать витамин С, и он должен обязательно содержаться в пище.

В настоящее время можно утверждать, что каждый витамин выполняет в разных организмах одну и ту же функцию. Витамины В₁, В₂, В₃, РР являются коферментами или предшественниками собственно коферментов. Другие витамины, функции которых изучены менее полно, требуются для некоторых специализированных видов активности высших организмов.

Каждый витамин стимулирует деятельность ферментов, катализирующих строго определенный вид химических превращений в организмах. Так, например, витамин В₁ стимулирует действие декарбоксилирующих ферментов, В₃ — ацилирующих ферментов, С — ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы.

Многие витамины в настоящее время получают в промышленных масштабах синтетически (витамины А, В, С, РР и др.) или выделяют из природного сырья как в чистом виде, так и в виде концентратов. Они

используются в медицине при витаминной недостаточности и связанных с нею заболеваниях (например, витамин А при нарушении зрения, витамин В₁ — при заболевании бери-бери, витамин С — при заболевании цингой). В животноводстве витамины широко используют для повышения его продуктивности.

Антивитамины. Большая группа органических соединений обладает свойством подавлять биологическую активность витаминов. Такие соединения называются *антивитаминами*. Антивитамины играют важную роль при изучении специфического действия витаминов на животных и ростовых факторов на микроорганизмах. Как и антиметаболиты, антивитамины в биокаталитических реакциях подменяют истинные катализаторы-витамины, проявляющие свои каталитические функции в составе ферментных систем. По-видимому, антивитамины наряду с витаминами способны входить в состав ферментных систем, образуя псевдоферменты, не обладающие биокаталитическими функциями, но способные подавлять биокаталитическую активность истинных ферментов, в состав которых входят витамины, или вытеснять витамины из коферментов или ферментов.

Характерными представителями антивитаминов являются сульфаниламидные препараты, бактериостатическая активность которых основана на том, что они в биохимических реакциях, протекающих в микробной клетке, конкурируют с витамином Н₁ (*п*-аминобензойной кислотой) и подавляют его активность. Действие сульфамидных лекарств объясняется их сходством с *п*-аминобензойной кислотой, которая является коферментом, необходимым для нормального метаболизма многих патогенных бактерий.

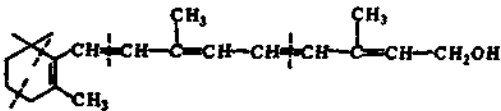
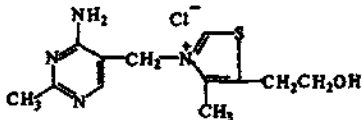
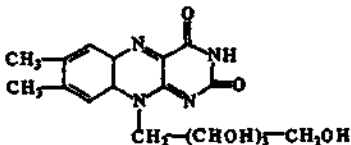
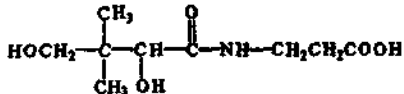
Антивитаминальная активность обычно является следствием геометрического и функционального сходства между витамином и его антагонистом. Витамину С — L-аскорбиновой кислоте противостоит антивитамины — D-аскорбиновая кислота; витамину РР (никотинамиду) — пиридин-3-сульфокислота; витамину В₃ (пантотеновой кислоте) — сульфопантотеновая кислота и т. д.

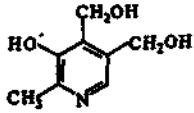
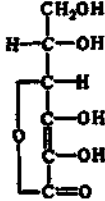
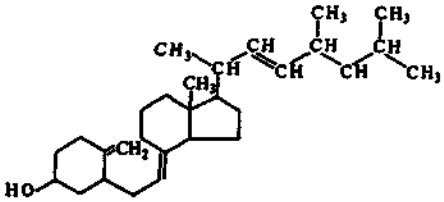
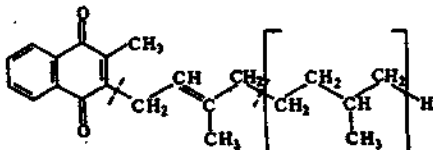
ГЛАВА 33

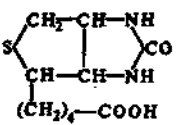
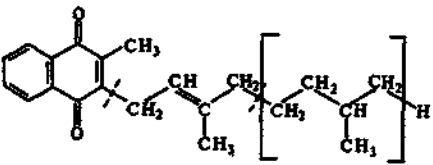
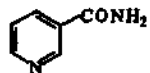
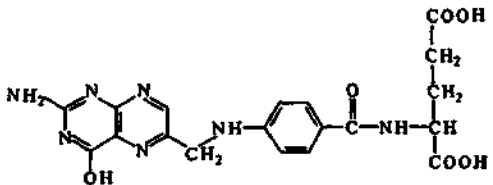
УГЛЕВОДЫ

Углеводами называют группу природных веществ, близких по свойствам к гидроксильальдегидам и гидроксикетонам. Большинство углеводов имеет общую формулу $C_n(H_2O)_n$, например $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$. На долю углеводов приходится около 80% сухого вещества растений и около 20% животных. Растения синтезируют углеводы из неорганических соединений (CO_2 и H_2O).

Таблица 19. Важнейшие витамины

Формула	Название	Биологическое действие
	Ретинол, витамин A ₁	Участвует в зрительном процессе в составе зрительного пурпура. Недостаток ведет к слепоте, похуданию
	Тиамин, витамин B ₁	Является коферментом карбоксилазы. Недостаток вызывает заболевание — полиневрит
	Рибофлавин, витамин B ₂	Кофермент флавиновых ферментов, осуществляющих реакции дегидрирования. Участвует в механизме зрения
	Пантотеновая кислота, витамин B ₃	Составная часть ферментов, осуществляющих реакции ацилирования в организме

Формула	Название	Биологическое действие
	Пиридоксин, витамин В ₆	Кофермент ферментов аминокислотного обмена
	Аскорбиновая кислота, витамин С	Катализатор окислительно-восстановительных реакций, протекающих в живой клетке. Недостаток вызывает заболевание цингой
	Кальциферол, витамин D ₂	По-видимому, является коферментом, влияющим на активность ферментов, регулирующих обмен фосфора и кальция в растущем организме. Недостаток вызывает заболевание рахитом
	Токоферол, витамин Е	Природный антиокислитель. Препятствует автоокислению сильно ненасыщенных веществ, таких, как ненасыщенные жирные кислоты. Недостаток вызывает нарушения в функции размножения

Формула	Название	Биологическое действие
	Биотин, витамин Н	Входит в состав ферментов, способствующих клеточному делению. Недостаток вызывает замедление роста, поражение кожных покровов, выпадение волос
	Филлохинон, витамин K ₁	Обладея окислительно-восстановительной системой, катализирует синтез протромбина. Регулирует свертывание крови
	Никотиновая кислота, никотинамид, витамин РР	В форме никотинамида входит в состав никотинамидных ферментов, осуществляющих биокаталитические функции в реакциях гидрирования и дегидрирования, протекающих в живых клетках. Недостаток вызывает заболевание пеллагрой
	Фолиевая кислота	Участвует в синтезе пуриновых и пиримидиновых оснований. Недостаток вызывает нарушение роста, анемию

В живых организмах углеводы выполняют различные функции. Они поставляют энергию для биологических процессов, а также являются исходным материалом для синтеза в организме других промежуточных или конечных метаболитов.

Углеводы делятся на 2 группы: 1) *моносахариды* (монозы) и 2) *полисахариды* (полиозы). Последние подразделяются на: *сахароподобные* (олигосахариды), к которым относятся дисахариды (биозы), трисахариды и т. д. и *несахароподобные* полисахариды.

Моно- и олигосахариды — хорошо растворимые в воде вещества с небольшой молекулярной массой. Несахароподобные углеводы имеют большую молекулярную массу, а если и образуют растворы, то только коллоидные.

Олиго- и полисахариды могут быть расщеплены гидролизом до моноз. Они построены соответственно из 2, 3, 4 и т. д. молекул моноз.

Несахароподобные углеводы (крахмал, клетчатка) построены из очень большого числа молекул моноз.

1. МОНОСАХАРИДЫ (МОНОЗЫ)

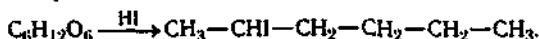
Монозы — наиболее простая группа углеводов. В природе наиболее распространено два вида моноз: *пентозы* $C_5H_{10}O_5$ и *гексозы* $C_6H_{12}O_6$. Одни моносахариды ведут себя как гидроксильные альдегиды (*альдозы*), другие — как гидроксикетоны (*кетозы*). Большую роль в природе играют альдозы.

Наиболее часто встречаются два моносахарида: *глюкоза* и *фруктоза*. Они относятся к гексозам; глюкоза — альдоза, фруктоза — кетоза.

Строение

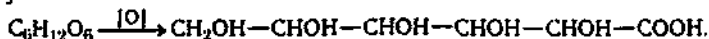
Строение глюкозы и фруктозы доказано рядом реакций.

Глюкоза. 1. При восстановлении HI глюкоза дает 2-иод-гексан:



Это превращение говорит о том, что никаких разветвлений в ее углеродном скелете нет (нормальная углеродная цепь).

2. При окислении в мягких условиях глюкоза образует глюконовую кислоту:

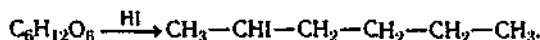


Это показывает, что глюкоза имеет альдегидную группу.

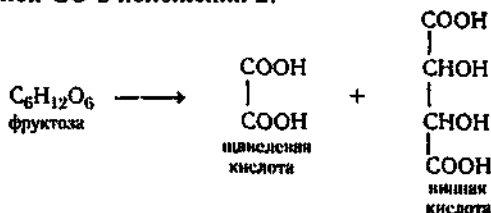
3. Ацилированием и алкилированием глюкозы доказано присутствие пяти гидроксильных групп:



Фруктоза. 1. Образование иодгексана при действии HI указывает на то, что углеродная цепь фруктозы не имеет разветвлений:

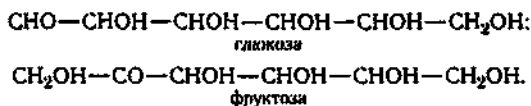


2. Окисление с разрывом цепи показывает, что фруктоза является кетозой с группой CO в положении 2:



3. Как и глюкоза, фруктоза реагирует с пятью молекулами уксусного ангидрида и, следовательно, имеет пять гидроксильных групп.

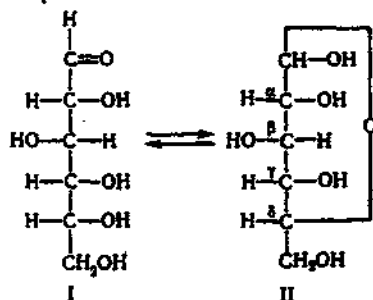
Отсюда структурные формулы глюкозы и фруктозы:



Согласно этим формулам глюкоза и фруктоза должны легко реагировать с NaHSO_3 . Но в действительности эта реакция идет очень медленно. Гексозы (в обычных концентрациях) не окрашивают раствора фуксинсернистой кислоты. Судя по приведенным формулам, все группы OH должны иметь одинаковые свойства; между тем в действительности один гидроксил отличается по реакционной способности от четырех других. При действии на глюкозу CH_3I и Ag_2O можно получить пентаметилглюкозу; при действии CH_3OH и HCl реагирует только один гидроксил. Алкилирование глюкозы и фруктозы приводит к исчезновению альдегидных и кетонных свойств. Эти, а также другие данные позволяют приписать глюкозе и фруктозе формулы полуацеталей. Полуацетали могут возникать за счет нескольких гидроксильных. Преобладают δ -полуацетали.

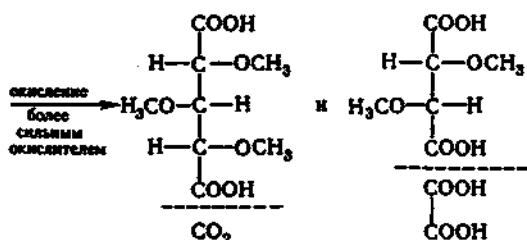
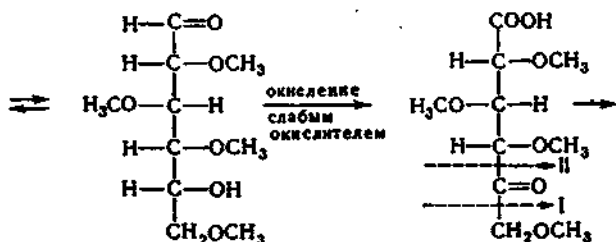
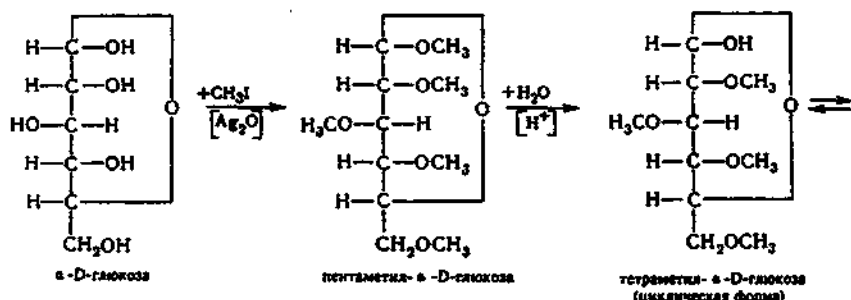
При образовании таутомерной (циклической) полуацетальной формы к кислороду группы $C=O$ переходит атом водорода, принадлежавший гидроксилу при пятом атоме углерода, с образованием *глюкозидного гидроксила*.

Таким образом, для рассматриваемых сахаров характерно кольчато-цепное таутомерное равновесие:



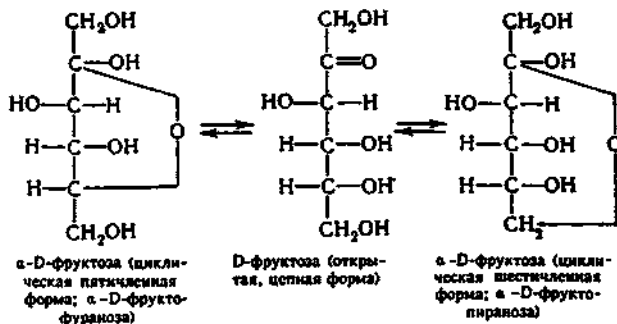
* С помощью полярографии установлено, что раствор D-глюкозы содержит лишь 0,0026% свободного альдегида.

Доказательство строения кольца глюкозы. Метилирование глюкозы приводит к образованию пентаметилглюкозы, частичный гидролиз которой в кислой среде (омыляется только эфир, образованный с участием полуацетального глюкозидного гидроксила) приводит к тетраметилглюкозе:



Окисление тетраметилглюкозы может идти по двум направлениям (на схеме указаны стрелками I и II). Образование при этом метиловых эфиров триоксиглutarовой и диоксиглutarной кислот (триметоксиглutarовая и диметоксиглutarная кислоты) свидетельствует о том, что кольцо образовано с участием группы OH, стоящей у пятого атома углерода. Если бы кольцо было образовано с участием гидроксила, например у четвертого атома углерода, то в продуктах окисления не оказалась бы триметоксиглutarовой кислоты.

Так же можно доказать строение кольца и для кетогексозы — фруктозы. Здесь кольцо может быть образовано за счет гидроксила у пятого и шестого атомов углерода:

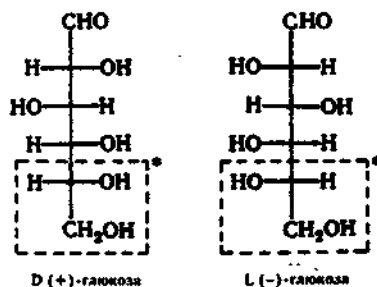


Пятичленное кислородсодержащее гетероциклическое соединение называется *фураном* (см. гл. 28), шестичленное — *пираном*. Отсюда пятичленные монозы называются *фуранозами*, а шестичленные — *пиранозами*.

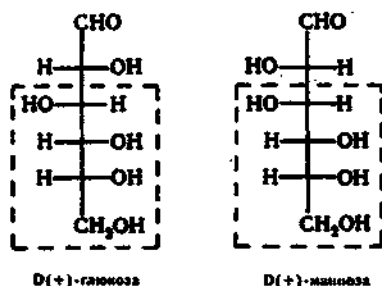
Глюкоза в открытой форме участвует в реакциях, характерных для альдегидов, в циклической форме — в реакциях, характерных для спиртов, так как глюкозидный гидроксил обычно реагирует в первую очередь.

Цепная формула требует существования 16 (2^4) изомерных гексоз: 8 — D-ряда и 8 — L-ряда, так как в соединении имеется четыре асимметрических атома углерода. При рассмотрении этих изомеров необходимо пользоваться проекционными формулами, так как они различаются между собой только расположением водородных атомов и гидроксильных групп в пространстве по отношению к углеродной цепи.

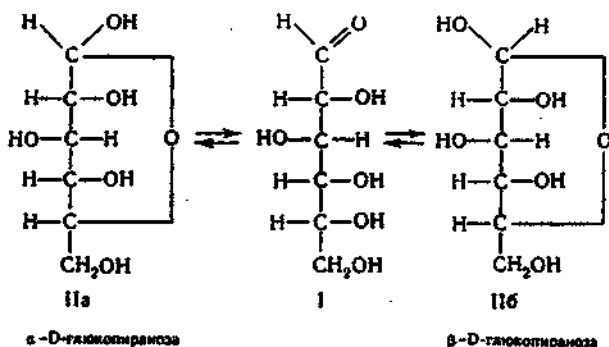
Отнесение сахаров к D- или L-ряду не связано со знаком вращения и зависит от строения 5-го тетраэдра, как это показано на схеме 11. Сахара D-ряда генетически связаны с D-глицериновым альдегидом (могут быть из него получены), сахара L-ряда аналогично связаны с L-глицериновым альдегидом. Для получения сахаров из D- и L-глицеринового альдегида может быть использован *оксинитрильный синтез* (с. 555):



Сахара, отличающиеся строением только одного, обычно второго, тетраэдра, называют *эпимерами*:



Циклическая полуацетальная формула требует существования уже 32 (2^5) изомерных гексоз: каждый из 8 изомеров D-ряда и 8 изомеров L-ряда будет иметь α - и β -формы, называемые *аномерами* и отличающиеся положением водорода и гидроксильной группы в верхнем тетраэдре:



Свежеприготовленные растворы сахаров в воде со временем изменяют угол вращения плоскости поляризации до некоторой определенной величины. Это явление получило название *мутаротации*. Оно обуславливается тем, что в растворе аномеры (α - и β -формы сахаров) переходят друг в друга, причем устанавливается подвижное равновесие. Так как аномеры вращают плоскость поляризации на различные углы, а концентрация их до установления равновесия меняется, то изменяется и угол вращения раствора. Так, например, удельное вращение α -глюкозы $[\alpha]_D^{20} = +110,1^\circ$, β -глюкозы $+19,3^\circ$, равновесной же концентрации отвечает удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = +52,3^\circ$.

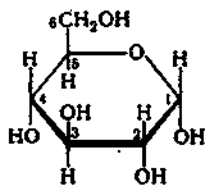
В кристаллическом состоянии каждый моносахарид существует только в одной, большей частью пиранозидной, форме. В растворах могут находиться все возможные формы моносахарида в равновесии (с преобладанием наиболее термодинамически устойчивой). Состав равновесной смеси зависит от растворителя. В водных растворах рассматриваемых в этой книге моноз только в случае рибозы присутствует значительное количество фуранозной формы.

Содержание различных форм моносахаридов в растворе, %

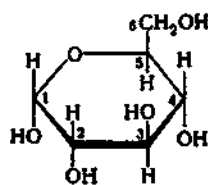
Альдеза	α -Пиранозная форма	β -Пиранозная форма	α - и β -Фуранозные формы
Рибоза	20	56	6
Арабиноза	63	34	3
Ксилоза	33	67	1
Глюкоза	36	64	—
Манноза	67	33	—
Галактоза	27	73	—

Ациклическая, фуранозная и септенозная формы присутствуют в ничтожных количествах, однако моносахариды благодаря равновесию могут целиком прореагировать с подходящим реагентом так, как будто они существуют в этих формах.

Для изображения молекул сахаров удобнее пользоваться наглядными перспективными формулами Хеуорса. При переходе от проекционных формул к перспективным следует атомы и группы, расположенные в проекционной формуле слева, писать наверху, а расположенные справа — внизу кольца *:

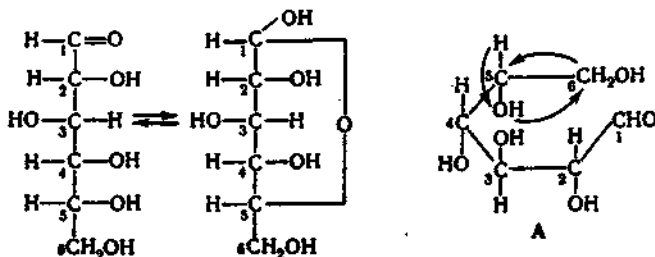


α -D-(+)-глюкопираноза

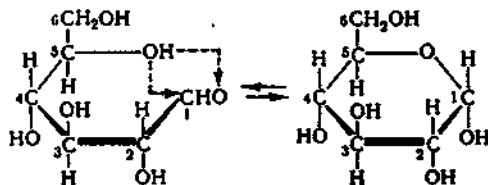


α -L-(-)-глюкопираноза

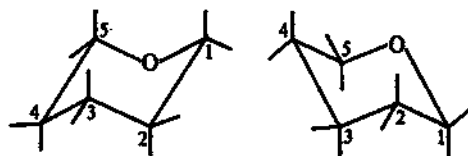
Необходимо обратить внимание на то, что в этих формулах атом водорода у пятого углеродного атома оказался внизу, хотя в проекционных формулах находится слева. Это объясняется тем, что для образования кислородного мостика необходим поворот части молекулы вокруг валентной оси, соединяющей четвертый и пятый углеродные атомы. После такого поворота гидроксил пятого углеродного атома занимает положение, благоприятное для замыкания кольца (приближается к группе $\text{H}-\text{C}=\text{O}$):



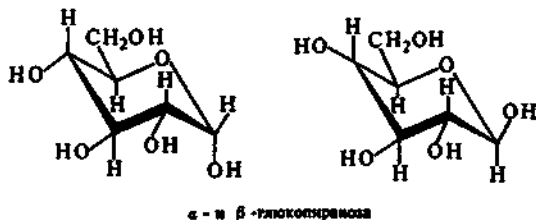
* Глюкозидный гидроксил α -формы всегда находится в *транс*-положении по отношению к группе CH_2OH .



Следует заметить, что для сахаров в циклической форме возможен еще один вид изомерии — *поворотная изомерия*, связанная с расположением в пространстве углеродных атомов шестичленного кольца. Пиранозный цикл, подобно циклогексановому, способен существовать в виде нескольких конформеров с различной устойчивостью. От циклогексанового он отличается несимметричностью, обусловленной присутствием в цикле кислородного атома, что увеличивает число возможных конформационных изомеров. В то время как для циклогексанового кольца возможно всего два конформационных изомера, кресловидный и ваннообразный, пиранозное кольцо может существовать в виде восьми ненапряженных конформаций, две из которых кресловидные и шесть ваннообразных. Эти шесть ваннообразных конформаций энергетически менее выгодны, и их существование можно не учитывать. Две более устойчивые креслообразные конформации получаются при такой конверсии пиранозного кольца, в результате которой все аксиальные заместители становятся экваториальными, и наоборот:



Предпочтительность той или иной конформации для данного сахара определяется имеющимися в пиранозном кольце заместителями и их пространственным расположением. Так, например, α - и β -изомеры D-глюкозы предпочтительно существуют в виде следующих конформаций:



Способы получения

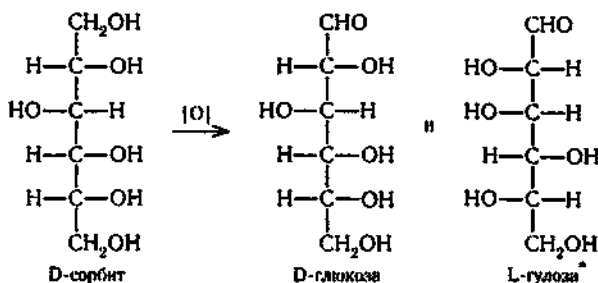
Моносахариды обычно получают из природного сырья

1. Гидролизом ди- и полисахаридов под влиянием кислот или ферментов (в зависимости от строения дисахаридов могут получиться два одинаковых или разных моносахарида):

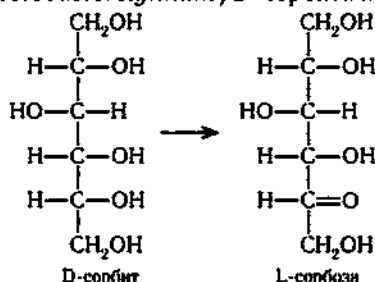


2. Окислением многоатомных спиртов обычными окислителями или под влиянием ферментов. При обычном окислении получается смесь веществ. Например, при химическом окислении шестиатомного спирта D-сорбита наряду с D-глюкозой образуется и L-гулоза: первая — за счет окисления

«верхней» группы CH_2OH , а вторая — за счет «нижней» группы CH_2OH :



При энзиматическом окислении можно окислить определенную группу — в этом его преимущество. Так, например, при биологическом окислении (в присутствии *Acetobacter Xylinum*) D-сорбита получается L-сорбоза:



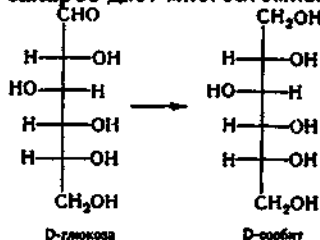
3. Оксинитрильным синтезом (см. ниже, с. 555).

Физические и химические свойства

Моносахариды — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, большей частью сладкие на вкус. Они оптически активны.

Моносахариды проявляют свойства спиртов, карбонильных соединений и полуацеталей.

1. Восстановление сахаров дает многоатомные спирты:



В качестве восстановителя в этой реакции применяют амальгаму натрия, водород в присутствии никеля или хромита меди, а также алюмогидрид лития и боргидрид натрия.

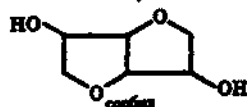
* Для удобства сравнения формула окисленного D-сорбита (L-гулозы) повернута на 180° .

Из D-глюкозы при восстановлении образуется шестнадцатый спирт D-сорбит, а в то время как из кетоз образуются два изомерных спирта; из D-фруктозы — D-сорбит и D-маннит (который также образуется из D-маннозы). Это объясняется тем, что карбонильная группа при атоме C₂ фруктозы дает новый асимметрический атом C.

Сахарные спирты — бесцветные, сладкие вещества; они хорошо кристаллизуются, легко растворяются в воде и трудно в спирте. Названия их образуют от названий соответствующих углеводов, заменяя окончание *-оза* на *-ит* (тривиальная номенклатура).

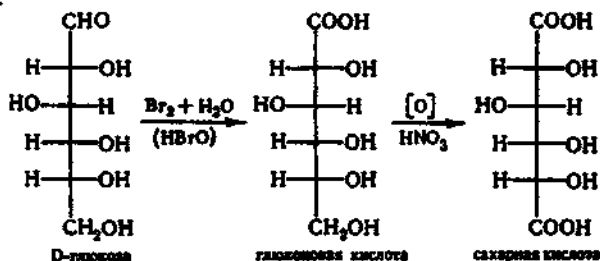
В природе, например, из тетритов встречается неактивный эритрит, из пентитов — ритбит (адонит), из гекситов — D-маннит, дульцит, D-сорбит и идит, из гептитов — персенит и волемит. Сорбит является исходным продуктом при синтезе L-аскорбиновой кислоты (витамина С). Он заменяет сахар больным диабетом.

На основе сорбита получают синтетические моющие средства *шпоны* и эмульгаторы — *таины*. Для приготовления этих материалов сорбит дегидратируется в так называемый *сорбид*, который в результате этерификации жирными кислотами дает шпоны. При дегидратации шпонов с полиэтиленгликолем получают твины:



Динитрат сорбита — *нитросорбид*, или *изодинит*, — наиболее распространенное сердечное средство, расширяющее коронарные сосуды сердца.

2. Окисление сахаров дает полигидроксикислоты (альдоновые или сахарные):



Окисление сахаров проводят, применяя мягко действующие окислители, например бромную воду. Образующийся галогеноводород связывают карбонатом кальция или бария.

Наилучшими окислителями являются тетраоксид рутения RhO₄ с периодатом натрия NaIO₄, а также комплекс триоксида хрома с бипиридином.

В кислых растворах образовавшиеся альдоновые кислоты превращаются в соответствующие лактоны, например D-глюкоза — в γ-лактон D-глюконовой кислоты.

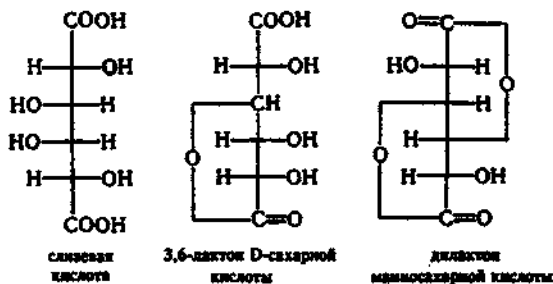
Альдоновые кислоты способны к образованию не только γ-лактонового кольца (1,4-цикл), но и δ-лактонового кольца (1,5-цикл).

В отличие от сахаров, у которых наиболее стабилен 1,5-цикл, у альдоновых кислот более устойчивым является 1,4-лактон. Обычно из альдоновых кислот образуются γ-лактоны и только при особых условиях — δ-лактоны.

Сильными окислительными средствами первичная спиртовая группа гексоновой кислоты окисляется в карбоксильную группу. При этом получается двухосновная сахарная (альдаровая) кислота с тем же числом атомов C, что и монокарбоновая кислота. Обычно для такого окисления применяют азотную кислоту.

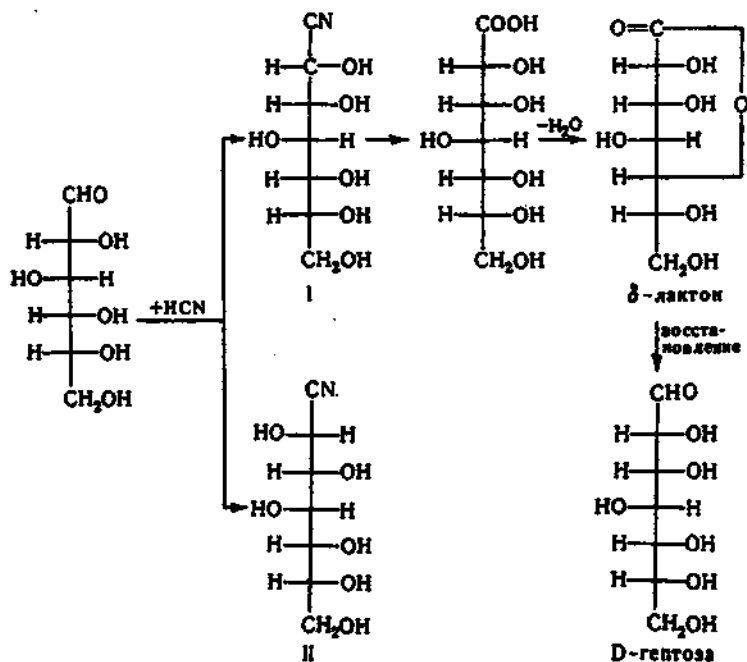
В случае кетоз углеродная цепь разрушается по месту карбонильной группы с образованием двухосновной кислоты. Двухосновные сахарные кислоты легко переходят в лактоны. При благоприятном пространственном расположении образуются также дилактоны. Так, слизевая (галактаровая) кислота, полученная из D-галактозы, лактонизируется с трудом. D-сахарная (глюкарная) кислота, полученная из D-глюкозы, образует преимущественно

монолактон, в то время как D-манносахарная (маннровая) кислота (из D-маннозы) легко переходит в дилактон:



При восстановлении сахарных кислот первой восстанавливается та карбоксильная группа, которая легче лактонизируется. При этом могут образоваться альдегидокарбоновые кислоты — *уроновые кислоты*. Так, при восстановлении монолактона сахарной кислоты амальгамой натрия в кислом растворе образуется D-глюкуроновая кислота.

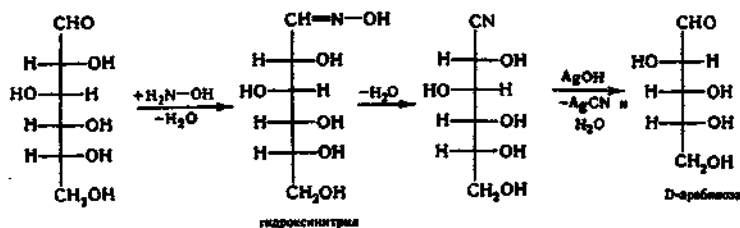
3. Оксинитрильный синтез. Синильная кислота присоединяется к карбонильной группе сахаров с образованием двух диастереомерных гидроксинитрилов, отличающихся конфигурацией у первого атома углерода. Рядом представленных на схеме реакций (омыление гидроксинитрила в гидроксикислоту, образование лактона и восстановление последнего) оба гидроксинитрила могут быть превращены в две диастереомерные гептозы. Переход на схеме подробно показан только для оксинитрила I:



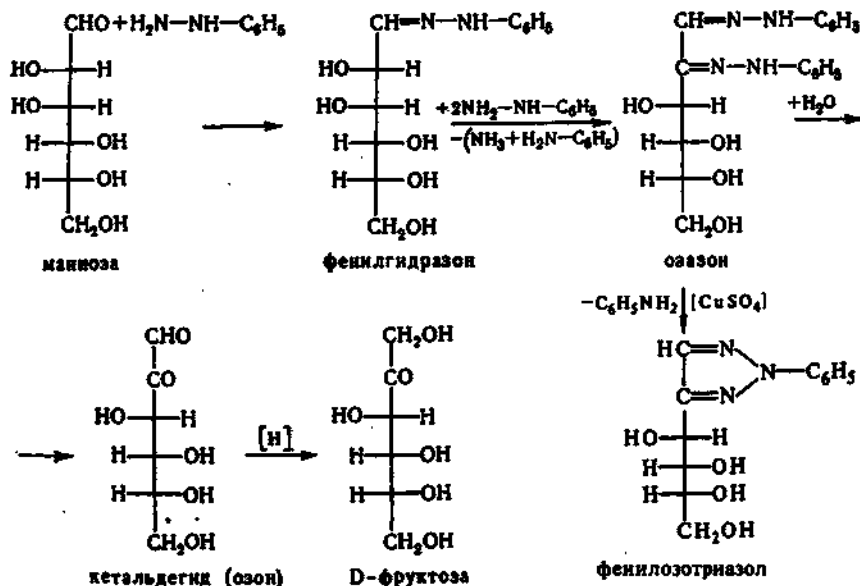
Синтезы с помощью HCN — метод определения конфигурации и метод получения высших сахаров из низших.

4. Реакция с гидроксиламином. Сахара легко образуют оксимы. Дегидратацией оксимов могут быть получены гидроксинитрилы, которые при отщеплении HCN влажным оксидом серебра дают оксальдегиды с меньшим числом углеродных атомов в цепи.

Реакция с гидроксиламином — метод установления строения углеводов и перехода от высших сахаров к низшим:

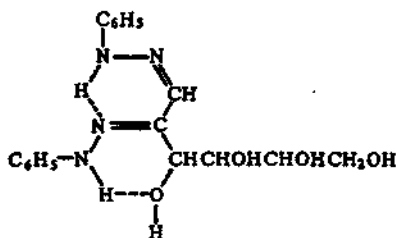


5. Реакция с фенилгидразином. С помощью этой реакции можно перейти от альдоз к кетозам:

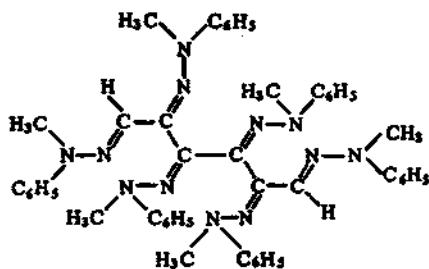


Эпимеры — манноза, глюкоза, а также фруктоза дают один и тот же озазон. При окислении озазонов, например сульфатом меди, образуются хорошо кристаллизующиеся фенилозотриазолы, которые применяются для идентификации сахаров.

При взаимодействии моносахаридов с фенилгидразином последующие вторично-спиртовые группировки не затрагиваются вследствие образования водородных связей (формула I);



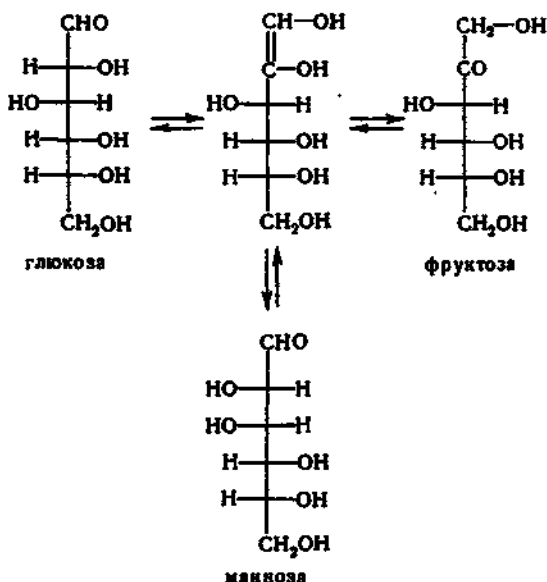
I



II

Если вместо фенилгидразина взять N-метилфенилгидразин, т. е. заместить водород при азоте, образующий водородную связь, то в реакцию вступают и все другие спиртовые группировки (II).

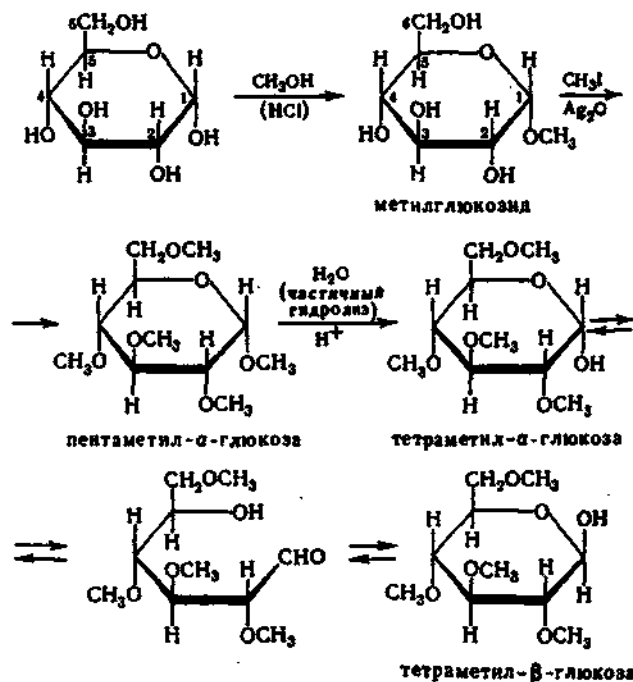
6. Действие щелочей приводит к изомеризации моноз в смесь сахаров, отличающихся строением или конфигурацией первого и второго атомов углерода. Так, из глюкозы, маннозы или фруктозы получается равновесная смесь этих трех сахаров:



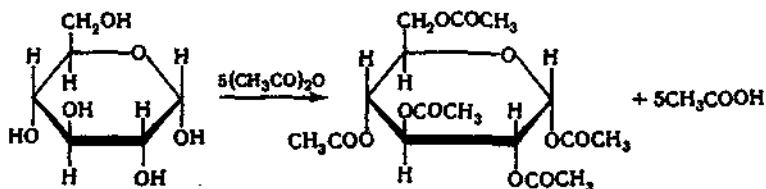
Причина изомеризации глюкозы при действии щелочей — образование енола, который является общим для глюкозы, маннозы и фруктозы. Щелочь способствует енолизации.

При действии на глюкозу пиридина можно получить фруктозу с хорошим выходом (С. Н. Данилов, Э. Д. Данилова). Подобные превращения происходят в организмах при действии специальных энзимов.

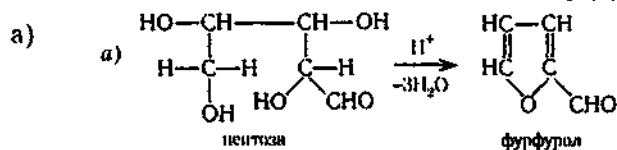
7. Реакция алкилирования. При алкилировании сахара реагируют в полуацетальной (циклической) таутомерной форме:

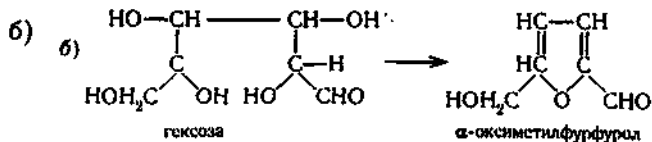


8. Реакция ацетилирования. При действии на глюкозу уксусного ангидрида получается пентаацетилглюкоза:

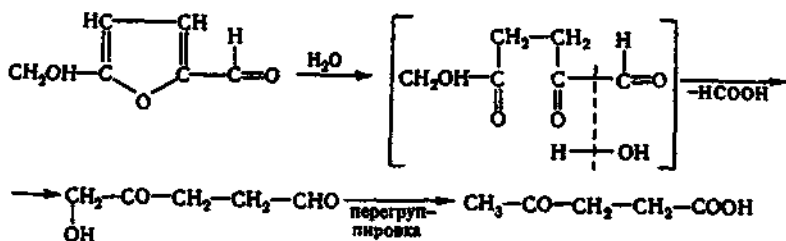


9. Дегидратация с циклизацией. При нагревании с разбавленной H_2SO_4 пентозы дают фурфурол, гекозы — оксиметилфурфурол:





В отличие от фурфурола α -оксиметилфурфурол нестойк и легко гидролизуется до левулиновой кислоты:

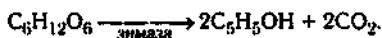


Эта реакция позволяет легко отличить гексозы от пентоз.

10. Брожение сахаров. Брожением называют расщепление молекул сахаров с выделением углекислоты под влиянием ферментов (*энзимов*).

Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем.

Известно много видов брожения. Наиболее известный вид — *спиртовое брожение* — происходит под влиянием фермента дрожжей *зимазы*:



При *ацетоно-бутаноловом* брожении образуются ацетон и бутиловый спирт. Известны *лимоннокислое брожение* (используется для получения лимонной кислоты), *маслянокислое* и другие виды брожения.

Одним из промежуточных продуктов при *спиртовом брожении* является фосфат глициринового альдегида. За счет превращения его в пировиноградную кислоту и получается спирт (схема 10). Но эту реакцию можно прекратить добавлением медных солей или других веществ и получить из сахара глицерин. Большую роль в спиртовом брожении играет фосфорная кислота.

Генетический ряд сахаров. Родоначальниками ряда сахаров являются правый и левый глицириновые альдегиды. От D(+)-глициринового альдегида производится D-ряд сахаров.

Каждое вещество в этом ряду, начиная от глициринового альдегида, при введении еще одного углеродного атома, например присоединением HCN, может дать два диастереомерных сахара (схема 11).

Схема 10. Механизм спиртового брожения (упрощенная схема)

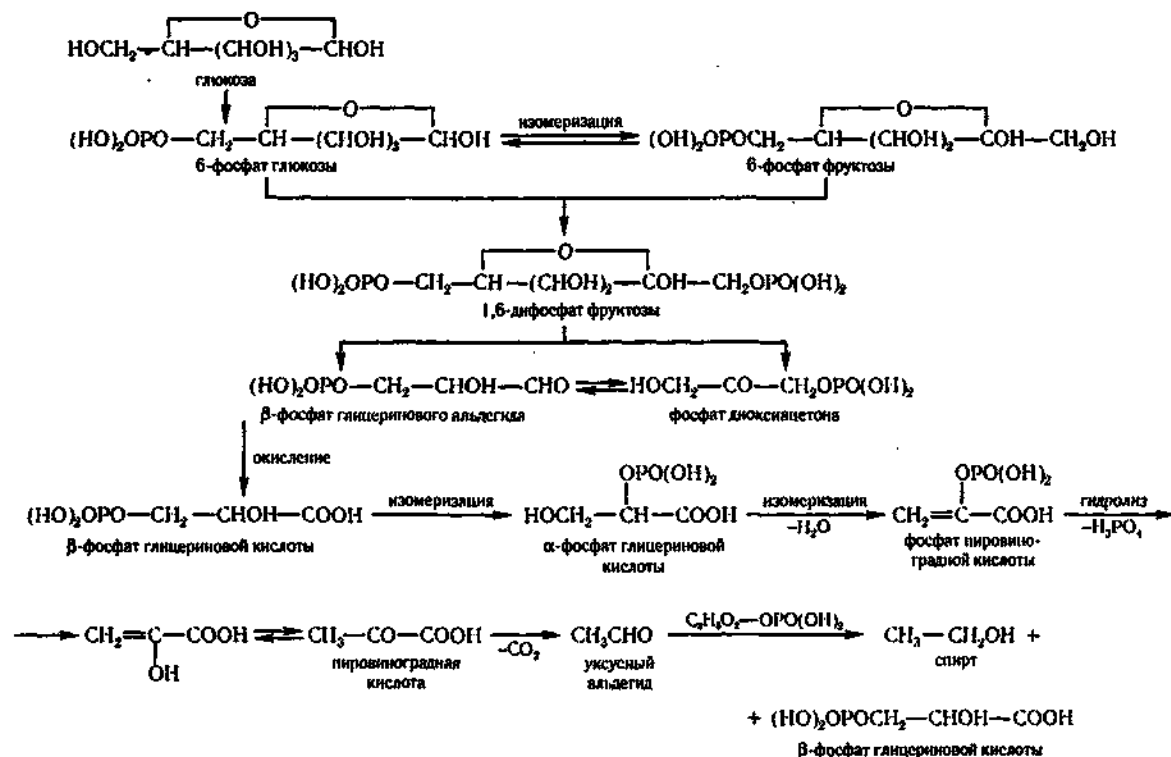
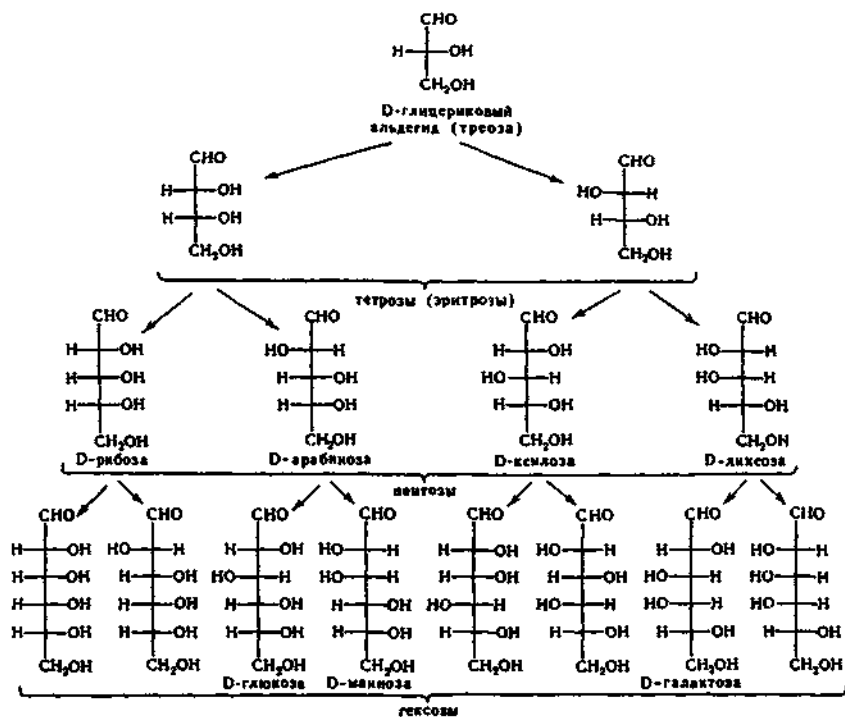
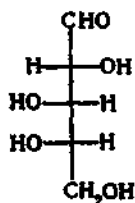


Схема 11. Генетический D-ряд сахаров

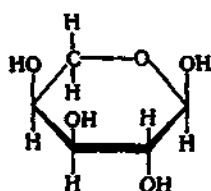


Отдельные представители

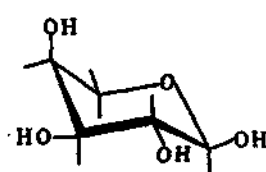
Пентозы. Арабиноза



L(+)-арабиноза

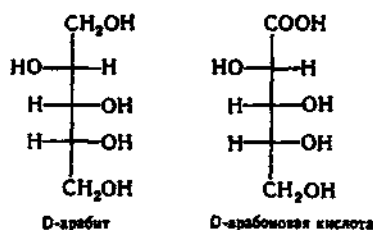


α - L(+)-арабиноза

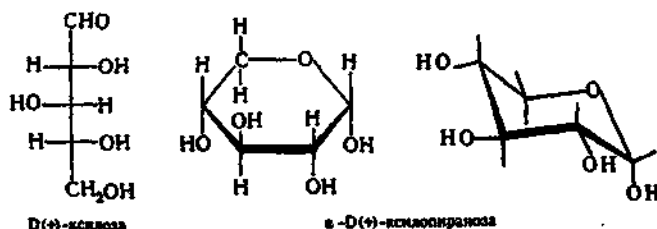


В природе встречаются преимущественно L(+)-арабиноза (в вишневом клее, свекле, арабийской камеди).

При восстановлении арабинозы получается многоатомный спирт *арабит* (встречается в лишайнике), при окислении — *арабоновая кислота*:

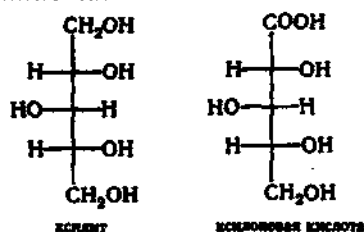


Ксилоза:

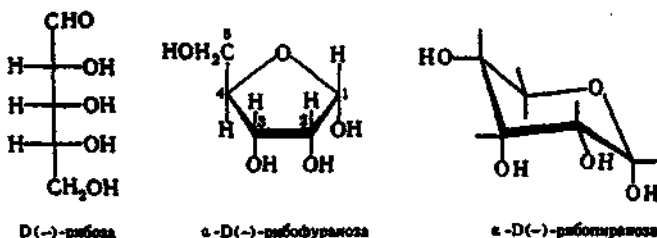


В природе распространена D(+)-ксилоза. Полисахарид ксилан содержится в соломе, отрубях, древесине, шелухе подсолнечника. При гидролизе дает ксилозу.

При восстановлении ксилозы получается спирт *ксилит*, при окислении — *ксилоновая кислота*:

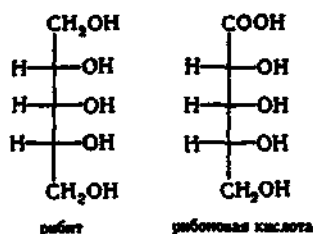


Рибоза:



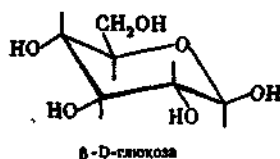
Рибоза играет большую биологическую роль. В виде нуклеозидов (с. 576) она входит в состав клеточных ядер. При восстановлении дает

недейтельный спирт *рибит* (*i*-адонит), при окислении — *рибоновую кислоту*:



Гексозы. *Глюкоза*, или виноградный сахар D(+)-глюкоза, очень широко распространена в природе, она содержится в соке винограда и других сладких плодов.

Причина наибольшей среди сахаров распространенности глюкозы в энергетической стабильности ее конформации: все объемистые группы в ее молекуле занимают экваториальное положение:

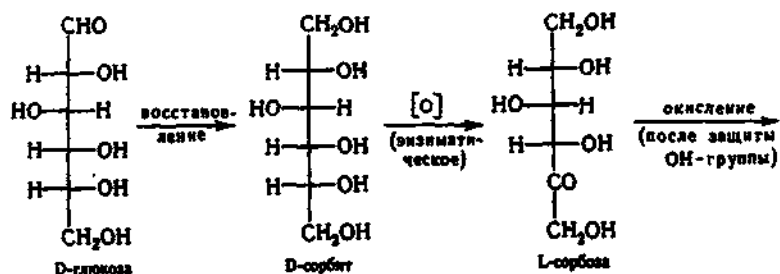


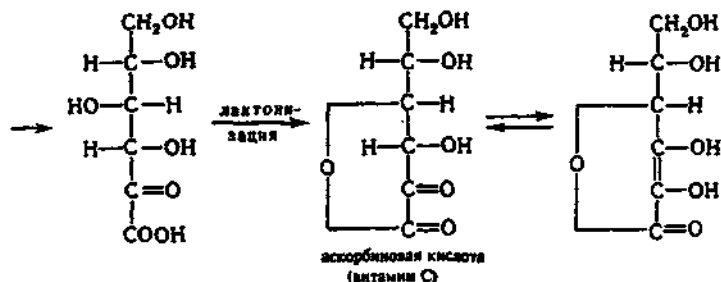
У всех остальных гексоз хотя бы одна объемистая группа находится в аксиальном положении.

Из остатков глюкозы построены важнейшие полисахариды — *гексозаны* (клетчатка и крахмал).

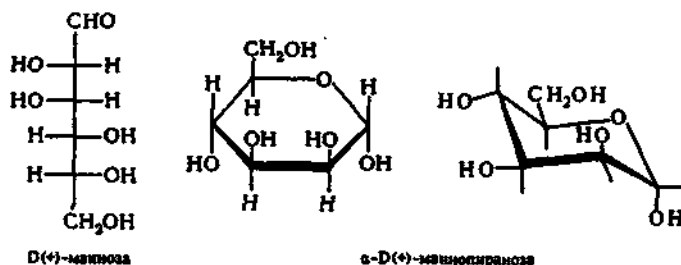
Глюкоза — кристаллическое вещество, сладкое на вкус (2/3 сладости тростникового сахара). При восстановлении дает спирт — сорбит, при окислении — глюконовую кислоту (см. выше).

Источником получения глюкозы является крахмал или клетчатка. Применяется глюкоза в пищевой промышленности как дешевый заменитель тростникового сахара, в ряде производств — как восстановитель, а также в медицине. Из глюкозы получают витамин С:

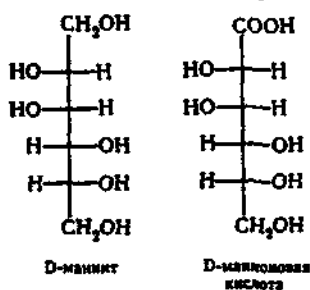




Манноза:

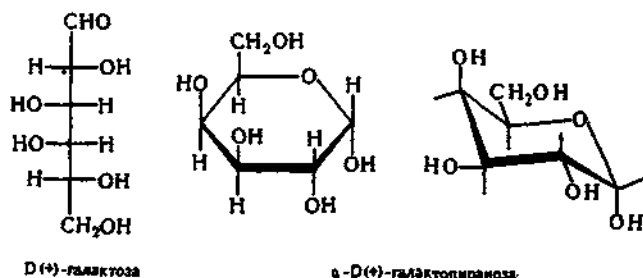


Манноза сравнительно мало распространена в природе, содержится в ячмене, корке апельсина. Получается из полисахарида маннана гидролизом. При восстановлении дает спирт *маннит*, при окислении — *манноновую кислоту*:

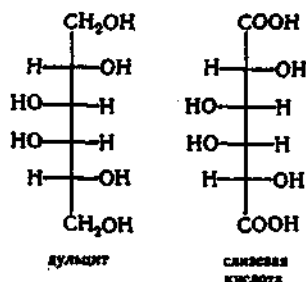


D-Маннит распространен в природе (содержится в грибах, маслах и т. д.).

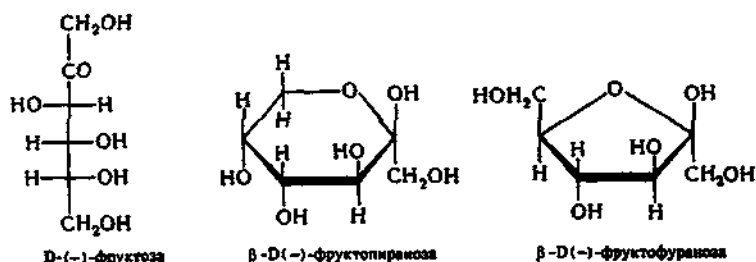
Галактоза:



D-Галактоза может быть получена гидролизом молочного сахара. При восстановлении дает недействительный спирт — *дульцит*, при окислении *галактоновою*, а затем *слизевую кислоту* — вещество, плохо растворяющееся в воде:

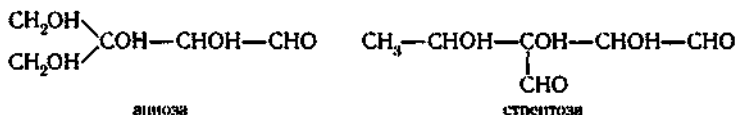


Фруктоза:

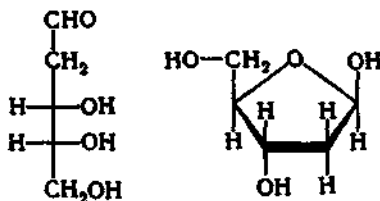


Фруктоза входит в состав сока многих плодов, а также меда. Она в три раза слаще тростникового сахара.

Следует отметить, что в природе встречаются пентозы и гексозы и с разветвленной углеродной цепью. Так, например, в петрушке содержится *апиаза*, в состав антибиотика стрептомицина входит *стрептоза*:

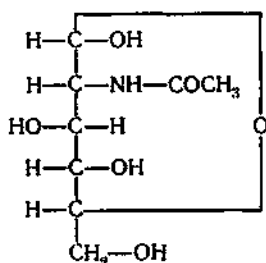


Встречаются также сахара с меньшим числом гидроксильных групп, так называемые дезоксисахара. Примером дезоксисахаров может служить 2-дезоксид-D-рибоза — составная часть дезоксирибонуклеиновых кислот, имеющих большое биологическое значение (гл. 34):

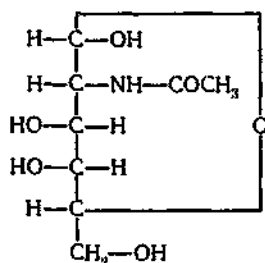


Помимо широко распространенных пентоз и гексоз в природе распространены и высшие альдозы и кетозы с 7, 8, 9 и 11 атомами углерода в молекуле. Так, например, в состав листьев всех зеленых растений входит (и участвует в фотосинтезе) D-альтрогептулоза. Многие высшие альдозы входят в состав полисахаридов грамотрицательных бактерий; некоторые их представители выделены из тропических растений.

Аминосакхара. Важнейшими распространенными в природе производными сахаров являются аминосакхара. Наиболее распространены D-глюкозамин и D-галактозамин:



N-ацетил-D-глюкозамин
(N-ацетилхитозамин)



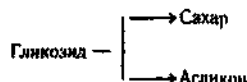
N-ацетил-D-галактозамин
(N-ацетилхондрозамин)

встречающиеся в животных и растениях в форме N-ацетильных производных и служащие мономерными единицами в построении высокомолекулярных соединений.

Полисахарид *хитин* является главной составной частью панциря ракообразных, наружной оболочки насекомых. Он построен из N-ацетил-D-глюкозаминных остатков с β-глюкозидной связью 1,4.

Аминосакхара содержится в многочисленных природных продуктах и выполняют специфические функции. Они являются составной частью слизистых веществ, имеются в стекловидном теле глаза, в синовиальной жидкости суставов, в кровеносных сосудах и т. д. Многие соединения этого типа регулируют свертывание крови (гепарин) и образование красных кровяных телец. Аминосакхара также содержатся в веществах, определяющих принадлежность крови человека к группам A, B и AB. Они содержатся в многочисленных бактериях и играют важную роль при некоторых инфекционных заболеваниях.

Гликозиды. Сахара в природе часто встречаются в форме гликозидов (соединений, образованных с участием гликозидного гидроксильного полуацетального формы):

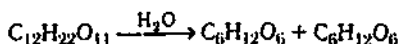


В зависимости от природы атома, посредством которого происходит присоединение фрагмента агликона, различают O-, S- и N-гликозиды. Соединения, в которых сахар непосредственно связан с углеродным атомом гликона, называют C-гликозидами. В отличие от O-, S- и N-гликозидов последние не гидролизуются кислотами.

Агликоны представляют собой гидроксисоединения жирного, алициклического, ароматического или гетероциклического рядов.

К гликозидам относятся амигдалин (с. 411), вещества мыльного корня и др.

Более сложные сахара являются гликозидами простых сахаров:



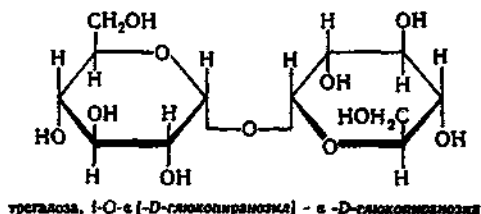
Некоторые гликозиды являются лекарственными веществами.

2. ОЛИГОСАХАРИДЫ. ДИСАХАРИДЫ (БИОЗЫ)

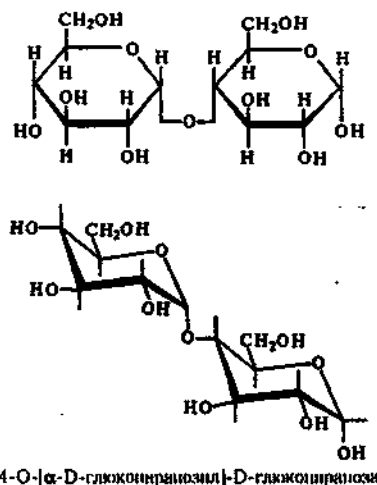
Дисахариды (биозы) при гидролизе образуют два одинаковых или разных моносахарида. Для установления их строения необходимо знать, из каких моносахаридов построен дисахарид; α - или β -форма моносахаридов образует дисахарид; в какой форме, фуранозной или пиранозной, находится моносахарид в дисахариде; с участием каких гидроксильных групп связаны две молекулы простого сахара.

Дисахариды можно разделить на две группы: *не восстанавливающие* и *восстанавливающие*.

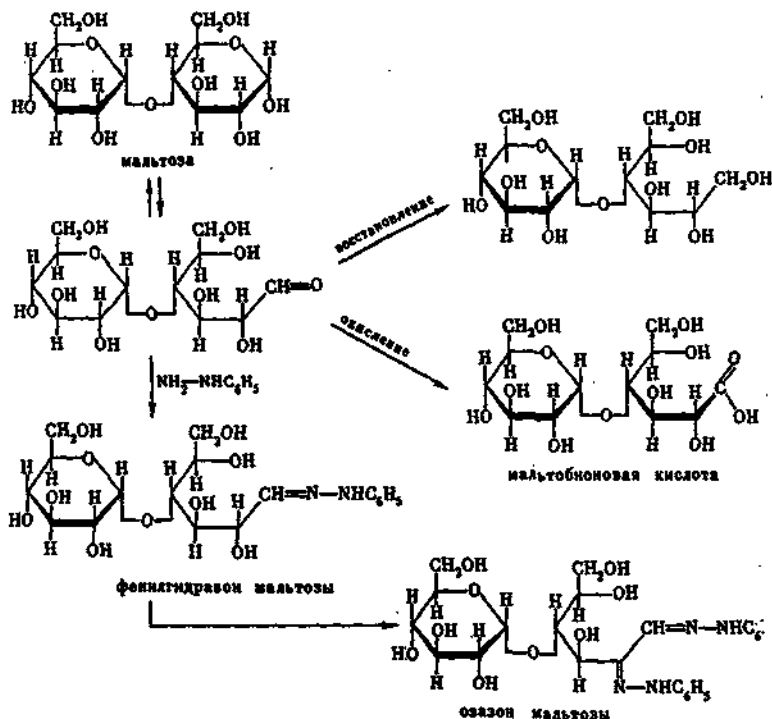
К первой группе относится *трегалоза* (грибной сахар). К таутомерии она неспособна: эфирная связь между двумя остатками глюкозы образована с участием обоих гликозидных гидроксильных групп:



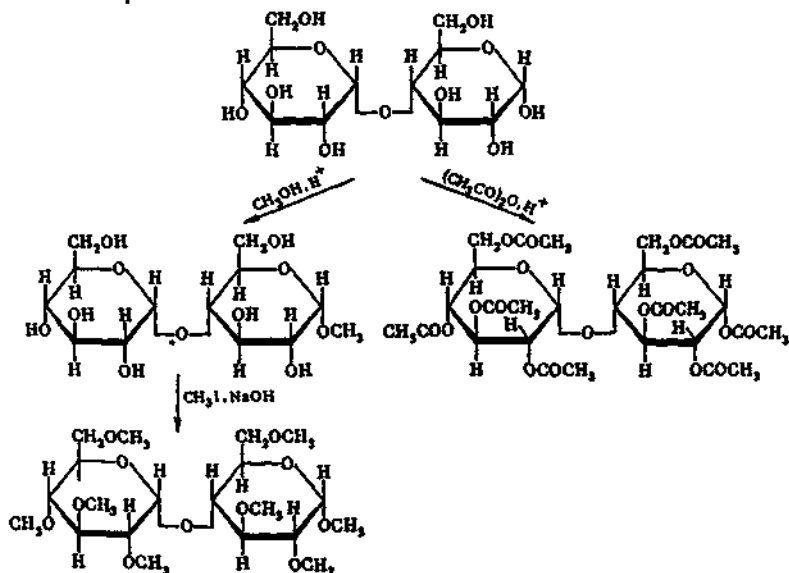
Ко второй группе относится *мальтоза* (солодовый сахар):



Мальтоза способна к таутомерии, так как для образования эфирной связи использован только один из гликозидных гидроксильных групп, и, следовательно, содержит в скрытой форме альдегидную группу. Она реагирует с реактивами на карбонильную группу (аналогично глюкозе), восстанавливается в многоатомный спирт, окисляется в бионовую кислоту. Способна к *мутаротации*:



Гидроксильные группы дисахаридов вступают в реакции алкилирования и ацилирования:

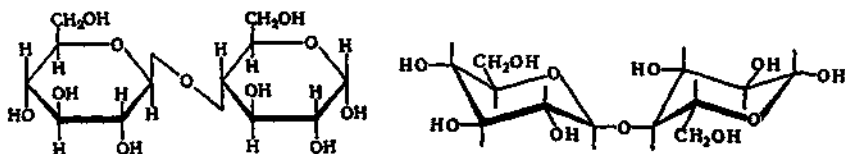


Дисахариды могут быть получены из полиоз или моноз.

Отдельные представители. Трегалоза. Содержится в грибах, бактериях. При гидролизе дает глюкозу.

Мальтоза. Встречается в природе. Образуется при частичном гидролизе крахмала. Под влиянием ферментов она расщепляется с образованием глюкозы. Обладает восстановительными свойствами. При окислении образует мальтобионовую кислоту.

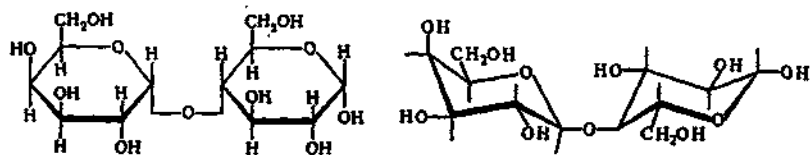
Целлобиоза. Отличается от мальтозы наличием β -гликозидной конфигурации:



целлобиоза, 4-О-(β -D-глюкопиранозил)-D-глюкопираноз

Целлобиоза является промежуточным продуктом гидролиза клетчатки. При гидролизе дает глюкозу. Это сахар восстанавливающий, может быть окислен в целлобионовую кислоту.

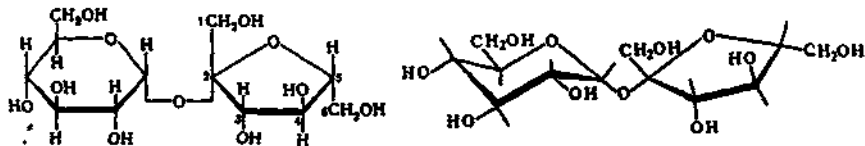
Молочный сахар (лактоза). Содержится в молоке, менее сладок, чем обычный сахар:



лактоза, 4-О-[α -D-галактопиранозил]- β -D-глюкоза

При гидролизе дает галактозу и глюкозу. Относится к восстанавливающим сахарам.

Сахароза (свекловичный, тростниковый сахар). Очень распространена в природе. Ее получают из сахарной свеклы (содержание до 28% от сухого вещества) и сахарного тростника. Сахароза — не восстанавливающий сахар, так как кислородный мостик образован с участием обеих гликозидных гидроксильных групп:



сахароза, α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозил

При гидролизе сахароза образует глюкозу и фруктозу. Фруктоза находится в сахарозе в фуранозной форме. В свободном состоянии она имеет пиранозную форму.

При гидролизе сахарозы, обладающей правым вращением, в водном растворе знак вращения раствора меняется, так как образующаяся

фруктоза значительно сильнее вращает влево, чем глюкоза вправо. Это явление называется *инверсией*, а полученная смесь — инвертным сахаром (искусственный мед). Катализаторами инверсии являются ферменты и кислоты.

Водород в присутствии катализаторов восстанавливает сахарозу с инверсией в смесь маннита и сорбита. Отщепление от этих гекситов воды приводит к образованию ангидридопроизводных, метиловых и этиловых эфиров которых являются весьма ценными пластификаторами. Акриловые и метакриловые эфиры гекситов полимеризуются в стеклообразные смолы.

Октацетат сахарозы затвердевает из расплава в бесцветную смолу, которую применяют в качестве промежуточного слоя при получении стекла триплекс.

Бензоат сахарозы (со средним содержанием 7,4 бензойных остатков на молекулу сахара) — прозрачный, как стекло, аморфный материал, растворяющийся во многих органических растворителях; используется для уменьшения вязкости различных искусственных смол при получении лаков, клеев и др.

Эфиры сахарозы и высших жирных кислот, а также жирных гидроксикислот обладают высокой моющей способностью и используются как промышленные *детергенты*. Эти продукты тверды, бесцветны, не имеют запаха и вкуса, совершенно не ядовиты и полностью разлагаются бактериями при биологической самоочистке воды.

Диэфиры высших жирных кислот и сахарозы используются как эмульгаторы при получении маргарина, в фармацевтике и в косметике.

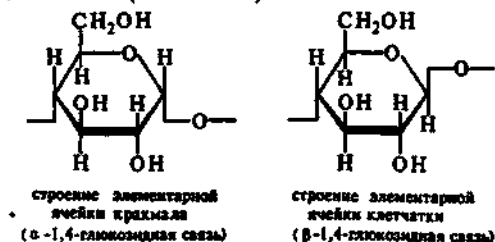
Октаметилсахароза применяется в промышленности пластмасс как пластификатор.

Аллиловые эфиры сахарозы используются как лаковая основа, так как под влиянием кислорода воздуха они полимеризуются в очень стойкие пленки. Сополимеризацией со стиролом, акрилонитрилом и т.п. получают искусственные смолы.

При взаимодействии сахарозы с водородом и аммиаком образуются многочисленные гетероциклические соединения. Этим путем, например, получают 2-метилпиперазин, который с дикарбоновыми кислотами конденсирует в твердые прозрачные пластмассы.

3. НЕСАХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ

Два важных полисахарида — *крахмал* и *клетчатка* (целлюлоза) — построены из остатков глюкозы. Общая формула этих полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. Элементарная ячейка клетчатки и крахмала $[C_6H_7O_2(OH)_3]$. В образовании молекул полисахаридов обычно принимают участие гликозидный и четвертый гидроксил, т. е. образуется α - (крахмал) или β -1,4-гликозидная связь (клетчатка):



В некоторых случаях связь может возникать за счет шестого гидроксила (1,6-гликозидная связь).

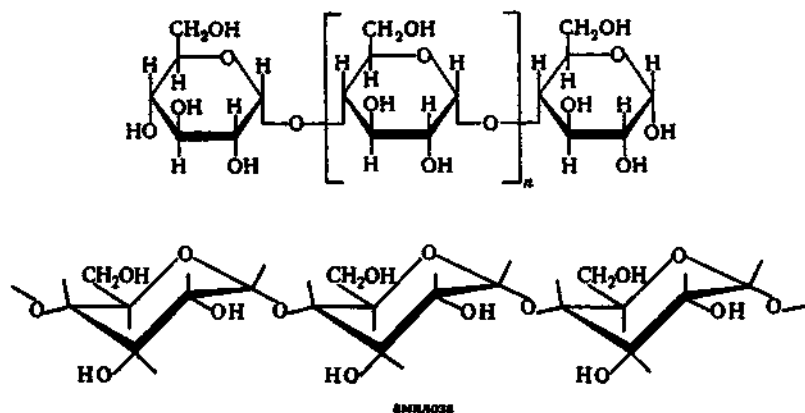
Крахмал. Крахмал накапливается некоторыми растениями (злаки, картофель) в качестве резервного материала. В промышленности его получают из картофеля. Это белый порошок (зерна). Восстанавливающими свойствами не обладает.

При гидролизе крахмала могут быть получены промежуточные продукты: растворимый крахмал $\rightarrow$ декстрины $\rightarrow$ мальтоза.

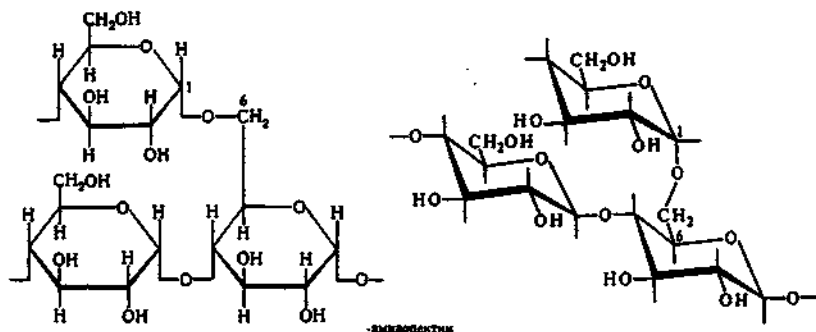
Используя различные катализаторы, можно остановить его гидролиз на определенной промежуточной стадии: так, ферменты солода доводят гидролиз до мальтозы, а ферменты дрожжей гидролизуют последнюю до глюкозы. Серная кислота гидролизует крахмал до глюкозы.

Крахмал — резервный полисахарид многих растений; он содержит два различных полисахарида — амилозу (20–30%) и амилопектин (70–80%). Некоторые виды крахмала, например крахмал из воскового манса и воскового сорго, практически совсем лишены амилозы, в то время как другие, например крахмал «мозгового гороха», содержат амилозу в качестве главного компонента.

Амилоза построена из нескольких сотен остатков глюкозы, причем последние соединены α -1,4-связями. Эти цепи либо совсем не разветвлены, либо разветвлены в ничтожной степени:



Амилопектин — высокоразветвленная молекула, построенная из нескольких сотен цепных фрагментов, каждый из которых содержит от 20 до 25 α -1,4-связанных глюкозных остатков. Отдельные цепи соединены друг с другом главным образом α -1,6-связями:



Крахмал входит в состав пищевых продуктов. Применяется для изготовления клея, получения глюкозы.

Очень близок к крахмалу *гликоген* (животный крахмал), который откладывается в печени и является резервным веществом в организме человека и животных. Молекулы гликогена значительно больше молекул крахмала и имеют более разветвленную структуру (рис. 66).

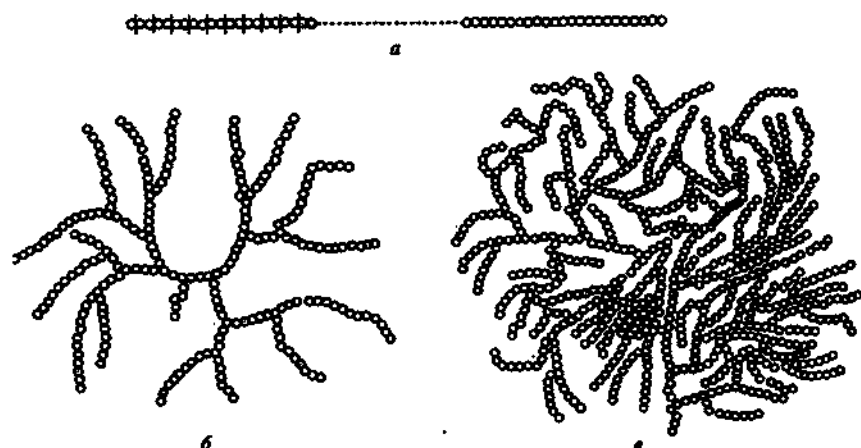
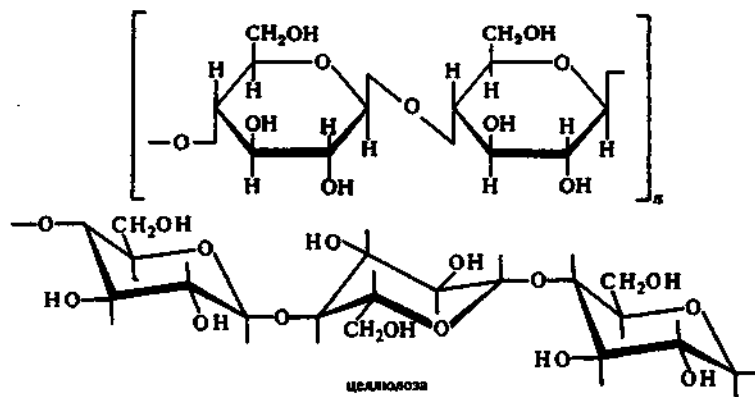


Рис. 66. Схематическое изображение строения полисахаридов
а — амилозы; б — амилопектина; в — гликогена

Целлюлоза (клетчатка). Целлюлоза широко распространена в природе: из нее построены ткани растений. Вата, фильтровальная бумага — наиболее чистые формы целлюлозы (до 96%). Главные составные части древесины — целлюлоза (преобладает) и лигнин:



При гидролизе целлюлозы получают глюкозу, промежуточным продуктом является целлобиоза.

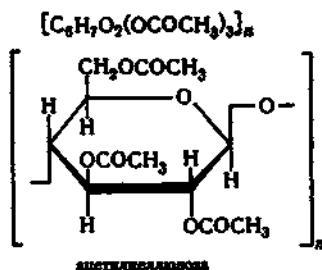
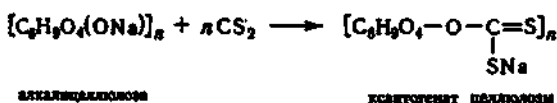
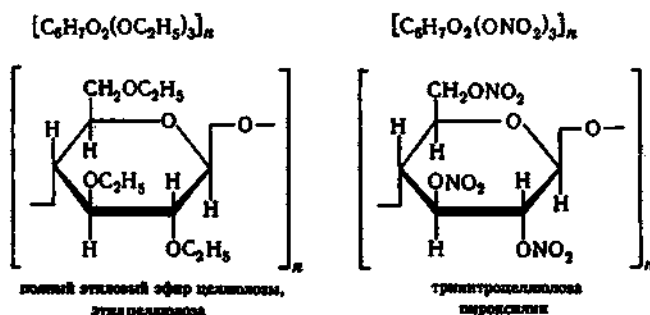
От крахмала целлюлоза отличается β -конфигурацией связи между циклами и линейным характером цепей.

Стереохимия отдельных остатков глюкозы и наличие только β -связей между ними обуславливают расположение НО-групп только на внешней стороне каждой очень длинной неразветвленной цепи, благодаря чему возникают идеальные условия для образования водородных связей. Получается жесткий нерастворимый волокнистый материал, идеальный для построения клеточных стенок.

β -Связь не разрушается пищеварительными ферментами человека и поэтому целлюлоза не может служить ему пищей. Однако в сложных желудках некоторых животных, в частности жвачных, имеются соответствующие ферменты, поэтому такие животные могут использовать клетчатку как компонент пищи.

Целлюлоза растворяется в *реактиве Швейцера* (аммиачный раствор оксида меди), а также в концентрированном растворе хлорида цинка и в концентрированной серной кислоте (с частичной деструкцией).

Замещением от одной до трех гидроксильных групп можно получить различные эфиры целлюлозы: этиловый эфир, нитроцеллюлозу, ксантогенат целлюлозы, ацетилцеллюлозу:



Полностью нитрованная целлюлоза (пироксилин) является взрывчатым веществом (бездымный порох). Менее глубоко нитрованная целлюлоза (*коллоксилин*) идет для получения нитролаков. Смесь коллоксилина с камфарой (3:1) дает *целлулоид*, из которого изготавливают киноленту, галантерейные изделия, игрушки.

Большое значение имеет ацетилцеллюлоза. Она не является столь огнеопасным веществом, как нитроцеллюлоза. Применяется для изготовления невзрывоопасной киноплёнки, лаков, искусственного шелка.

Ксантогенат целлюлозы (вискоза) — промежуточный продукт при производстве вискозного шелка (волокно из целлюлозы). Его получают, обрабатывая целлюлозу щелочью (NaOH), а затем CS_2 . Если продавливать вискозу через фильеры* в разбавленную серную кислоту, ксантогенат гидролизует до целлюлозы, выделяющейся в виде нитей искусственного шелка. Если вискозу продавливать через длинную узкую щель, получается *целлофан*.

Огромное значение имеет целлюлоза как источник глюкозы и этилового спирта (брожение). В нашей стране интенсивно развивается промышленность гидролизного спирта из древесины.

В резервную целлюлозу растения превращают, ассимилируя из воздуха CO_2 , примерно 10^9 т углерода в год.

При обработке разбавленной серной кислотой целлюлоза превращается в порошок. Если листы картона (прессованная целлюлоза) подвергнуть поверхностному гидролизу с помощью ZnCl_2 , то получается *фибра*.

Инулин — полисахарид, содержащийся в клубнях земляной груши, георгина; при гидролизе дает фруктозу.

Пентозаны — большая группа полисахаридов, образующая при гидролизе пентозы.

Гемичеселлюлозы. Гемичеселлюлозами называют смеси различных полисахаридов, состав которых зависит от сорта дерева. В древесине лиственных пород содержится пентозаны, которые при гидролизе распадаются на несбраживаемые альдопентозы. Хвойные деревья содержат преимущественно гексозаны — смеси маннано- и галактанов. Иногда гемичеселлюлозы называют полисахаридами, содержащими уроновые кислоты.

Растительные камеди и слизи. При повреждении плодов или коры многие растения выделяют растительные камеди, содержащие полисахариды, в состав которых входят гексозы, D-гексуроновые кислоты, пентозы и метилпентозы. Карбоксильные группы глюкуроновой кислоты обычно присутствуют в виде кальциевых и магниевых солей.

Особенно обстоятельно исследованы *камеди* (гумми) аравийской акации (гуммиарабик), трагаканта, вишни, сливы, персика. Камеди состоят из сильно разветвленных молекул и благодаря склонности образовывать высоковязкие растворы используются как клеящие вещества, вспомогательные вещества для отделки тканей и для загущения растворов.

Полисахариды со специальными функциями. Большое число полисахаридов продуцируют грибы и бактерии; эти полисахариды служат как резервные и скелетные вещества или имеют специальные функции. Многие эти сахара обнаруживают иммунологические функции и антигенные свойства.

При росте бактерий *Leiconostoc mesenteroides* на растворах сахарозы образуется *декстрин*, который часто затрудняет получение сахара вследствие образования слизи. Этот по-

* Фильеры — приспособления с очень маленькими (диаметром меньше 0,1 мм) отверстиями.

лисахарид построен только из остатков D-глюкозы, соединенных в 1—4-х и 1—6-положениях и имеет сильно разветвленную молекулу.

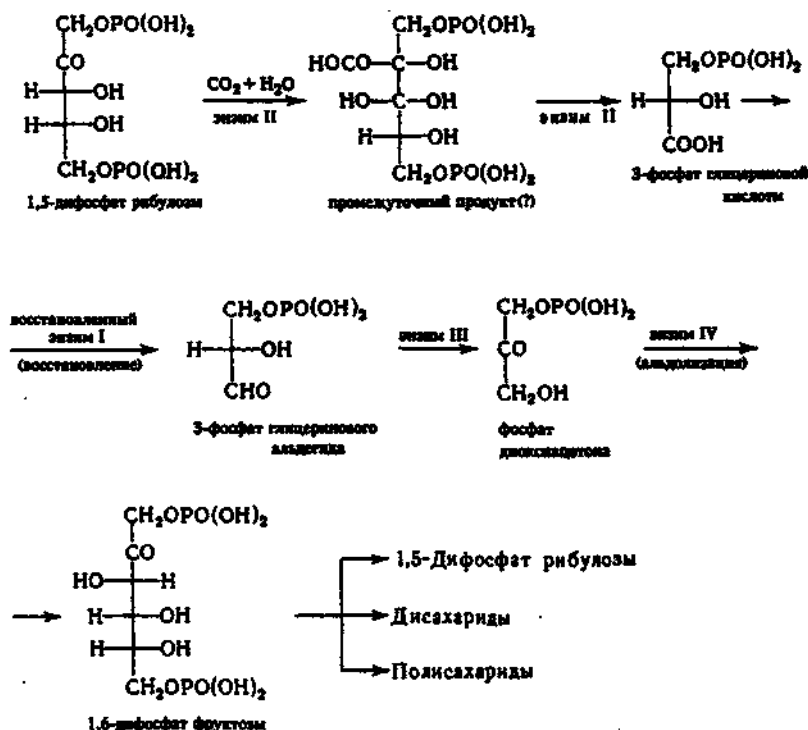
Декстран получается в промышленных масштабах и находит в настоящее время применение в медицине как заменитель плазмы крови, в косметике, в нефтяной промышленности для приготовления специальной жидкости для бурения.

В природе встречается ряд полисахаридов, обладающих специфическим физиологическим действием. К их числу следует отнести физиологически активные полисахариды бактерий. При гидролизе они дают D-глюкозу, D-галактозу, D-маннозу, D-глюкуроновую кислоту, D-арабинозу, инозит и другие вещества.

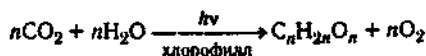
Принадлежность крови человека к определенной группе определяется присутствием в крови специфических полисахаридов. Эти специфические полисахариды обычно присутствуют в организмах в соединении с белками или липидами, например жирами.

Понятие о фотосинтезе. Ассимиляция зелеными частями растений CO_2 из воздуха (за счет энергии солнечного света и при каталитическом воздействии хлорофилла) с образованием углеводов называется **фотосинтезом**. Фотосинтез — важнейший процесс природы. Механизм его в последние годы в значительной степени выяснен (схема 12).

Схема 12. Упрощенная схема фотосинтеза

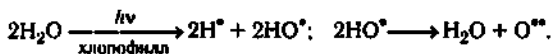


Образование углеводов из воды и CO_2 по суммарному уравнению



идет через ряд промежуточных стадий с участием нескольких органических катализаторов — энзимов.

Различают две фазы фотосинтеза — «световую» и «темновую». В первой фазе идет фотолиз воды с образованием атомов водорода и кислорода:



Методом меченых атомов (с применением изотопа кислорода ^{18}O) установлено, что активный кислород заимствуется из воды, а не из диоксида углерода.

Атомарный водород восстанавливает на свету присутствующий в клетках энзим I, который в последующей темновой реакции служит восстановителем.

Далее в темновом процессе идет под влиянием энзима II связывание CO_2 и воды 1,5-дифосфатрибулозой с образованием фосфата глицериновой кислоты, которая восстанавливается в 3-фосфат глицеринового альдегида. Последний под влиянием энзима III изомеризуется в фосфат диоксиацетона, ферментативная альдолизация которого дает 1,6-дифосфат фруктозы — исходный материал для построения молекул ди- и полисахаридов, а также для регенерации 1,5-дифосфата рибозы.

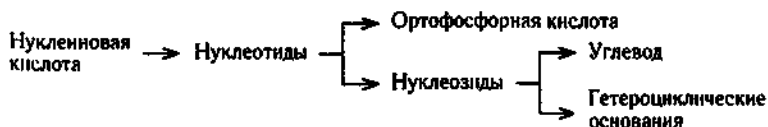
Механизм второй фазы фотосинтеза стал известен благодаря работам М. Кельмана, проведенным с использованием изотопа ^{14}C , причем объектом исследования являлась водоросль хлорелла (*Chlorella pyrenoidosa*).

ГЛАВА 34 НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

До 1950 г. многие ученые считали, что только белки контролируют скорость протекающих в организме реакций, обеспечивают мышечные сокращения и участвуют в передаче наследственных признаков при размножении организмов. В последние годы установлено, что главную роль в таких процессах, как синтез белка и передача наследственных признаков (генетической информации), играют не белки, а **нуклеиновые кислоты**.

Нуклеиновые кислоты, подобно белкам, — высокомолекулярные вещества, но построены они не из аминокислот, а из других мономеров — **нуклеотидов***. Они существенно отличаются от белков как по физико-химическим свойствам, так и по биологическому действию.

При гидролизе нуклеиновых кислот получаются углевод, фосфорная кислота и гетероциклические основания (**агликоны**):

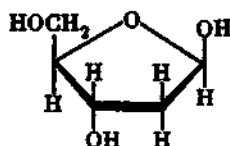


В зависимости от природы углеводного компонента нуклеотидов все нуклеиновые кислоты делятся на два химических различных типа — **дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)** и **рибонуклеиновые кислоты (РНК)**. В состав всех живых организмов обязательно входят оба типа нуклеиновых кислот. Только вирусы могут содержать один тип кислот.

* Нуклеотиды могут находиться в клетке и в свободном состоянии как продукты биосинтеза или ферментативного расщепления нуклеиновых кислот.

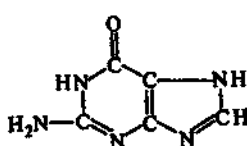
1. ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (ДНК)

Мономерной единицей ДНК являются дезоксирибонуклеотиды. В качестве углеводного компонента они содержат 2-деокси-D-рибозу в β -фуранозной форме:

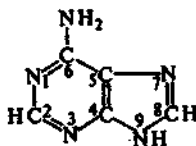


В дезоксирибонуклеотидах гликозидный гидроксил при C_1 дезоксирибозы замещен пуриновым или пиримидиновым основанием, а гидроксилы при C_3 (или C_5) — этерифицированным остатком фосфорной кислоты.

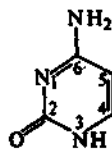
В качестве агликонов в подавляющем большинстве нуклеотидов ДНК присутствуют четыре универсально распространенных гетероциклических основания: производные пурина (*аденин* и *гуанин*) и производные пиримидина (*цитозин* и *тимин*):



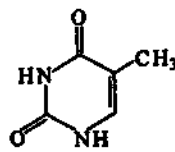
гуанин



аденин



цитозин



тимин

пуриновые соединения

пиримидиновые основания

Помимо этих оснований в дезоксирибонуклеотидах могут входить в качестве агликона и некоторые другие производные пурина или пиримидина.

В составе ДНК многоклеточных животных и высших растений обнаружен 5-метилцитозин, который отсутствует в ДНК всех низших форм (бактерий, актиномицетов, грибов, водорослей). В составе ДНК некоторых бактерий обнаружен 6-метиладенин, отсутствующий в ДНК высших форм.

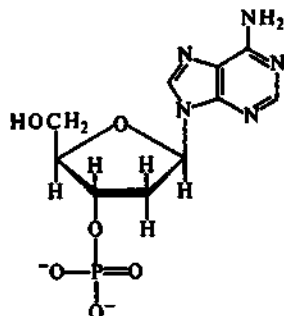
Во всех случаях в природных ДНК азотистые основания связаны с гликозидным гидроксильным дезоксирибозного остатка через атом азота в положении 9 пуринового кольца или в положении 3 пиримидинового кольца.

Соединения, построенные из остатков названных выше оснований и дезоксирибозы, называются *дезоксирибонуклеозидами* или *дезоксирибозидами* (адениловый, гуаниловый дезоксирибонуклеозид и т. д.).

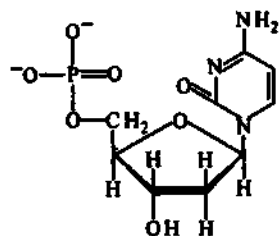
Соединения, содержащие остаток фосфорной кислоты при третьем или пятом гидроксильных дезоксирибозного компонента дезоксирибонуклеотида, называют *дезоксирибонуклеотидами* или *дезоксириботидами*.

Если в остатке фосфорной кислоты оба водорода ничем не замещены, то соответствующие дезоксирибонуклеотиды называются дезоксиадениловая кислота, дезоксигуаниловая кислота и т. д.

В зависимости от положения фосфатной группы различают монофосфаты: 3-дезоксиадениловая, 5-дезоксиадениловая, 5-дезоксигуаниловая кислота и т. д.:



Дезоксиаденозин-3-монофосфат



Дезоксикитидин-5-монофосфат

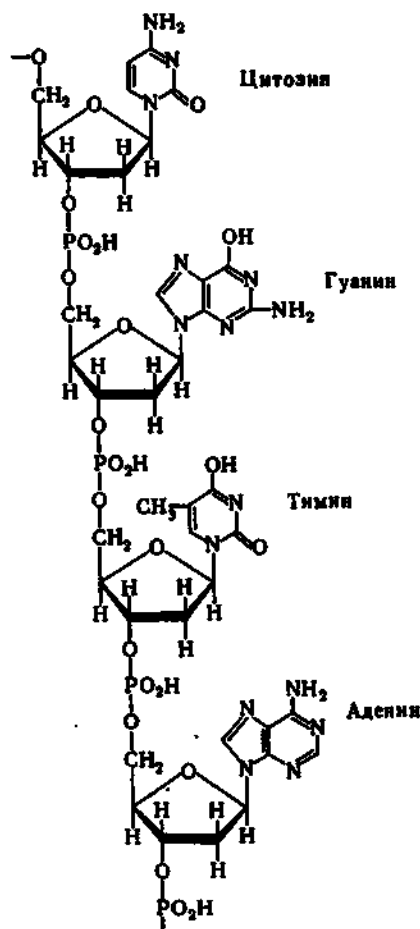


Рис. 67. Участок цепи ДНК

Дезоксирибонуклеотиды отличаются друг от друга только своими азотистыми фрагментами. В состав каждой природной ДНК входят 4–5 различных типов нуклеотидов.

Изучение межнуклеотидных связей в ДНК показало строгую их однотипность. Во всех случаях связь между дезоксирибонуклеотидными остатками в цепи главных валентностей ДНК осуществляется за счет образования фосфатного мостика между третьим и пятым гидроксилами дезоксирибозных компонентов двух соседних дезоксирибонуклеотидных остатков. Таким образом, фосфорная кислота (кроме концевых групп) диэтерифицирована. Разветвлений в цепи ДНК нет (рис. 67).

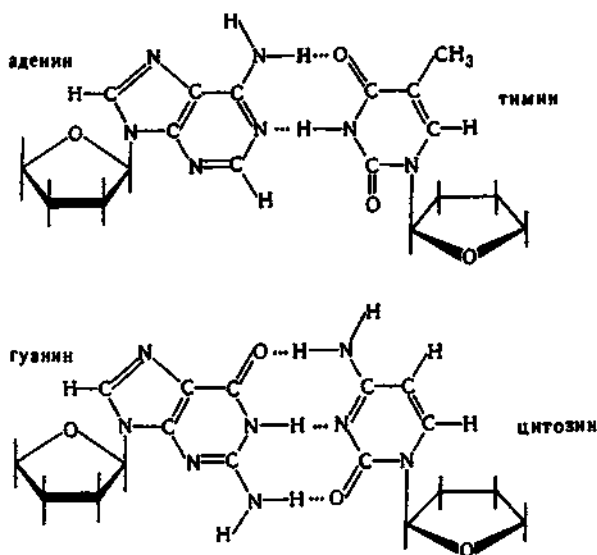
Все природные ДНК представляют собой частицы с очень большой молекулярной массой и состоят из десятков тысяч, а иногда и миллионов нуклеотидов.

Изучение природных ДНК организмов различных видов показало, что они не одинаковы как биологически, так и химически, и для каждого вида организмов характерна, по-видимому, своя специфическая ДНК. Соотношения дезоксирибонуклеотидов в ДНК из разных видов могут быть различными.

Строго определенная последовательность нуклеотидов в макромолекуле ДНК характеризует ее *первичную структуру*.

Макромолекулярная организация полимерных цепей ДНК, несмотря на их химическую специфичность, является однотипной и универсальной у самых различных представителей живых существ.

Согласно современным представлениям молекулы ДНК представляют собой две спирально идущие полидезоксирибонуклеотидные цепи, правильно закрученные вокруг общей оси. Эти две цепи связаны водородными и гидрофобными связями между азотистыми основаниями цепей. При этом основания обращены внутрь спирали, приблизительно перпендикулярно длинной оси спирали. Между ними образованы водородные связи, причем пуриновому основанию одной цепи всегда соответствует пиримидиновое основание в другой цепи, а пиримидиновому основанию первой цепи — пуриновое второй. Водородные мостики существуют между атомами азота пуринового и пиримидинового колец и между азотом и кислородом при шестом атоме углерода пуринового кольца и кислородом или азотом при шестом атоме углерода пиримидинового кольца. В результате последовательность оснований одной цепи полностью предопределяется последовательностью оснований в другой цепи, так как всегда аденину первой цепи должен соответствовать тимин, гуанину — цитозин, тимину — аденин и цитозину — гуанин. В паре гуанин — цитозин есть также третий водородный мостик между азотом при втором атоме углерода цитозина:



На протяжении всей длины молекулы создается жесткая система регулярных водородных связей между двумя цепями ДНК. Расстояние между плоскостями пар оснований вдоль оси молекулы составляет при этом 0,34 нм,

один виток включает 10 пар оснований вдоль оси и имеет длину 3,4 нм (рис. 68). Таким образом возникает *вторичная структура* молекулы ДНК.

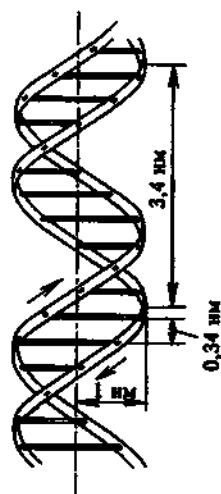


Рис. 68. Схема молекулы ДНК (по Уотсону и Крику)

Если раздвинуть две связанные Н-связями цепи молекулы ДНК, то на каждой образовавшейся половинке может быть синтезирована только точно дополняющая ее цепь с заданной последовательностью нуклеотидов. Таким образом вместо одной молекулы ДНК образуются две, в точности идентичные исходной. Такой процесс самоудвоения молекул ДНК называется *репликацией*.

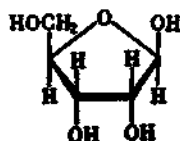
Экспериментальные данные последних лет подтверждают гипотезу о самоудвоении молекул ДНК путем построения на каждой из двух исходных цепей *комплементарных* к ней новых цепей.

В клетках живых организмов ДНК организована в особые структуры. Эти структуры составляют основу так называемого ядерного вещества клеток — хроматина; они представлены в виде *хромосом* и у высших организмов локализованы в клеточном ядре, а у большинства бактерий и некоторых других низших организмов — в протоплазме в виде так называемых нуклеотидов. Хромосома представляет собой единый гигантский комплекс, состоящий преимущественно из молекул ДНК и белка.

Биологическая функция ДНК в живой клетке связана с регулированием состава белка при его синтезе, передачей наследственных признаков. Роль ДНК впервые была экспериментально установлена в опытах с бактериями.

2. РИБОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (РНК)

Мономерной единицей РНК является рибонуклеотид. Все природные РНК имеют в качестве углеводного компонента рибонуклеотидов D-рибозу в β -фуранозной форме:



В остальном строение рибонуклеотидов подобно строению дезоксирибонуклеотидов. Азотистый компонент нуклеотидов РНК всюду представлен одним из обязательных для каждой РНК оснований: аденином, гуанином, цитозином и урацилом (рис. 69). В составе некоторых РНК (бактериальных) обнаружены и другие основания, представляющие собой, как правило, метилированные производные пуриновых и пиримидиновых оснований.

Так же, как и в дезоксирибонуклеотидах, азотистые основания РНК связаны с гликозидным гидроксилом рибозы, как правило, через N₉ пуринового цикла или N₃ пиримидинового цикла, образуя соответствующий рибонуклеозид, или рибозид.

Фосфорная кислота, этерифицируя один из свободных гидроксильных рибозного компонента нуклеозида, дает соответствующий нуклеотид. В зависимости от положения остатка фосфорной кислоты различают 2-, 3'- и 5'-монофосфаты соответствующих рибонуклеозидов, 3'- и 5'-Рибонуклеотиды могут рассматриваться как мономеры природных РНК.

Межнуклеотидные связи в РНК и ДНК полностью идентичны и столь же строго однотипны. Во всех случаях связь между нуклеотидами в цепи главных валентностей осуществляется за счет фосфатного мостика между третьим и пятым гидроксильными рибозных компонентов двух смежных нуклеотидных остатков. Цепь РНК, как и ДНК, является неразветвленной.

РНК из организмов различных видов неодинаковы как биологически, так и химически; для каждого вида характерна, по-видимому, своя специфическая РНК. Соотношения нуклеотидов разных типов в РНК клеток разных организмов могут быть различными.

По-видимому, любая живая клетка содержит сложный набор различных макромолекул РНК с различной химической и биологической специфичностью. Установлено существование нескольких функционально различных типов РНК внутри каждой клетки — *рибосомальная РНК* (р-РНК), *растворимая («транспортная»)* РНК (т-РНК), *информационная РНК* (и-РНК). Нуклеотидный состав этих РНК различен.

Главную массу (80–85%) суммарной РНК клеток составляет р-РНК, входящая в состав рибосом. Она имеет большую молекулярную массу (0,5–1,5 млн.), ее нуклеозидный состав у разных организмов очень

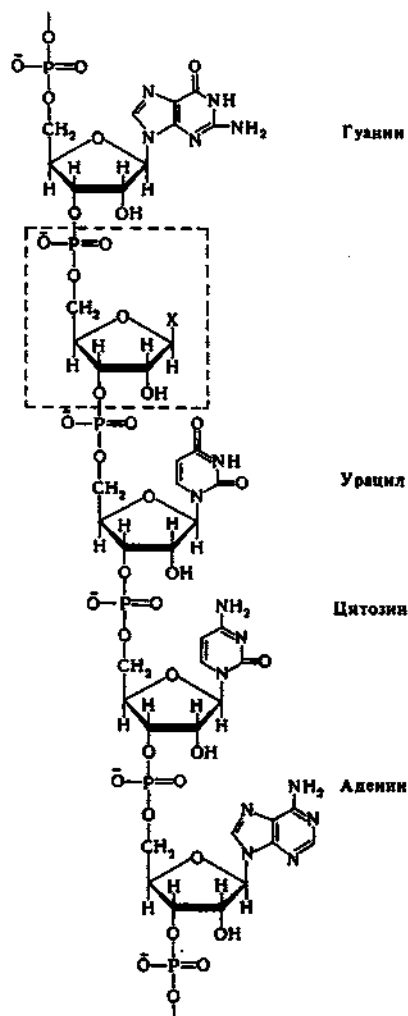


Рис. 69. Участок цепи растворимой РНК

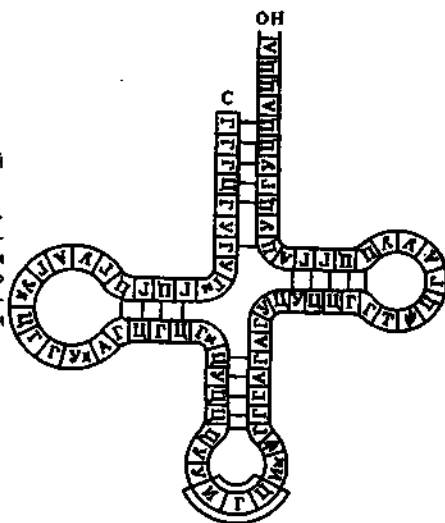
близок. Другой тип клеточной РНК — РНК клеточного сока (т-РНК) — составляет обычно 10—15% от всей РНК клетки. Ее молекулярная масса 20 000—30 000. Она не связана в какие-либо фиксированные нуклеопро-теидные комплексы. Около 1—10% всех клеточных РНК составляет ин-формационная, или матричная, РНК, молекулы которой по соотношению своих нуклеотидов и нуклеотидной последовательности представляют со-бой полирибонуклеотидные копии различных участков одной из двух це-пей молекулы клеточной ДНК. По молекулярной массе молекулы и-РНК, по-видимому, очень различны, но значительную часть составляют боль-шие частицы с молекулярной массой 2 млн. и более. В клетке и-РНК мо-жет присутствовать во временной связи с ядерными компонентами, с ри-босомами, а также в свободном виде.

Каждая молекула РНК представляет собой гибкую неразветвленную нить, состоящую, по-видимому, из одной полинуклеотидной цепи.

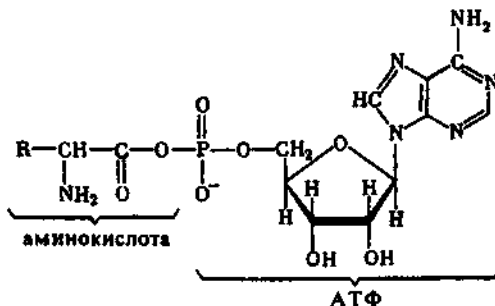
Отдельные короткие участки цепи, взаимодействуя друг с другом (водо-родные связи), закручиваются и тем самым формируют внутримолекуляр-ные двуспиральные участки — структуру так называемого «клеверного листа» (рис. 70).

Рис. 70. Структура аланин-транспортной РНК в конфигурации «клеверного листа»:

буквами обозначены нуклеотиды, содержащие ал-анин (А), гуанин (Г), гипоксантин (И), урацил (3-за-мещенный) (У), тимин (Т), цитозин (Ц), урацил (5-замещенный) (ψ). Обозначения с индексом «м» относятся нуклеотидам, содержащим те же основа-ния, замещенные метильной группой, с индексом «д» — гидрированные (2 Н)



Биологическая функция различных РНК в живой клетке непосредствен-но связана с синтезом белков. Процесс биосинтеза белков, происходящий в рибосомах протоплазмы, начинается с активирования свободных амино-кислот при помощи специальных ферментных систем, катализирующих об-разование активированной формы аминокислот, например аминоациладе-нилатов из аминокислот и аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ):



Эта активная форма аминокислоты соединяется с т-РНК, специфической для каждой аминокислоты, и доставляется к месту синтеза белка, к рибосоме. Туда же поступает и-РНК, образовавшаяся путем удвоения из ДНК и, следовательно, как бы списавшая код наследственных признаков, зашифрованный в молекуле ДНК, находящейся в ядре клетки.

ДНК является матрицей для построения и-РНК, а последняя является матрицей для построения белковой молекулы, так как соединение остатков аминокислот, доставляемых т-РНК, происходит в последовательности, определяемой расположением различных нуклеотидов в и-РНК.

Рибосомы, состоящие на 60% из р-РНК и 40% белка, двигаются по цепи и-РНК, причем т-РНК доставляют к месту синтеза те аминокислоты, которые требуются в соответствии с кодом (расположением, последовательностью оснований в цепи и-РНК). Таким образом, р-РНК принимает только косвенное участие в синтезе белка — способствует присоединению рибосомы к и-РНК.

Код, которым в молекуле и-РНК записана определенная последовательность в соединении аминокислот при синтезе белка, расшифрован. Так, например, участок и-РНК с последовательностью оснований гуанин — цитозин — цитозин, гуанин — цитозин — гуанин, гуанин — цитозин — урацил требует присоединения к строящейся молекуле белка аланина, участки цитозин — аденин — аденин, цитозин — аденин — гуанин присоединяют глицин и т.д.

Все процессы в синтезе белка с участием нуклеиновых кислот катализируются специальными ферментами.

Синтез белка является наиболее важным процессом в природе, в метаболизме клетки. Без белка невозможна ни одна форма жизни на земле. В метаболизме даже самых примитивных клеток бактерий участвует более 3000 различных белков, в первую очередь ферментов. В синтезе каждого белка принимает участие определенный ген — сегмент молекулы ДНК, строго определенная матричная РНК и набор т-РНК, каждая из которых переносит только одну аминокислоту. Таким образом, число возможных и-РНК определяется числом возможных белков (порядка $10 \cdot 10^8$), а число возможных т-РНК — числом аминокислот, участвующих в синтезе данного белка.

В настоящее время определена первичная структура более 100 транспортных РНК, многих рибосомальных РНК и нескольких ДНК, содержащих 5–6 тыс. нуклеотидов, а также многих генов. Первичная и вторичная структура т-РНК, переносящей аланин и выделенной из дрожжей, изображена на рис. 70.

Макроэргические связи. Эфиры аденозина с фосфорной (адениловая кислота), пирофосфорной (аденозиндифосфат) и трифосфорной (аденозинтрифосфат) кислотами встречаются во всех живых клетках. *Аденозинтрифосфат* является универсальным переносчиком фосфорной кислоты при различных жизненных процессах.

В молекулах аденозиндифосфата и аденозинтрифосфата ангидридная связь остатков фосфорной кислоты чрезвычайно богата энергией. Если простая сложноэфирная связь содержит запас энергии 8–12 кДж/моль (2000–3000 кал/моль), то *макроэргические связи* в этих веществах освобождают при гидролитическом расщеплении 40–67 кДж/моль (10 000–16 000 кал/моль). За счет этой энергии в клетке при обычной температуре могут идти такие реакции, которые вне клетки при такой температуре вообще не идут.

Этим и объясняется то, что во всех упоминаемых в этой книге биологических процессах (спиртовое брожение — гл. 3.1., фотосинтез — гл. 33.1, синтез белков — гл. 32.1. и др.) участвует фосфорная кислота.

Вирусы. Наиболее простыми структурами, способными в определенных условиях к жизнедеятельности, являются *вирусы*. Они представляют собой устойчивые надмолекулярные комплексы, образованные РНК или ДНК из большого числа белковых молекул, образующих специфическую трехмерную структуру. Вирусы могут быть выделены в чистом виде, иногда в кристаллическом состоянии. Чистые препараты не способны к жизнедеятельности и размножению. Однако, попадая в клетку специфического «хозяина», вирус приобретает способность к размножению. Вирусная нуклеиновая кислота начинает конкурировать как матрица с и-РНК и ДНК «хозяина». Вирусы растений содержат только РНК, вирусы животных — РНК или ДНК.

Вирусы вызывают тяжелые заболевания животных, человека (оспа, полиомиелит, корь, свинка, бешенство, грипп, энцефалиты, СПИД и т.д.) и растений (картофеля, бобов, свеклы, табака, плодовых культур).

Борьба организмов с вирусными заболеваниями основана на том, что зараженные клетки вырабатывают специфические белки — *интерфероны*, мешающие размножению вирусов.

Ген вируса табачной мозаики получен искусственным путем. Он содержит РНК с молекулярной массой около $4,0 \cdot 10^7$ и 2200 идентичных полипептидных цепей, содержащих по 158 аминокислотных остатков каждая.

ГЛАВА 35

ЛИПИДЫ

Липидами называют компоненты смеси органических веществ, экстрагируемых из животных или растительных тканей неполярными растворителями (эфир, хлороформ, бензол, алканы). Таким образом, в этом случае (в отличие от трех предыдущих классов природных веществ) строение не является классификационным признаком.

В живых организмах липиды являются структурными компонентами мембран, служат формой, в которой депонируется и транспортируется метаболическое топливо, выполняют защитную роль.

Клеточные мембраны играют исключительную роль в жизнедеятельности клетки и организма. Они имеют толщину 600–1000 нм и содержат

около 60% белка и 40% липидов. Для каждого типа мембран характерно определенное молярное соотношение специфических типов липидов. По-видимому, существует много специализированных вариантов структуры мембран. Большей частью они асимметричны, т. е. имеют лицевую и обратную стороны, что является важным при переносе различных веществ через мембрану. Между отдельными компонентами мембран устанавливаются связи ассоциативного характера: извлеченные из мембраны липиды могут вновь занять свои места в мембране. Таким образом мембраны способны к самосборке.

К липидам относят следующие совершенно различные по строению вещества:

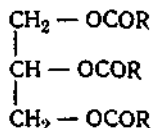
1. Карбоновые кислоты.
2. Триглицериды или нейтральные жиры.
3. Фосфолипиды и гликолипиды.
4. Воска.
5. Терпены.
6. Стероиды.

1. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Из различных тканей и клеток выделено свыше 70 различных карбоновых кислот. Почти все они содержат четное число атомов углерода, от 14 до 22. Наиболее часто встречаются кислоты с 16 и 18 атомами углерода в цепи. Ненасыщенные жирные кислоты распространены больше, чем насыщенные. Чаще всего двойная связь находится между углеродными атомами C₉ и C₁₀, причем этиленовая группировка имеет *цис*-конфигурацию. Более подробные данные о карбоновых кислотах жирного ряда приведены в гл. 6. (см. 190)

2. ТРИГЛИЦЕРИДЫ, ИЛИ НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЖИРЫ

Жиры — сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот общей формулы



где $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$ — кислотный остаток предельной или непредельной кислоты. В зависимости от консистенции различают твердые жиры (в составе жира преобладают предельные ацилы) и жидкие, или растительные, масла (в их состав входят преимущественно непредельные ацилы).

Например, говяжий, бараний и свиной жиры — твердые; растительные масла: подсолнечное, хлопковое, оливковое, льняное и другие — жидкие.

Следует заметить, что консистенция жира не всегда соответствует характеру ацила. Так, в жидком растительном кокосовом масле преобладают предельные ацилы.

В состав жиров и масел обычно входят кислоты: предельные — пальмитиновая и стеариновая, непредельные — олеиновая, линолевая, линоленовая и др. (гл. 6.1.). Могут входить в состав жиров и высшие оксикислоты, например рицинолевая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHON}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (касторовое масло).

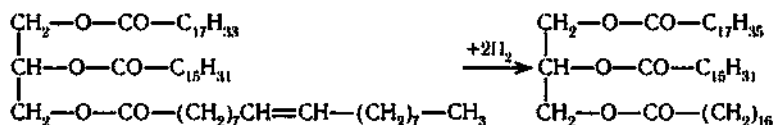
Природные триглицериды обычно содержат остатки двух или трех различных кислот. Число возможных типов триглицеридов быстро возрастает с увеличением числа используемых ацильных остатков, особенно если учитывать возможность образования энантиомеров (гл. 10). Из двух кислот, например пальмитиновой (п) и олеиновой (о), можно получить семь различных жиров: ппп, ппо, опп, поо, опо, ооп, ооо. При участии в образовании жиров трех кислот возможно образование 27 различных жиров.

Как все сложные эфиры, жиры могут быть подвергнуты омылению (гидролизу) действием водных растворов щелочей, минеральных кислот или водяным горячим паром под давлением. Существует и биологический метод расщепления жиров под действием ферментов, например *липазы*, присутствующей в организмах животных, высших растений и микроорганизмов.

Некоторые растительные масла, содержащие глицериды кислот с двумя и более двойными связями, при окислении образуют прозрачные пленки; подобные масла называются высыхающими маслами. Процесс само-окисления масел связан с поглощением кислорода, деструкцией и последующей полимеризацией. *Этот процесс называется окислением*

Чем больше в масле ненасыщенных остатков и особенно остатков с большей степенью ненасыщенности, тем легче оно высыхает. К высыхающим маслам относятся льняное, конопляное, тунговое и др. Высыхание ускоряется в присутствии катализаторов (*сиккативов*) — оксида свинца и солей марганца. Льняное масло, сваренное с оксидом или нафтенатами свинца, известно под названием олифа. Она применяется для приготовления масляных красок, клеенки и др.

Растительные масла гидрогенизацией (каталитическим присоединением водорода к двойным углерод-углеродным связям) переводят в твердые жиры, например, по схеме:



Подобные твердые жиры используются в мыловарении и в производстве пищевого *маргарина*. В последнем случае в твердый жир для улучшения его вкусовых и питательных свойств добавляют также молоко, яйца, диацетил, витамин А.

Жиры являются необходимой и весьма ценной составной частью пищи. С жирами организм получает значительно большее количество энергии, чем с таким же количеством белков и углеводов (по массе и объему). При усвоении 1 г жира выделяется 38,9 кДж. После приема в пищу жиров дол-

го сохраняется ощущение сытости. В природных жирах в качестве примесей содержатся и другие полезные вещества, в том числе витамины А, D, Е. Средний суточный рацион для человека включает 60–70 г жира. Жиры в организме вследствие их энергетической ценности служат резервным питательным веществом. В кишечнике под влиянием фермента липазы жиры гидролизуются на глицерин и органические кислоты. Продукты гидролиза всасываются стенками кишечника, и в организме синтезируются новые жиры.

Жиры служат также теплоизоляционным материалом, затрудняющим охлаждение организма.

В организмах животных и растений входящие в состав жиров высшие предельные жирные кислоты синтезируются из уксусной кислоты. Это показано методом меченых атомов. Введенные в пищу меченные (^{14}C) по CH_3 - или CO -группам уксусные кислоты дают в организме различным образом меченые кислоты $^{14}\text{CH}_3-(\text{CH}_2-^{14}\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ и $\text{CH}_3-(^{14}\text{CH}_2-\text{CH}_2)_8-^{14}\text{COOH}$ соответственно.

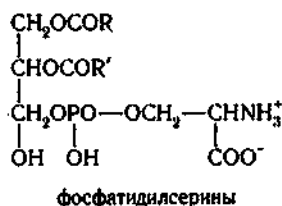
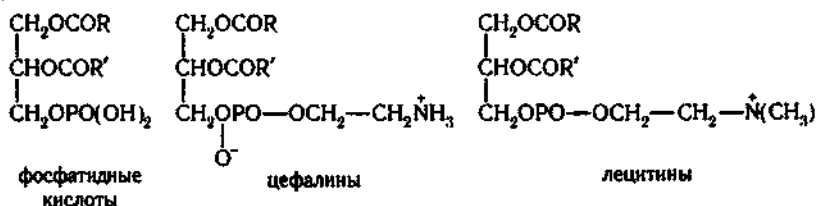
Глицерин, как уже указывалось, синтезируется в организмах из глюкозы.

Кислоты с несколькими двойными связями (линолевая, линоленовая) синтезируются только растениями и поэтому являются незаменимыми компонентами пищи. В организмах животных они необходимы как исходные материалы в синтезе простагландинов, недостаток которых вызывает замедление роста, поражение кожи, нарушение функции почек, органов размножения.

3. ФОСФОЛИПИДЫ

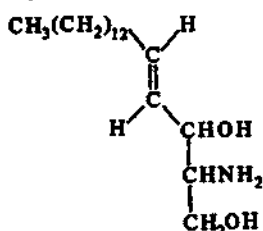
Фосфолипиды являются производными многоатомных спиртов, преимущественно глицерина или *сфингозина*.

Производные глицерина — это продукты этерификации фосфатидной кислоты аминоспиртами — этаноламином, холином и L-серином (гл. 13). Важнейшие фосфолипиды этой группы:

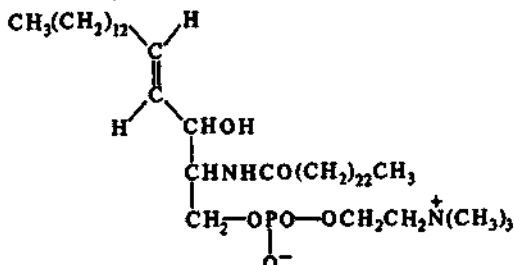


Фосфатиды, подобно мылам и другим детергентам, имеют полярные и неполярные группы. Они являются частью структурных единиц, которые создаются на границе органической и водной сред (стенки, клетки, мембраны), где они часто ассоциированы с белками. Фосфатиды входят в состав нервной и мозговой тканей.

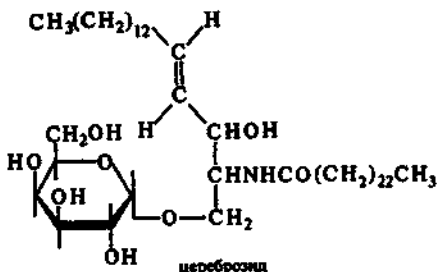
Сфинголипиды являются производными сфингозина:



сфингозин



сфингомиелин



цереброзид

При гидролизе они дают сфингозин, жирную кислоту и фосфорную кислоту. Сфинголипиды, являющиеся гликолипидами, дают при гидролизе вместо фосфорной кислоты какой-либо сахар.

Сфинголипиды вместе с белками и полисахаридами входят в состав оболочек нервных волокон, играя роль изоляции.

4. ВОСКА

Воска представляют собой тоже сложные эфиры высших жирных кислот, но в отличие от жиров не трехатомного спирта глицерина, а одноатомных высших спиртов. Так, пчелиный воск содержит мирициловый эфир пальмитиновой кислоты $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}-\text{O}-\text{C}_{31}\text{H}_{63}$, а китайский воск — цериловый эфир церитиновой кислоты $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{CO}-\text{O}-\text{C}_{26}\text{H}_{53}$.

Исследования последних лет показали, что воска помимо упомянутых сложных эфиров содержат предельные углеводороды с нечетным числом атомов углерода (от C_{21} до C_{37}), которые являются продуктами декарбоксилирования входящих в их состав кислот. Кроме того, воска содержат первичные спирты с четным числом углеродных атомов (от C_{22} до C_{32}) и свободные высшие жирные кислоты (от C_{14} до C_{34}). Под влиянием особого фермента — пероксидазы высшие кислоты восков подвергаются ступенчатому декарбоксилированию с образованием кислот, содержащих на один атом углерода меньше, чем исходная кислота.

Восковой налет имеет большое значение для регулирования водного баланса растений.

5. ТЕРПЕНЫ

К ряду алициклических соединений принадлежит значительная часть представителей большой группы природных веществ, называемых *терпенами*. Углеводороды этой группы имеют общую формулу $(\text{C}_5\text{H}_8)_{2n}$, где n обычно от 1 до 8. Вещества с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ называются *терпенами*.

$C_{15}H_{24}$ — *сесквитерпенами*, $C_{20}H_{32}$ — *дитерпенами*, $C_{30}H_{48}$ — *три-терпенами*, $C_{40}H_{64}$ — *тетратерпенами* и т.д. Все эти соединения построены по так называемому «*изопреновому правилу*»: молекулу каждого соединения можно мысленно разделить на n скелетных фрагментов изопрена. В этом смысле натуральный каучук является политерпеном.

От терпеновых углеводородов всех групп могут быть произведены спирты, карбонильные соединения и т. д., которые обычно рассматриваются вместе с соответствующими углеводородами.

Терпены, сесквитерпены и дитерпены являющиеся составной частью и обуславливают запах самых различных растительных эфирных масел (масла хвойных деревьев, цветов и листьев многих растений).

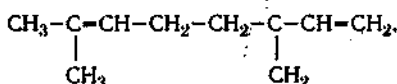
Эфирные масла извлекают из растений различными способами, большей частью отгонкой с водяным паром или экстракцией с помощью растворителя.

Особенно ценные масла могут быть извлечены твердыми жирами или вазелином. Так, например, лепестки розы рассыпают тонким слоем на жир, нанесенный на стекло. Жир постепенно впитывает розовое масло. После этого насыпают новую порцию лепестков. Такой способ значительно повышает выход масла, так как процесс образования эфирного масла продолжается при увядании лепестков.

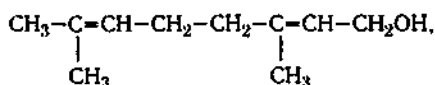
К тритерпенам относятся многочисленные терпеновые сапонины (эмульгирующие вещества) и действующие начала многих лекарственных растений. Тетратерпены представлены в природе многочисленными каротиноидами. Мы кратко рассматриваем только простейшие собственно терпены и некоторые каротиноиды.

Собственно терпены разделяются на следующие группы: 1) алифатические, 2) моноциклические, 3) бициклические и 4) трициклические терпены.

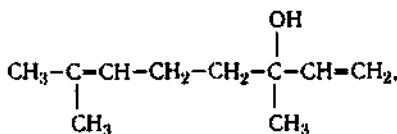
1. Алифатические терпены. Алифатическими терпенами являются, например, углеводород мирцен, содержащийся в масле хмеля:



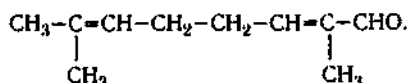
спирт *гераниол*, содержащийся в розовом масле и обладающий запахом розы:



спирт *линалилол*, содержащийся в масле кориандра, померанца, бергамота, обладающий запахом ландыша:



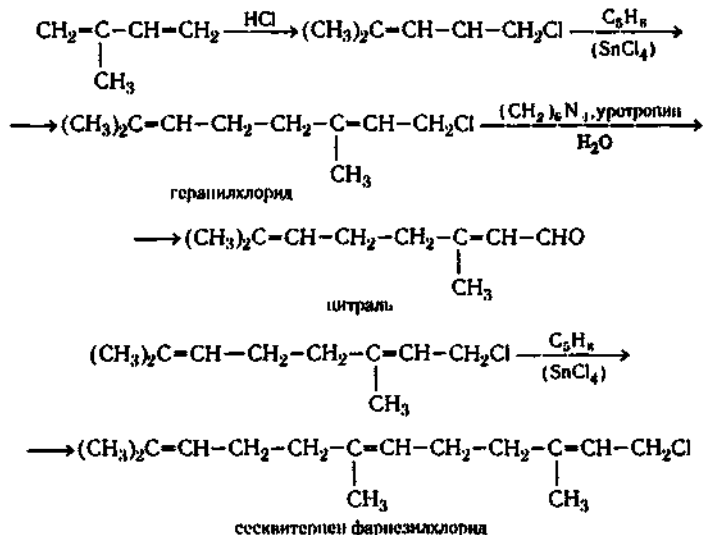
альдегид *цитраль*, входящий в состав эвкалиптового масла:



При действии кислот линалоол изомеризуется в гераниол. Гераниол при окислении дает цитраль. Конденсацией цитраля с ацетоном получают синтетические пахучие вещества псевдонон и затем нонон, обладающий запахом фиалок. Все эти вещества широко применяются в парфюмерной промышленности для приготовления духов. Цитраль является также исходным веществом в синтезе витамина А.

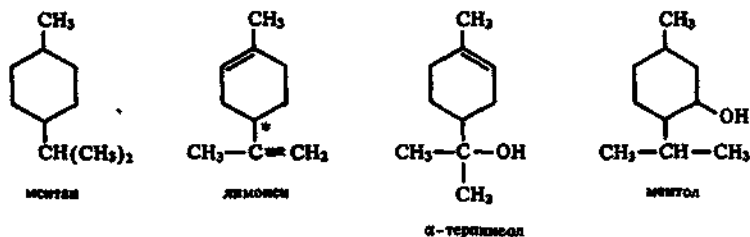
Гераниол и цитраль являются привлекающими феромонами рабочих пчел. Они выделяются ими с целью привлечения других пчел к источникам пищи. Цитраль является также феромоном тревоги у муравьев. Феромоном тревоги у пчел является изоамилацетат, выделение которого при укусе заставляет других пчел жалить в то же место.

В последнее время разработано несколько методов синтеза цитраля. Одним из них, пригодный и для синтеза сесквитерпенов и вообще политерпенов, является метод, основанный на реакции теломеризации (с. 87) изопрена с его гидрохлоридами по схеме:



Таким путем при использовании других диеновых углеводов могут быть получены изомеры и гомологи различных терпенов (К. В. Лэзтс, А. А. Петров).

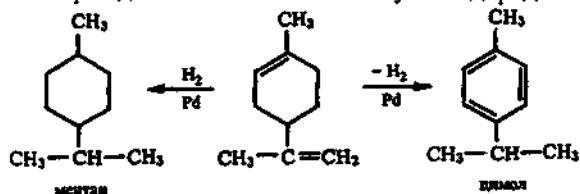
2. Моноциклические терпены. Моноциклические терпены можно рассматривать как производные углеводорода *ментана*. Поэтому они называются терпенами ряда ментана:



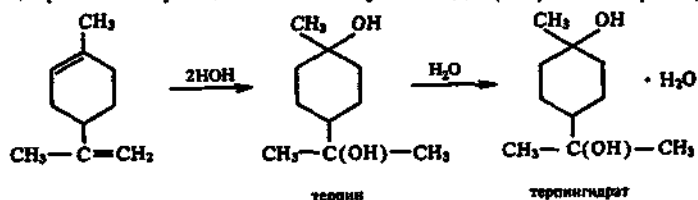
Из этой группы терпенов в природе особенно распространены углеводород лимонен, спирты терпинеолы и ментол.

Лимонен имеет асимметрический атом углерода (отмечен звездочкой), а поэтому существует в виде оптических изомеров, а также в виде рацемата. (+)-Лимонен содержится в лимонном, тминном и других маслах, (-)-лимонен — в масле еловых игл. Рацемический лимонен (дипентен) получают димеризацией изопрена при 300° С.

Диспропорционирование дипентена над платиной или палладием при 300° С дает ароматический углеводород **цимол**, а гидрогенизация его на тех же катализаторах дает полиметиленовый углеводород **ментан**:



Гидратацией дипентена или лимоненов получают двухатомный спирт **терпин**, кристаллизующийся с молекулой воды (**терпингидрат**):

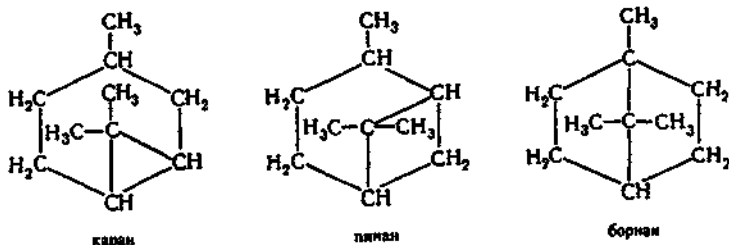


Терпингидрат применяется в медицине.

При дегидратации терпина или терпингидрата с помощью серной или фосфорной кислоты получается смесь спиртов — терпинеолов. Они применяются в парфюмерии (пахнут сиренью).

В масле мяты содержится применяемый в медицине и пищевой промышленности **ментол**. Т. пл. 42° С. Он обладает характерным запахом мяты. Вместе с его изовалерияновым эфиром входит в состав **валидола** — средства, вызывающего расширение коронарных сосудов сердца.

3. Бициклические терпены. Бициклические терпены разделяются на три группы: карана, пинана, борнана:



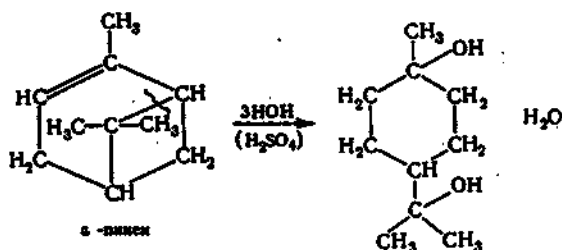
Особенностью бициклических терпенов является склонность к изомерным превращениям с перестройкой цикла.

Бициклические терпены группы карана рассматриваться не будут. Представителем терпенов ряда пинана является углеводород α -пинен — основная часть скипидара. Т. кип. 156 °С.

Скипидар получают перегонкой смолы хвойных деревьев (живицы). Остаток — *канифоль*. Скипидар применяется как растворитель, как сырье для получения терпингидрата и камфоры.

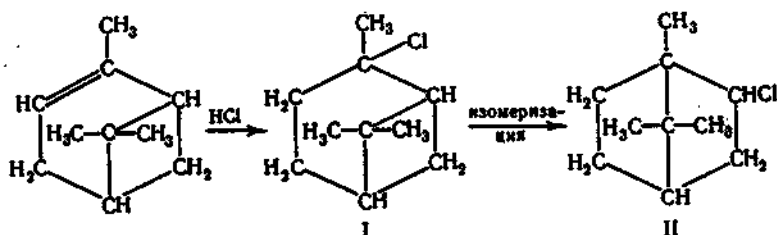
Реакции пинена обычно идут с изомеризацией или разрывом цикла.

При действии серной кислоты пинен дает терпингидрат:

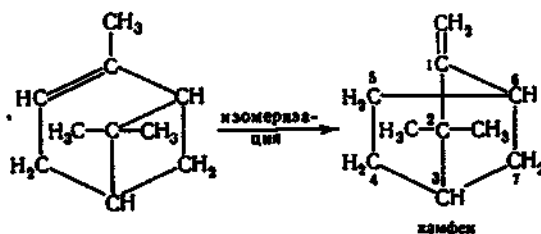


В этом случае присоединение воды происходит не только по двойной связи, но и с разрывом четырехчленного цикла.

2. Действием на пинен хлористого водорода при охлаждении получается очень нестойкий пиненгидрохлорид (I), который уже при обычной температуре переходит в *хлористый борнил* (II):

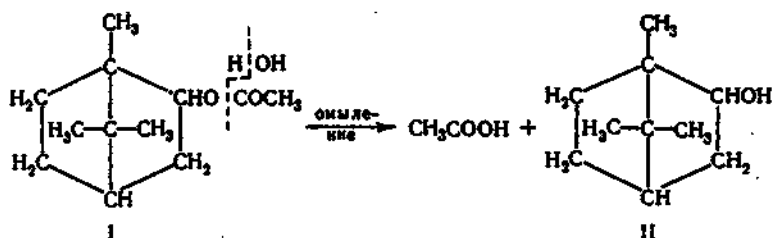


3. При пропускании паров пинена над глинами происходит его изомеризация в *камфен* (В.Е. Тищенко):



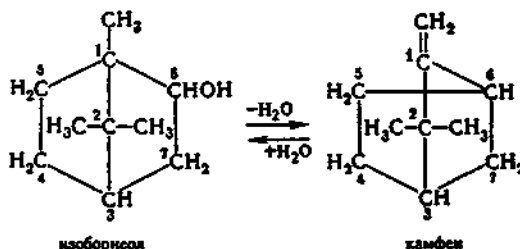
Важнейшим представителем бициклических терпенов группы борнана является спирт *борнеол*. Борнеол получают из эфирного масла камфор-

ных деревьев (о-в Борнео). В масле сибирской пихты содержится борнил-ацетат (I). Омылением последнего получают борнеол (II):



Борнеол существует в виде двух геометрических изомеров (борнеола и изоборнеола), каждый из которых может быть разделен на оптические изомеры.

При дегидратации борнеол дает камфен. Присоединение воды к камфену дает изоборнеол:

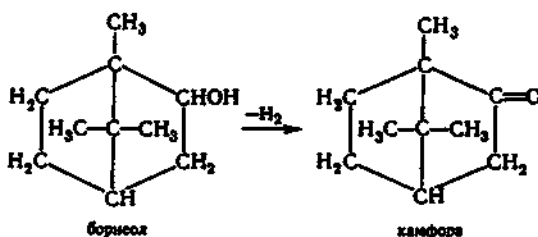


Эта перегруппировка получила название *вагнеровской* или *камфеновой перегруппировки первого рода*.

Точно так же отщепление хлористого водорода от хлористого борнила приводит к камфену, а присоединение хлороводорода к камфену дает хлористый борнил.

При дегидрировании или окислении борнеола получается важный технический продукт — камфора.

Камфора — кристаллическое вещество с т. пл. 179 °С. Обладает специфическим «камфорным» запахом. Может быть получена из скипидара. Выделяют пинен, изомеризуют его в камфен, камфен превращают в эфир борнеола. Последний омыляют до борнеола и затем проводят дегидрирование:

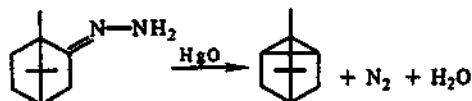


Можно получить камфору и окислением камфена. Камфору выделяют также из эфирного масла камфорного лавра.

В химических превращениях камфора ведет себя как обычный кетон.

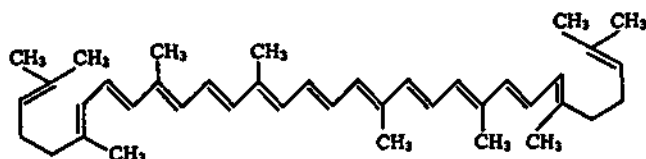
Применяется камфора в производстве целлулоида, в качестве стабилизатора порохов, в медицине как возбудитель сердечной деятельности.

4. Треницические терпены. Наряду с моно- и бициклическими существуют и треницические терпены. Простейший из них — *треницилен* — получается окислением гидразона камфоры:

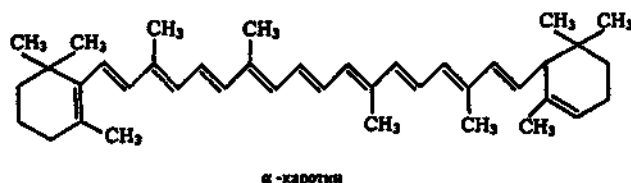


5. Тетратерпены (каротиноиды). К группе тетратерпенов относятся природные вещества — *каротины*. Ближе примыкают к ним также стероиды, некоторые витамины (с. 541) и гормоны (гл. 36).

Каротины — это природные пигменты с формулой C₄₀H₅₆. Так, *ликопин*

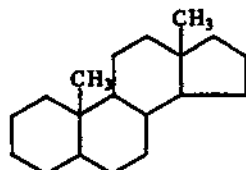


обуславливает окраску томатов, *каротин* — окраску моркови (каротин существует в виде трех изомеров — α, β и γ):



6. СТЕРОИДЫ

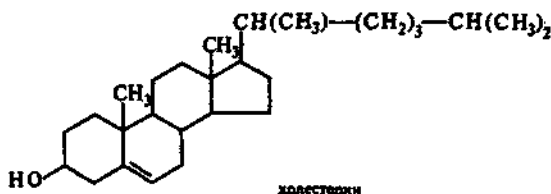
Стероиды называют производные показанной ниже циклической системы:



Для них разработана специальная номенклатура, обычно рассматриваемая в курсах биохимии. К стероидам относятся холестерин, желчные кис-

лоты, половые гормоны, арденкортикоидные гормоны, витамин D и некоторые сердечные яды.

Холестерин содержится почти во всех животных тканях. Особенно много его в желчных камнях. Молекула холестерина содержит 8 хиральных центров и, следовательно, может иметь 2^8 (256) различных стереоизомеров. Только один из них — природный холестерин. Холестерин — промежуточное вещество в биосинтезе желчных кислот и половых гормонов. Высокая концентрация его в крови указывает на развитие атеросклероза:



Витамин D₂. К стероидам относится витамин D₂ (табл. 19). Он образуется в тканях при действии света на содержащийся в них эргостерин. Этим частично объясняется благоприятное действие солнечной радиации на больных рахитом.

ГЛАВА 36 ГОРМОНЫ

Гормонами называют регуляторы важнейших биологических функций организмов, таких, как метаболизм, рост, размножение и т.д.

Гормоны животных. Гормоны животных вырабатываются железами внутренней секреции. Их действие проявляется в ничтожных концентрациях и не специфично только для данного вида организмов.

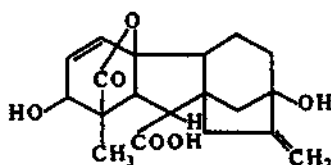
По химическому строению гормоны делят на три группы: фенилалкиламины, пептиды и стероиды. Представители всех этих классов гормонов рассмотрены в соответствующих частях курса. Механизм действия гормонов очень сложен и до конца не выяснен.

Гормоны широко используют в современной медицине как лекарственные препараты (причем многие из них для этих целей получают синтетически). Так, например, при лечении диабета используется *инсулин* (с. 535), при лечении воспалительных процессов — *кортизон* (с. 597), при падении кровяного давления применяется *адреналин* (с. 396).

Фитогормоны. Регуляторы важнейших биологических функций растений называют *фитогормонами*. Они делятся на три класса: арил- или гетерилзамещенные жирные кислоты, гиббереллины и цитокинины.

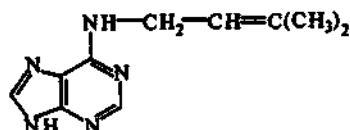
Арил- или гетерилзамещенные карбоновые кислоты ауксины стимулируют развитие корневой системы растений. Из них наиболее доступен *гетероауксин* — индолилуксусная кислота (с. 496).

Гиббереллины — это тетрациклические diterпеноиды (гл. 37.5.). Из более чем 30 изолированных гиббереллинов наиболее обследована гиббереллиновая кислота:



Она стимулирует преимущественно рост стеблей растений.

Цитокинины, например *триакантин*, повышают внутриклеточное давление:

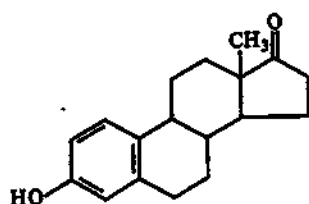


В сельском хозяйстве применяются в качестве ростовых веществ многие синтетические вещества, например этилен, фенил- и нафтилуксусные кислоты или фенилмасляная кислота.

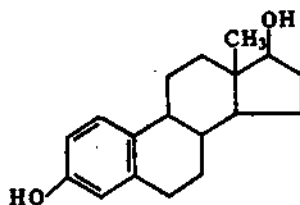
Половые гормоны. К половым гормонам относятся три группы веществ:

- 1) женские половые гормоны, или эстрогены;
- 2) мужские половые гормоны, или андрогены;
- 3) гормоны беременности, или прогестины.

Первым был изолирован эстроген — *эстрон*. Позже был изолирован настоящий женский половой гормон — *эстрадиол*. При этом были переработаны 4 т свиных яичников, из которых получили всего 12 г эстрадиола:



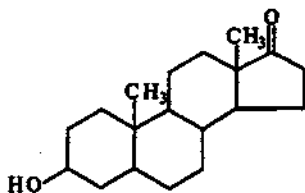
эстрон



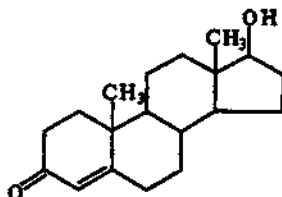
эстрадиол

Эстрадиол — секрет яичников. Он вызывает развитие вторичных женских половых признаков.

В 1931 г. был изолирован первый андроген — андростерон. При этом было переработано 15 т мужской мочи и выделено 15 мг гормона. Вскоре был выделен настоящий мужской половой гормон — *тестостерон*:



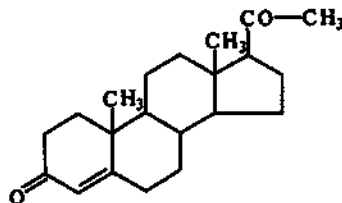
андростерон



тестостерон

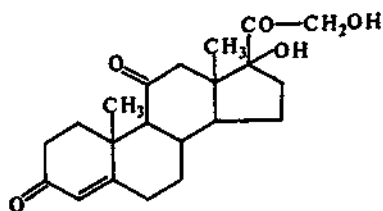
Тестостерон — секрет мужских семенных желез и вызывает развитие вторичных мужских половых признаков.

Наиболее важным прогестином является *прогестерон*, выделяющийся при развитии беременности и препятствующий повторной беременности:

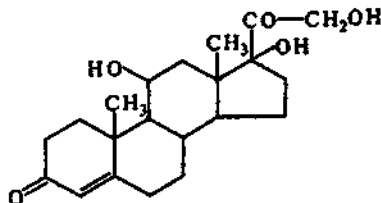


прогестерон

Адренокортикондные гормоны. Из коры надпочечников выделено около 40 различных гормонов, важнейшие из которых *кортизон* и *кортизол*:



кортизон



кортизол

Кортизол является главным гормоном коры надпочечников человека. Рассматриваемые гормоны, по-видимому, являются регуляторами метаболизма многих белков, углеводов и липидов. В терапии используется их противовоспалительное действие.

ЛИТЕРАТУРА

Литература для углубленного изучения

- Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.** Начала органической химии. Кн. 1 и 2. -М.-Л.: Химия, 1974.
- Робертс Дж., Касерио М.** Основы органической химии. В 2-х т. -М.: Мир, 1978.
- Марч И.** Органическая химия. В 4-х т. -М.: Мир, 1984.
- Моррисон Р., Бойд Р.** Органическая химия. -М.: Мир, 1974.
- Беккер Г.** Введение в электронную теорию органических реакций. -М.: Мир, 1977.

Литература по реакциям и методам органического синтеза

- Реакции и методы исследования органических соединений.** Кн. 1—24. Госхимиздат, 1951—1976.
- Органические реакции.** -М.: ИЛ. Сб. 1—14.
- Успехи органической химии.** 1, 1963; 2, 1964; 3, 1966; 4, 1966; 5, 1968.
- Вебер В., Гокель Г.** Межфазный катализ в органическом синтезе. -М.: Мир, 1980.
- Хироока М.** Краун-соединения. Свойства и применение. -М.: Мир, 1986.
- Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе/Под ред. Г. Ходжа и Д. Шеррингтона.** -М.: Мир, 1983.

Литература по физическим методам исследований органических соединений

- Сильверстейн Р., Басслер Г., Мориэлл Т.** Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М.: Мир, 1977.
- Бранд Дж., Эглинтон Г.** Применение спектроскопии в органической химии. -М.: Мир, 1967.
- Рао Ч. Н. Р.** Электронные спектры в химии. -М.: Мир, 1964.
- Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: ИЛ, 1963.
- Беллами Л.** Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.
- Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Д.** Интерпретация масс-спектров органических соединений. -М.: Мир, 1966.
- Байбл Р.** Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. -М.: Атомиздат, 1969.
- Ионин Б. Н., Ершов Б. А., Кольцов В. И.** ЯМР-спектроскопия в органической химии. -М.-Л.: Химия, 1983.

- Агликоны 566
 Адамантан 3, 11
 Аденин 276, 577
 Адонит 563
 Адреналин 396
 Азетидин 476
 Азины (альдазины, кетазины) 170
 Азин см. Пиридин
 Азиридин 476
 Азобензол 403
 Азокрасители 403
 Азоксibenзол 359
 Азол (пиррол) 476
 Азолидин 476
 Азосоединения 359, 403, 456
 Азосочетания 402, 455
 Азотолы 456
 Азометины 388, 410
 Азулен 472
 Акридан 522
 Акридин 521
 Акридон 522
 Акрилон см. Нитрон
 Акрилонитрил 236
 Акрихин 523
 Акролеин 182
 Аланин 287, 533
 Ализарин 460
 Алициклические соединения 294
 Алкадиены 92—102
 Алкалицеллюлоза 573
 Алкалоиды 515, 516
 Алканы 52
 Алкены 72
 Алкилирование бензола 328
 — парафинов 86
 Алкины 102
 Алкилнитриты 222
 Алкилфосфиновые кислоты 252
 Алкоголяты 135
 Аллен 92, 93
 Аллил иодистый 152
 — хлористый 126—129
 Альбумины 513
 Альдегидаммиаки 169
 Альдегид бензойный 405
 — гликолевый 147
 — глицериновый 153
 Альдегид коричный 411
 — кротоновый 176, 184
 — левулиновый 102
 — масляный 163
 — муравьиный 172, 166, 178
 — салициловый 375, 411
 — толуиловый 404
 — трихлоруксусный 182
 — уксусный 161, 181, 599
 — фенилуксусный 404
 — янтарный 185
 Альдегидокислоты 279
 Альдегиды ароматические 405
 — неопредельные 182
 — предельные 163
 Альдимины 169
 Альдозы 546
 Альдоксимы 170
 Альдоль 175
 Альдогексоза 546
 Амарин 408
 Амбидентность 283, 188
 Амигдалин 411, 430
 Амидол 395
 Амидопирин 503
 Амиды кислот 197
 — сульфокислот 522, 354
 Амилоза 571
 Амилопектин 571
 Аминоазобензол 403
 Аминоантрахиноны 460
 Аминокислоты ароматические 430
 — жирного ряда 287
 Аминопиразол 501
 Аминопиридины 512
 Аминсахара 567
 Аминоспирты 285, 396
 Аминофенолы 393
 Амины ароматические 384
 — жирного ряда 226
 — симпатомиметические 396
 Анабазин 516
 Анальгин 503
 Анализ качественный 14
 — количественный 14
 — конформационный 28
 — корреляционный 343
 — рентгено-структурный 16

Ангидрид итаконовый 277
 — малеиновый 217
 — уксусный 197
 — фталевый 432
 — цитраконовый 271
 — янтарный 214
 Ангидриды кислот 196
 Андростерон 597
 Анестезин 431
 Анестетики 431
 Анетол 373
 Аннзидины 325
 Анизол 373
 Анилин 391, 359
 Анионы триметилметильный 34
 — фенолятный 367
 — циклопентадиенильный 467
 Аномеры 26, 550
 Аннулены 474
 Антиароматичность 312
 Антибиотики 504
 Активитаминны 542
 Антидетонаторы 251
 Антиметаболиты 529
 Антипирин 502
 Антиподы оптические 261
 Антисептики 200, 423, 427, 428
 Антифризы 89, 153
 Антрахион 454
 Антрацен 454—462
 Аллюза 565
 Арабиноза 561
 Арабит 562
 Арбутин 376
 Аргинин 534
 Арлирование 510
 Арлинитрозамины 398
 Ароматизация углеводов 312
 Ароматический ряд 312
 Ароматичность 312
 Аспарагин 292, 533
 Аспирин 428
 Атомность спиртов 129
 — оксикислот 257
 Асимметрия атомов 262
 — молекул 436
 Аспартам 292
 Атропизомерия 436
 Ауксины 595
 Ауксохромы 403
 Ахиральность 262

Ацетали 172
 Ацетамид 195, 197
 Ацетанилид 389
 Ацетилацетон 187
 Ацетилгалактозамин 566
 Ацетилен 104—111
 Ацетилклетчатка 573
 Ацетилнитрат 358
 Ацетил хлористый 194
 Ацетилхолин 286
 Ацетон 257
 Ацетон 182
 Ацетонилацетон 183, 185
 Ацетонитрил 236
 Ацетонциангидрин 210
 Ацетоуксусный эфир 281
 Ацетофенон 405, 416
 Ацидолиз 155
 Ацидофобность 480
 Аци-нитросоединения 224

Б
 Бакелит 370
 Бальзам Шостаковского 156
 Белки 529
 Бенздиазепин 416
 Бензальацетофенон 409
 Бензальдегид 411
 Бензавтрацен 464
 Бензедрин 396
 Бензидин 435
 Бензил 410
 Бензил хлористый 359
 Бензилиден хлористый 346
 Бензин 10
 Бензоил хлористый 425
 Бензонин 410
 Бензоксазлон 395
 Бензоксазол 395
 Бензол 331
 Бензотрихлорид 346
 Бензофенон 405, 438
 Бензохион 417
 Бензпирен 464
 Бетанин 291
 Биотин 545
 Бипиридил 516
 Бисептол 393, 527
 Биурет 275
 Бифильность
 Боразол 245
 Борнан 591

Борнеол 593
Борнил хлористый 592
Бороводороды 245
Брожение ацетобутиловое 559
— лимоннокислое 559
— маслянокислое 559
— спиртовое 139, 559
Бромбензол 346
Бромпиридины 508
Бромурал 275
1,3-Бутадиен см. Дивинил
1,3-Бутадиол 150
1,4-Бутадиол 150
Бутаны 55
Бутены 78
Бутилы хлористые 113
Бутины 105

Валин 533
Валидол
Ванилин 411
Вератрол 375
Веронал 276
Вещества дубильные 430
Винилацетат
Винилацетилен 111, 184
Винилбутиловый эфир 158
Винилпирролидон 491
Винил хлористый 107, 128
Винилпиридин 509
Винилциклогексен 98, 299
Винол 143
Вирусы 584
Вискоза 574
Витамин А 541
— В₁ 541
— В₂ 541, 595
— В₃ 541
— В₆ 541
— D₂ 541
— Е 541
— Н 544
— К₁ 544
— РР 514
Волемит 554
Волокна синтетические 149, 158, 434
Воск 588
— китайский 588
— пчелиный 588
Вращение внутреннее 268
— заторможенное 436

Вращение плоскости поляризации 261
— свободное 436
Вулканизация каучука 102, 169, 278

Газ бытовый 12
— водяной 12
— генераторный 12
Газы крекинга 10
— природные 9
Галактоза 564
Галактозамин 566
Галогеналкилы 113
Галогенангидриды кислот 194
Галогенирование предельных углеводородов 61
Галогеннафталины 447, 451
Галогенопроизводные ароматические 344
— жирного ряда 113, 96
— нафталина 447
Галогенофенолы 378
Галохромия 439
Гваякол 375
Гексаген 179
Гексадиены 92
Гексаметиленбензол 317
Гексаметилендиамин 232
Гексаметилентетрамин см. Уротропин
Гексаны 55, 59
Гексаоксибензол 378
Гексафенилэтан 441
Гексахлоран 324, 332
Гексахлорциклогексан 324
Гексахлорэтан 125
Гексацен 463
Гексены 78
Гексиламин 228
Гексины 105
Гексозы 563
Гематин 492
Гемин 492
Гемицеллюлозы 574
Гемоглобин 538
Генциобиоза 411
Гепарин 566
Гептаны 55
Гептены 78
Гептины 105
Гераниол 589
Гербециды 379
Гетероауксин 496

Гетероциклические соединения 475
 Гиббереллины 596
 Гибридизация атомных орбиталей 26
 Гидразобензол 359
 Гидразоны 170
 Гидратация 107
 Гидридное перемещение 408
 Гидринден 466
 Гидрирование гомогенное 56
 — каталитическое 96, 106, 133, 167
 — деструктивное 11
 — химическое 12
 — угля 12
 Гидробензамид 408
 Гидроборирование 84, 108
 Гидрогалогенирование 97, 107, 183
 Гидролиз галогенопроизводных 115
 — жиров 58
 — нитрилов 191
 Гидроперекиси 161
 Гидрохинон 374
 Гиперконъюгация 47
 Гипогалогенирование 82, 97
 Гипоксантин 276
 Гистидин 503, 584
 Гистоны 531
 Глиадин 530
 Гликоген 572
 Гликозиды 566
 Гликоколь 287
 Глиоксаль 185, 147
 Глифталы 152, 433
 Глицераты 151
 Глицерин 150
 Глицерин триацетат 152
 Глицин 287
 Глобулины 531
 Глутамин 533
 Глюкоза 546, 563
 Глюкозамин 566
 Глюкозиды 547
 Глюкопротеиды 531
 Гомология 51
 Гормоны 595
 Группы функциональные 51
 Гуанидин 277
 Гуанин 276, 577
 Гулоза 558
 Гумми растительные 574
 Гуттаперча 101

Деалкилирование 326
 ДДТ (см. *п. п.*-Дихлордифенилтрихлорэтан) 441
 Дегидробензол 348
 Дегидрогенизация спиртов 138
 — углеводородов 68
 Дезоксирибоза 565
 Дезоксирибонуклеозиды 577
 Дезоксирибонуклеотиды 577
 Дезоксисахара 577
 Декалин 448
 Деканы 59
 Декстран 575
 Декстрины 574
 Десульфирование 353
 Детергенты см. Порошки стиральные
 Децены 78
 Деятельность оптическая 26
 Диазоаминосоединения 403
 Диазоанiony 399
 Диазогидрат 398
 Диазокатионы 230, 397
 Диазометан 230
 Диазосоединения ароматические 396
 — жирного ряда 230
 Диазотаты 398
 Диазотирование 230, 397
 Диакридонил 523
 Диалкилкарбонаты 572
 Диалкилртуть 544
 Диальдегиды 185
 Диаминны 532
 Диаминоакридин 522
 Диастереомеры 265
 Диацетил 185
 Диацетилен 111
 Дибензальацетон 409
 Дибензантрацен 464
 Дибензил см. Дифенилэтан
 Дивинил 92
 Дивинилацетилен 110
 Дивинилбензол 334
 Дигалогениды вицинальные 122
 — геминальные 122
 Дигидронафталин 448
 Дикетен 185
 Дикетоны 185
 Дикетопиперазины 291
 Дикумарин 428
 Димеризация 98
 Диметиламин 227

Диметиланилин 391
Диметилацетиленилкарбинол 109, 143
Диметилвинилацетиленилкарбинол 144, 514
Диметилглиоксим 187
Диметилдинитрозотерефталамид 434
Диметилсульфоксид 220
Диметилтерефталат 434
Диметилформамид 201
Диметилфталат 433
Диметоксихинон 420
Динамит 152
Динитронафталины 450
Динитростильбен 361
Диоксан 149, 158
Диоксанацетон 153
Дипентен см. Лимонен
Дипнон 415
Дисахариды (биозы) 567
Дисульфиды 219
Дитерпены 589
Дифенил 435
Дифениламин 391
Дифенилацетилен 442
Дифенилметаны 437
Дифенилциклопропенон 467
Дифенилэтан 441
Дифосген 273
Дихлорамин 231, 354
Дихлорбензолы 352
Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) 441
Дихлоркарбен 123
Дихлорэтилен 126
Дициклогексилкарбодинимид 198
Диэтиламин 226, 228
Диэтиленгликоль 149
Диэтилсульфат 155
Додекан 54
Додекаэдр 311
Дрожжи 139, 559
Дубильные вещества 430
Дульцит 554, 565
Енолы 142, 188
Еноляты 176, 188
Желатина 530, 539
Жидкость Фелинга 173
Жиры 585

Замещение нуклеофильное 115, 330
— радикальное 330
— электрофильное 326
Зарин 253
Затруднения пространственные 48
Зени кукурузы 539
Зимаза 559

Идит 554
Изатин 499
Изоборнеол 593
Изобутилен 78
Изобутил хлористый 113
Изоксазол 500
Изолейцин 287, 533
Изомеризация 160
Изомерия геометрическая (*цис*-, *транс*-) 210, 296
— оптическая 251, 436
— поворотная 436
— син-анти 398, 413
— структурная 295
Изооктан 72
Изопрен 92
Изопреноиды 589
Изопропилацетилен 105
Изопропилбензол см. Кумол
Изопропил нодистый 11
— хлористый 113
Изотиазол 500
Изохинолин 521
Изоцианиды 233, 236
— ароматические 388
Изоэлектрическая точка 290
Имидазол 503
Инверсия 570
Ингибиторы полимеризации 88
Индантрен 461
Инден 465
Инденон 466
Индиго 495, 497, 498
Индигокармин 498
Индикан 497
Ингибиторы 88
— метаболизма 540
Индоксил 497
Индол 477, 493
Индолкарбальдегид 495
Инкременты атомов и связей 95
Инозит 296
Инсектофунгициды 352, 441, 453

Инсулин 536, 595
Интерферон 584,
Инулин 574
Иодбензол 347
Ион бромония 81
— гидридный 178, 509
Ион нитрония, 358
Ионон 590
Ионы органические 229
Иприт 220
— азотистый 286

Кальцекс 179
Камеди 574
Камень рвотный 269
Камфен 592
Камфора 593
Канифоль 592
Канцерогены 465
Капролактамы 291
Капрон 293
Каран 591
Карбазол 499
Карбаматы 274
Карбамид см. Мочевина
Карбены 123
Карбид кальция 13
Карбодимидный метод 198
Карбокатионы 199
Карбоксилат-анион 193
Карборан 245
Карбостирил 510
Карвакрол 373
Каротин 594
Каротиноиды 594
Катализ гетерогенный 133, 138, 160,
164, 178, 196
— гомогенный 165, 178, 181, 192, 228
— межфазный 161, 200, 232
— металлокомплексный 86, 146, 167,
178
Катализаторы гидратации 107
— гидрирования — дегидрирования
96, 106, 167
— дегидратации 136
— изомеризации 160
— карбонилирования 165, 192
— Циглера 87
Катехины 429
Катионы трифенилметильные 439
— тропиловый 469

Каучук натуральный 101
— синтетический 101, 133
— силиконовый 250
Керосин 10
Кетали 172
Кетены 184
Кетозы 546
Кетон Михлера 438
Кетонокислоты 279
Кетоны ароматические 412
— непредельные 182
— предельные 163
Кислота абетиновая 163
— адениновая 577
— адипиновая 216
— азелаиновая 212
— аконитовая 271
— акриловая 209
— антракиловая 430
— арабиновая 562
— аскорбиновая 564, 554
— аспарагиновая 292, 534
— аспергиловая 524
— ацетондикарбоновая 271
— ацетоуксусная 280
— Аш (H) 456
— барбитуровая 276
— бензойная 421, 425
— броммасляная 204
— бромпропионовая 204
— валериановая 190
— винилуксусная 207
— виноградная 267
— галловая 429
— гидракриловая 205
— гликолевая 147, 206
— глиоксиловая 147, 279
— глутаминовая 534
— глутаровая 212
— дибромантарная 268
— диметоксидантарная 548
— динитродифеновая 413
— дитиоугольная 278
— дихлоруксусная 205
— изовалериановая 190
— изомасляная 190
— изоникотиновая 513
— изофталевая 421
— индолилуксусная 496
— каприловая 193
— капроновая 190

Кислота карбаминовая 274

- карминовая 460
- коричная 425
- кротоновая 210
- ксилоновая 562
- кумариновая 428
- лауриновая 190
- лимонная 271
- линолевая 208
- маленная 216
- малоновая 216
- мальтобионовая 569
- манноновая 564
- масляная 190
- мезовинная 267
- мезоксалева 153
- метакриловая 209
- метаниловая 393
- миндальная 430
- молочная 261
- мочева 276, 524
- муравьиная 200
- нафтилуксусная 456
- нафтионовая 455
- никотиновая 513, 545
- олеиновая 211
- ортоугольная 272
- пальмитиновая 203
- пантотеновая 543
- парабановая 276
- пеларгоновая 193
- пикриновая см. Тринитрофенол
- пимелиновая 212
- пировиноградная 280
- пиромелитовая 432
- пробковая 212
- пропиоловая 208
- пропионовая 202
- пропановая 309
- протокатеховая 429
- рибионовая 563
- рицинолевая
- салициловая 427
- себашиновая 212
- слизевая 565
- стеариновая 203, 190
- стеароловая 208
- стифиновая 375
- сульфаниловая 393
- третичнобутилбензойная 425
- терефталевая 421, 434

Кислота триметилуксусная 190

- триметоксиглутаровая 548
- трихлоруксусная 207
- угольная 271
- уксусная 201
- фенилуксусная 425
- фолиевая 545
- формилуксусная 279
- фталевая 421
- фторуксусная 207
- фумаровая 216
- хлорпропионовая 204
- хлоруксусная 206
- хромотроповая 454
- цинхомероновая 521
- щавелевая 147, 215
- энантовая 190
- яблочная 266
- янтарная 206

Кислоты алкилфосфиновые 252

- алкилугольные 271
- альдоновые 554
- аминоксусные 430
- ароматические 421
- винные 265
- высшие жирные 208
- галогенбензойные 426
- галогензамещенные 203
- галогенугольные 272
- дезоксирибонуклеиновые 576
- дикарбоновые 212
- диоксикарбоновые 267, 429
- жирного ряда 190
- ксантогеновые 278
- нитробензойные 426
- нитроловые 224
- нуклеиновые 576
- оксиксусные 427
- оксикоричные 428
- рибонуклеиновые 576
- сахарные 554
- сульфоновые 219
- сульфобензойные 427
- толунловые 421
- триоксикарбоновые 429
- уровые 276
- уроновые 555

Классификация органических соединений 50

- — реакций 48

Клатраты 58

Клетчатка 570
Кобальтоцен 606
Коксование угля 12, 74, 321
Коллаген 531
Коллоксилин 574
Колхимин 472
Колхицин 472
Комплексоны 187, 293, 520
π-Комплексы 320–326
σ-Комплексы 326–329
Конго красный 455
Конденсация альдольная 175, 182
— бензониновая 410
— кротоновая 176
— по Кляйзену 281
— сложноэфирная 177
Кониин 515
Константы диссоциации кислот 194, 205
— — оснований 229
Контроль кинетический 20
— термодинамический 20, 43
Конфигурация абсолютная 264
— геометрическая 296
— оптическая 261
— относительная 264
— трео 268
— эритро 268
Конформации 297
Конформация сахаров 552
Конформеры 297
Кордиамин 514
Коронен 464
Кортизол 597
Кортизон 595
Кофени 277
Кошениль 460
Красители азо- 402
— индантреновые 460
— кубовые 498, 460
— ледяные 404
— протравные 403
— субстантивные 436
— трифенилметановые 439
Краун-эфиры 160
Крахмал 570
Креатин 278
Крезолы 364, 373
Крекинг нефти 11, 68
Кристаллический фиолетовый 440
Ксантин 276

Ксантогенаты 278, 574
Ксероформ 379
Ксилан 562
Ксилидин 391
Ксилит 562
Ксилоза 551, 562
Ксилолы 331
Кубан 311
Кумарин 411, 428
Кумол 331
Кумулены 92

Лавсан 149, 434
Лактамы 291
Лактиды 261
Лактоза 569
Лактоны 261
Лейкосоединения 439
Лейцин 292, 533
Лепидин 517
Лецитины 587
Лигнин 384
Лигроин 11
Лизин 289, 534
Лизол 373
Ликопин 594
Лимонен 591
Линалоол 589
Липаза 586
Липиды 584
Литийалюминийгидрид 86, 167
Люминал 276
Лярвициды 352

Мазут 10
Малахитовый зеленый 440
Мальтоза 567, 569
Маннит 564
Маниоза 554, 564
Маргарин 586
Масла высыхающее 5, 586
— касторовое 586
— сивушные 141
— смазочные 10
— туговое 586
— эфирные 589
Масс-спектрокопия 18
Материалы гидрофобизирующие 250
Медиаторы 286
Мезидин 391
Мезитила окись 177

Мезитилен 327
Мезо-формы 268
Мембраны 584
Ментан 590
Ментол 591
Меркаптаны 218
Меркаптиды 218
Метаболиты 528, 531
Металлоцены 467
Метальдегид 181
Металлкетилы 415
Метан 50, 71
Метанол 130, 138
Метилакрилат 209
Метиламин 227
Метилацетилен 103
Метилбензантрацен 464
Метилвинилкетон 184
Метилвинилпиридин 182, 512
Метилвинилициклогексен 98
Метилглюкозид 558
Метиленовый синий 527
Метилен хлористый 123
Метилиндол см. Скатола
Метилметакрилат 210
Метиловый оранжевый 403
Метилфенилпиразолон 282
Метилэтилпиридин 506
Метионин 219, 293, 533
Метинон 419, 457
Метоксиацетилен 196
Метол 395
Механизм реакции алкилирования 86
— — гидратации олефинов 83
— — гидролиза галогеналкилов 115
— — галогенирования 326
— — диазотирования 398
— — замещения 115, 127
— — изомеризации циклов 308
— — крекинга 68
— — нитрования 65, 357
— — окисления 67
— — полимеризации 87
— — присоединения 48
— — органических соединений 43
— — Вюрца 57
— — Гофмана 227
— — Кайнищара 176, 408
— — Кляйзена 281, 372, 409, 415
— — Кольбе 58, 427
— — Лебедева 79

Механизм реакции Перкина 409
— — Скраупа 517
— — Тищенко 177
— — Фриделя — Крафтса 322, 406, 412
— — этерификации 199
Многлобин 537
Мицен 589
Модели тетраэдрические 37
Момент дипольный 45
Моносахариды 546
Морфин 463
Мочевина 273
Мускарин 420
Мускус 362
Мутаротация 550
Мыла 203

Найлон 233
Напряжение Байера — Питцера 296
Натрийацетоуксусный эфир 283
Натриймалоновый эфир 214
Нафтазарин 457
Нафталин 444
Нафталинсульфокислота 448, 450
Нафтацен 463
Нафтен 294
Нафтиламин 454
Нафтолы 452
Нафтохиноны 446, 456
Некаль 456
Неогексан 59
Неопентан 59
Нефть 10
Нингидрин 466
Никелесен 468
Никотин 516
Никотинамид 513, 514, 545
Нингидрин 292
Нитрилы 108, 168, 183, 233
Нитроанилины 390
Нитробензол 361
Нитрование бензола и гомологов 356
— парафинов 66, 222
Нитроглицерин 146
Нитроглицерин 152
Нитрозамины 398
Нитрозобензол 359
Нитрозодиметиланилин 389
Нитрозосоединения 225
Нитрозофенолы 418

Нитроклетчатка 573
Нитрометан 225
Нитромускусы 362
Нитрон 237
Нитронафтолины 452
Нитроний-катион 358
Нитропиридины 508
Нитропропаны 223
Нитросоединения ароматические 356
— жирного ряда 222
Нитроспирты 225
Нитрофенолы 370, 380
Нитрофурфурол 486
Нитроцеллюлоза см. Нитроклетчатка
Новокаи 431
Новолаки 370
Номенклатура геометрических изомеров 72
— оптически активных соединений 265
— превращений 49, 50
— систематическая 54
Нонаны 59
Нуклеозиды 576
Нуклеопротейды 531
Нуклеотиды 576
Нуклеофильный механизм 44

Обращение конфигурации 266

— Вальденовское 266
Озазоны глиоксала 186
— сахаров 556
Озониды 86
Окисление альдегидов 173, 405
— кетонов 174, 415
— олефинов 84
— парафинов 66
— спиртов 138
— энзиматическое 553
Окись мезитила 477
— триметилена 156
— углерода 12, 18
— этилена 157
Оксазол 500
Оксиазобензол 408
Оксиальдегиды 255
Оксиацетофенон
Оксигидрохинон 376
Оксиндолы 496
Оксикетоны 255

Оксикислоты 257
Оксиметилфурфурол 559
Оксимы ароматические 413
— жирного ряда 170
— сахаров 556
Оксинитрилы 158, 535
Оксипиридины 509
Оксипролин 491, 533
Оксин 520
Окситоин 539
Оксихинолин 520
Оксосинтез 13
— альдегидов 165
— кислот 192
Октадец 78
Октадецин 165
Октановое число 71
Октаны 59
Октены 78
Олефины 72
Олифа 586
Опионды 540
Орбитали атомные 20
— молекулярные 12
— разрыхляющие 23
— связывающие 23
Ортоэфиры 272
Основания карбинольные 439
— пиримидиновые 577
— пуриновые 577
— Шиффа см. Азотметины
Основность кислот 189
Отбеливатели оптические 443

Папаверин 515
Паральдегид 181
Парафин 10, 72
Параформ 180
Пенициллины 504
Пенопласты 434
Пентаацетилглюкоза 558
Пентадекан 59
Пентадиен-1,3 92
Пентадиенатный анион 467
Пентаметилглюкоза 558
Пентанола 131
Пентаны 71
Пентахлорфенол 379
Пентацен 463
Пентаэритрит 180
Пентен 78

- Пентины 105
- Пентозаны 574
- Пентозы 561
- Пептидаза 540
- Пептиды 532
- Перегруппировка Арбузова 253
- Бекмана 414
- бензидиновая 436
- Вагнера 593
- Гофмана 227
- Кляйзена 371
- пинаколиновая 148
- Фаворского 110
- Фриза 371
- Перекиси органические 161
- Перекисный эффект 82
- Перекись ацетила 162
- бензоила 424
- трифенилметила 441
- Перемещение гидридное 408
- Перезтерификация 200
- Перилен 464
- Пероксидаза
- Персенит 554
- Пикколины 505
- Пикрамид 360, 381
- Пикрилхлорид 381
- Пилокарпин 504
- Пинан 591
- Пинаколин 148
- Пинаконы 148, 167
- Пинен 592
- Пиперидин 514
- Пиперилен 92
- Пиразин 524
- Пиразол 500
- Пиразолидин 501
- Пиразолин 501
- Пиразолон 501
- Пирамидон 503
- Пиранозы 549
- Пирен 564
- Пиридазин 524
- Пиридин 505—511
- Пиридинсульфотриоксид 511
- Пиридоксин 544
- Пиридоны 513
- Пиримидин 524
- Пиробензол 11
- Пирогаллол 376
- Пирокатехин 374
- Пироксилин 573
- Пирролиз угля 11, 12
- Пиррол 489—493
- Пирролидин 490
- Пирролидон 491
- Пирролин 490
- Плав щелочной 355
- Пластмассы 89, 333
- Показатель преломления 95
- Полибутадиеп 101
- Поливинилпирролидон 491
- Полинзопрен 101
- Полиины 111
- Полимеризация альдегидов 174
- ацетиленов 109
- диолефинов 100
- галогенопроизводных 90
- ионная 88
- олефинов 87
- радикальная 87
- стереорегулярная 89, 101
- Полимеры атактические 89
- изотактические 89
- синдиотактические 89
- Полипептиды 532, 538
- Полипропилен 91
- Полисахариды 570
- Полисилоксаны 250
- Полистирол 333
- Политерпены 101, 589
- Полифенилметаны 437
- Полифенилэтилены 442
- Полихлоропрен 129
- Полиэтилен низкого давления 88
- Полуацетали 172
- Поляризуемость связей 20
- Поляриметрия 264
- Порох бездымный 574
- Порошки стиральные 65, 141, 203, 225
- Порфин 492
- Порфирин 492
- Правила ориентации 334
- Правило Бельштейна 345
- Гунда 22
- Зайцева 75, 136
- Кернера 314
- Красуского 160
- Лебедева 79
- Марковникова 82
- Хюккеля 318

Правило Эльтекова 142
 Правило Эрленмейера
 Призман 311
 Принцип Паули 21
 — свободного вращения 28
 — Хемонда 42
 Присоединение ионное 80
 — радикальное 80
 Прогестерон 597
 Пропамины 531
 Пролин 491, 533
 Промедол 514
 Пропан 71
 Пропилацетилен 103
 Пропилен 89
 Пропилендиамин 232
 Пропил хлористый 113
 Простагландины 309
 Протамины 531
 Протеиды 531
 Протеины 529
 Проявители 376, 392
 Псевдокислоты 224
 Псевдонитролы 224
 Пурин 276
 Пурпур античный 498

Радикалы свободные 32, 35, 68, 442
 Растворители 48
 Рацематы оптические 262, 269
 Рацемизация 269
 Реагенты алкилирующие 115, 200
 — арилирующие 510
 — ацилирующие 137, 194
 — нуклеофильные и электрофильные 45
 Реактив Миллона 530
 — Швейцера 573
 Реакции ионные (гетеролитические) 44
 — перициклические 45, 99
 — радикальные (гомолитические) 44
 — региоселективные 41
 — региоспецифические 41
 Реакция биуретовая 530
 — Вагнера 85
 — Вильсмейера 406
 — Виттига 76
 — Вюрца 57

Реакция Вюрца-Фиттига 322
 — Гарриса 86
 — Гофмана 227
 — Гриньяра 57, 239
 — Дильса — Альдера 99
 — Зандмейера 400
 — изонитрильная 235
 — Иощича 108
 — Канницаро 176, 408
 — Кижнера 171
 — Кляйзена 281, 372, 409, 415
 — Кольбе 58, 427
 — Коновалова 65
 — ксантопротеиновая 530
 — Кучерова 107, 140, 165
 — Лейкарта 395
 — Манинга 415
 — Несмеянова 351, 400
 — Перкина 409
 — Прилежаева 84, 424
 — Реформатского 258
 — Родионова 289
 — Роземунда 407
 — серебряного зеркала 173
 — сульфидрильная 530
 — Тимана — Реймера 411
 — Тищенко 177
 — Фиттига 458
 — Фриделя — Крафтса 322, 406, 412
 — Фриса 372, 412
 — хлорметилирования 347
 — Чичибабина 506, 509
 — Юрьева 485
 Резина 101
 Резонанс 317
 Резорцин 374
 Репелленты 425
 Репликация 580
 Ретинол 543
 Рефракция молекулярная 95, 316
 Рибит (адонит) 563
 Рибоза 551, 562
 Рибонуклеаза 539
 Рибосомы 583
 Рибофлавин 543
 Риванол 523
 Ринформинг 11
 Родиналь 395
 Ряды гомологические 51

- Сажка газовая 10, 102
 Салигенин 383
 Салол 428
 Сахарин 427
 Сахароза 659
 Сверхсопряжение (гиперконъюгация) 47
 Связи аксиальные 298
 — водородные 134
 — двойные 30
 — донорно-акцепторные 154
 — ковалентные 19
 — координационные (семиполярные) 19, 223
 — макроэргические 584
 — тройные 31
 — экваториальные 298
 — электровалентные 19
 — π - и σ - 26–31
 Севин 453
 Сегнетова соль 269
 Семикарбазоны 171
 Серин 533
 Сесквитерпены 589
 Сиккативы 586
 Силазаны 248
 Силанолы 248
 Силаны 248
 Силиконы 249
 Силоксаны 247
 Симметрия молекулярная 266
 Синтез-газ 12
 Синтез диеновый 98
 — оксинитрильный 555
 — Пшорра 461
 — с ацетоуксусным эфиром 284
 — с малоновым эфиром 214
 Синтомицин 396
 Скатола 494
 Скипидар 592
 Склеропротенины 531
 Сланцы 13
 Смола каменноугольная 12
 Смола ионообменные 199
 — карбамидные 181
 — фенолформальдегидные 181
 Соединения алициклические 50
 — алифатические 50
 — гетероциклические 50
 — гомеотопные 270
 — диастереотопные 270
 Соединения энантиотопные 270
 — металлоорганические (элементоорганические) 237
 — алюминия 245
 — бора 245
 — кремния 247
 — лития 121, 165, 242
 — магния 132, 243
 — меди 165, 254
 — оксониевые 155
 — олова 251
 — ртуты 239, 244
 — свинца 251
 — серы 218
 — фосфора 137, 165, 252
 — хелатные 187, 188
 — элементов I группы 239, 242
 — — II группы 123, 243
 — — III группы 244
 — — IV группы 246
 — — V группы 252
 — энантиотопные 270
 Соли диазония 230, 397
 — Мейзенгеймера 381
 — тропилия см. Тропилий-катион
 Сополимеризация 87, 333
 Сопряжение 46
 Сорбид 554
 Сорбит 553
 Сорбоза 553, 563
 Спектр видимый 16
 — инфракрасный 16
 — ультрафиолетовый 16
 — электронного парамагнитного резонанса 36
 — ядерного магнитного резонанса 17
 Спермацет 141, 203
 Спирт аллиловый 143, 151
 — бензиловый 387
 — бутиловый 140
 — виниловый 143
 — изоамиловый 141
 — изобутиловый 141
 — изопропиловый 140
 — канифериловый 384
 — кртиловый 94
 — метиловый 138, 130
 — мирициловый 121
 — поливиниловый 143
 — пропаргиловый 143, 151

Спирт пропиловый 140
 — фенилэтиловый 383
 — хлорэтиловый 159
 — цериловый 141
 — этиловый 139
 Спирты ароматические 381
 — непредельные 383
 — предельные 129
 — сахарные 554
 Способность реакционная двойственная 283
 Стеарин 203
 Стерины 594
 Стильбен 443
 Стильбенамин 461
 Стирол 333
 Стрептоза 565
 Стрептомицин 565
 Стрептоцид 393
 Сукцинимид 215
 Сульфамиды 222
 Сульфиды 218
 Сульфобензол 352
 Сульфоокисление 64
 Сульфокислоты — ароматического ряда 352
 — жирного ряда 220
 — нафталина 448, 451
 Сульфоксиды 220
 Сульфоны 220
 Сульфохлориды ароматические 354
 — жирного ряда 64, 222
 Сульфохлорирование 64
 Сульфурил хлористый 204, 346
 Суосан 392
 Сфангозин 588
 Сфингомиелин 588

Танин 430

Таутомерия альдо-(кетон)-цикловальная 550
 — амидо-имидовальная 279
 — кетонольная 188
 — нитро-аци-нитро 224
 Твинны 554
 Теломеризация 87, 205
 Теобромин 277
 Теория напряжения 296
 — радикалов 7
 — стереохимическая 8
 — типов 7

Теория химического строения 7
 Терилен (лавсан) 434
 Термопласты 89
 Терпены алифатические 589
 — бициклические 591
 — моноциклические 590
 Терпин 591
 Терпингидрат 591
 Терпиннеолы 591
 Террамицин 464
 Тестостерон 597
 Тетрагидротиофен 481
 Тетрагидрофуран 150, 481
 Тетралин 448
 Тетраметилолово 251
 Тетрафторэтилен 129
 Тетрахлордифенилэтер 379
 Тетрахлорэтан 122
 Тетрациклин 464
 Тетраэтилолово 251
 Тетраэтилсвинец 69, 251
 Тетрил 392
 Тефлон 129
 Тиазол 504
 Тиамин 543
 Тимин 526, 577
 Тимол 373
 Тиодигликоль 158
 Тиогликоль 158
 Тиомочевина 278
 Тиофан 481
 Тиофен 478, 481—485, 488, 489
 Тиофенолы 354
 Тирозин 431, 533
 Тироксин 431
 Тиурам 278
 Токоферол 544
 Толан 443
 Толуидины 391
 Толуол 331
 Толуолсульфамид 354
 Толухинон 457
 Транквилизаторы 286
 Трансмиттеры 286
 Трегалоза 567
 Треозы 561
 Трео-конфигурация 268
 Треонин 533
 Триакантин 596
 Трибололюминесценция 522
 Трибромпропан 152

Триглицериды 585
Тринодпропан 152
Трилон 293
Триметиламин 227
Триметилендиамин 232
Триметилфосфин 253
Тринитробензол 362
Тринитротолуол 362
Тринитрофенол (пикриновая кислота) 381

Триоксиметилен 180
Триптофан 293, 496, 533
Тритерпены 581
Трифениламин 386
Трифенилкарбинол 438
Трифенилметан 438
Трифенилметил 438
Трифенилхлорметан 438
Трициклен 594
Триэтанолламин 158, 159
Триэтиламин 228
Тропилий-катион 469
Трополон 471
Тротил см. Тринитротолуол
Туйяплицины 471

ТЭН (тетранитропентаэритрит)
180

Уайт-спирит 10

Углеводороды ароматические 323

— ацетиленовые 102
— диеновые 92
— предельные 52
— с несколькими бензольными ядрами 435, 444
— этиленовые 72

Углеводы 542

Углерод четыреххлористый 125

Уголь каменный 11

Уравнение Аррениуса 41

— Гаммета 343, 350, 464

Урацил 526

Уреиды 275

Уретаны 273

Уротропин 179

Факторы кинетические 20

— термодинамические 20

— экологические 89

Фенамин 396

Фенантрен 457

Фенантренхинон 462

Фенацетин 395

Фенацилгалогениды 415

Фенетол 373

Фенилаланин 431, 533

Фенилацетилен 334

Фенилгидразин 171

Фенилгидразоны 171, 186

Фенилгидроксиламин 359

Фенилглицин 497

Фенилендиамин 392

Фенилметилпиразолон 282

Фенилнитрозогидроксиламин 402

Фенилнитрометан 462

Фенилпиридин 510

Фенол 373

Фенолоксислоты 427

Фенолоспирты 383

Фенолсульфоокислоты 380

Фенолфталеин 440

Фенолы двухатомные 374

— одноатомные 364

— трехатомные 376

Феноляты 364

Ферменты 540

Феромоны 90, 144

Ферроцен 234, 468

Фиброин 292

Фитогормоны 595

Фитол 492

Флавантрены 461

Флороглюцин 376

Флуорен 465, 438

Формальдегид см. Альдегид

муравьиный

Формаид 198

Формулы граничные 39

— октетные 38

— перспективные 29, 37

— строения 36

Форон 177

Фосген 273

Фосфины 252

Фосфолипиды 587

Фосфонитрилхлорид 254

Фосфопротеиды 531

Фотосинтез 575

Фреоны 125

Фруктоза 546, 565

Фталимид 432

Фталодинитрил 482

Фтикол 457
Фторангидриды кислот 195, 197
Фторбензол 346
Фторирование парафинов 61
Фторотан 125
Фульвены 310, 472
Фумигатин 420
Фуран 485—487
Фуранозы 549
Фурагенин 486
Фурацилин 486
Фурил 486
Фуруин 486
Фурфуранид 486
Фурфурол 485

Характер ароматический 312

Хелаты 187, 189, 520
Хингидрон 376, 418
Хинин 430, 520
Хиноксалин 392
Хинолин 517
Хиноны 417
Хинуклидин 520
Хиральность 262
Хитин 566
Хлораль 123, 140, 182
Хлорамины 220, 354
Хлорангидриды кислот 425
Хлоранил 420
Хлорбензол 351
Хлорирование бензола 345
— парафинов 61
Хлоропрен 111, 129
Хлорофилл 492
Хлороформ 123
Хлорофос 254
Хлорпикрин 272
Хлорхинолин 495
Холянтрен 465
Холестерин 595
Холин 286
Хризен 464
Хроматография 493
Хромопротенды 531
Хромофоры 403

Цветность 403
Целлобиоза 569
Целлулоид 574
Целлюлоза 570

Цианамид 275, 277
Циангидрины 158
Циклобутадиеи 309
Циклобутан 295
Циклогексан 310
Циклогексанои 312
Циклогексен 310
Циклогептадиен 306
Циклооктадеканоаен 474
Циклооктадиен 303
Циклооктатетраен 302, 110
Циклопентадиен 310
Циклопентадиенильный анион 467
Циклопентан 295
Циклопентанон 301
Циклопентен 308
Циклопропан 295
Циклопропенильный катион 467
Цимол 615
Цистеин 534
Цистин 293, 534
Цитозин 526, 577
Цитокнины 596
Цитраль 589

Число октановое 72

Шелк искусственный 574
Шпоны 554

Эйкозан 59
Экзальтация молекулярная 95, 316
Эластомеры 101
Электронная плотность 20
Эмульгаторы 65, 203, 368
Энантиомеры 270
Энергия напряжения 296
— связи 20, 60
Энзимы см. Ферменты
Эпимеры 550, 557
Эпоксисоединения 156
Эритро-изомеры 268
Эссенции 199
Эстрадиол 596
Эстрон 596
Этан 71, 59
Этаноламины 159
Этерификация 135, 198
Этилацетат 177
Этилбензол 331

Этилен 77
Этиленгликоль 148
Этилендиамин 232
Этиленмин 286
Этиленхлоргидрин 149, 159
Этиленциангидрин 158
Этил хлористый 113, 121
Этилцеллозольв 147, 159
Эфедрин 396
Эфир ацетоуксусный 281
— диазоуксусный 291
— малоновый 214
— ортомуравьиный 272
— петролейный 10

Эфир этиловый 155
Эфиры азотистой кислоты 222
— виниловые 107, 156
— простые и смешанные 154
— серной кислоты 135
— фенолов 367
— хлоругольные 272
Эффект альтернирующий 336
— индукционный 337
— перекисный 82
— сопряжения 337
— стерический 48

Юглон 457

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
1. Предмет и пути развития органической химии	5
2. Сырьевые источники органических соединений	9
3. Анализ и определение строения органических соединений	14
4. Общие вопросы теории химического строения	18
Основы теории ковалентной химической связи	19
Строение ионов и радикалов	32
Формулы и модели молекул органических соединений	36
5. Основы теории реакции органических соединений	41
6. Классификация органических соединений	50

Часть первая

СОЕДИНЕНИЯ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ (АЛИФАТИЧЕСКИЙ, ЖИРНЫЙ РЯД)

1. Углеводороды и их производные с одной или несколькими одинаковыми функциональными группами

Глава 1. Углеводороды	52
1. Предельные (метановые) углеводороды (алканы, парафины)	52
Изомерия. Номенклатура	53
Способы получения	56
Физические свойства	58
Химические свойства	60
Отдельные представители. Применение	70
2. Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)	72
Изомерия. Номенклатура	72
Способы получения	74
Физические свойства	76
Химические свойства	78
Отдельные представители. Применение	89
3. Дienesовые углеводороды (алкадиены)	92
Способы получения 1,3-алкадиенов	93
Физические свойства 1,3-алкадиенов	94
Химические свойства 1,3-алкадиенов	96
Натуральный и синтетический каучук	101
4. Ацетиленовые углеводороды (алкины)	102
Изомерия. Номенклатура	103
Способы получения	103
Физические свойства	104
Химические свойства	105
Отдельные представители. Применение	110
Глава 2. Моно- и полигалогенопроизводные углеводородов	113
1. Моногалогенопроизводные предельных углеводородов	113
Изомерия. Номенклатура	113
Способы получения	113
Физические свойства	115
Химические свойства	115
Отдельные представители. Применение	121

2. Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводов	121
Изомерия. Номенклатура	121
Способы получения	122
Физические и химические свойства	122
Отдельные представители. Применение	123
3. Галогенопроизводные непредельных углеводов	126
Глава 3. Одно- и многоатомные спирты	129
1. Предельные одноатомные спирты	129
Изомерия. Номенклатура	130
Способы получения	131
Физические свойства	134
Химические свойства	135
Отдельные представители. Применение	138
2. Непредельные одноатомные спирты	142
3. Двухатомные спирты (гликоли)	144
Изомерия. Номенклатура	145
Способы получения	145
Физические и химические свойства	146
Отдельные представители. Применение	148
4. Трехатомные спирты. Глицерин	150
Глава 4. Простые эфиры	153
1. Простые эфиры (окиси алкилов)	153
2. Циклические простые эфиры (эпоксисоединения)	156
3. Понятие об органических пероксидных соединениях	161
Глава 5. Альдегиды и кетоны	162
1. Предельные альдегиды и кетоны	163
Изомерия. Номенклатура	163
Способы получения	164
Физические свойства	166
Химические свойства	166
Отдельные представители. Применение	178
2. Непредельные альдегиды и кетоны	182
3. Кетены	184
4. Диальдегиды и дикетоны	185
Глава 6. Одно- и многоосновные карбоновые кислоты и их производные	189
1. Одноосновные предельные карбоновые кислоты	190
Изомерия. Номенклатура	190
Способы получения	191
Физические свойства	192
Химические свойства	193
Отдельные представители. Применение	200
2. Галогенозамещенные одноосновные кислоты	203
Изомерия. Номенклатура	204
Способы получения	204
Физические и химические свойства	205
Отдельные представители. Применение	206
3. Непредельные одноосновные кислоты	207
4. Двухосновные предельные кислоты	212
Способы получения	212
Физические свойства и химические свойства	212
Отдельные представители. Применение	215
5. Двухосновные непредельные кислоты	216
Глава 7. Серосодержащие органические соединения	218
1. Тиоспирты (тиолы) и тиоэфиры (сульфиды)	218

2. Органические сульфокислоты	220
Глава 8. Азотсодержащие органические соединения	222
1. Нитросоединения	222
2. Амины	226
Изомерия. Номенклатура	226
Способы получения	227
Физические свойства	228
Химические свойства	228
Применение	231
Понятие о диаминах	232
3. Нитрилы и изоцианиды	233
Изомерия. Номенклатура	234
Способы получения	234
Физические свойства	235
Химические свойства	235
Отдельные представители. Применение	236
Глава 9. Элементорганические соединения	237
Строение. Номенклатура	237
Общие способы получения	239
Общие реакции металлоорганических соединений	240
Биологические свойства элементорганических соединений	242
1. Органические соединения элементов I группы	242
2. Органические соединения элементов II группы	243
Магнийорганические соединения	243
Ртутьорганические соединения	244
3. Органические соединения элементов III группы	244
Соединения бора	245
Соединения алюминия	245
4. Органические соединения элементов IV группы	246
Кремнийорганические соединения	247
Соединения олова	251
Соединения свинца	251
5. Органические соединения элементов V группы	252
Соединения фосфора	252
6. Органические соединения элементов VI группы (главная подгруппа)	254
7. Органические соединения переходных элементов	254
II. Соединения со смешанными функциями	
Глава 10. Гидроксикарбонильные и гидроксикарбоксильные соединения	255
А. Гидроксинальдегиды, гидроксикетоны	255
Б. Гидроксикислоты	257
1. Одноосновные двухатомные гидроксикислоты	257
Изомерия. Номенклатура	257
Способы получения	258
Физические и химические свойства	260
Отдельные представители	261
Оптическая изомерия	261
2. Двухосновные трехатомные гидроксикислоты	266
3. Двухосновные четырехатомные гидроксикислоты	267
4. Трехосновные четырехатомные гидроксикислоты	271
5. Гидроксимурavinная, или утолняющая, кислота	271
Глава 11. Альдегидо- и кетокислоты	279
Глава 12. Аминоспирты	285
Глава 13. Аминокислоты	286

Изомерия. Номенклатура	287
Способы получения	288
Физические свойства	290
Химические свойства	290
Отдельные представители. Применение	292

Часть вторая

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

I. Алициклический ряд

Глава 14. Углеводороды алициклического ряда и их производные	294
Строение. Изомерия	295
Номенклатура	299
Способы получения	300
Физические свойства	303
Химические свойства	304
Отдельные представители. Применение	309

II. Ароматический ряд

Глава 15. Ароматические углеводороды с одним бензольным кольцом.	314
Строение бензола	314
Изомерия. Номенклатура	320
Способы получения	321
Физические свойства	323
Химические свойства	324
Теория замещения в ароматическом ядре.	326
Отдельные представители. Применение	331
Глава 16. Правила ориентации в бензольном кольце	334
Глава 17. Ароматические галогенопроизводные	344
Способы получения	345
Физические свойства	347
Химические свойства	347
Отдельные представители. Применение	351
Глава 18. Ароматические сульфокислоты	352
Способы получения	352
Физические и химические свойства	354
Применение	356
Глава 19. Ароматические нитросоединения	356
1. Нитросоединения с нитрогруппой в ядре	356
Способы получения	356
Физические свойства	358
Химические свойства	358
Отдельные представители. Применение	361
2. Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи	362
Глава 20. Ароматические гидроксисоединения	363
А. Фенолы	364
1. Одноатомные фенолы	364
Способы получения	364
Физические свойства	366
Химические свойства	366
Отдельные представители. Применение	373
2. Двухатомные фенолы	374

3. Трехатомные фенолы	376
4. Полигидроксibenзо́лы	378
Б. Замещенные фенолы	378
1. Галогенофенолы	378
2. Фенолсульфокислоты	380
3. Нитрофенолы	380
В. Ароматические спирты	381
Глава 21. Ароматические амины	384
А. Амины с аминogруппой в ядре	384
Способы получения	384
Физические и химические свойства	386
Отдельные представители. Применение	391
Б. Замещенные амины с аминogруппой в ядре	392
1. Галогено-, нитро- и сульфозамещенные амины	392
2. Аминофенолы	393
В. Амины с аминogруппой в боковой цепи	395
Глава 22. Диазо- и азосоединения	396
Строение	396
Способы получения	397
Физические и химические свойства	399
Глава 23. Ароматические альдегиды и кетоны	404
1. Ароматические альдегиды	405
Способы получения	405
Физические и химические свойства	407
Отдельные представители. Применение	411
2. Замещенные ароматические альдегиды. Гидроксиальдегиды	411
3. Ароматические кетоны	412
Способы получения	412
Физические и химические свойства	413
Отдельные представители. Применение	416
4. Хиноны	417
Способы получения	417
Физические свойства	418
Химические свойства	418
Отдельные представители. Применение	420
Глава 24. Ароматические карбоновые кислоты	421
А. Одноосновные ароматические кислоты	421
Способы получения	421
Физические свойства	423
Химические свойства	423
Отдельные представители. Применение	425
Б. Замещенные одноосновные ароматические кислоты	426
1. Галогенобензойные кислоты	426
2. Нитробензойные кислоты	426
3. Сульфобензойные кислоты	427
4. Ароматические фенолoкислоты	427
5. Ароматические аминокислоты	430
В. Многоосновные ароматические кислоты	432
Глава 25. Ароматические соединения с несколькими неконденсированными бензольными ядрами и их производные	435
1. Группа дифенила	435
2. Ди- и полифенилметаны	437
Трифенилметановые красители	439
3. Ди- и полифенилэтаны	441

4. Ди- и полиарилэтилены и ацетилены	442
Глава 26. Ароматические соединения с конденсированными бензольными ядрами и их производные	444
1. Нафталин	444
Строение нафталина	444
Способы получения	446
Физические и химические свойства	446
Правила ориентации в нафталиновом ядре	449
Производные нафталина	451
2. Антрацен	457
Способы получения	457
Физические и химические свойства	458
Отдельные представители. Применение	459
3. Фенантрен	461
4. Высшие полициклические углеводороды	463
5. Ароматические углеводороды с конденсированными бензольными и пятичленными кольцами	465

Глава 27. Небензольные карбоциклические системы с ароматическими свойствами	466
1. Циклопропенильный катион	467
2. Циклопентадиенильный анион. Металлоцены	467
3. Циклогелатриенильный катион. Соли тропидия. Трополон. Азулены	469
4. Ароматические системы с числом углеродных атомов более семи	474

Часть третья

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 28. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом.	477
Строение. Номенклатура	477
Общие методы получения	478
Общие физические и химические свойства	479
1. Фуран	485
2. Тиофен	488
3. Пиррол	489
4. Индол	493
5. Карбазол	499

Глава 29. Пятичленные гетероциклические соединения с несколькими гетероатомами.	500
1. Пиразол	500
2. Имидазол	503
3. Тиазол	504

Глава 30. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом.	505
1. Пиридин	505
Способы получения	505
Физические свойства	506
Химические свойства	506
Отдельные представители. Применение	511
2.хинолин	517
3. Изохинолин	521
4. Акридин	521

Глава 31. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами	524
1. Пираимидин	524
2. Тиазин	527

Часть четвертая
ЭЛЕМЕНТЫ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 32. Белки. Ферменты. Витамины	529
1. Белки	529
Классификация белков	531
Строение белков	532
Синтез полипептидов и белков	538
Применение белков	539
2. Ферменты	540
3. Витамины как коферменты	541
Глава 33. Углеводы	542
1. Моносахариды (монозы)	546
Строение	546
Способы получения	552
Физические и химические свойства	553
Отдельные представители	561
2. Олигосахариды. Дисахариды (диозы)	567
3. Несахароподобные полисахариды	570
Глава 34. Нуклеиновые кислоты	576
1. Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)	577
2. Рибонуклеиновые кислоты (РНК)	580
Глава 35. Липиды	584
1. Карбоновые кислоты	585
2. Триглицериды, или нейтральные жиры	585
3. Фосфолипиды	587
4. Воска	588
5. Терпены	588
6. Стероиды	594
Глава 36. Гормоны	595
Литература	598
Предметный указатель	599

Анатолий Александрович Петров
Хорен Ваганович Бальян
Александр Тимофеевич Трощенко

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для вузов

Под редакцией профессора
М. Д. Стадничука

Ответственный за выпуск *В. Н. Шакиров*
Ответственный редактор *Е. В. Чайкун*
Рисунки и оформление обложки *А. В. Ганчурина*
Корректор *Е. В. Пухтенюк*
Верстка *Е. А. Шашковой*
Набор *Т. Ю. Татьяничевой*

Лицензия ЛР 040420 от 24.10.97
Подписано в печать 25.03.03. Формат 60×90 $\frac{1}{16}$.
Гарнитура «Literaturna». Печать офсетная. Усл. п. л. 39.
Доп. тираж 5000 экз. Заказ № 181.
Издательство «Иван Федоров». 191126, Санкт-Петербург, Звенигородская, 11.
Телефакс 8(812) 320-92-18
Издание осуществлено при участии ЗАО «П-2»
Отпечатано с готовых диапозитивов в ФГУП ордена Трудового Красного Знамени
«Техническая книга» Министерства Российской Федерации по делам печати,
телерадиовещания и средств массовой коммуникации
198005, Санкт-Петербург, Измайловский пр., 29