

Т. Н. Захарова
Н. А. Головлева

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник



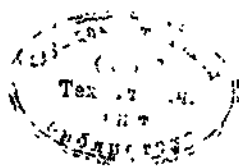
Т. Н. ЗАХАРОВА, Н. А. ГОЛОВЛЕВА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано

*Федеральным государственным автономным учреждением
«Федеральный институт развития образования»
в качестве учебника для использования
в учебном процессе образовательных учреждений,
реализующих программы среднего
профессионального образования
для групп специальностей «Химическая и биотехнологии»,
ОПД «Органическая химия»*

*Регистрационный номер рецензии 108
от 2 марта 2012 г. ФГАУ «ФИРО»*



Москва
Издательский центр «Академия»
2012

2014-53-12
СД

УДК 547(075.32)
ББК 24.2я723
3-382

Рецензент —

преподаватель Колледжа сферы услуг № 10 г. Москвы Н. М. Бенкина

Захарова Т. Н.

**3-382 Органическая химия . учеб. для студ. учреждений сред.
проф. образования / Т. Н. Захарова, Н. А. Головлева. — М. : Из-
дательский центр «Академия», 2012. — 400 с.**

ISBN 978-5-7695-6757-5

Изложен курс органической химии в соответствии с программой для химических и химико-технологических специальностей учреждений среднего профессионального образования. Материал систематизирован по классам органических соединений. Рассмотрены реакции различного типа и их механизмы. Описаны наиболее важные соединения, используемые в различных областях народного хозяйства. Приведены вещества и реакции, составляющие основу важных процессов промышленного органического синтеза.

Учебник может быть использован при изучении общепрофессиональной дисциплины «Органическая химия» в соответствии с ФГОС СПО для группы специальностей 240000 «Химическая и биотехнологии».

Для студентов учреждений среднего профессионального образования, обучающихся по химическим и химико-технологическим специальностям.

УДК 547(075.32)
ББК 24.2я723

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

© Захарова Т. Н., Головлева Н. А., 2012
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2012
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2012

ISBN 978-5-7695-6757-5

Органическая химия — это химия углеводородов и их производных. Углеводородами называют органические вещества, в состав которых входят атомы только двух элементов — углерода и водорода. Производные углеводородов — более сложные вещества, которые могут быть получены замещением атомов водорода в углеводородах на атомы других элементов либо на сложные группировки атомов.

Многие отрасли химической промышленности (например, промышленность органического синтеза, в том числе нефтехимическая промышленность, производство ядохимикатов (пестицидов) и органических удобрений, синтетических смол и пластмасс, промышленность синтетического каучука, производство эластомеров, в том числе резины и резинотехнических изделий, химических волокон, фармацевтическая и лакокрасочная промышленность, производство химических реактивов и высокочистых веществ и т. д.) используют достижения органической химии. Специалисты химических производств, в том числе технологи, аналитики, должны знать свойства применяемых органических веществ, способы их получения, иметь представление о воздействии используемых в производстве органических веществ на организм человека и окружающую среду. Особые требования предъявляют к специалистам, работающим в области контроля качества продукции, а также в области стандартизации и сертификации.

В предлагаемом учебнике изложены общие закономерности органической химии (гл. 1, 2), дано представление о различных органических веществах, их свойствах и применении (гл. 3—22), приведены многочисленные фактические данные. Материал книги систематизирован по классам органических соединений, в основу классификации положена природа функциональных групп, определяющих химическое поведение органических веществ. В гл. 3—8 рассмотрены углеводороды разных типов, в гл. 9—20 — органические соединения с различными функциональными группами. Глава 21 посвящена гетерофункциональным соединениям, гл. 22 — высокомолекулярным соединениям различного строения.

Авторы выражают благодарность всем, кто принимал участие в подготовке данного учебного издания.

I

РАЗДЕЛ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органические соединения характеризуются определенными свойствами, отличными от свойств неорганических веществ. Например, большая часть органических соединений — низкоплавкие твердые вещества или жидкости. Реакции органических веществ протекают медленнее, чем реакции с участием веществ неорганических, причем превращения нередко идут одновременно в нескольких направлениях. Органические соединения разрушаются при высоких температурах, многие из них постепенно окисляются на воздухе. Эти и другие свойства обусловлены особым характером химических связей в молекулах органических веществ.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Изучение любого вещества начинается с получения его в чистом виде. Для очистки веществ применяют ряд методов.

Перекристаллизация. Метод перекристаллизации основан на различной растворимости целевого вещества и примесей в растворе. При этом целевое вещество выделяется в виде кристаллов. Степень чистоты кристаллического вещества может существенно зависеть от температуры его плавления при повторных перекристаллизациях.

Перегонка. Перегонку особенно часто применяют для очистки жидких веществ. Используют и простую перегонку, и перегонку в вакууме, позволяющую снизить температуру кипения по сравнению с перегонкой при атмосферном давлении примерно на 100 °С. Хороший способ очистки — перегонка с водяным паром.

Возгонка. При очистке возгонкой используют способность ряда веществ переходить из твердого состояния в парообразное, минуя жидкое. Возгонка — весьма эффективный способ очистки веществ.

Экстракция. Метод экстракции основан на разделении веществ по неравномерному распределению их между несмешивающимися растворителями. В простейшем случае экстракцию осуществляют встряхиванием содержимого воронки водного раствора органического вещества с органическим растворителем, например с диэтиловым эфиром и др. При этом органическое вещество переходит из водного слоя в слой органического растворителя.

Хроматография. Данный метод основан на различиях в адсорбционных свойствах веществ. Основы метода заложены русским ученым М. С. Цветом в 1903 г.

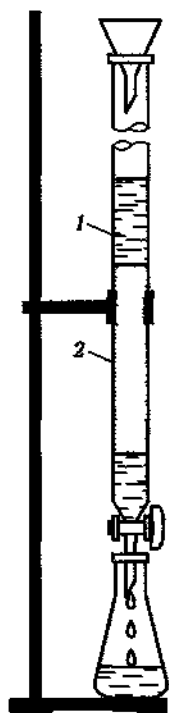


Рис 1 1 Хроматографическая колонка
1 — раствор, 2 — адсорбент

Общий принцип всех хроматографических методов заключается в том, что разделяемую смесь пропускают через *адсорбент* — вещество, способное по-разному поглощать на своей поверхности компоненты разделяемой смеси. При этом более сильно адсорбирующиеся вещества отстают в своем движении от слабо адсорбирующихся; так происходит их разделение. В наиболее наглядном виде этот процесс идет в хроматографических колонках (рис. 1.1). На таком же принципе построены сложные автоматические приборы — жидкостные хроматографы.

Все рассмотренные методы очистки используют не только в лабораториях, но и в промышленности.

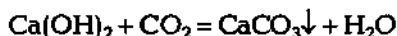
Характеристики органических веществ. Для характеристики органических веществ используют следующие параметры:

- **температура плавления ($t_{пл}$)** — чем чище вещество, тем уже температурный интервал плавления; обычно он составляет 0,5—1,0 °C; примеси всегда понижают температуру плавления;
- **температура кипения ($t_{кип}$)** — температурный интервал кипения чистых веществ, полученных перегонкой на ректификационных колонках, составляет десятые доли градуса;
- **относительная плотность (d_4^{20})** — выражается отношением массы вещества при определенной температуре (обычно 20 °C) к массе воды, взятой в том же объеме при температуре 4 °C;
- **показатель преломления (n_D)** — в случае жидких органических веществ для его определения используют рефрактометр; показатель преломления зависит от природы вещества, а также от его чистоты; как правило, приводят значения показателя преломления n_D' для желтой линии натрия (длина волны 589 нм) при температуре t .

ПРИНЦИПЫ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Качественный элементный анализ. Качественное определение углерода и водорода основано на окислении органических веществ. Вещество смешивают с оксидом меди(II) CuO и нагревают в пробирке с газоотводной трубкой, опущенной в известковую воду Ca(OH)_2 (рис. 1.2).

Атомы углерода, входящие в состав органического вещества, при окислении превращаются в углекислый газ, который можно обнаружить по образующемуся осадку карбоната кальция:



Из атомов водорода образуется вода, капельки ее можно увидеть в верхней части пробирки, а также обнаружить по посинению безводного сульфата меди(II) CuSO_4 , помещенного в верхнюю часть пробирки. На кислород, часто входящий в состав органических соединений, качественных реакций нет. Атомы азота в составе органического вещества обнаруживают, сплавления вещество с металлическим натрием. Азот при этом переходит в цианид натрия NaCN ; ион-анион обнаруживают по появлению синего окрашивания после добавления солей железа(II) и железа(III):

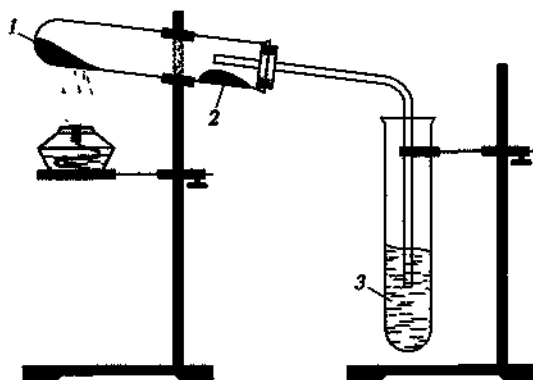
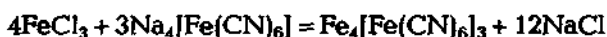
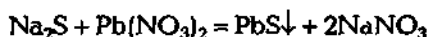


Рис. 1.2. Качественное определение наличия углерода и водорода в органическом веществе

1 — смесь органического вещества с оксидом меди(II), 2 — безводный сульфат меди CuSO_4 , 3 — раствор гидроксида кальция Ca(OH)_2



Атомы серы при сплавлении органического вещества с металлическим натрием образуют сульфид натрия Na_2S , который обнаруживают при помощи нитрата свинца(II): образующийся черный осадок сульфида свинца(II) указывает на присутствие серы в органическом веществе:



Атомы галогенов переходят в соответствующие соли, которые дают осадок с раствором нитрата серебра. Галогены можно обнаружить также при помощи пробы Бейльштейна — по зеленой окраске пламени, в которое внесена медная проволока с галогенсодержащим веществом.

Количественный элементный анализ. Для проведения количественного элементного анализа органических веществ используют приборы, позволяющие количественно уловить продукты сгорания веществ. Если вещество содержит только четыре элемента: углерод, водород, кислород и азот, то улавливают и взвешивают образовавшиеся при сгорании углекислый газ и воду (азот выделяется в сво-

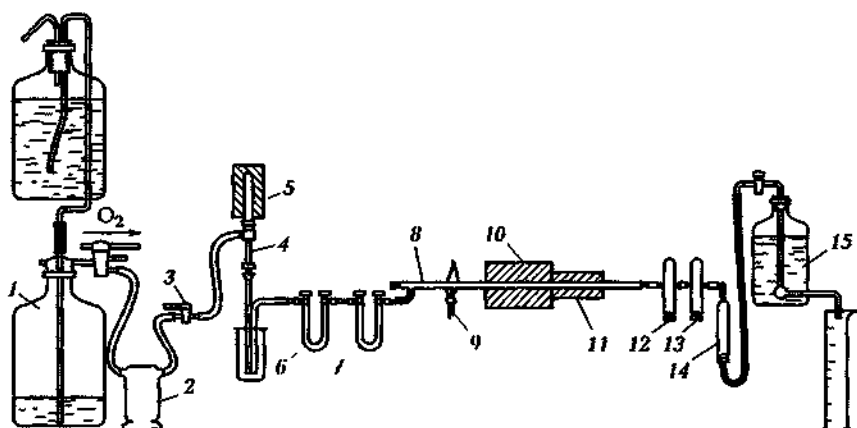


Рис 13 Установка для элементного анализа по методу М. О. Коршуна

1 — газометр, 2 — осушительная склянка, 3 — кран, 4 — прибор для очистки кислорода, 5, 10, 11 — электроды, 6, 7 — аппараты для поглощения соответственно H_2O и CO_2 , образующихся при сгорании кислорода, 8 — трубка для сжигания, 9 — газовая горелка, 12, 13 — аппараты для поглощения соответственно H_2O и CO_2 , образующихся после сжигания топлива, 14 — изолирующая трубка, 15 — аспиратор

бодном виде). Если вещество содержит атомы серы, галогенов и других элементов, к прибору присоединяют дополнительные поглощающие трубки, чтобы уловить соединения этих элементов. Можно использовать установку для проведения элементного анализа по методу М. О. Коршун (рис. 1.3).

1.3

УСТАНОВЛЕНИЕ ФОРМУЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Относительную молекулярную массу вещества можно найти по определенному алгоритму.

1. Обозначают формулу вещества с помощью индексов $x, y, z, \dots$ по числу элементов в молекуле. Если продуктами реакции горения являются углекислый газ и вода, вещество может содержать три элемента ($C_xH_yO_z$).

2. Составляют уравнение реакции горения без коэффициентов.

3. Находят количество вещества продуктов реакции горения.

4. Рассчитывают количество вещества углерода и водорода.

5. Если не установлено, что сжигаемое вещество — углеводород, рассчитывают массу углерода и водорода в продуктах реакции горения. Находят массу кислорода в веществе по разности массы исходного вещества и суммы рассчитанных масс углерода и водорода.

6. Находят соотношение индексов $x : y : z$, которое равно соотношению количеств веществ $n(C) : n(H) : n(O)$, приведенному к отношению целых чисел. Составляют простейшую формулу.

При необходимости по дополнительным данным в условии задачи приводят полученную простейшую формулу к истинной.

Пример. Углеводород, плотность паров которого по водороду $D_{H_2} = 15$, содержит 80 % углерода ($\omega(C) = 80\%$). Найдите молекулярную формулу углеводорода.

Решение. 1. Обозначим формулу углеводорода C_xH_y .

2. Вычислим массовую долю водорода $\omega(H)$ в соединении:

$$\omega(H) = 100 - \omega(C) = 100 - 80 = 20\%.$$

3. Найдем отношение индексов x и y .

$$x : y = \frac{\omega(C)}{A_r(C)} : \frac{\omega(H)}{A_r(H)} = \frac{80}{12} : \frac{20}{1} = 6,67 : 20,0 = \frac{6,67}{6,67} : \frac{20,0}{6,67} = 1 : 3, \quad (1.1)$$

4. $A_r(C) = 12, A_r(H) = 1$ — относительные атомные массы элементов

Простейшая формула соединения — CH_3 .

4. Рассчитаем относительную молекулярную массу углеводорода $M_r(C_xH_y)$:

$$M_r(C_xH_y) = M_r(H_2) \cdot D_{H_2} = 2 \cdot 15 = 30,$$

где $M_r(H_2) = 2$ — относительная молекулярная масса водорода H_2

Сравним найденное значение $M_r(C_xH_y)$ с относительной молекулярной массой, рассчитанной согласно простейшей формуле соединения — CH_3 :

$$M_r(C_xH_y) = 30, \quad M_r(CH_3) = 12 + 1 \cdot 3 = 15,$$

$$\frac{M_r(C_xH_y)}{M_r(CH_3)} = \frac{30}{15} = 2.$$

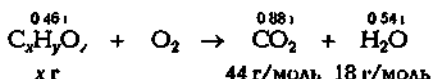
Таким образом, число атомов обоих элементов в простейшей формуле нужно увеличить в два раза. Истинная формула вещества — C_2H_6 .

Ответ. Молекулярная формула вещества — C_2H_6 .

Пример. При сжигании 0,46 г органического вещества получено 0,88 г оксида углерода(IV) и 0,54 г воды. Плотность паров вещества по водороду $D_{H_2} = 23$. Определите молекулярную формулу вещества.

Решение. 1. Обозначим формулу вещества $C_xH_yO_z$.

2. Составим уравнение реакции горения



3. Вычислим количества вещества углекислого газа $n(CO_2)$ и воды $n(H_2O)$:

$$n(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{0,88 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль},$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{0,54 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,03 \text{ моль},$$

где $m(CO_2)$, $m(H_2O)$ — массы углекислого газа и воды; $M(CO_2)$, $M(H_2O)$ — молярные массы углекислого газа и воды.

4. Вычислим количества вещества углерода $n(C)$ и водорода $n(H)$:

$$n(C) = n(CO_2) = 0,02 \text{ моль},$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \cdot 0,03 \text{ моль} = 0,06 \text{ моль}$$

5. Найдем массы углерода $m(C)$ и водорода $m(H)$ в веществе

$$m(C) = n(C) \cdot M(C) = 0,02 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 0,24 \text{ г},$$

$$m(H) = n(H) \cdot M(H) = 0,06 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0,06 \text{ г},$$

где $M(C)$, $M(H)$ — молярные массы атомов углерода и водорода

6 Определим массу кислорода $m(\text{O})$ в веществе:

$$m(\text{O}) = m(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) - (m(\text{C}) + m(\text{H})) = 0,46 - (0,24 + 0,06) = 0,16 \text{ г.}$$

7 Найдем количество вещества атомов кислорода $n(\text{O})$:

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{0,16 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль,}$$

где $M(\text{O})$ — молярная масса атомов кислорода

8 Найдем отношение индексов $x : y : z$

$$x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0,02 : 0,06 : 0,01 = 2 : 6 : 1$$

Простейшая формула вещества — $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

9 По дополнительному условию задачи определим истинную формулу вещества.

Относительная молекулярная масса согласно простейшей формуле.

$$M_r(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 \cdot 1 = 46.$$

Истинную относительную молекулярную массу вещества вычисляем по его плотности по водороду:

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = M_r(\text{H}_2) \cdot D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 23 = 46.$$

Таким образом, найденная простейшая формула вещества является истинной

Ответ. Молекулярная формула вещества — $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Что является объектом изучения органической химии? Как изменились задачи органической химии в процессе ее развития?
- 2 В чем сложность получения чистых органических веществ? Какие методы очистки органических веществ используют в лаборатории и промышленности?
- 3 Какие элементы, входящие в состав органических веществ, можно определить методами качественного элементного анализа?
- 4 При сгорании органического вещества массой 3,9 г, относительная плотность паров которого по воздуху равна 2,69, образовались оксид углерода(IV) объемом 6,72 л (н.у.) и вода массой 2,7 г. Какова формула вещества?
- 5 При сжигании углеводорода образовалось 22,0 г углекислого газа и 4,5 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода, зная, что он содержит 2 атома углерода

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А.М. БУТЛЕРОВА

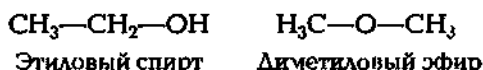
В 60-е гг. XIX в. великий русский химик А. М. Бутлеров (1828—1886 гг.) создал *теорию химического строения органических соединений*. Сформулируем основные положения этой теории.

1. Атомы в молекулах соединяются в определенном порядке в соответствии с их валентностью. Атом углерода в органических соединениях всегда четырехвалентен. Порядок связи атомов в молекуле называют *химическим строением*.

2. Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от их химического, электронного и пространственного строения.

3. Свойства веществ зависят от взаимного влияния атомов в молекулах.

Теория химического строения органических веществ позволяет объяснить явление изомерии. Например, молекулярной формуле C_2H_6O могут отвечать два разных по строению вещества — этиловый спирт и диметиловый эфир:



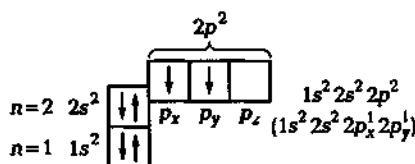
Следовательно, этиловый спирт и диметиловый эфир — изомеры.

В 1874 г. голландский ученый Я. Вант-Гофф и французский химик Ж. А. Ле Бель независимо друг от друга выдвинули идею, согласно которой четыре «валентности» атома углерода направлены в пространстве к четырем углам тетраэдра. Таким образом, теория химического строения А. М. Бутлерова дополнилась теорией о пространственном расположении атомов в молекуле, которая впоследствии легла в основу науки стереохимии.

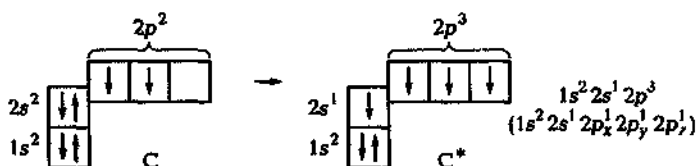
2.2.1. Гибридизация и ее типы

Углерод — первый элемент IV группы Периодической системы элементов. Два его электрона находятся на внутреннем первом $1s$ -уровне, на внешнем втором уровне — четыре электрона: $2s^2$ и $2p^2$.

В основном состоянии внутренний ($n = 1$) и внешний ($n = 2$) электронные уровни атома углерода имеют следующее строение:



Атом углерода в момент химической реакции возбуждается. При этом происходит распаривание $2s$ -электронов и переход одного из них на свободную $2p$ -орбиталь:



В результате такого перехода образуется четыре неспаренных электрона: один $2s$ и три $2p$.

Согласно экспериментальным данным все связи в симметрично построенных соединениях углерода (метан CH_4 , тетрахлорметан CCl_4 и др.) практически одинаковы. Объяснить этот факт помогает понятие *гибридизации орбиталей* (Л. Полинг, Ж. Слейтер, 1931 г.). Электроны в молекулах, как правило, располагаются не на «чистых» s - и p -орбиталях, а на «смешанных» — гибридных. Такие орбитали хорошо перекрываются с орбиталями других атомов, образуя более прочные связи. Этому способствует форма гибридных орбиталей.

Для атома углерода возможны три состояния с различными типами гибридизации.

sp^3 Гибридизация. При sp^3 -гибридизации происходит взаимодействие одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей. В результате образуется четыре одинаковые sp^3 -гибридные орбитали, строго ориентированные в

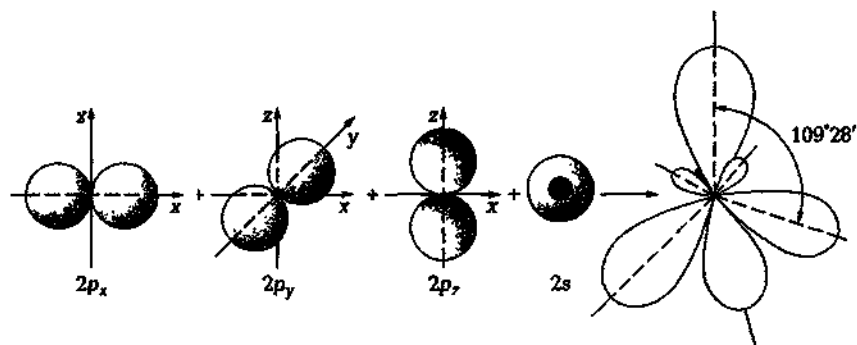


Рис 2 1 sp^3 -Гибридизация атома углерода

пространстве, расположенные относительно друг друга под углом $109^{\circ}28'$ (рис. 2.1), создающие геометрическую фигуру — тетраэдр.

Состояние атома углерода с sp^3 -гибридными орбиталями характерно для предельных углеводородов.

sp^2 -Гибридизация. Результатом взаимодействия одной $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей является sp^2 -гибридизация. При этом образуются три

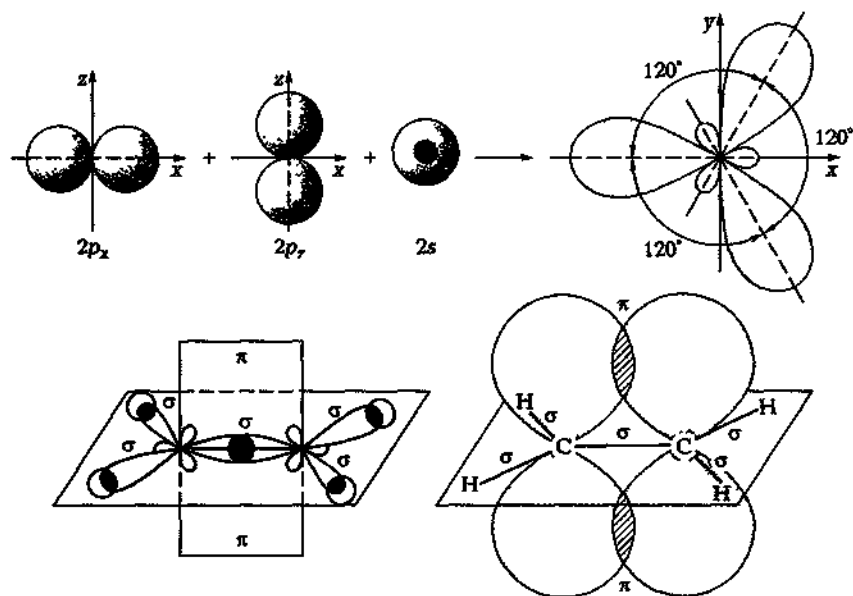


Рис 2 2 sp^2 -Гибридизация атома углерода

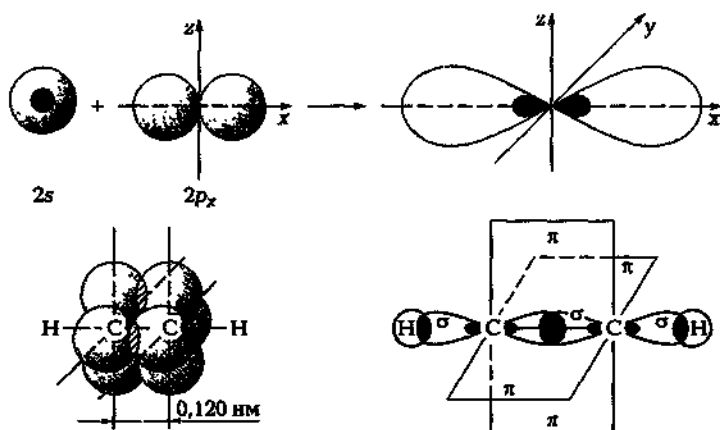


Рис 2.3 sp^2 -Гибридизация атома углерода

гибридные sp^2 -орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Третья $2p$ -орбиталь, не принимающая участия в гибридизации, располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости гибридных орбиталей (рис. 2.2).

Состояние атома углерода с sp^2 -орбиталями характерно для атомов углерода, связанных двойной связью.

sp -Гибридизация. При взаимодействии одной $2s$ - и одной $2p$ -орбитали образуются две гибридные sp -орбитали, расположенные на одной прямой линии. Другие две $2p$ -орбитали, не участвующие в гибридизации, расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 2.3).

Такой тип гибридизации характерен для атомов углерода, связанных тройной связью.

2.2.2. Природа и типы химической связи

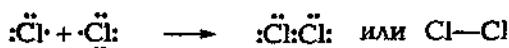
Основные типы химической связи — ионная и ковалентная.

Ионная связь. С помощью ионной связи построено большинство неорганических соединений. Эта связь возникает между атомами, электроотрицательности которых сильно отличаются, например между атомом натрия и атомом хлора в хлориде натрия NaCl . Процесс образования ионной связи состоит в передаче электрона от одного атома к другому. Возникают два противоположно заряженных иона, связанных силами электростатического взаимодействия, — ионный кристалл.



Ионная связь отличается значительной полярностью, а вещества, содержащие такую связь, характеризуются высокими температурами плавления и кипения, хорошей растворимостью в полярных растворителях, большой скоростью протекания реакций и электрической проводимостью их растворов.

Ковалентная связь. Между атомами, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно, образуется ковалентная связь, передача электронов при этом не происходит. Связь возникает за счет обобществления несвязанных электронов, принадлежащих обоим атомам до образования химической связи (В. Коссель, Г. Льюис, 1916 г.). Каждая из этих электронных пар образует только одну ковалентную связь:



Ковалентная связь может быть одинарной, двойной и тройной.

Связь между атомами, осуществляемую за счет одной пары электронов, называют *одинарной связью*, или σ (сигма)-связью. Такая связь может образоваться при перекрывании как *s*-, так и *p*-орбиталей, а также орбиталей, находящихся в состоянии sp^3 , sp^2 - и sp -гибридизации. При перекрывании двух *2p*-орбиталей σ -связь образуется при условии, что они перекрываются «лбами», а не «боками» (рис. 2.4).

В молекулах предельных углеводородов атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации, и в молекулах образуются только σ -связи.

Если в образовании ковалентной связи принимают участие две или три электронные пары, то такую химическую связь называют

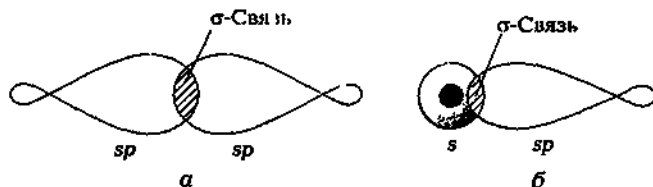
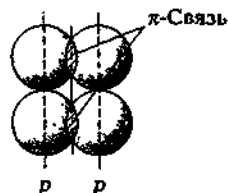


Рис. 2.4 Образование σ -связи при перекрывании:

а — двух гибридных sp -орбиталей атома углерода, *б* — *s*-орбитали атома водорода и гибридной sp -орбитали атома углерода

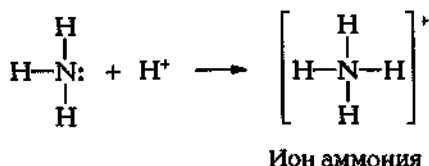
Рис 2.5 Образование π -связи при перекрывании негибридизованных p -орбиталей



кратной. Она может быть *двойной* (в случае участия двух пар электронов) или *тройной* (с участием трех пар электронов). Кратные связи состоят из одной σ -связи и одной или двух π (пи)-связей. В этом случае σ -связь образуется в результате перекрывания sp^2 -гибридизованных орбиталей, а π -связь — негибридизованных $2p$ -орбиталей (рис. 2.5).

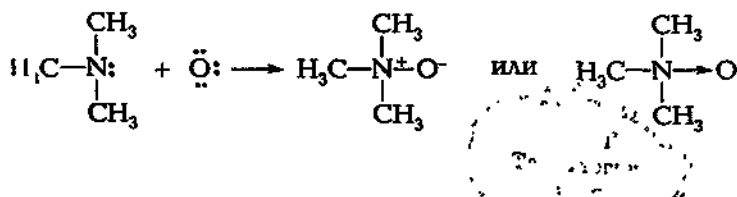
Ковалентная связь считается *неполярной*, если взаимодействующие атомы имеют одинаковые электроотрицательности. Если же электронная плотность смещена к одному из атомов, то такая связь будет *полярной*.

Координационная связь. Это — частный случай ковалентной связи. Координационная связь возникает, если один атом имеет неподеленную электронную пару, а другой атом готов ее принять, так как у него до октета не хватает двух или более электронов. В этом случае также происходит обобществление электронов:



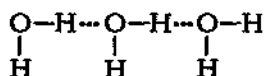
Атом, обладающий неподеленной парой электронов и предоставляющий их для образования химической связи, называют *донором*; атом, который принимает пару электронов, — *акцептором*. Поэтому такую связь часто называют *донорно-акцепторной*.

Работоспособностью координационной связи является *сепиолярная связь*. Последняя осуществляется за счет неподеленной пары электронов одного из атомов. Отдавая эту пару для образования связи, атом приобретает положительный заряд, а у другого атома, принявшего эту пару электронов, появляется отрицательный заряд. Новую (сепиолярную) связь можно рассматривать как одновремениое сочетание двух видов связи: ковалентной и ионной; например:



Водородная связь. Такая связь возникает между атомом, имеющим свободную электронную пару (например, атомом кислорода, азота, серы и др.), и атомом водорода, который связан с другим атомом полярной ковалентной связью, например $\text{O}-\text{H}$. В этом случае атом водорода обладает довольно высокой подвижностью, в результате чего возникает связь особого типа, энергия которой составляет всего 12,5—21,0 кДж/моль.

Возникновение водородной связи между молекулами воды можно изобразить следующим образом:



Водородная связь играет особо важную роль в живой природе.

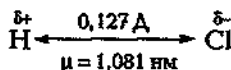
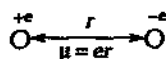
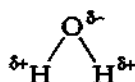
2.2.3. Характеристики ковалентных связей

Длина связи — расстояние между центрами связанных атомов.

Валентный угол — угол между направлениями связей, образуемых атомом.

Энергия связи — величина, характеризующая прочность связи; измеряется в килоджоулях на моль (кДж/моль). Чем больше энергия связи, тем эта связь прочнее, тем труднее ее разорвать.

Полярность связи (μ) — величина, указывающая на характер распределения электронов между связанными атомами; единица размерности — дебай (Д). В соответствии с электроотрицательностью атомов одна часть молекулы приобретает положительный заряд, другая — отрицательный. Возникающие заряды принято обозначать символами $\delta+$ и $\delta-$. Простейшим примером может служить молекула воды:



Поляризуемость — способность связи изменять (увеличивать) свою полярность под действием внешнего электромагнитного поля.

В табл. 2.1 приведены характеристики некоторых ковалентных связей.

Таблица 2.1 Значения длины, энергии, полярности и поляризуемости некоторых ковалентных связей

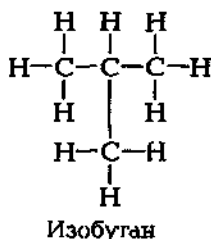
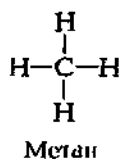
Связь	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль	Полярность связи, Δ	Поляризуемость связи, см^3
C—C	0,154	348	0	13,0
C=C	0,133	620	0	4,2
C $\equiv$ C	0,120	810	0	6,2
C—N	0,147	290	0,5	1,6
C=N	0,115	880	3,1	4,8
C=O	0,143	340	0,7	1,5
C(O)	0,121	710	2,4	3,3
C—I	0,140	485	1,4	1,4
C(Cl)	0,176	330	1,5	6,5
C(Br)	0,191	280	1,4	9,4
C(F)	0,212	240	1,3	14,6
H—C	0,109	415	0,4	1,7
H(O)	0,096	465	1,5	1,7
H(S)	0,137	200	1,0	2,4
H(H)	0,122	400	3,0	4,0



РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

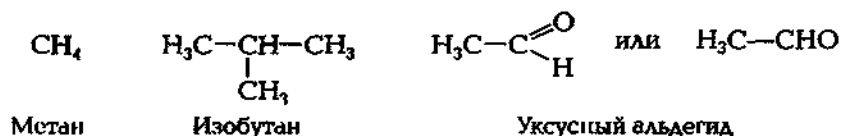
2.3.1. Структурные формулы органических соединений

Структурными формулами называют изображения молекул веществ, составленных с помощью символов для элементов и черточек для обозначения химических связей, например:

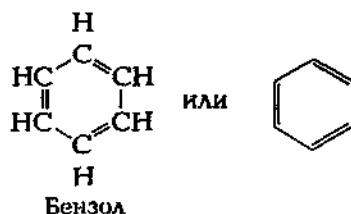
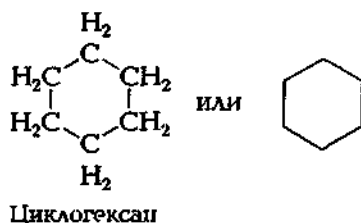


Одинарную связь обозначают одной черточкой, двойную — двумя, тройную — тремя. Число черточек у символа элемента строго соответствует его валентности.

Обычно структурные формулы записывают в сокращенном виде:



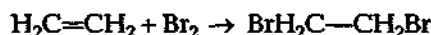
При изображении молекул циклических соединений символы атомов углерода и водорода, как правило, не указывают:



2.3.2. Типы реакций в органической химии и их механизмы

В органической химии встречаются реакции различных типов.

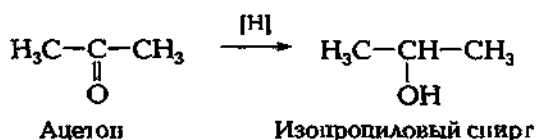
Реакции присоединения. В данном случае из двух (или нескольких) молекул образуется одна молекула нового вещества:



Этилен

1,2-Дибромэтан

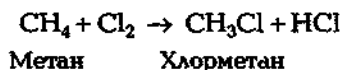
К реакциям присоединения можно отнести и *реакции восстановления* (восстанавливающий реагент обозначим символом [H]):



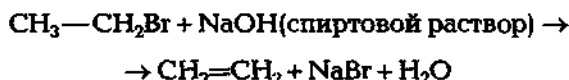
Частным случаем реакции восстановления является *реакция гидрирования*:



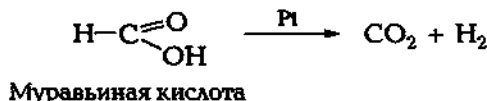
Реакции замещения. В молекуле один атом (или группа атомов) замещается на один другой атом (или группу атомов), в результате чего образуются новые соединения:



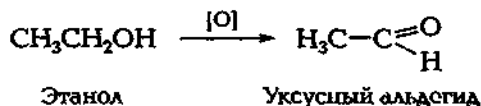
Реакции отщепления (элиминирования). В результате таких реакций образуется новое вещество, содержащее кратную связь:



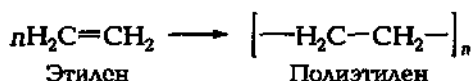
Реакции разложения. Эти реакции приводят к образованию новых веществ более простого строения:



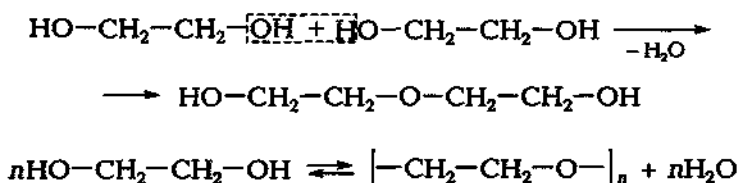
Реакции окисления. При окислении исходного соединения кислородом воздуха в присутствии катализаторов или окислителями (окисляющий реагент обозначим символом [O]) образуется новое вещество (или вещества):



Реакции полимеризации. В результате присоединения друг к другу большого числа простых веществ (мономеров), имеющих в молекуле кратную связь, образуется вещество сложного строения с большой молекулярной массой (полимер):



Реакции конденсации и реакции поликонденсации. В результате таких реакций — реакций соединения нескольких молекул, протекающих с отщеплением более простых молекул (воды, аммиака и др.) образуется сложное вещество:



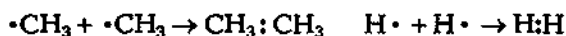
Механизмы химических реакций. Под механизмом химической реакции понимают путь, который приводит к разрыву существующей химической связи и образованию новой связи.

При гомолитическом (радикальном) разрыве ковалентной связи связывающая электронная пара разрывается, причем каждый из образующихся свободных радикалов сохраняет один неспаренный электрон, оставаясь электронейтральной частицей:



Радикальному разрыву обычно подвергаются неполярные (C—C, N—N) или малополярные (C—H) связи при высокой температуре, под действием ультрафиолетового (УФ) или радиоактивного излучения.

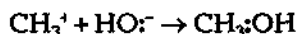
Радикалы и свободные атомы подвергаются дальнейшим превращениям, переходя в устойчивые конечные продукты; например:



При гетеролитическом (ионном) разрыве ковалентной связи связывающая электронная пара не разрывается, а целиком смещается к более электроотрицательному атому, который превращается в анион. Вторая частица, лишившись электрона, становится катионом. Частицу с положительным зарядом на атоме углерода называют карбкатионом (карбеневым ионом):

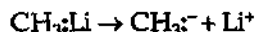


К гетеролитическому разрыву склонны сильнополярные и легко поляризуемые связи. Карбокатионы неустойчивы, они легко реагируют с частицами, обладающими отрицательным зарядом, а также с частицами со свободными электронными парами:

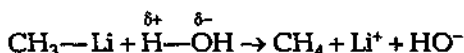


Такие частицы называют *нуклеофильными*.

Гетеролитический разрыв ковалентной связи может приводить и к образованию органических анионов (*карбанионов*), например:



Стабилизация карбанионов происходит в результате их реакций с *электрофильными* реагентами; например:

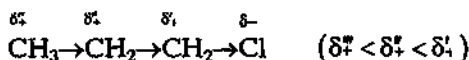


2.3.3. Взаимное влияние атомов в молекуле

Взаимное влияние атомов в молекуле связано с перераспределением электронной плотности. Это перераспределение может осуществляться при помощи двух электронных эффектов — индуктивного и мезомерного (эффекта сопряжения).

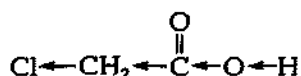
Индуктивный эффект. Под влиянием реагентов в молекулах происходит частичное смещение электронных облаков, σ -связь поляризуется. Особенно это заметно в случае молекул несимметричного строения (например, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Эффект, связанный со смещением электронной плотности вдоль σ -связей под влиянием различных по электронной природе атомов или групп, называют *индуктивным эффектом* (*I-эффектом*).

По мере удаления от атома (или группы атомов), вызывающего смещение электронной плотности, влияние индуктивного эффекта в молекулярных системах быстро ослабевает, например:



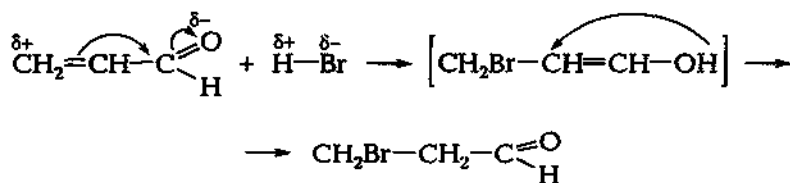
Если смещение электронной плотности происходит по цепи в сторону заместителя (например, атома хлора), то такой эффект называют *отрицательным* (*-I-эффектом*). В том случае, если атом (или группа атомов) смещает электронную плотность в сторону цепи (от заместителя), то индуктивный эффект будет *положительным* (*+I-эффект*).

Отрицательный индуктивный эффект может привести к возрастанию силы кислоты при замене атома водорода в радикале на атом галогена:



Мезомерный эффект. В молекулах с сопряженными двойными связями, содержащими электронодонорные или электроноакцепторные заместители, происходит смещение π -электронного облака вдоль системы. На противоположных концах такой системы появляются различные по знаку, но равные по величине частичные заряды. Такой тип электронного влияния называют *мезомерным эффектом* (*М-эффектом*), или *эффектом сопряжения*.

Группы, смещающие π -электронную плотность в сторону системы, проявляют *положительный мезомерный эффект* (*+М-эффект*). Группы, вызывающие такое смещение в свою сторону, обладают *отрицательным мезомерным эффектом* (*-М-эффект*). Сопряжение связей в нереагирующей молекуле называют *статическим эффектом сопряжения*. При взаимодействии молекулы, имеющей систему сопряженных связей, с реагентом происходит перераспределение электронной плотности. В этом случае проявляется *динамический эффект сопряжения*, например, как в случае реакции акролеина с бромоводородом:



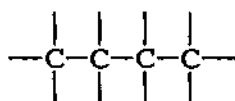
Мезомерный эффект в отличие от индуктивного эффекта передается по цепи сопряженных связей без ослабления (затухания).

2.4

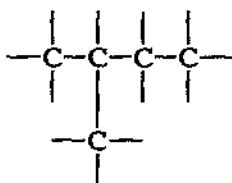
КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Все органические соединения в зависимости от строения углеродной цепи (углеродного скелета) классифицируют определенным образом.

1. **Ациклические соединения** — соединения с открытой (незамкнутой) цепью атомов углерода (линейной или разветвленной):



Линейная цепь



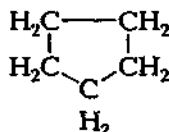
Разветвленная цепь

Такие соединения называют также **алифатическими**.

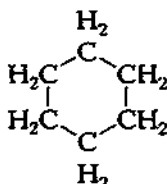
2. **Циклические соединения** — соединения, в которых атомы углерода образуют замкнутые цепи (циклы). В свою очередь циклические соединения делят:

1) на **карбоциклические** — соединения, цикл которых образован только атомами углерода; карбоциклические соединения могут быть:

■ **алициклическими**

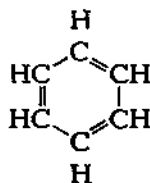


Циклопентан

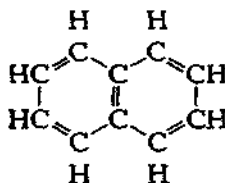


Циклогексан

■ **ароматическими**

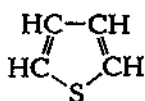


Бензол

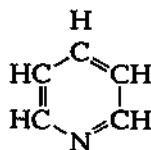


Нафталин

2) **гетероциклические** — соединения, цикл которых образован как атомами углерода, так и другими атомами (азота, кислорода) — гетероатомами



Тиофен



Пиридин

При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов (функциональные группы) образуются многочисленные органические соединения (табл. 2.2).

Таблица 2.2 Классы органических соединений

Класс	Общая формула	Класс	Общая формула
Углеводороды	$\text{R}-\text{H}$	Простые эфиры	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$
Галогенопроизводные углеводородов	$\text{R}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	Сложные эфиры	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$
Спирты	$\text{R}-\text{OH}$	Нитросоединения	$\text{R}-\text{NO}_2$
Альдегиды	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	Аминосоединения	$\text{R}-\text{NH}_2$
Кетоны	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$	Сульфокислоты	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$
Карбоновые кислоты	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	Металлоорганические соединения	$\text{R}-\text{M}$ $\text{R}-\text{M}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Каким образом с помощью теории химического строения органических соединений можно объяснить явление изомерии?
2. Определите тип гибридизации каждого атома углерода в молекулах веществ, формулы которых
 а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; б) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$; в) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$
 Изобразите электронное строение веществ, укажите характеристики связи

- 3 Определите классы, к которым относятся вещества, формулы которых.
- а) C_6H_{14} ; б) C_4H_{10} , в) $C_2H_5NO_2$, г) $CH_2=CH_2$; д) C_6H_5COOH
- 4 Определите тип следующих органических реакций:
- а) $CH_3-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$;
б) $CH_3-CH_2-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3-CHCl-CH_3 + HCl$,
в) $2CH_3Cl + 2Na \rightarrow 2NaCl + CH_3-CH_3$,
г) $CH_3-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + H_2O$;
д) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
- 5 Укажите, какие частицы образуются в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи

II

РАЗДЕЛ

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды — наиболее простые органические соединения, в состав которых входят только атомы углерода и водорода. Такие соединения различаются строением углеродной цепи, которая может быть линейной, разветвленной и замкнутой в цикл (карбоциклические углеводороды). Все алифатические углеводороды можно разделить по характеру связей между атомами углерода на две большие группы: насыщенные (предельные) и ненасыщенные (непредельные) углеводороды.

АЛКАНЫ (НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД, СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ АЛКАНОВ

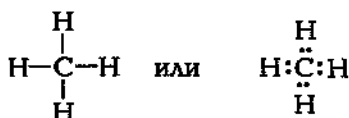
Гомологический ряд алканов. Простейший представитель алканов — метан CH_4 . Приведем ряд углеводородов, подобных метану:

CH_4	метан	C_9H_{20}	нонан
C_2H_6	этан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан
C_3H_8	пропан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан
C_4H_{10}	бутан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан
C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	тридекан
C_6H_{14}	гексан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан
C_7H_{16}	гептан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	пентадекан
C_8H_{18}	октан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан

Ряд соединений, обладающих сходным химическим строением, одинаковыми свойствами и отличающихся по составу на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$, называют **гомологическим рядом**. Члены этого ряда носят название **гомологов**, группу $-\text{CH}_2-$ называют **гомологической разностью**.

Общая формула алканов: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Строение алканов. Строение молекулы метана можно представить структурной или электронной формулой:



Углеродных алканов характерна sp^3 -гибридизация атомов углерода. Четыре равноудаленные расположения атомов в молекуле метана можно представить с помощью тетраэдрических и шаростержневых моделей (рис. 3.1, а, б). Особенно наглядны модели Бриггса (рис. 3.1, в).

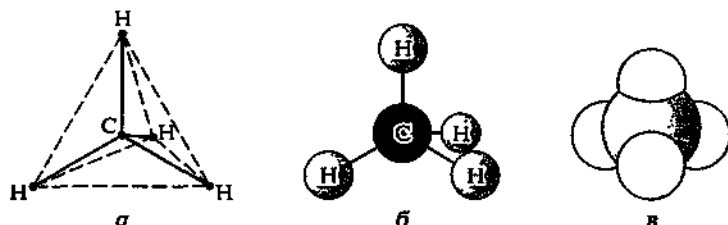
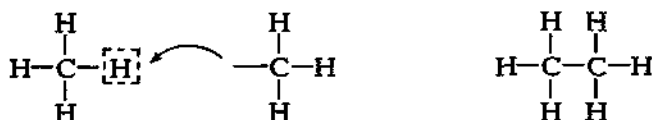


Рис. 3.1 Модели пространственного строения молекулы метана CH_4
а — тетраэдрическая, *б* — шаростержневая, *в* — по Бриггсу

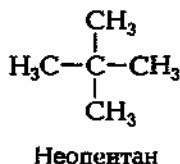
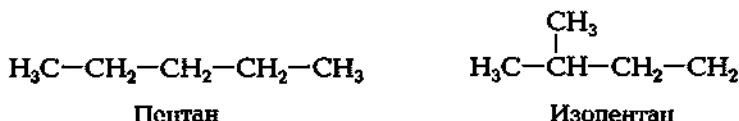
Заменяя атом водорода в молекуле метана на метильную группу $-\text{CH}_3$, можно получить структурную формулу следующего за метаном углеводорода — этана C_2H_6 :



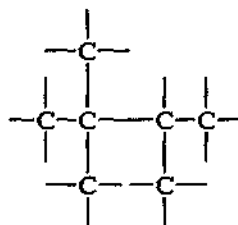
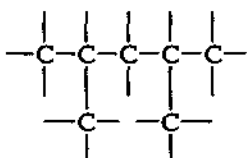
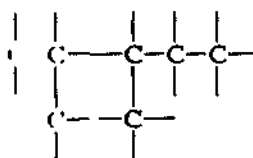
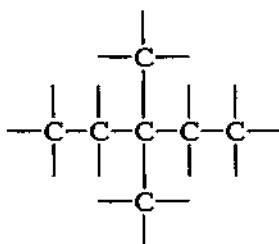
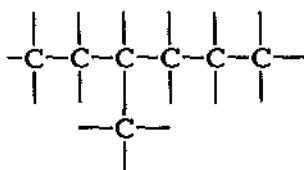
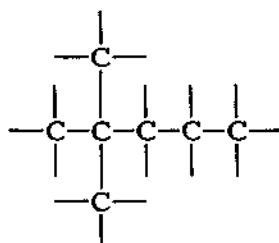
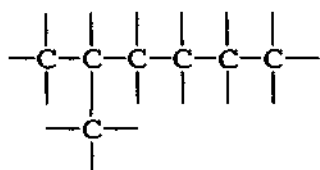
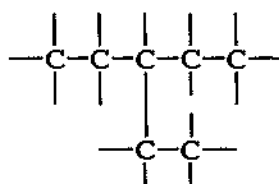
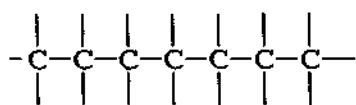
Добавляя еще одну метильную группу, получим следующий за этаном углеводород — пропан C_3H_8 :



Изомерия алканов. Первые члены гомологического ряда алканов: метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 — не имеют изомеров. Для бутана C_4H_{10} известны два изомера, для пентана C_5H_{12} — три:

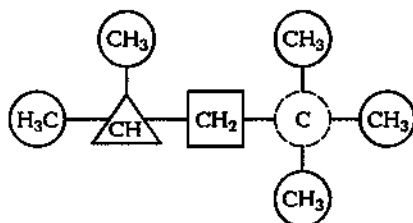


При составлении формул изомеров постепенно укорачивают основную цепь и располагают избытые из этой цепи атомы углерода в виде боковых цепей во всех возможных положениях. Например, углеродный скелет изомерных гептанов C_7H_{16} может быть построен следующим образом:



В зависимости от положения в углеродной цепи атом углерода может быть *первичным* (если он связан с одним атомом углерода), *вторичным* (если соединен с двумя атомами углерода), *третичным* (если участвует в связях с тремя атомами углерода) и *четвертичным* (если связан с четырьмя атомами углерода).

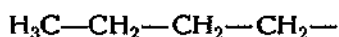
Продemonстрируем сказанное на примере 2,2,4-триметилпентана:



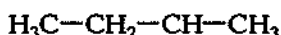
Здесь первичные атомы углерода заключены в кружок, вторичный атом — в квадрат, третичный — в треугольник, четвертичный — в пунктирный кружок.

Радикалы. Одновалентные остатки, возникающие при удалении атома водорода от алканов, называют *радикалами*, или *алкилами*. Названия алкилов производят от названий соответствующих углеводородов с заменой окончания -ан на -ил. Общая формула алкилов — C_nH_{2n+1} , их часто сокращенно обозначают R— (Alk—).

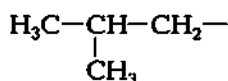
Молекулы метана и этана образуют по одному радикалу (метил $CH_3—$ и этил $C_2H_5—$). От молекулы пропана $CH_3—CH_2—CH_3$ можно удалить атом водорода двумя способами: от первичного атома углерода с образованием радикала *пропил* $CH_3—CH_2—CH_2—$ и от вторичного атома углерода с образованием радикала *изопропил* $(CH_3)_2CH—$. Молекулы бутана и изобутана также могут образовывать по два радикала каждая:



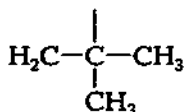
n-Бутил



втор-Бутил



Изобутил



трет-Бутил

Из этих примеров видно, что алкилы могут быть первичными, вторичными или третичными.



КОНФОРМАЦИИ АЛКАНОВ

Рассмотрим модель молекулы этана (рис. 3.2). При изменении пространственного положения одной из групп $CH_3—$ получаются

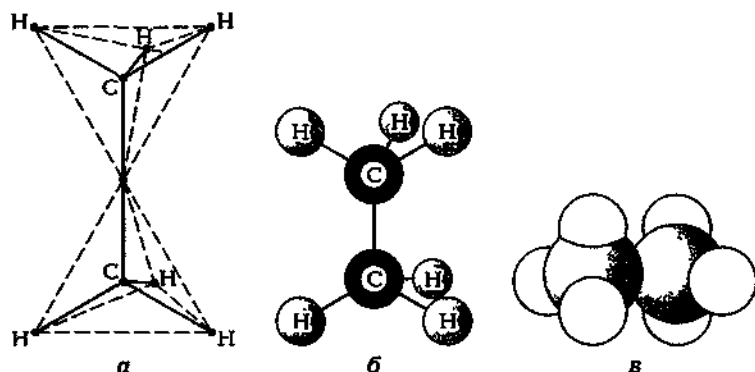


Рис. 3.2 Модели пространственного строения молекулы этана C_2H_6
 а — тетраэдрическая, б — шаростержневая, в — по Бриггсу

геометрические формы, отличающиеся взаимным положением этих групп (рис. 3.3, а, б). Эти формы можно изобразить в виде проекций (рис. 3.3, в, г). Такой способ изображения называют *формулами Ньюмена*.

Различные геометрические формы молекулы, переходящие друг в друга путем вращения вокруг одинарных связей, называют *конформациями*, или *поворотными изомерами*.

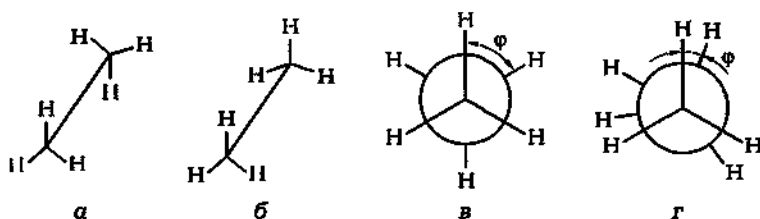


Рис. 3.3 Перспективные формулы (а, б) и формулы Ньюмена (в, г) двух конформаций этана (в — заторможенная, г — заслоненная)

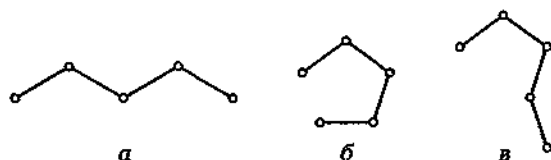


Рис. 3.4 Конформации цепи из пяти атомов углерода:
 а — все транс-образная, б — клешневидная, в — нерегулярная

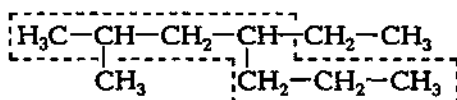
Для более сложных молекул возможно множество конформаций. Несколько конформаций для цепи из пяти атомов углерода показано на рис. 3.4. Какую бы конформацию ни приняла цепь атомов углерода, три ее соседних атома никогда не окажутся на одной прямой.

3.3 НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

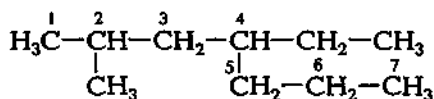
Названия первых четырех алканов тривиальные: метан, этан, пропан и бутан. Названия следующих гомологов, начиная с пятого, образуют сочетанием греческого числительного и суффикса -ан.

Чаще всего применяют *систематическую (международную) номенклатуру* органических соединений ИЮПАК (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии). Названия углеводородов составляют по определенному алгоритму.

1. Выбирают *главную цепь* — самую длинную цепь; например:

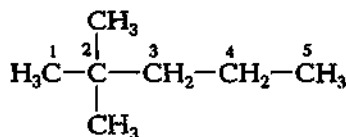


2. Главную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится радикал — заместитель. Если радикалов несколько, то цепь нумеруют так, чтобы цифры, указывающие их положение, были наименьшими:



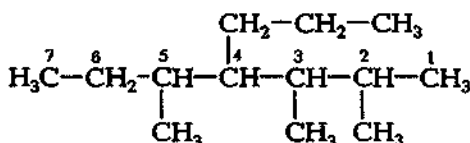
3. Указывают цифрами положение заместителей, затем называют эти заместители, а в конце добавляют название главной (самой длинной) цепи: 2-метил-4-этилгептан.

Если в главной цепи содержится несколько одинаковых заместителей, то их число обозначают приставками (ди-, три-, тетра- и т.д.), которые ставят перед названием радикала, а положение заместителей указывают цифрами; например:

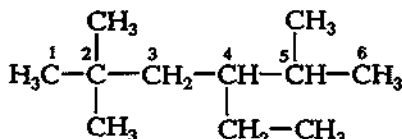


2,2-Диметилпентан

Если главную цепь можно выбрать несколькими способами, то выбирают цепь с наибольшим числом заместителей:



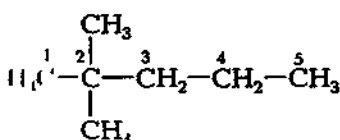
2,3,5-Триметил-4-пропилгептан



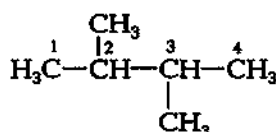
2,2,5-Триметил-4-этилгексан

Согласно систематической номенклатуре предпочтение отдают перечислению заместителей в алфавитном порядке.

Согласно рациональной номенклатуре за основу берут цепь атомов углерода, соответствующую определенному углеводороду (метану, этану, пропану и т. д.). Обычно алканы рассматривают как производные метана, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Выбирают за основу атом углерода, имеющий наибольшее число радикалов. Перечисляют по старшинству все заместители (используя соответствующие приставки, если они одинаковые) и заканчивают название словом «метан»:



2,2-Диметилпентан,
триметилпропилметан



2,3-Диметилбутан,
диметилизопропилметан

Рациональная номенклатура применяется для несложных молекул, радикалы которых содержат не более четырех атомов углерода.

04 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ

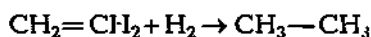
Природные источники. Насыщенные углеводороды довольно широко распространены в природе. Они содержатся в природных газах, нефти, угле и т. д. Например, метан, этан, пропан и дру-

гие алканы находятся в природных горючих газах или растворены в нефти. Природной смесью углеводородов является горючий воск, или озокерит, представляющий собой смесь твердых алканов.

Алканы можно получать сухой перегонкой (нагреванием без доступа воздуха) древесины, угля, торфа и горючих сланцев.

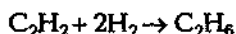
Синтетические методы. В промышленности и в лабораториях используют ряд синтетических методов получения алканов.

1. Гидрирование ненасыщенных углеводородов в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):



Этилен

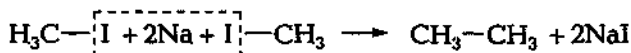
Этан



Ацетилен

Этан

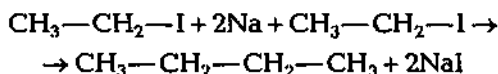
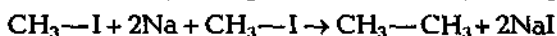
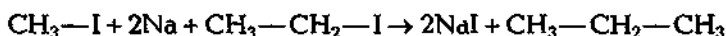
2. Реакция Вюрца позволяет получать алканы с большим числом атомов углерода в цепи, чем в исходных соединениях. Реакция заключается в действии металлического натрия на алкилгалогениды:



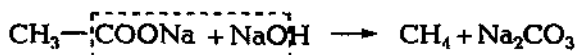
Иодметан

Этан

Если в реакцию вводят два различных алкилгалогенида (например, CH_3I и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$), то образуется не один продукт, а их смесь:



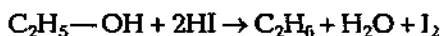
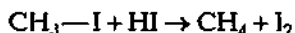
3. Сплавление солей карбоновых кислот с щелочами, например:



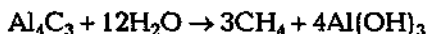
Ацетат натрия

Метан

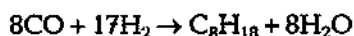
4. Восстановление производных алканов иодоводородной кислотой при нагревании:



5. Получение метана из карбида алюминия.



6. Синтез из оксида углерода(II) и водорода при нагревании. В качестве катализатора используют никель или кобальт:



(Образовавшуюся смесь алканов называют *синтетическим бензином*).

35

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Первые четыре члена гомологического ряда алканов — газообразные вещества, начиная с пентана — жидкости; углеводороды с числом атомов углерода 16 и выше — при температуре 20 °С твердые вещества (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Физические свойства алканов

Алкан	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^t	Число возможных изомеров
Метан	CH_4	-182,5	-161,5	0,4150 (-164)*	1
Этан	C_2H_6	-182,8	-88,6	0,5610 (-100)	1
Пропан	C_3H_8	-187,7	-42,0	0,5853 (-44,5)	1
Бутан	C_4H_{10}	-138,3	-0,5	0,6000 (0)	2
Пентан	C_5H_{12}	-129,7	36,1	0,6262 (20)	3
Гексан	C_6H_{14}	-95,3	68,7	0,6594 (20)	5
Гептан	C_7H_{16}	-90,6	98,4	0,6838 (20)	9
Октан	C_8H_{18}	-56,8	124,7	0,7025 (20)	18
Нонан	C_9H_{20}	-53,7	150,8	0,7176 (20)	35
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,6	174,0	0,7300 (20)	75
Нонадекан	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	10,0	270,6	0,7683 (20)	4347

В скобках указано значение температуры t (°С), при котором рассчитана относительная плотность данного вещества (температура воды 4 °С)

Алканы с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем алканы нормального строения, а температура плавления — более высокое значение.

Алканы легче воды и в ней практически не растворяются, но способны растворяться в большинстве органических растворителей.

Метан и этан, а также высшие алканы не имеют запаха, но среди других легколетучих низших алканов встречаются соединения, обладающие слабым запахом.

3.6

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Алканы не вступают в реакции присоединения. В обычных условиях они проявляют химическую инертность: не взаимодействуют с кислотами, щелочами, окислителями, активными металлами. Поэтому насыщенные углеводороды получили название *парафины* (лат. *parum affinis* — малое родство).

Разрыв связей C—C и C—H идет по гомолитическому механизму с образованием радикалов.

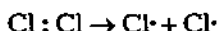
Таким образом, для насыщенных углеводородов различают химические реакции двух типов:

- 1) реакции замещения атома водорода с разрывом связи C—H;
- 2) реакции расщепления молекулы с разрывом и связей C—H, и связей C—C.

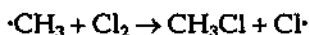
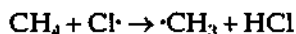
Реакции замещения. Легче всего замещение атома водорода проходит для третичного атома углерода, затем для вторичного, труднее всего для первичного атома углерода (*правило А. М. Зайцева*). Это объясняется тем, что энергия связи C—H первичного атома углерода — 420 кДж/моль, вторичного — 390 кДж/моль, третичного — 370 кДж/моль.

Реакции галогенирования. Галогенирование идет на свету (фотохимическое галогенирование) или при нагревании (термическое хлорирование при температуре 300 °C). Реакция галогенирования носит *радикально-цепной характер* (установлено лауреатом Нобелевской премии по химии академиком Н. Н. Семеновым).

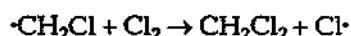
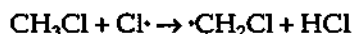
На первой стадии процесса происходит распад молекулы хлора на два свободных радикала — *зарождение (инициирование) цепи*:



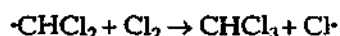
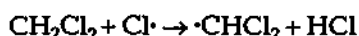
Затем начинается *рост цепи*, связанный с взаимодействием свободного радикала с молекулой алкана:



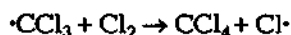
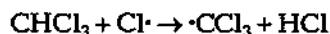
Хлорметан



Дихлорметан

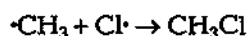
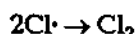


Трихлорметан (хлороформ)

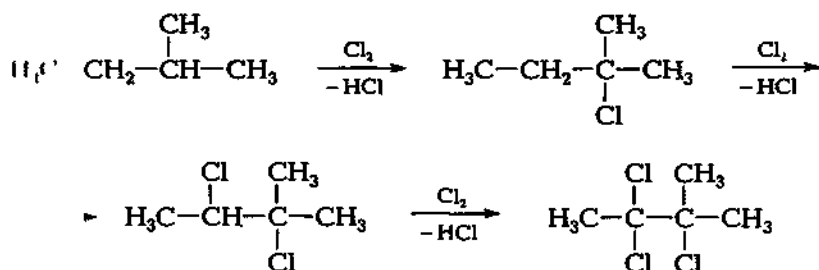


Тетрахлорметан

Реакция заканчивается обрывом цепи, который наступает в результате взаимодействия свободных радикалов:



Подобно метану вступают в реакцию хлорирования и другие алканы. При образовании полигалогенозамещенных соединений атомы галогена преимущественно замещают атомы водорода у одного и того же или у соседних атомов углерода:



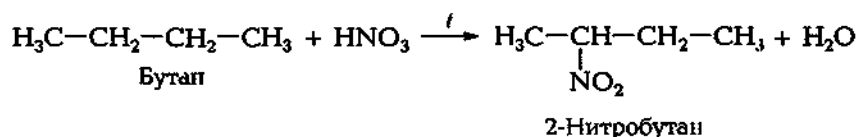
Направленность замещения зависит от природы галогена и условий, при которых ведется процесс. При низкой температуре разрывается самая слабая связь С—Н третичного атома углерода. При повышенной температуры избирательность снижается.

Относительную скорость отрыва атома водорода от групп —CH₃, —CH₂— и —CH— при хлорировании в газовой фазе при температуре 100 °С можно выразить следующим образом: 1 : 4,3 : 7, при хлорировании при освещении — 1 : 3,8 : 5, а при температуре 300 °С — 1 : 1,1 : 1. Для брома избирательность выше, чем для хлора. Так, при

температуре 127 °С относительная скорость бромирования этих же групп характеризуется соотношением 1 : 82 : 1 600.

При расчете выхода различных изомеров принимают во внимание число первичных, вторичных и третичных атомов углерода. Например, при хлорировании изопентана $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ скорость замещения атома водорода надо умножить на число атомов водорода соответствующего типа, т. е. для первичных — $1 \cdot 9 = 9$, для вторичных — $3,8 \cdot 2 = 7,6$, для третичных — $5,0 \cdot 1 = 5,0$. Получаем около 42 % первичных хлорпроизводных ($9 : (9 + 7,6 + 5) = 0,42$), 35 % вторичных хлорпроизводных и только 23 % третичных, несмотря на большую реакционную способность третичного атома водорода.

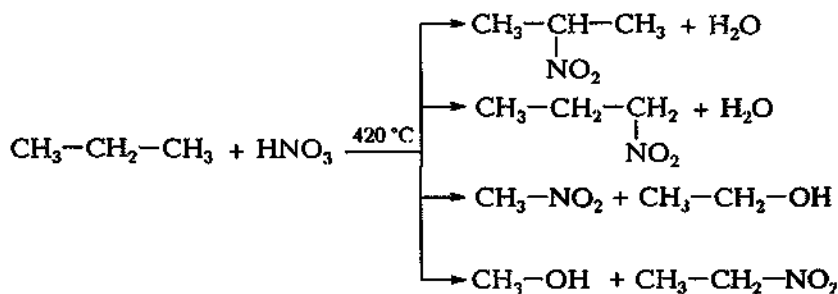
Реакции нитрования. На алканы действуют разбавленной (12—14%-й) азотной кислотой (реакция М. И. Коновалова, 1888 г.) при нагревании (~140 °С).



Процесс нитрования всегда сопровождается частичной деструкцией органического вещества — окислением, разрывом углерод-углеродных связей.

Поскольку азотная кислота действует на алканы как окислитель, наряду с нитросоединениями могут образовываться кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кислоты и т. д.).

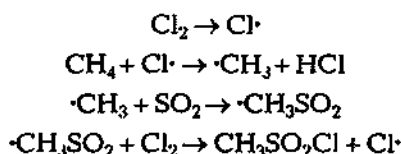
Нитрование пропана можно представить следующим образом:



Реакции сульфохлорирования. Реакция заключается в действии на алканы смесью диоксида серы и хлора:



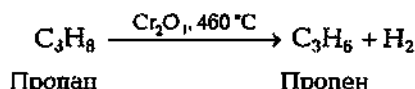
В качестве катализатора используют органические пероксиды или УФ излучение. Сульфохлорирование является цепным свободнорадикальным процессом:



Реакции сульфохлорирования. На алканы действуют диоксидом серы и хлором:

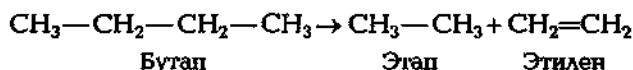


Реакции расщепления. Реакции *дегидрирования* (отщепления водорода). В присутствии катализатора оксида хрома(III) Cr_2O_3 из алканов за счет разрыва связи C—H можно получить непредельные углеводороды (алкены или алкины):



Крекинг*. При нагревании до 400—600 °C происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей. Такой процесс расщепления молекул высококипящих углеводородов на молекулы более легких, низкокипящих углеводородов носит название *крекинг* (англ. *crack* — расщепление).

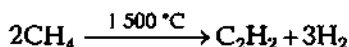
При крекинге алканов образуются алканы и алкены с меньшим числом атомов углерода в молекуле (по сравнению с исходной), например:

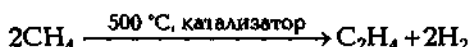
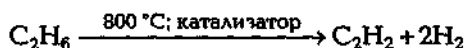


В результате крекинга высококипящие фракции нефти (мазут) превращаются в низкокипящие жидкие продукты — бензин, керосин, а также в наиболее ценные газообразные углеводороды — сырье для органического синтеза:

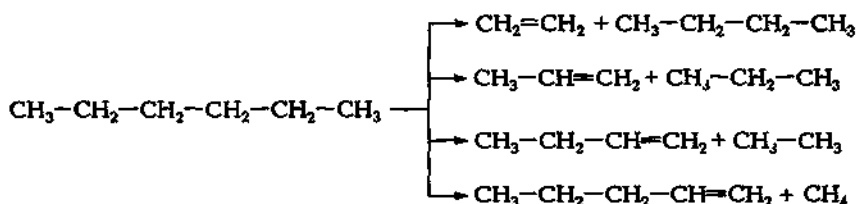


Крекинг метана и этана протекает по реакциям

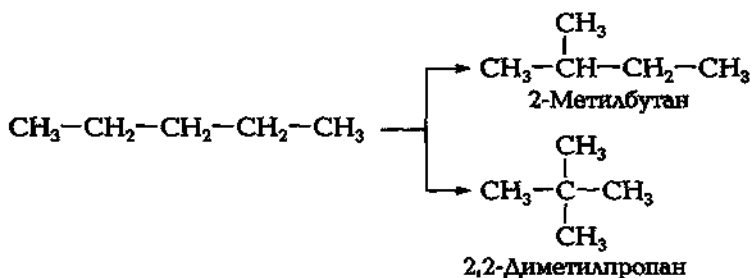




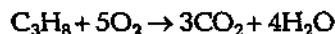
Крекинг высших алканов характеризует следующая схема:



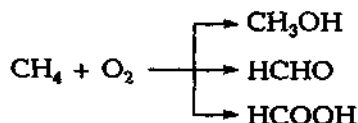
Реакции изомеризации. При нагревании алканов с числом атомов углерода не менее четырех в присутствии катализатора (AlCl_3) происходит превращение неразветвленной углеродной цепи в разветвленную:



Реакции окисления. Алканы при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ устойчивы к действию кислорода воздуха и обычных окислителей. При поджигании на воздухе алканы воспламеняются и горят, превращаясь в углекислый газ и воду (полное окисление):



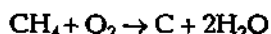
Неполное окисление, например метана, в присутствии различных катализаторов приводит к образованию метилового спирта, формальдегида, муравьиной кислоты:



В свободном состоянии алканы находятся в виде природных горючих газов или в виде растворенных в нефти попутных нефтяных газов. Природные горючие газы содержат до 98 % метана, а в качестве примесей — этан, пропан и др. Попутные нефтяные газы беднее метаном (30—80 %), но содержат значительное количество его гомологов: этан (4—20 %), пропан (5—22 %), бутаны (5—20 %), а также пентаны и др. Высшие алканы входят в состав нефти.

Метан CH_4 известен под разными названиями, указывающими на его нахождение в природе: болотный газ, рудничный газ.

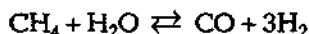
Метан используют в основном как дешевое топливо. Из него также получают многие ценные химические продукты: ацетилен, галогенопроизводные углеводородов, метиловый спирт, формальдегид и др. Метан служит для производства газовой сажи:



В лабораторных условиях метан получают прокаливанием смеси оксалата натрия с натронной известью:



При температуре 750—800 °С в присутствии катализатора (Ni) метан вступает во взаимодействие с водяным паром, образуя синтез-газ (смесь $\text{CO} + \text{H}_2$):



Синтез-газ — ценное сырье, которое используют для получения спиртов, альдегидов, кетонов и кислот.

Этан C_2H_6 получают из попутных нефтяных и природных горючих газов, где его содержание 10—15 %. Этан не растворяется в воде, горит с слабо светящимся пламенем, при дегидрировании превращается в этилен. Является дешевым сырьем для синтеза спиртов, эфиров, синтетического каучука и т. д.

Пропан C_3H_8 содержится в природных горючих газах (до 5 %) и в сырой нефтиспереработки. Дегидрированием из него получают пропен и смесь пропана и бутана используют в качестве топлива (бытовой газ, транспортируемый в баллонах).

Высшие алканы C_7H_{16} — $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ используют как растворители и бытовое топливо.

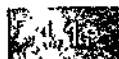
Низшие алканы $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ — $\text{C}_{44}\text{H}_{90}$ применяют для производства мыла, синтетических жиров, смазочных масел, пластифика-

торов, ненасыщенных соединений, используемых в синтезе высокомолекулярных, поверхностно-активных веществ и др.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Выберите формулы алканов и дайте им названия C_6H_{12} , C_4H_{10} , C_2H_6 , $C_{13}H_{26}$, C_6H_6 , C_9H_{20}
2. Какие из перечисленных углеводородов содержат третичный атом углерода. этан, 2-метилбутан, 3,3-диметилпентан, 2,3-диметилгексан?
3. Укажите пары гомологов. а) этан и этилен, б) пропан и этан; в) бутан и изобутан, г) 2-метилпентан и 2-метилгексан; д) 2,2-диметилпентан и 2-метилгексан.
4. Составьте структурные формулы всех изомеров гептана и дайте им названия согласно рациональной и систематической номенклатуре
5. Осуществите следующие превращения:
а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COONa \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CHBr-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$;
б) этан $\rightarrow$ бромэтан $\rightarrow$ *n*-бутан $\rightarrow$ изобутан $\rightarrow$ оксид углерода(IV).
6. Напишите уравнения реакций нитрования этана, бутана и изобутана. В каком случае будет наблюдаться наибольший выход продукта?

ЦИКЛОАЛКАНЫ (ЦИКЛИЧЕСКИЕ НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)



СТРОЕНИЕ, НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

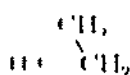
Существует большая группа органических веществ, в молекулах которых углеродная цепь замкнута в цикл; такие соединения называют *циклическими*. Они делятся на карбоциклические и гетероциклические. Карбоциклическими называют соединения, в молекулах которых цикл образован атомами углерода, соединенными друг с другом одинарными связями. Карбоциклические соединения называют также *циклоалканами*, *циклопарафинами* или *нафтенами*, так как производные циклопентана и циклогексана содержатся в некоторых сортах нефти. В молекулах *гетероциклических соединений* (рис. 1а, 21) в образовании цикла кроме атомов углерода участвуют атомы кислорода, азота, серы и др.

Молекулы незамещенных циклоалканов состоят из замкнутых в кольцо групп $-\text{CH}_2-$; по названию группы $-\text{CH}_2-$ циклоалканы называют иногда *полиметиленовыми углеводородами*.

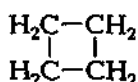
Строение и номенклатура. Как и в молекулах алканов, атомы углерода в молекулах циклоалканов связаны между собой σ -связями (соединение sp^3 -гибридизации).

Общая формула гомологического ряда циклоалканов: C_nH_{2n} .

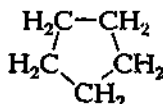
Общее название циклических соединений образуется добавлением приставки *цикло-* к названию соответствующего алифатического углеводорода:



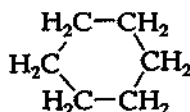
Циклопропан



Циклобутан

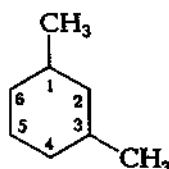


Циклопентан

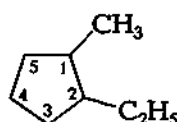


Циклогексан

При наличии заместителей в цикле их положения нумеруют таким образом, чтобы сумма номеров была наименьшей:



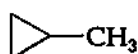
1,3-Диметилциклогексан



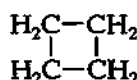
1-Метил-2-этилциклопентан

Изомерия. Для гомологов и производных циклических углеводородов возможны следующие виды изомерии:

1) изомерия, связанная с размером цикла:

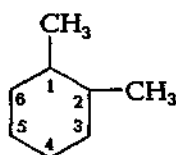


Метилциклопропан

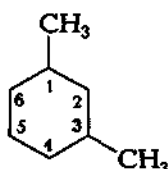


Циклобутан

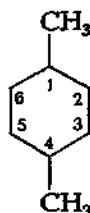
2) изомерия, связанная с положением заместителей в цикле:



1,2- Диметил-
циклогексан

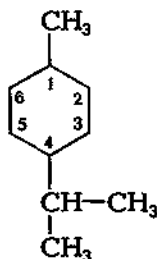


1,3-Диметил-
циклогексан

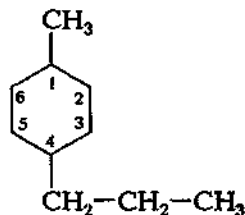


1,4- Диметил-
циклогексан

3) изомерия боковых цепей

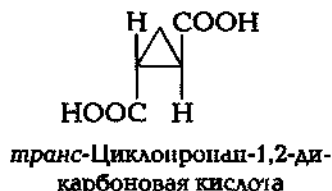


1-Метил-4-изопропилциклогексан



1-Метил-4-пропилциклогексан

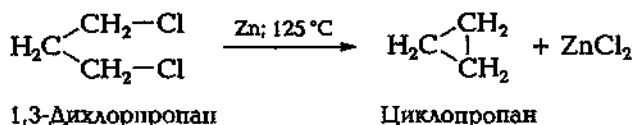
4) изомерия, связанная с расположением боковых цепей в пространстве, — *геометрическая (цис-, транс-) изомерия:*



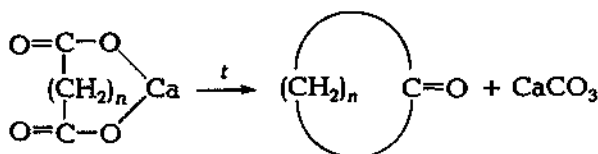
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

В лабораториях и в промышленности используют ряд способов получения циклоалканов.

1. Действие цинковой пыли на алкилдиалогениды. Например, из 1,3-дихлорпропана получают циклопропан:

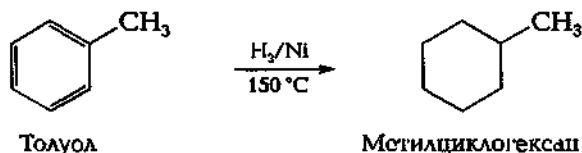


2. Пиролиз кальциевых солей двухосновных кислот. Реакция пиролиза протекает по схеме:



Образовавшийся циклический кетон восстанавливают до соответствующего углеводорода.

Циклогексан и его гомологи обычно получают из нефти либо гидрокрекингом бензола и его производных:



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Циклопропан, циклобутан — газы; соединения с числом атомов углерода в молекуле $n = 5 - 10$ — жидкости; высшие циклоалканы —

Таблица 4.1 Физические свойства некоторых циклоалканов

Циклоалкан	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Циклопропан	C_3H_6	-127,4	-33,3	0,689*
Циклобутан	C_4H_8	-90,2	12,9	0,703
Циклопентан	C_5H_{10}	-93,8	49,3	0,745
Циклогексан	C_6H_{12}	6,5	80,7	0,779

* При температуре -40°C

твердые вещества (табл. 4.1). Температуры кипения и плавления циклоалканов выше, чем алканов с тем же числом атомов углерода. Циклоалканы нерастворимы в воде.

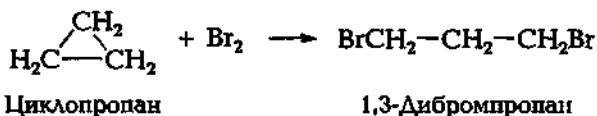
4.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Устойчивость циклов. Малые циклы ($n = 3, 4$) имеют меньшую устойчивость по сравнению с большими циклами. Обычные циклы ($n = 5-7$), средние циклы ($n = 8-11$) и большие циклы ($n \geq 12$) гораздо более устойчивы.

Перекрытие электронных орбиталей в циклопропане происходит в области, несколько сдвинутой наружу за счет их взаимного отталкивания. При этом угол между связями $\text{C}-\text{C}$ увеличивается от 60° до 104° , но связи приобретают частично перепредельный характер, что напоминает π -связи в алкенах (рис. 4.1). В циклобутане π -связи тоже изогнуты относительно оси $\text{C}-\text{C}$, но это отклонение гораздо меньше. Установлено, что плоским является только грехленный цикл, все остальные циклы имеют изогнутое строение; их можно представить в форме «банана» (рис. 4.2).

Химические свойства. По химическому характеру малые циклы склонны к реакциям присоединения, в результате которых происходит разрыв цикла. Циклы с большим числом звеньев более склонны к реакциям замещения.

Реакции галогенирования. Циклопропан и его производные легко присоединяют бром с разрывом цикла:



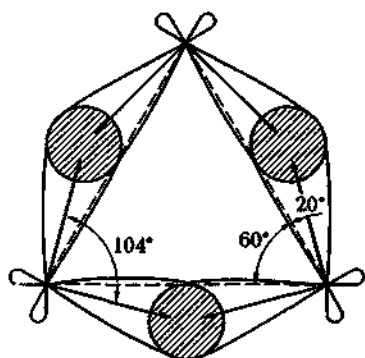


Рис. 4.1 Схема образования π -связей в циклопропане

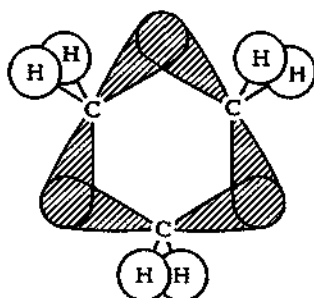
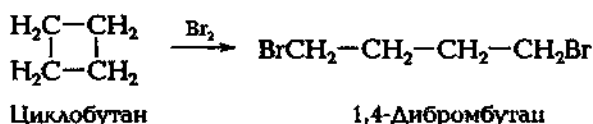
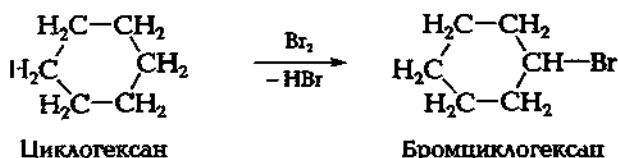


Рис. 4.2 «Банановые» связи циклопропана

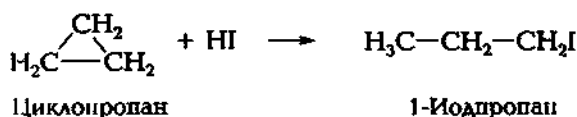
Циклобутан присоединяет бром труднее — лишь при повышенной температуре:



В случае циклопентана и циклогексана идет реакция замещения галогеном водорода на галоген:

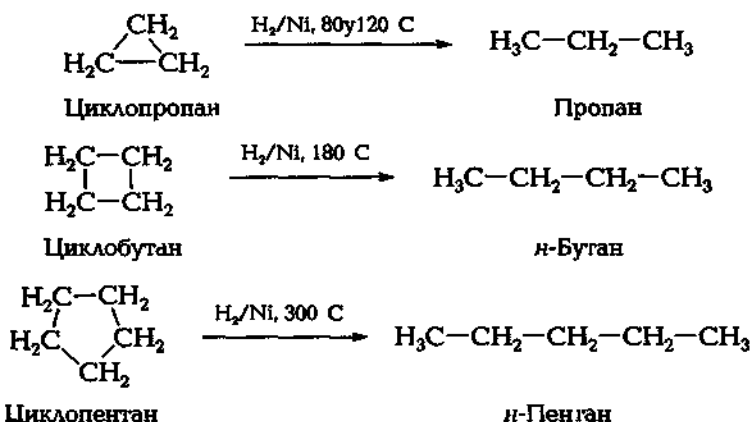


Реакции гидрогалогенирования. Циклопропан легко присоединяет галогеноводород — иодоводород с размыканием цикла и образованием пропилиодида:

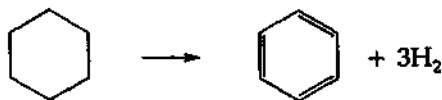


В циклобутаном эта реакция идет лишь при нагревании. Циклопентан и высшие циклы не присоединяют галогеноводородов.

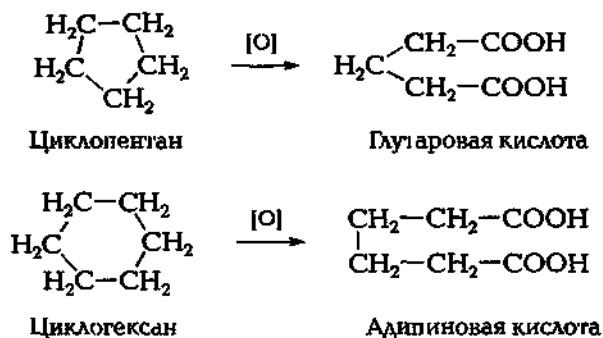
Реакции гидрирования. Циклоалканы C_3H_6 — C_5H_{10} способны к гидрированию по механизму присоединения, а циклогексан C_6H_{12} — нет:



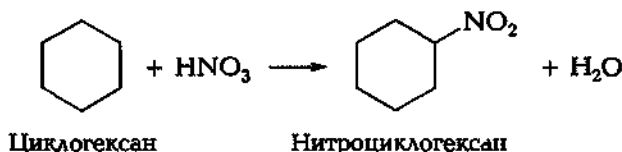
Для циклогексана возможно дегидрирование с образованием бензола:



Реакции окисления. Малые циклы окисляются при температуре 20°C раствором перманганата калия. При действии более сильных окислителей или при нагревании окисляются и другие циклоалканы. При этом образуются двухосновные кислоты с тем же числом атомов углерода:



Реакции нитрования. В условиях реакции М. И. Ковалова при действии азотной кислоты HNO_3 (12—14 %) происходит замещение атома водорода циклогексана на нитрогруппу:



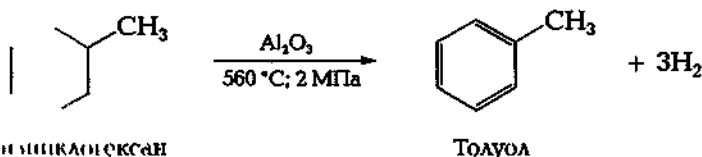
НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Нахождение в природе. Циклоалканы входят в состав некоторых нефтей (кавказской, калифорнийской и др.). Впервые циклоалканы были обнаружены в бакинской нефти В. В. Марковниковым, он дал им название *нафтенy*. Особенно распространены в природе соединения с пяти- и шестичленными циклами — циклопентан, циклогексан и их производные. Циклоалканы встречаются также в эфирных маслах растений.

Применение. *Циклопропан* C_3H_6 — газообразное вещество ($t_{\text{кип}} = -33^\circ\text{C}$). Используется в качестве анестезирующего средства.

Циклопентан C_5H_{10} — жидкость ($t_{\text{пл}} = -93,8^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 49,3^\circ\text{C}$); содержится в нефти. Используется как добавка к моторному топливу, также в органическом синтезе.

Циклогексан C_6H_{12} — жидкость ($t_{\text{кип}} = 81^\circ\text{C}$); содержится в нефти; может быть получен гидрированием бензола над никелевым или платиновым катализатором. Используется для синтеза адипиновой кислоты и капролактама — полупродуктов для производства синтетических волокон нейлона и капрона. Наиболее важными производными циклогексана являются циклогексаиол и циклогексанон. Их применяют как растворители. Циклогексан и его гомологи, называемые *нитроароматическими углеводородами*, при высокой температуре в присутствии катализатора могут превращаться в ароматические соединения (Н. Д. Зелинский, 1911 г.):



Вместо катализатора можно использовать также мелкоизмельченную платину или палладий. Этот метод называют *каталитическим нитрогенизацией*.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Какова общая формула углеводородов гомологического ряда циклоалканов? Напишите структурные формулы изомерных циклоалканов состава C_4H_8 и C_5H_{10} . Дайте им названия.
- 2 Напишите структурные формулы изомеров состава C_6H_{12} . Дайте им названия. Укажите, какие изомеры отличаются положением замещающих групп, какие — строением цикла.
- 3 Какие вещества образуются при действии металлического натрия а) на 1,3-дибромпентан; б) 2,4-дибромпентан, в) 1,4-дибромгексан, г) 2,5-дибромгексан?
- 4 Какие вещества образуются при гидрировании метилциклопропана, метилциклобутана и метилциклопентана? Для какого из указанных соединений реакция гидрирования идет в более мягких условиях?
5. Напишите формулы продуктов окисления циклопропана, циклобутана, метилциклобутана и метилциклопентана
- 6 Напишите уравнения реакций нитрования циклогексана и метилциклогексана

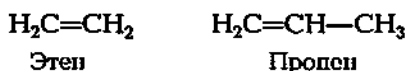
АЛКЕНЫ (НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА)

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА АЛКЕНОВ

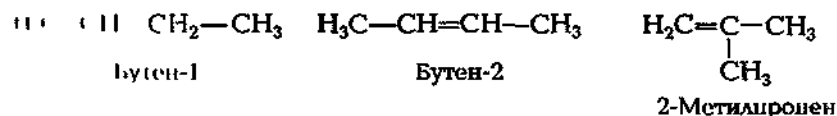
Алкенами (или олефинами) называют углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь.

Последним представителем ряда алкенов является этен (этилен). Гомологический ряд этиленовых углеводородов имеет общую формулу C_nH_{2n} , т. е. такую же, как ряд циклоалканов. Таким образом, алкены и циклоалканы — изомеры, относящиеся к различным гомологическим рядам.

Изомерия. Для алкенов возможна изомерия, связанная со строением углеродного скелета, и изомерия, обусловленная положением двойной связи в цепи. Первые два представителя гомологического ряда алкенов — этен и пропен (пропилен) изомеров не имеют; их строение можно изобразить только одной формулой:

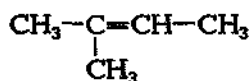


Углеводок C_4H_8 возможны уже три изомера. Первые два изомера отличаются положением двойной связи в неразветвленной цепи, третий — характером цепи:

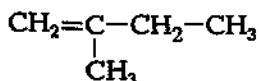


Углеводок C_5H_{10} имеет пять изомеров:

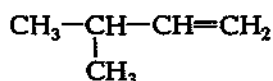




2-Метилбутен-2



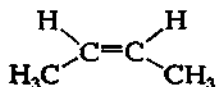
2-Метилбутен-1



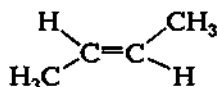
3-Метилбутен-1

Для алкенов возможен еще один вид изомерии — *геометрическая изомерия*. Геометрическая изомерия является одним из видов пространственной изомерии.

Изомеры, у которых одинаковые заместители расположены по одну сторону от двойной связи, называют *цис-изомерами*, по разные стороны — *транс-изомерами* (рис. 5.1):



цис-Бутен-2



транс-Бутен-2

цис-Изомер и *транс*-изомер отличаются многими физическими и химическими свойствами.

Номенклатура. Согласно систематической номенклатуре названия алкенов производят от названий соответствующих алканов с заменой суффикса *-ан* на *-ен*. Например, этан — этен, пропан — пропен и т. д. Главная цепь должна обязательно содержать двойную связь. Нумерацию этой цепи начинают с того конца, ближе к которому двойная связь. Цифру, обозначающую положение двойной связи, обычно ставят после названия цепи; например, пентен-1, пентен-2 и т. д. Остальной порядок составления названия такой же, как и в случае алканов:

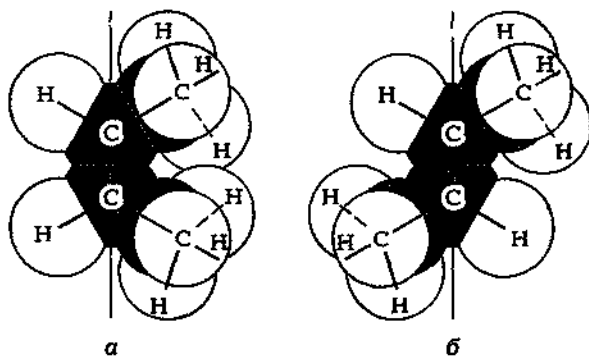
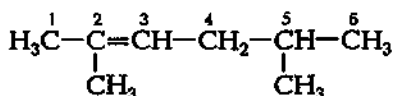


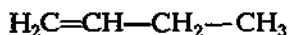
Рис 5.1 Модели пространственных (геометрических) изомеров бутена: а — *цис*-изомер, б — *транс*-изомер



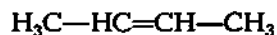
2,5-Диметилгексен-2

Алкены простого строения часто называют, заменяя суффикс *-ан* в алканах на *-илен*: этан — этилен, пропан — пропилен и т. д.

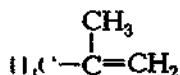
Рациональная номенклатура рассматривает алкены как производные этилена, содержащие вместо атомов водорода углеводородные радикалы; в случае необходимости уточняют положение радикалов у разных атомов этиленовой группировки, обозначая их греческими буквами α и β , например:



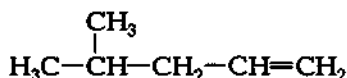
Бутен-1, этилэтилен



Бутен-2, *сим*-диметилаэтилен,
 α,β -диметилаэтилен

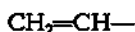


2-Метилпропен-1, *асим*-диметилаэтилен, α,α -диметилаэтилен



4-Метилпентен-1, изобутилэтилен

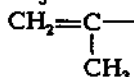
Приведем названия некоторых наиболее часто встречающихся радикалов алкенов:



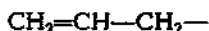
винил



пропенил



изопропенил



аллил



СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ЭТИЛЕНА

Особенная особенность строения алкенов — наличие в молекуле одной двойной углерод-углеродной связи.

Атомы углерода, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, каждый из них образует три σ -связи, лежащие в одной плоскости под углом 120° . Негибридизованные орбитали p -электронов расположены перпендикулярно плоскости σ -связей. В результате «бокового» перекрывания образуют вторую связь, называемую π -связью. Электронное облако π -связи частично расположено над плоскостью, а частично под плоскостью, в ко-

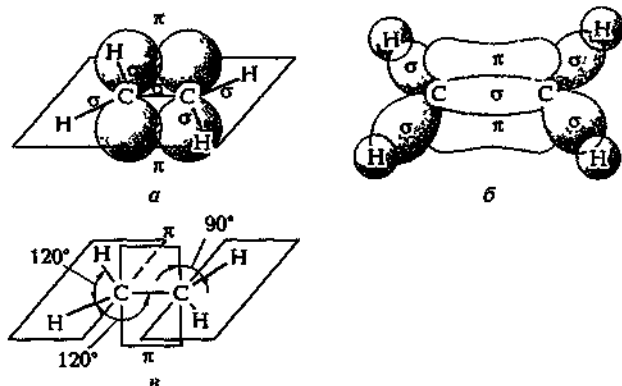


Рис 5.2 Строение этилена

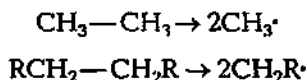
а — σ -связи и р-электронные облака, б — σ - и π -связи, в — геометрия молекулы

торой лежат атомы углерода. Таким образом, двойная связь представляет собой сочетание σ - и π -связей. «Боковое» перекрывание негибризованных р-орбиталей, образующих π -связь, сближает атомы углерода. Длина двойной связи $C=C$ равна 0,133 нм. Схема расположения атомов и связей в молекуле этилена приведена на рис. 5.2.

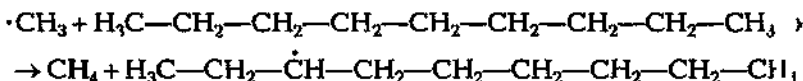
5.3 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ

Крекинг. Крекинг алканов, содержащихся в нефти, является промышленным способом получения алкенов.

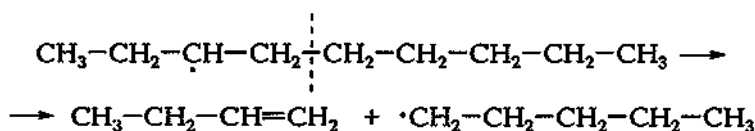
Высшие алканы расщепляются под действием высоких (400–700 °C) температур. Реакция расщепления протекает с образованием свободных радикалов:



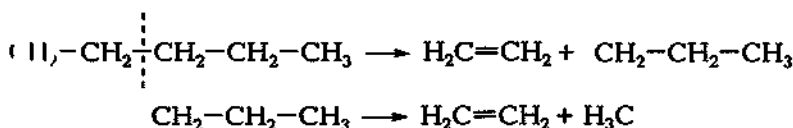
Образовавшийся радикал ($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{R}$) атакует молекулу высшего алкана и отрывает атом водорода от третичного или вторичного атома углерода, удаленного от конца цепи. В случае нонана процесс может протекать следующим образом:



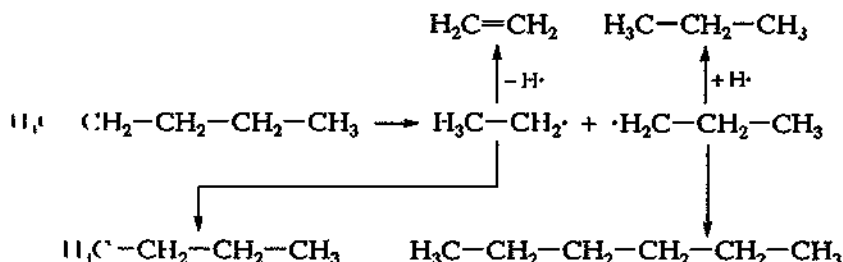
Затем идет разрыв молекулы в β -положении к атому углерода, несущему неспаренный электрон, при этом образуются алкен и новый радикал:



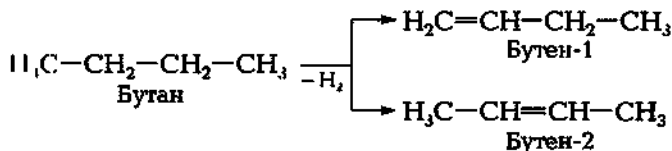
Многочисленное β -расщепление приводит к образованию большого количества алкенов, в частности этилена:



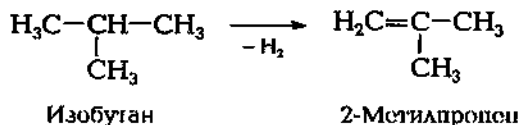
Одновременно образуются низшие алканы и водород:



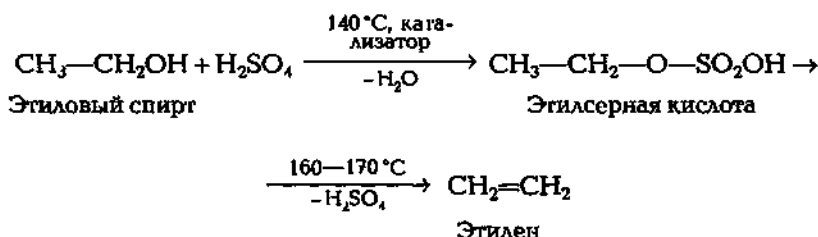
Алкоголиз алканов в промышленности. В присутствии хромокалиевого катализатора (K_2O , Cr_2O_3 , Al_2O_3) при температуре 560—620 °С из *n*-бутана получают бутилены:



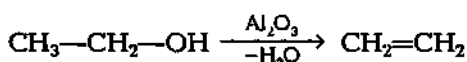
Аналогично этот процесс идет в случае изобутана:



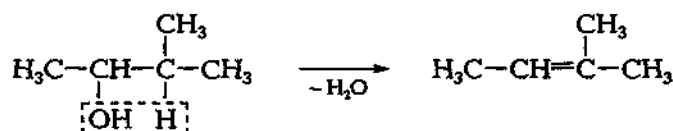
Дегидратация спиртов. Используют катализаторы — серную или фосфорную кислоты, Al_2O_3 , ZnCl_2 и др. (*жидкофазная дегидратация*):



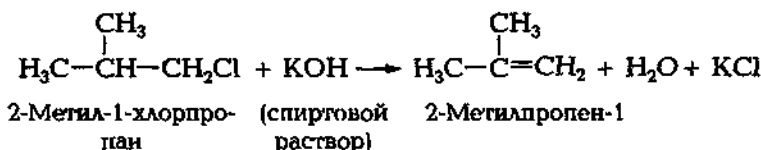
Этилен можно также получать, пропуская пары этилового спирта над катализатором Al_2O_3 при температуре $380\text{—}400^\circ\text{C}$ (*парофазная дегидратация*):



При дегидратации спиртов атом водорода наиболее легко отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, т. е. от третичного или вторичного (*правило А. М. Зайцева*):

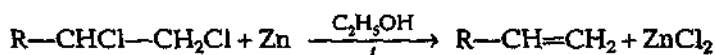


Дегидрогалогенирование. Данный процесс происходит при действии на алкилгалогениды спиртового раствора гидроксида калия:

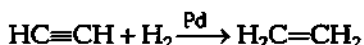


В соответствии с правилом Зайцева атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Дегалогенирование. При действии цинка или магния на алкилгалогениды с атомами галогена при соседних атомах углерода, в присутствии этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ образуются алкены:



Селективное гидрирование. В присутствии катализатора происходит селективное гидрирование:



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Первые три члена ряда ($n = 2 - 4$) представляют собой газы, $\text{C}_{11}\text{H}_{22} - \text{C}_{17}\text{H}_{34}$ — жидкости, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ и далее — твердые вещества. Все алкены имеют относительную плотность меньше единицы, обладают характерным запахом, в воде растворимы плохо, но все же лучше, чем соответствующие алканы (табл. 5.1).

Таблица 5.1 Физические свойства некоторых алкенов

Алкен	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Этилен	C_2H_4	-169,1	-103,7	0,5700
Пропен (пропилен)	C_3H_6	-187,6	-47,7	0,6100*
Бутен-1 (бутилен)	C_4H_8	-185,3	-6,3	0,5951
Бутен-2	C_4H_8	-138,9	3,7	0,6213
Пентен-2	C_5H_{10}	-105,5	0,9	0,6042
Метилапропен-1 (изобутилен)	C_4H_8	-140,4	-7,0	0,6260

* При температуре кипения $-47,7^\circ\text{C}$

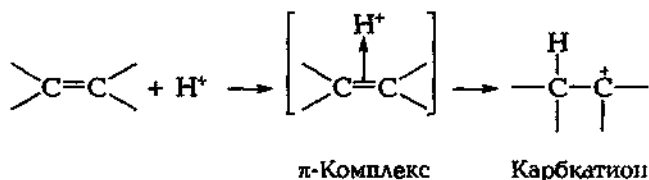


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

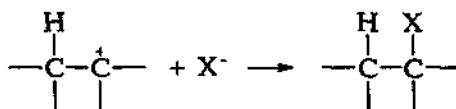
Химические свойства алкенов определяет наличие двойной $\text{C}=\text{C}$ углеродной связи. Электроны π -связи более доступны для атакующего реагента, чем электроны σ -связи. В результате разрыва π -связи освободившиеся валентности атомов углерода затрачиваются на присоединение атомов или групп атомов молекулы реагента.

Реакции присоединения. Большая часть реакций присоединения алкенов идет по гетеролитическому типу и относится к реакциям электрофильного присоединения (A_E).

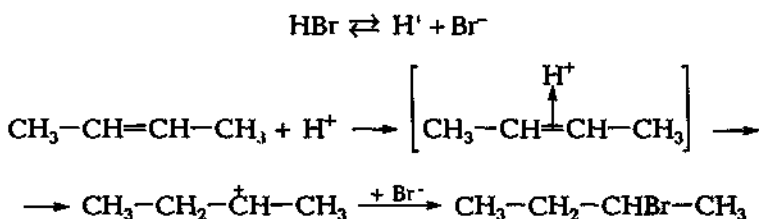
Решающей стадией таких реакций является взаимодействие электрофильной частицы с π -электронным облаком двойной связи. Часто в роли электрофильной частицы выступает протон H^+ , образующийся при диссоциации минеральных кислот (HCl , HBr , HI , H_2SO_4). Электрофильная частица за счет своего положительного заряда взаимодействует с электронами π -связи, образуя π -комплекс. Затем эта частица образует σ -связь с одним из ненасыщенных атомов углерода с участием электронов π -связи. Соседний атом углерода, лишившись электрона, приобретает положительный заряд. Вся частица становится карбокатионом:



На второй стадии карбокатион реагирует с анионом X^- , формируя вторую σ -связь. В результате образуется конечный продукт присоединения:

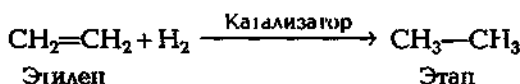


Рассмотрим типичный пример реакции A_E — присоединение бромоводорода к бутену-2:



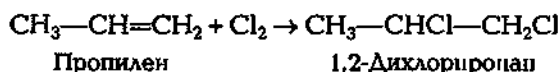
Скорость реакции определяется стадией присоединения протона с образованием карбокатиона.

Реакции гидрирования (присоединения водорода). Алкены, присоединяя водород в присутствии катализаторов (Pt , Pd) при температуре $20^\circ C$, переходят в насыщенные углеводороды:

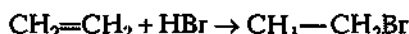


Если в качестве катализатора используют мелкоизмельченный никель, то реакция идет при температуре 150—300 °С (реакция Саттлера).

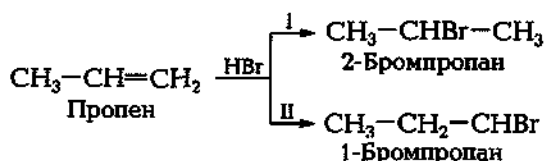
Реакции галогенирования (присоединения галогенов). При этом образуются алкилдигалогениды с атомами галогена при разных атомах углерода:



Реакции гидрогалогенирования (присоединения галогеноводородов). В результате реакции образуются алкилгалогениды:

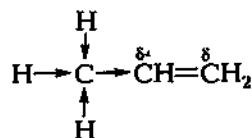


В случае несимметричных алкенов присоединение галогеноводорода может идти по-разному:

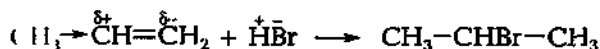


Правило В. В. Марковникова: при присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену атом водорода присоединяется по кратной связи к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а атом галогена — к наименее гидрогенизированному атому углерода. В случае пропилена гидрогалогенирование идет по реакции I.

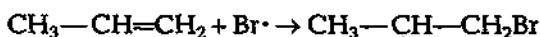
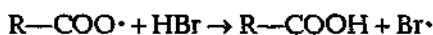
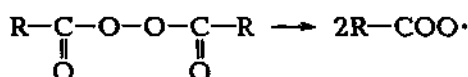
С позиций электронной теории правило Марковникова можно объяснить следующим образом: в молекуле пропилена под влиянием метильной группы, проявляющей +I-эффект, происходит сдвиг электронного облака π-связи в сторону последнего в цепи атома углерода.



При взаимодействии такой молекулы с галогеноводородом присоединение идет по схеме.

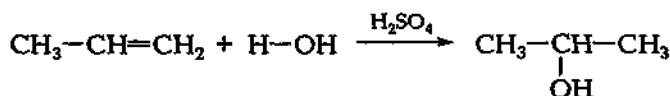


Если реакция протекает по радикальному механизму (в присутствии пероксидных соединений или кислорода), то порядок присоединения бромоводорода будет обратным правилу Марковникова (*пероксидный эффект Караша*, 1933 г.):

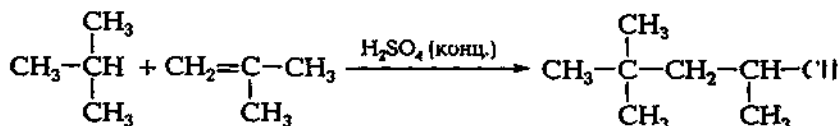


Пероксидный эффект имеет место только в случае присоединения бромоводорода. Присоединение к алкенам молекул HF, HI, H₂SO₄, H₂O и частично HCl в присутствии пероксидов происходит по правилу Марковникова.

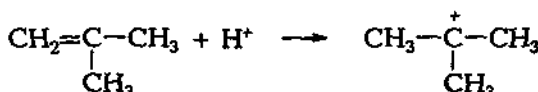
Реакции гидратации (присоединения воды). Вода присоединяется к алкенам в присутствии катализаторов (концентрированная H₂SO₄, Al₂O₃ и др.) с образованием спиртов. Реакция идет согласно правилу Марковникова:

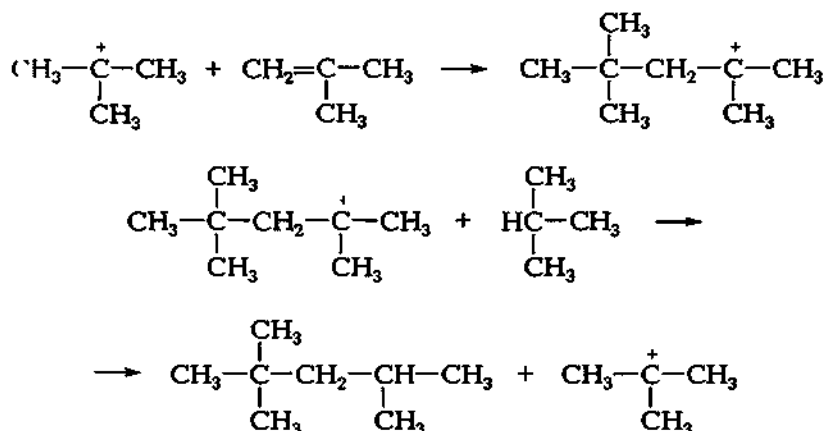


Реакции алкилирования. Алкилирование — это введение углеводородных радикалов (алкилов) в молекулы органических соединений. В качестве алкилирующих средств используют алкилгалогениды, непредельные углеводороды, спирты и другие органические вещества. Например, в присутствии концентрированной серной кислоты активно протекает реакция алкилирования изобутана изобутиленом:



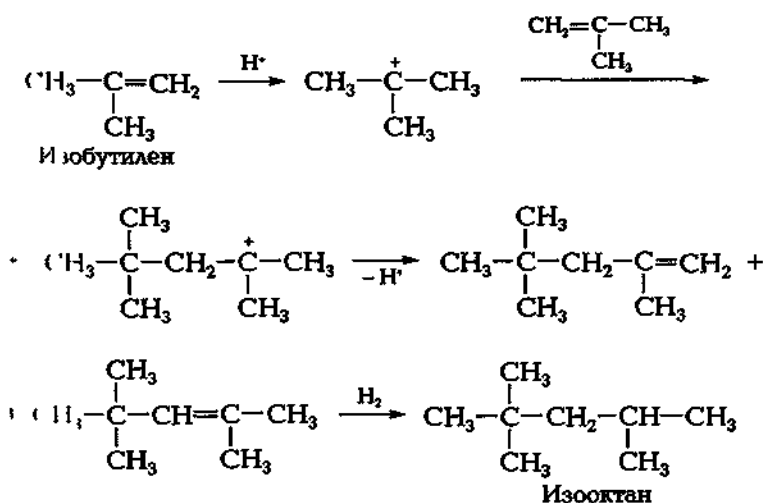
Механизм этой реакции следующий:



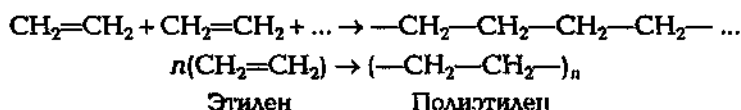


Получаемые разветвленные алканы — ценные компоненты горючего для двигателей внутреннего сгорания.

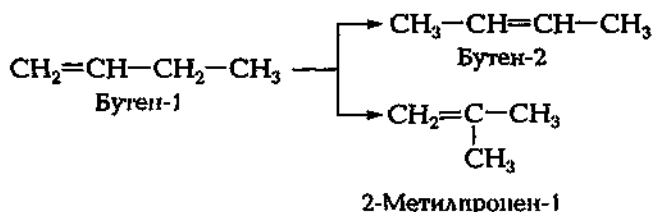
Реакция полимеризации. Молекулы алкенов могут вступать в реакцию между собой. Частный случай — реакция *димеризации* (удвоения) 2-метилпропена (изобутилена) под действием концентрированной серной кислоты (А. М. Бутлеров). В кислой среде молекула изобутилена присоединяет протон. Образовавшийся карбокатион соединяется по двойной связи второй молекулы алкена. При дальнейшем гидрировании получают изооктан:



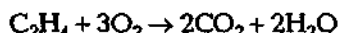
По реакции полимеризации можно получать полимеры — соединения высокой молекулярной массой:



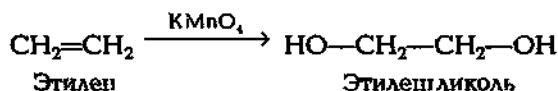
Реакции изомеризации. Изомеризация происходит при нагревании или в присутствии катализатора (AlCl_3):



Реакции окисления. В самых жестких условиях, при сжигании на воздухе, алкены превращаются в диоксид углерода и воду:

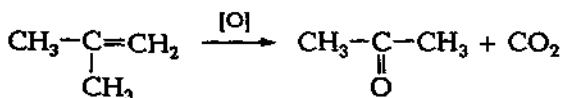
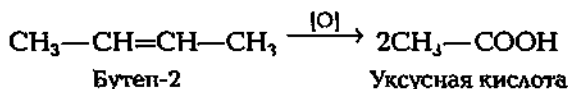
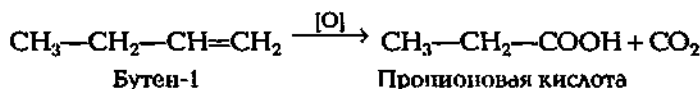


В более мягких условиях окисление в первую очередь идет по месту двойной связи. Осторожное окисление щелочным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов — гликолей:



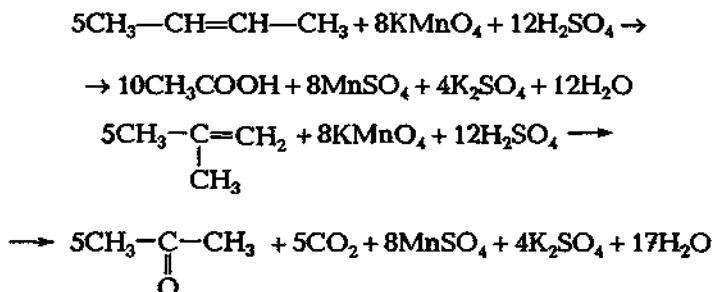
Эту реакцию открыл русский химик Е. Е. Вагнер. Реакция протекает быстро, наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия. Данный процесс служит качественной реакцией на двойную связь.

При действии более энергичных окислителей (кислого раствора перманганата калия, хромовой смеси) происходит окислительное расщепление молекулы алкена по месту двойной связи; например, окисление трех изомерных бутенов:

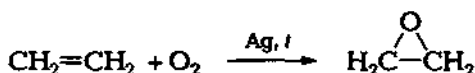


Если двойная связь была концевой (первая и третья реакции), то при окислении наряду с карбоновой кислотой или каким-либо другим продуктом образуется диоксид углерода. Если алкен имел строение $R-CH=CH-R'$ (вторая реакция), то образуются только карбоновые кислоты. Если у атома углерода, у которого находится двойная связь, нет водорода, то в результате окисления образуются кетоны (третья реакция).

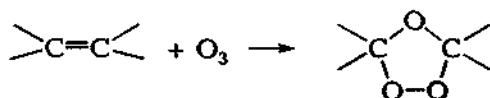
Приведем пример реакций алкенов с окислителями:



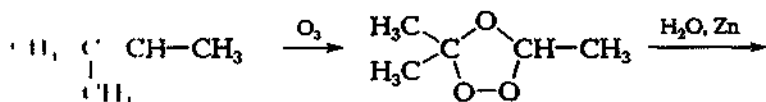
Каталитическое окисление кислородом воздуха приводит к образованию α -оксидов:



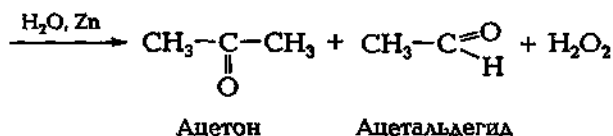
Реакции озонирования. Алкены легко реагируют с озоном, образуя циклические пероксиды, называемые *озонидами*:



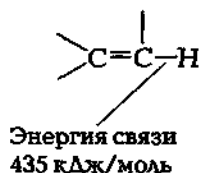
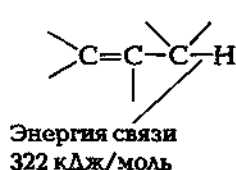
Озониды — вязкие жидкости или твердые вещества. Они очень неустойчивы, легко взрываются. Обычно их не выделяют, а сразу после получения разлагают водой. Так, при озонировании 2-метилбутен-2 сначала образуется его озонид, затем при разложении он распадается на кетон и альдегид:



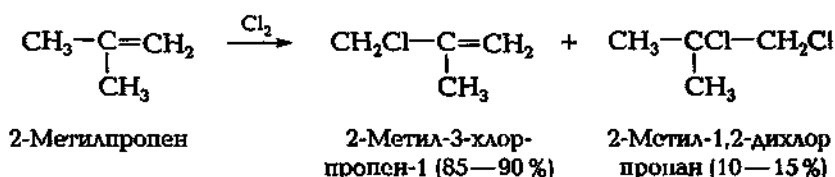
2-Пentanон-2



Реакции замещения. В случае проведения реакции в паровой фазе при температуре 400—500 °С алкены могут вступать в реакции замещения. Наиболее легко замещается атом водорода у α-углеродного атома по отношению к двойной связи:



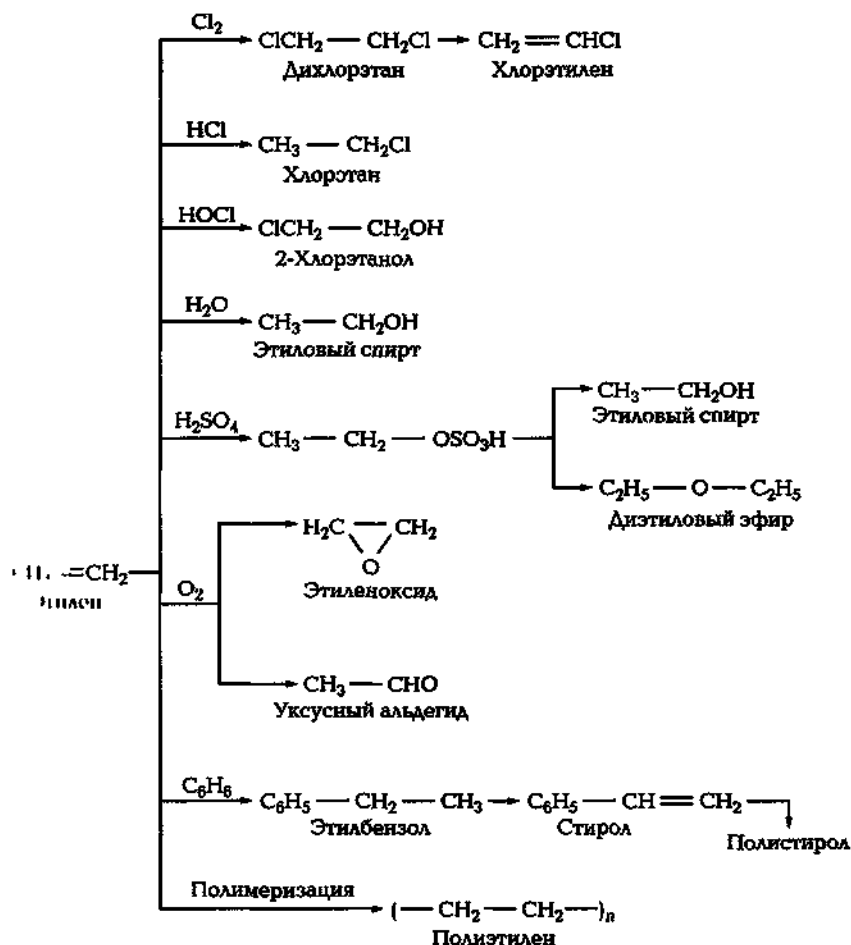
Например, 2-метилпропен при действии хлора лишь в незначительной степени превращается в дихлорзамещенное производное (10—15 %); главным продуктом (85—90 %) оказывается непредельное соединение:



5.6 НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АЛКЕНОВ

Этен (этилен) C_2H_4 — газ, мало растворим в воде (в 1 объеме воды при температуре 0 °С растворяется 0,25 объема этилена), лучше в этиловом спирте (в 1 объеме спирта — 3,6 объема); горит более ярким пламенем, чем метан, поскольку содержание углерода в этилене выше. Смесь этилена с воздухом взрывоопасна. Этилен образуется при сухой перегонке органических веществ. В нашей стране практически весь этилен (более 80 %) получают пиролизом бензина, около 10 % — дегидрированием этана.

Этилен является одним из важнейших полупродуктов для химического промышленного органического синтеза. Важнейшие направления химического использования этилена приведены на рис. 5.3.



1.1.1 Техническое использование этилена

Пропен (пропилен) C_3H_6 — бесцветный газ; в промышленности получают из газов крекинга нефти или дегидрированием пропана. В лабораторных условиях пропилен можно получать, пропуская пары пропанолового или изопропилового спирта над оксидом алюминия при температуре 300—400 °С. Пропилен используют для получения изопропилового спирта, а также *n*-бутанола, полипропилена, акрилонитрила, аллилхлорида, изопропилового спирта, синтетического каучука.

Бутен-1, бутен-2 и 2-метилпропен-1 (изобутилен) C_4H_8 можно получать из газов крекинга и пиролиза нефти, а также из природ-

ных газов. Бутен-1 применяют для получения бутадиена-1,3 и изооктана. Из изобутилена получают изооктан и изопрен.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов состава C_5H_{10} . Дайте им названия согласно рациональной и международной номенклатуре. Укажите, какие изомеры отличаются структурой углеродного скелета, какие — положением двойной связи.
- 2 Напишите структурные формулы *транс*-2-метилгексена-3 и *цис*-пентена-2.
- 3 Какие вещества можно получить при каталитическом дегидрировании пентана и 2-метилпентана?
4. Объясните механизм реакции электрофильного присоединения бромоводорода к триметилэтилену.
- 5 Напишите уравнения реакций окисления бутена-1 и бутена-2 в различных условиях:
 - а) горение на воздухе,
 - б) действие разбавленного (1%-го) раствора $KMnO_4$,
 - в) действие концентрированного раствора $KMnO_4$ в кислой среде при нагревании.
- 6 Какие вещества образуются при озолизе 3,4-диметилгексена-2 и 3,4-диметилгексена-3?
- 7 Этиленовый углеводород массой 7 г обесцвечивает 640 г бромной воды с массовой долей брома 2,5%. Определите молекулярную формулу алкена.

АЛКИНЫ (НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА АЦЕТИЛЕНА)

6.1

СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКИНОВ

Нечетные углеводороды, молекулы которых содержат тройную связь, называют *ацетиленовыми углеводородами*, или *алкинами*.

Общая формула алкинов — C_nH_{2n-2} .

Строение алкинов. Атомы углерода, образующие тройную связь, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Тройная связь представляет собой сочетание одной σ - и двух π -связей. На рис. 6.1 показано положение связей в молекуле ацетилена. При образовании тройной связи атомы углерода сближаются больше, чем при образовании двойной связи; длина тройной углерод-углеродной связи 0,120 нм.

Молекула этина (ацетилена) линейная. Все четыре атома, образующие молекулу C_2H_2 , находятся на одной линии.

Изомерия алкинов. Изомерия ацетиленовых углеводородов обусловлена строением углеродной цепи и положением тройной связи; изомерия сходна с алкенами.

Номенклатура алкинов. Принцип построения названий алкинов такой же, что и алкенов.

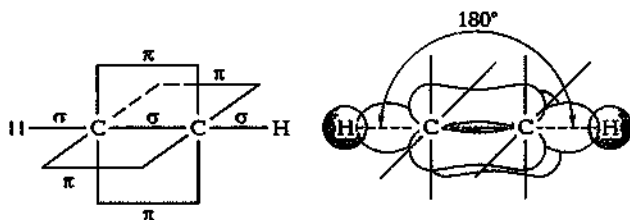


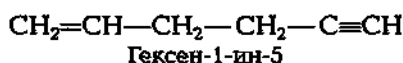
Рис. 6.1 Строение ацетилена

Согласно рациональной номенклатуре алкины рассматривают как производные ацетилена.

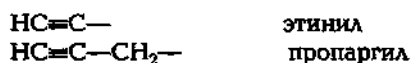
Согласно систематической номенклатуре названия алкинов имеют суффикс -ин. При составлении названия выбор главной цепи и начало нумерации атомов углерода цепи определяет тройная связь, например:



Если в молекуле одновременно имеется тройная и двойная связи, то начало нумерации определяет двойная связь:



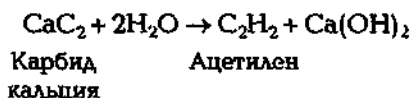
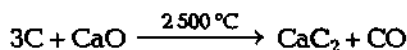
Наиболее часто встречающиеся радикалы алкинов имеют названия:



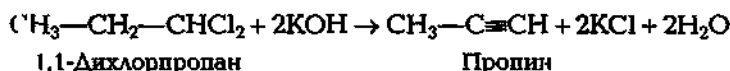
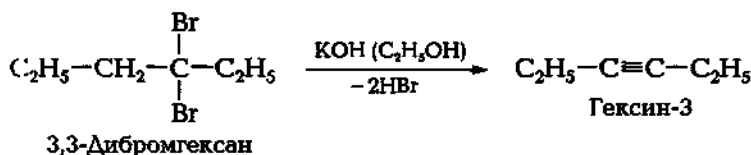
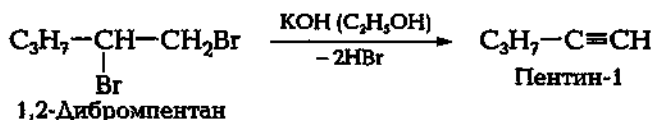
6.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИНОВ

Для получения алкинов используют ряд лабораторных и промышленных способов.

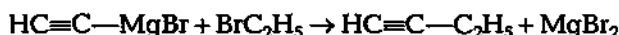
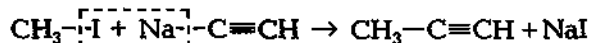
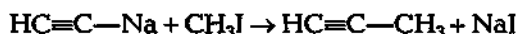
1. Разложение водой карбида кальция — способ получения ацетилена. Карбид кальция синтезируют прокаливанием смеси угля и негашеной извести в электропечах:



2. Действие спиртового раствора гидроксида калия или амидов натрия на алкилдигалогениды. Исходные алкилдигалогениды могут иметь атомы галогена у соседних атомов углерода или у одного из атомов углерода:

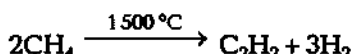


1. Взаимодействие алкилгалогенидов и ацетиленидов натрия или калия, например:

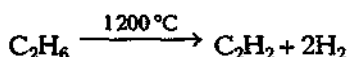


2. Этот способ позволяет превращать простой алкин в более сложное соединение.

1. Термическое разложение (крекинг) углеводородов нефти:



2. Пиролиз смеси метана с его гомологами:



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

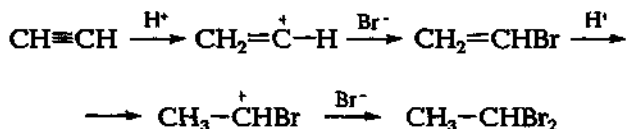
- низшие углеводороды C_2H_2 — C_4H_6 — газы; C_5H_8 — $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ — жидкие, высшие алкины ($n \geq 16$) — твердые вещества.
- алкины в обычных условиях — газ. Горит сильно коптящим пламенем.
- бесцветный ацетилен не имеет запаха.
- температуры кипения и плотности алкинов несколько выше, чем соответствующих алкенов. Так, этен кипит при температуре $-103,7^\circ\text{C}$, а ацетилен — при $-83,6$; пропен и пропин — соответственно при $-47,7$ и $-42,4^\circ\text{C}$.

Растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем соответствующих алкенов и алканов, однако все же очень мала. Алкины хорошо растворимы в органических растворителях.

6.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

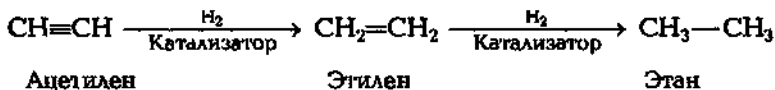
Химические свойства алкинов обусловлены природой тройной связи, особенностями атомов углерода в состоянии *sp*-гибридизации.

Реакции присоединения. Аналогично алкенам реакции присоединения с участием алкинов протекают по электрофильному механизму A_E , однако последовательно в две стадии. Сначала идет присоединение по тройной связи с образованием производных алкенов, затем — присоединение по двойной связи с образованием производных алканов. Механизм A_E для реакции ацетилен с бромоводородом можно представить следующим образом:

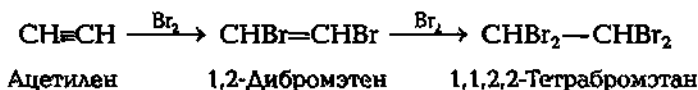


Поскольку электроны π -связи сосредоточены у ядер атомов углерода и менее доступны для атаки реагентов, типичные электрофильные реакции для ацетиленовых углеводородов протекают медленнее, чем для алкенов.

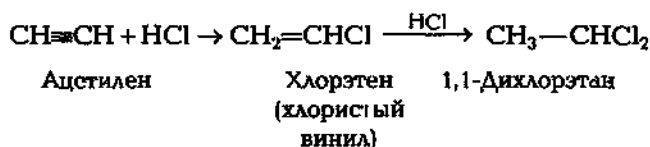
Реакции гидрирования. В присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) происходит процесс восстановления алкинов в алкены и алканы:



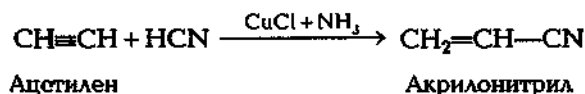
Реакции галогенирования. Присоединение галогена к ацетилену протекает с меньшей скоростью, чем к этилену:



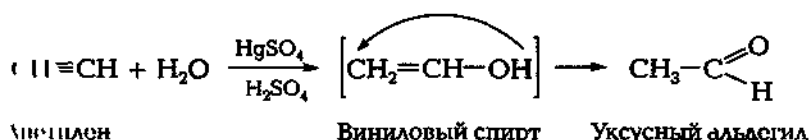
Реакции гидрогалогенирования. Присоединение галогеноводородов в случае алкенов протекает легче. Вторая молекула галогеноводорода присоединяется в соответствии с правилом Марковникова



Реакция присоединения синильной кислоты. В результате присоединения к ацетилену синильной кислоты образуется непредельное соединение акрилонитрил:

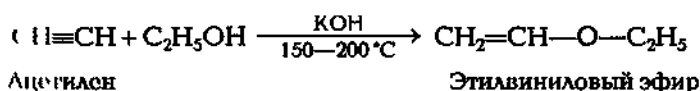


Реакция присоединения воды (реакция М. Г. Кучерова, 1881 г.). Катализатором этой реакции служат соли ртути(II). Неустойчивое промежуточное соединение перегруппировывается в уксусный альдегид:

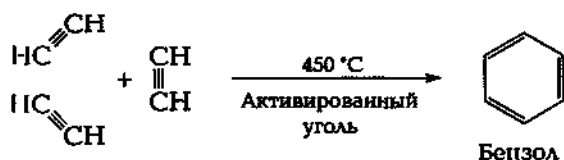


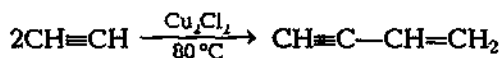
Из всех остальных алкинов в условиях реакции Кучерова образуются кетоны.

Реакции присоединения спиртов. При взаимодействии ацетилена со спиртами образуются простые виниловые эфиры (А. Е. Фаворский):

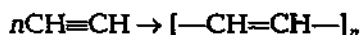


Реакции полимеризации. Ацетиленовые углеводороды в зависимости от условий реакции способны образовывать линейные или циклические продукты полимеризации. В зависимости от числа молекул, участвующих в реакции, различают димеризацию, тримеризацию и полимеризацию с образованием полимеров:





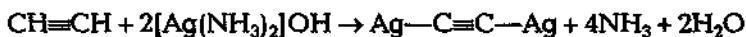
Винилацетилен



Купрен

Реакции замещения. Для ацетиленов и его гомологов, содержащих тройную связь у первого атома углерода, возможны реакции замещения атомов водорода на атомы металла.

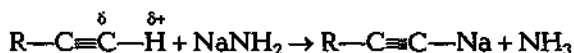
При действии на ацетилен аммиачного раствора оксида серебра образуется ацетиленид серебра:



Ацетиленид
серебра

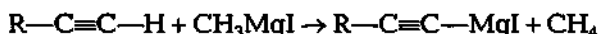
Образование ацетиленидов — качественная реакция на тройную связь.

Замещение атома водорода щелочным металлом может происходить под действием амида натрия в жидком аммиаке:

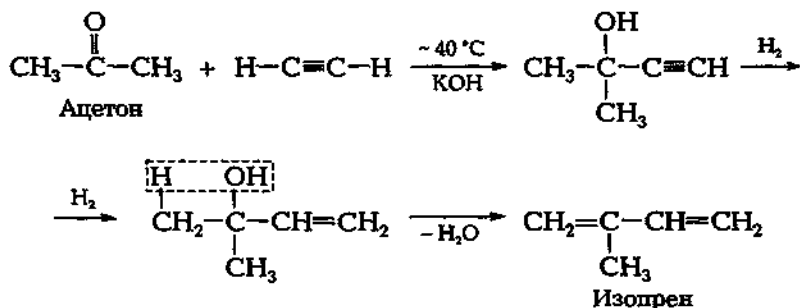


Алкин выступает здесь как кислота и отдает протон сильному основанию.

При действии магнийорганических соединений образуются магнийацетилениды:

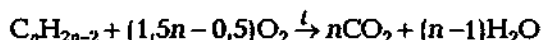


Реакции конденсации с карбонильными соединениями. Эти реакции имеют большое практическое значение. Например, из ацетиленов и ацетона можно получить изопрен (реакция А. Е. Фаворского):



Реакции окисления. Алкины окисляются с частичным или полным разрывом молекулы по тройной связи.

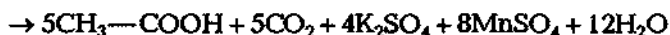
1. Полное окисление (горение):



2. Окисление ацетилена перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде (в «мягких» условиях):



3. Окисление алкинов перманганатом калия в кислой среде (в «жестких» условиях):



АЦЕТИЛЕН КАК ПРЕДСТАВИТЕЛЬ АЛКИНОВ

В чистом виде ацетилен не имеет запаха. Неприятный запах ацетилена, получаемого из карбида кальция, объясняется примесями фосфина и фосфора. В обычных условиях ацетилен хорошо растворим в воде, с повышением давления растворимость увеличивается. Смесь ацетилена с воздухом взрывоопасна в широком интервале концентраций ацетилена.

При сжигании ацетилена выделяется много (1 300 кДж/моль) тепла. Температура кислородно-ацетиленового пламени примерно на 100 °С выше температуры горения этилена и этана. В XIX в. ацетиленовые фонари использовали для освещения улиц, площадей. Ацетиленово-ацетиленовые горелки в настоящее время применяют для сварки и резки металлов. При недостатке кислорода пламя ацетилена сильно коптит.

Ацетилен образуется при сухой перегонке многих органических веществ, всегда содержится в светильном газе каменноугольного коксования (коксовый газ).

Из ацетилена получают многие продукты органического синтеза (рис. 6.2).

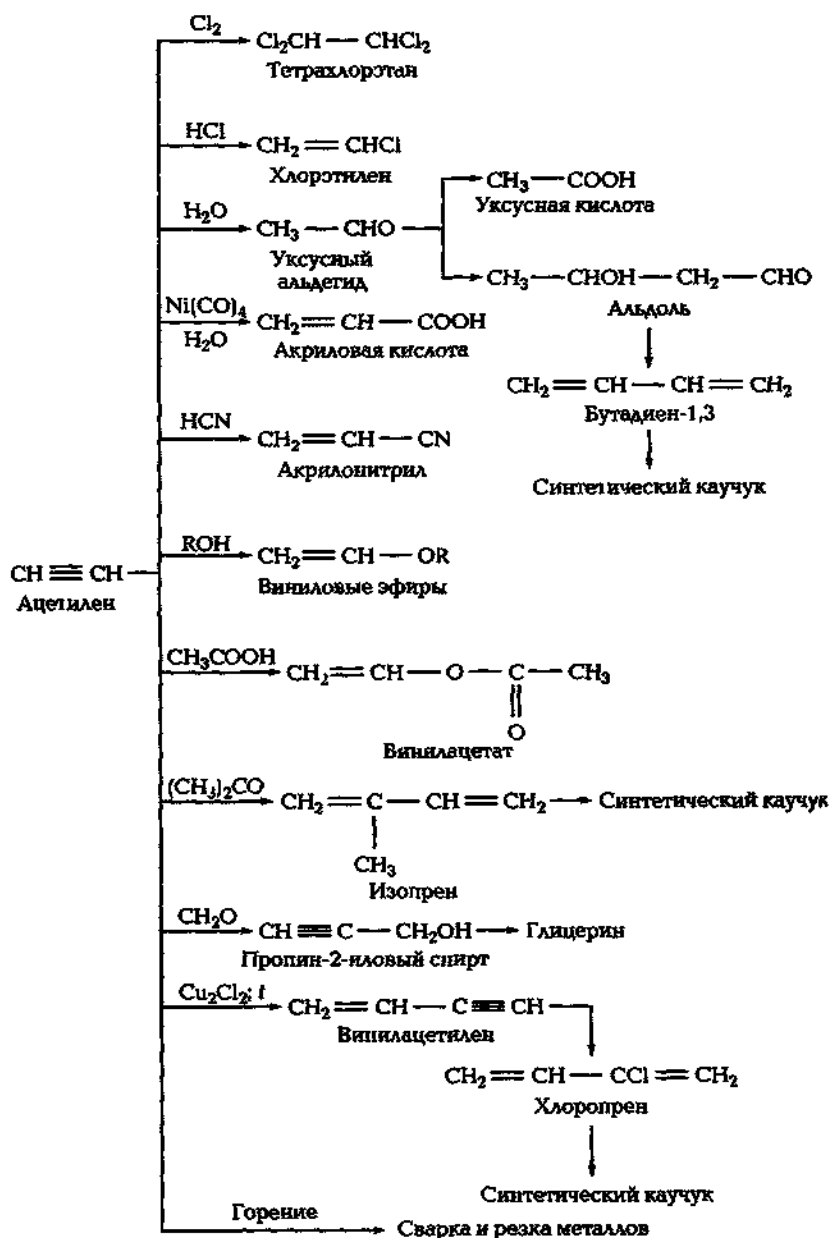


Рис 6.2. Техническое использование ацетилена

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Напишите структурные формулы 4-метилпентина-1 и 5-метилгексина-2 Назовите эти соединения согласно рациональной номенклатуре
- 2 Напишите структурные формулы метилизопропилацетилена и изобутилацетилена Назовите эти соединения согласно современной международной номенклатуре
- 3 Какие соединения образуются при действии спиртового раствора гидроксида калия на 1,2-дибромбутан и 1,1-дибромбутан?
- 4 Какие соединения образуются в результате реакции изопропилацетилена
 - а) с бромом,
 - б) водой в присутствии солей ртути(II) в кислой среде,
 - в) аммиачным раствором нитрата серебра(I)?
- 5 На 1-бромбутан последовательно действовали спиртовым раствором гидроксида калия, бромом, затем снова спиртовым раствором гидроксида калия и, наконец, аммиачным раствором нитрата серебра. Какое вещество получили?
- 6 Сколько граммов карбида кальция, содержащего 20% примесей, потребуется для получения 10 л ацетилена (условия нормальные)?

АЛКАДИЕНЫ (АЛКАДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

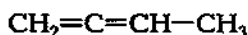
7.1

ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, КЛАССИФИКАЦИЯ АЛКАДИЕНОВ

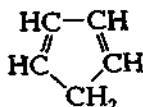
Непредельные соединения, содержащие в молекуле две двойные связи, называют *алкадиеновыми углеводородами* (алкадиенами, диенами).

Общая формула алкадиенов: C_nH_{2n-2} .

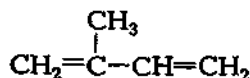
Изомерия диеновых соединений обусловлена строением углеродного скелета и положением двойных связей. В названиях соединений положение каждой двойной связи обозначают цифрами. Перед суффиксом -ен, указывающим на двойную связь, ставят греческое числительное *ди-*; так образуется суффикс -диен. Многие диены имеют и тривиальные названия; например:



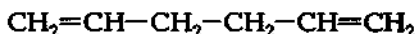
Бутадиен-1,2



Циклопентадиен-1,3



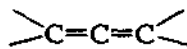
2-Метилбутадиен-1,3
(изопрен)



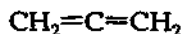
Гексадиен-1,5 (диаллил)

По взаимному расположению двойных связей различают следующие алкадиеновые углеводороды:

- алкадиены с кумулированными двойными связями (положение двойных связей 1, 2):

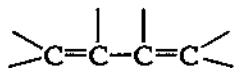


Кумулированные
двойные связи

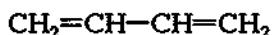


Пропадиен (аллен)

- алкадиены с сопряженными двойными связями (положения двойных связей 1, 3):

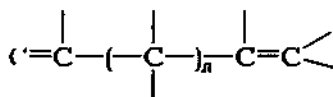


Сопряженные
двойные связи



Бутадиен-1,3 (дивинил)

- алкадиены с изолированными двойными связями — двойные связи разделены более чем одним атомом углерода:



Изолированные
двойные связи



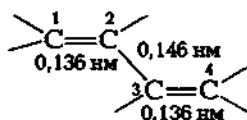
Пентадиен-1,4

Из этих трех видов алкадиеновых углеводородов наибольшее значение имеют алкадиены с сопряженными двойными связями.



СТРОЕНИЕ АЛКАДИЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

Формулу молекулы бутадиена-1,3 можно изобразить следующим образом:



На этом образе, в этой системе намечается тенденция к выравниванию длин углерод-углеродных связей. Все атомы в молекуле бутадиена-1,3 расположены в одной плоскости. В перпендикулярной плоскости находятся $2p$ -орбитали всех четырех атомов углерода (рис. 7.1). В результате происходит перекрывание электронных облачков не только между первым и вторым, третьим и четвертым, но и между вторым и третьим атомами углерода. Следовательно, в молекуле бутадиена-1,3 наблюдается довольно равномерное распределение электронной плотности по всей молекуле с образованием молекулярной орбитали. Система ...—CH=CH—CH=CH—... можно не как сумма изолированных двойных связей, а как еди-

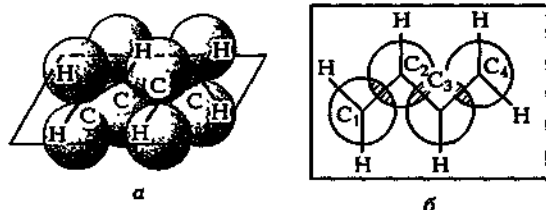


Рис 7.1 Образование π -связей в молекуле бутадиена-1,3 за счет перекрывания $2p$ -орбиталей

a — вид сбоку, *б* — вид сверху

нос целое. Схематично это можно представить следующим образом:



Взаимодействие двух или нескольких соседних π -связей с образованием единого электронного облака называют *эффектом сопряжения*. Этот эффект способствует понижению общей энергии молекулы. Поэтому алкадиены с сопряженными двойными связями — довольно устойчивые системы.

7.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАДИЕНОВ

В табл. 7.1 приведены данные, характеризующие некоторые физические свойства алкадиенов.

Таблица 7.1 Физические свойства алкадиенов

Алкадиен	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Пропадиен (аллен)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	-135,2	-34,3	0,861/л*
Бутадиен-1,2 (метилааллен)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	136,2	10,3	0,69/л
Бутадиен-1,3 (дивинил)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-108,9	-4,5	0,62/л

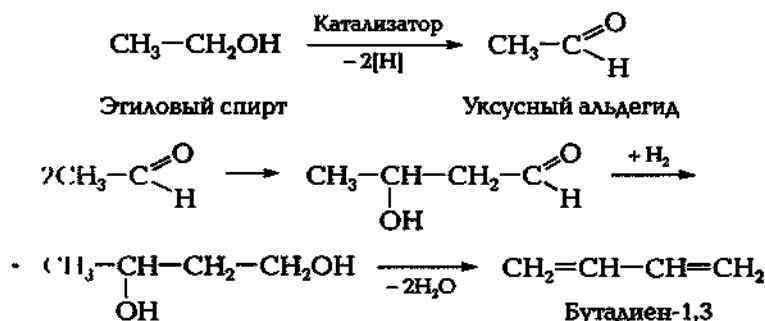
Алкадиен	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Пентадиен-1,3 (инперилсен)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-87,5	42,0	0,6760
Метилабутадиен-1,3 (изопрен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-145,9	34,1	0,6810

¹ При температуре 40 °С

7.4 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАДИЕНОВ

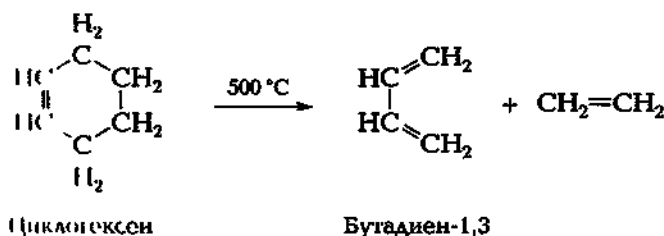
Для получения алкадиенов используют ряд промышленных и лабораторных способов.

1. Метод каталитического превращения этилового спирта (С. В. Лесовен, 1931 г.) был положен в основу промышленного синтеза дивинила, катализаторы процесса Al_2O_3 и ZnO при температуре 450 °С:

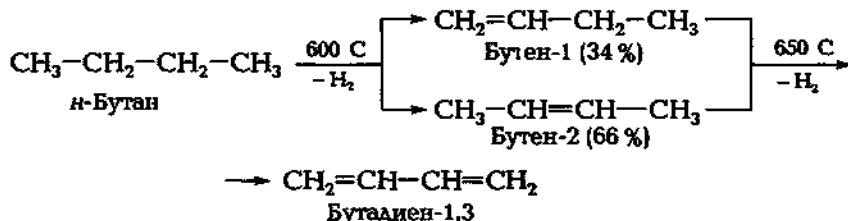


Первый в мире завод по производству синтетического каучука был пущен в Ярославле в 1932 г.

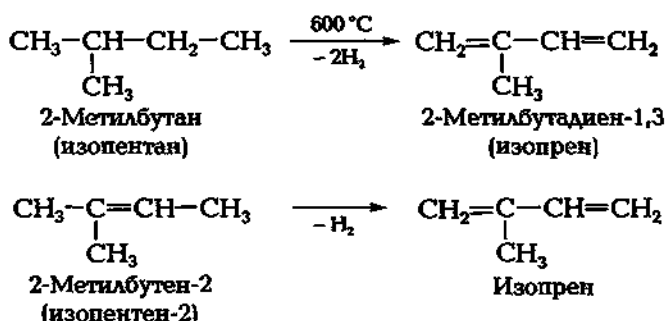
Циклосканинг паров циклогексена над раскаленной проволокой (процесс П. А. Зелинского) приводит к образованию бутадиена-1,3:



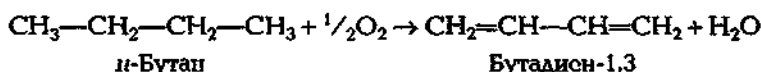
3. Дегидрированием *n*-бутана или *n*-бутилсн над хромоалюминиевым (оксид хрома на оксиде алюминия) катализатором синтезируют бутадиен-1,3:



4. Дегидрированием изопентана или изопентенов получают изопрен:

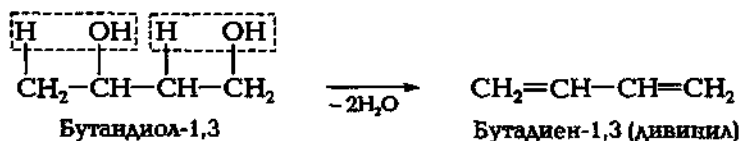


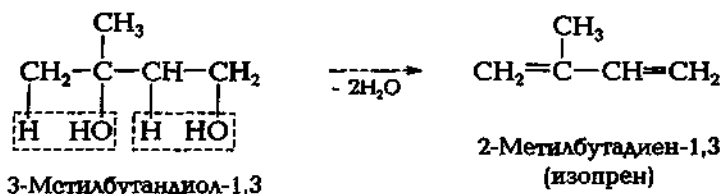
5. Окислительное дегидрирование бутенов приводит к образованию бутадиена-1,3:



Катализатором служит смесь оксидов железа, висмута и молибдена.

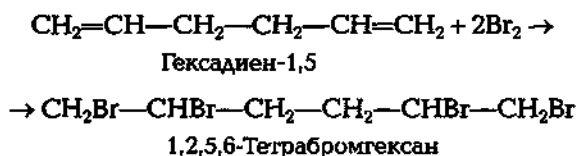
6. Дегидратацией гликолей синтезируют алкадиены с сопряженными двойными связями:



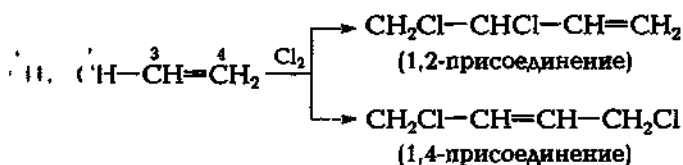


7.5 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАДИЕНОВ

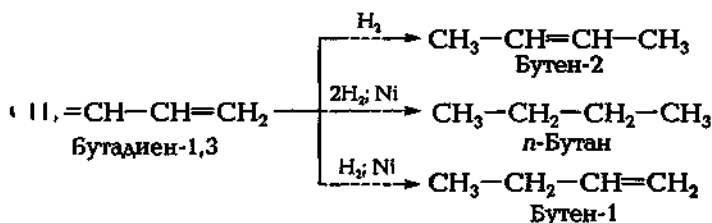
Реакции присоединения. 1. Алкадиены, содержащие несопряженные двойные связи, ведут себя как обычные алкены:



Алкадиеновые углеводороды с сопряженными двойными связями присоединяют реагент не только по одной или двум отдельным двойным связям (1,2-присоединение), но и по противоположным концам молекулы (1,4-присоединение):

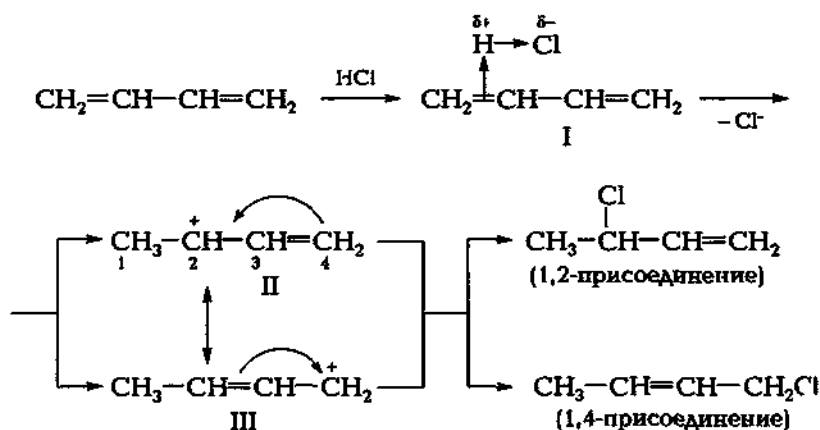


Выход продуктов 1,4- или 1,2-присоединения определяется характером реагента и условиями проведения реакции:

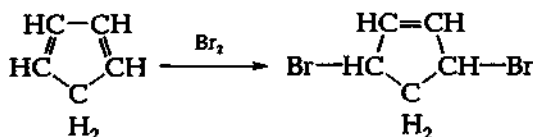


Присоединение к бутадиену-1,3 хлороводорода происходит по марковскому механизму. В результате атаки электрофильной

частицы (протона) образуется неустойчивый π -комплекс I, который после присоединения протона превращается в карбокатион II или III. Ко второму и четвертому атомам углерода, несущим положительный заряд, присоединяются анионы Cl^- с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения:

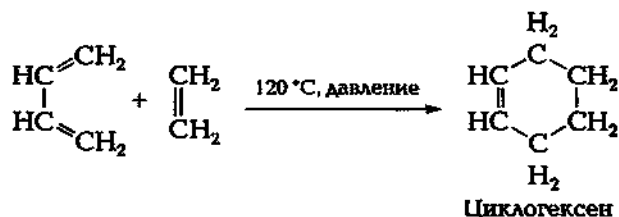


3. Циклический сопряженный алкадиен — циклопентадиен присоединяет молекулу брома только в положения 1, 4:

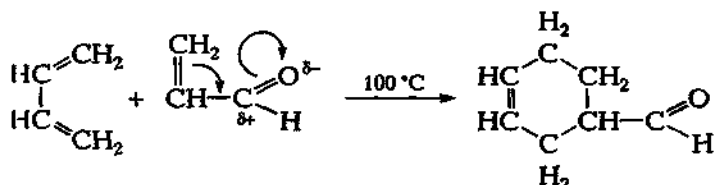


Диеновые синтезы. Этот вид химических реакций заключается в 1,4-присоединении алкена или алкина к алкадиену с сопряженными двойными связями. Такие реакции известны как синтез Дильдса-Альдера (1928 г.).

Простейшим примером диенового синтеза служит реакция присоединения этилена к бутадиену-1,3:

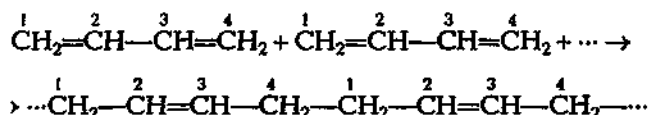


Особенно легко протекают реакции с непредельными соединениями, содержащими электроноакцепторные группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{N}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$):

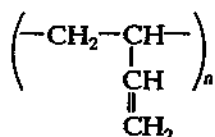


Непредельные соединения, вступающие в реакцию с диенами, называются *диенофилами*.

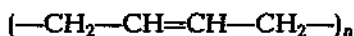
Реакции полимеризации. В результате реакций полимеризации образуются каучукоподобные продукты, которые используют для получения полимеров. Реакции полимеризации протекают с присоединением в 1,4- и 1,2-положения:



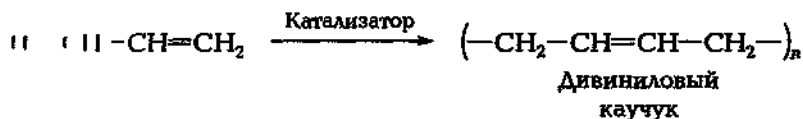
Структурное звено полимера, полученного по механизму 1,2-присоединения, описывается формулой

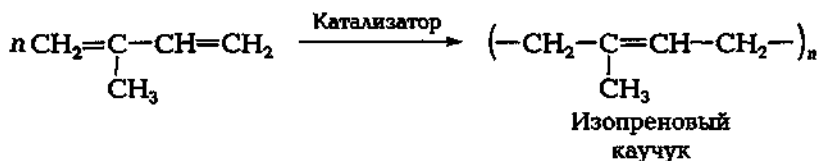


полимера, полученного по механизму 1,4-присоединения:



Процесс полимеризации носит цепной характер и идет в присутствии катализаторов и инициаторов. Методом полимеризации получают синтетические каучуки — дивиниловый и изопреновый:





Строение каучуков определяют путем озоноллиза:



7.6

НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АЛКАДИЕНОВ

Бутадиен-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — первый и наименее важный представитель гомологического ряда сопряженных диенов. Это — бесцветный, легко сжижающийся газ ($t_{\text{кип}} = -4,5^\circ\text{C}$) с характерным неприятным запахом. Бутадиен-1,3 является одним из важнейших мономеров для производства синтетических каучуков и латексов, пластмасс и других органических соединений.

2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — бесцветная жидкость ($t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$). Сам изопрен в природе не встречается, но соединения, построенные из изопреновых звеньев, широко распространены в природе. К соединениям такого типа относятся натуральный каучук (природный полимер), терпены.

Впервые изопрен в чистом виде был получен при нагревании на доступу воздуха (сухая перегонка) натурального каучука.

Хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен) $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — бесцвет-

ная токсичная жидкость, кипящая при температуре 59,4 °С. Применяется в производстве хлоропренового каучука, клеев.

Прюпадиен (аллен) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ — кумулированный диен. Образуется при пиролизе бензина. Используется в промышленности для получения высокомолекулярного соединения полиаллена и др.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какие вещества образуются при действии металлического натрия на смесь аллилиодида и 1-хлор-2-метилпропена-2?
2. Какие вещества образуются при взаимодействии равных количеств изопрена и бромоводорода? Объясните механизм реакций 1,4- и 1,2-присоединения
3. Напишите схемы диенового синтеза, используя следующие вещества
 - а) изопрен и кротоновый альдегид $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$,
 - б) дивинил и акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$
4. В результате диенового синтеза получили 2,4-диметилциклогексен-1. Какие соединения вступили в реакцию? Составьте уравнение реакции и назовите исходные вещества
5. Какое строение имеет алкадиен C_5H_8 , если при его озоноллизе образуются формальдегид $\text{H}-\text{CHO}$, уксусный альдегид CH_3-CHO и глиоксаль $\text{OHC}-\text{CHO}$?

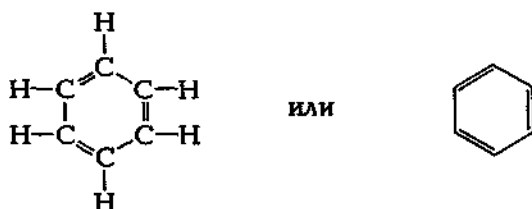
АРЕНЫ (АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

8.1. СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛА

К ароматическим соединениям, или аренам, относят соединения карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую циклическую группировку из шести атомов углерода, обладающую особыми физическими и химическими свойствами. Таковую группировку называют «бензольное кольцо» или «ароматическое ядро».

Главным представителем ароматических углеводородов является бензол C_6H_6 . Он был обнаружен М. Фарадеем в 1825 г. в светильном газе, а в 1833 г. получен Э. Митчеллихом сухой перегонкой бензиновой кислоты с избытком извести.

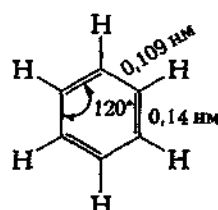
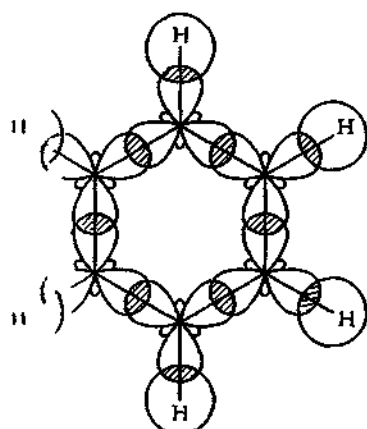
Строение бензола чаще всего выражают формулой, предложенной в 1865 г. немецким химиком Ф. Кекуле:



Согласно современным представлениям молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, стороны которого равны и составляют 0,14 нм (рис. 8.1). Энергия связи $C—C$ в молекуле бензола составляет 490 кДж/моль.

Не только атомы углерода, но и связанные с ними шесть атомов водорода лежат в одной плоскости. Углы, образованные связями $H—C—C$ и $C—C—C$, равны 120° .

Рис 8.1 Схема образования σ -связей в молекуле бензола



Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Гибридные орбитали атомов углерода образуют систему, связывающую между собой шесть атомов углерода, а также образуют шесть связей $C-H$. Негибридные p -орбитали перпендикулярно друг с другом в перпендикулярной плоскости (рис. 8.2). В результате из шести p -орбиталей образуется единая замкнутая электронная система (рис. 8.3).

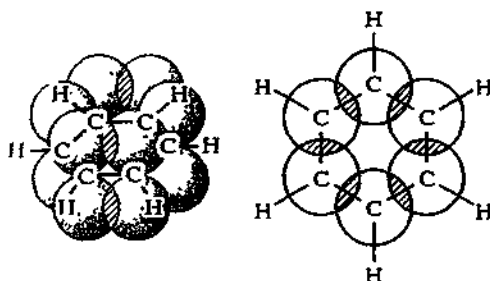


Рис 8.2 Полное перекрывание $2p$ -орбиталей в молекуле бензола

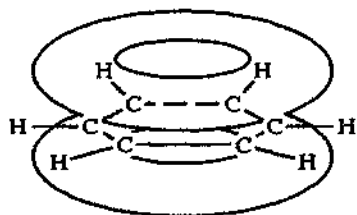


Рис 8.3 Равномерное распределение π -электронной плотности в молекуле бензола

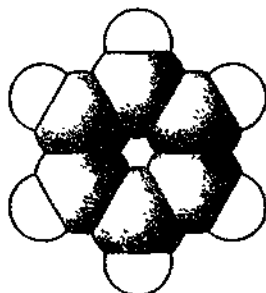


Рис 8.4 Модель молекулы бензола C_6H_6 по Бригглю

Модель молекулы бензола C_6H_6 по Бригглю показана на рис. 8.4.

В результате образования единой системы из шести p -орбиталей происходит «выравнивание» простых и двойных связей. Равномерное распределение электронной плотности между всеми атомами углерода является причиной высокой устойчивости молекулы бензола. Энергия сопряжения составляет 150,7 кДж/моль.

В настоящее время молекулу бензола можно изображать с помощью следующих формул:

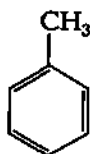


Ароматические соединения подчиняются правилу Э. Хюккеля: имидские моноциклические соединения, имеющие сопряженную систему электронов, считаются ароматическими, если число этих электронов равно $4n + 2$ (где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, т. е. число электронов может быть равно 2, 6, 10, 14, ...).

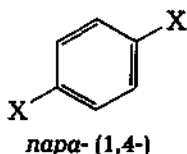
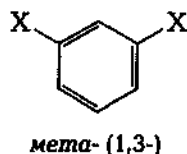
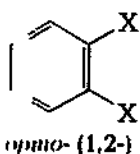
8.2. ИЗОМЕРИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА. ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА. НОМЕНКЛАТУРА АРЕНОВ

Изомерия. Все шесть атомов водорода молекулы бензола совершенно одинаковые и при замещении любого из них на один и тот же

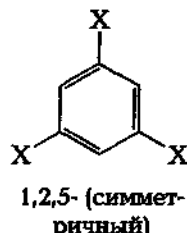
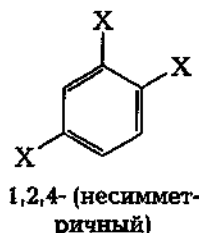
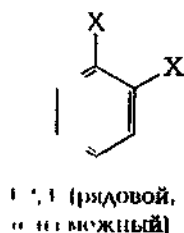
т. радикал образуется одно и то же соединение. Поэтому *однозамещенные* гомологи не имеют изомеров; например, толуол (метилбензол)



Двухзамещенные гомологи существуют в виде трех изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно друг друга. Положение заместителей X указывают при помощи приставок: *орто-* (*о-*), *мета-* (*м-*), *пара-* (*п-*) или обозначают цифрами:



Но при изомера имеют *трех-* и *четыре*хзамещенные гомологи с одинаковыми заместителями X:

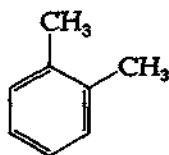


Общая формула гомологов бензола C_nH_{2n-6} .

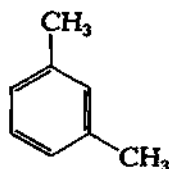
Гомологами с водородными заместителями могут быть также ненасыщенные углеводороды. Изомерия этих соединений обусловлена строением молекул, их составом и расположением.

Номенклатура. Названия аренов составляют из названий радикалов, входящих в цепь с добавлением *-бензол*.

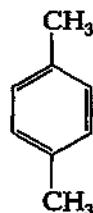
При замещении двух атомов водорода применяют цифровую нумерацию заместителей или используют соответствующие приставки: *орто-*, *мета-* и *пара-*);



o-Диметилбензол,
o-ксилол,
1,2-диметилбензол

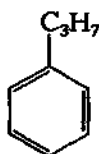


m-Диметилбензол,
m-ксилол,
1,3-диметилбензол

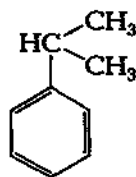


p-Диметилбензол,
p-ксилол,
1,4-диметилбензол

Изомеры могут отличаться природой заместителей, которые бывают нормального или разветвленного строения:

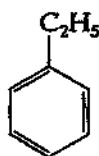


Пропилбензол

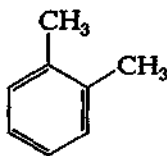


Изопропилбензол
(кумол)

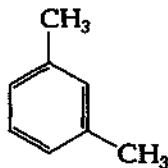
Углеводород состава C_8H_{10} имеет четыре изомера: один — этилбензол и три диметилбензола (o-, m- и p-изомер):



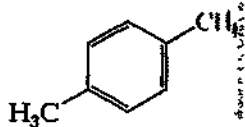
Этилбензол



o-Ксилол



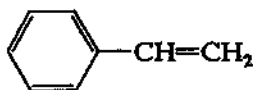
m-Ксилол



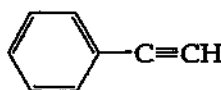
p-Ксилол

Для некоторых гомологов бензола используют тривиальную нomenclature: винилбензол называют *стиролом*, метилбензол — *толуолом*, диметилбензол — *ксилолом*, изопропилбензол — *кумол* и т.д.

Приведем пример производных бензола с ненасыщенными боковыми цепями:

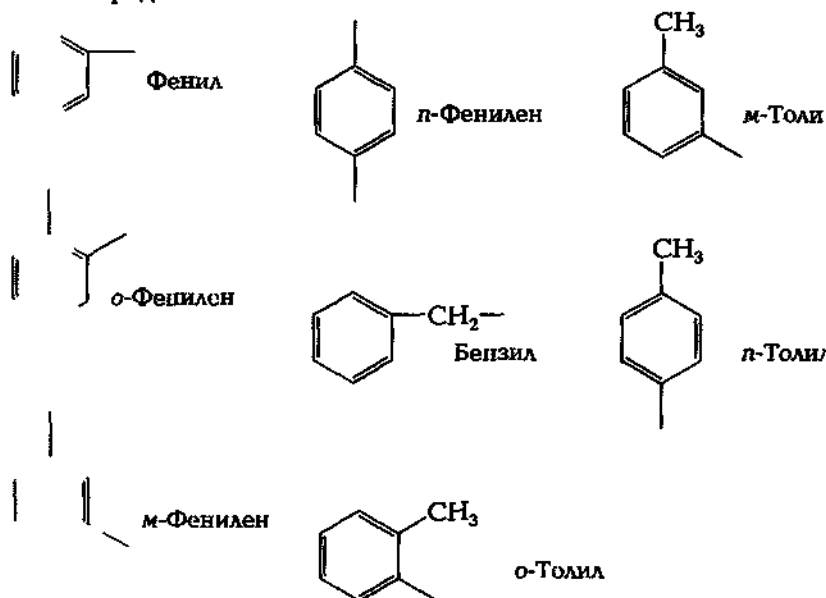


Винилбензол, стирол



Этинилбензол, фенилацетилен

Общее название ароматических радикалов — *арилы*. Примеры ароматических радикалов:



СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

Основными природными источниками ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть. Гомологи бензола можно получить и синтетическим путем.

Получение из каменного угля. При сухой перегонке каменного угля при температуре 1 000—1 200 °С образуется несколько продуктов: водородный газ, кокс, аммиачная вода и каменноугольная смола.

При перегонке каменноугольной смолы выделяют бензол, толуол, нафтален, фенолы, нафталин, пиридиновые основания и др.

Получение из нефти. Другим источником ароматических углеводородов является нефть. Некоторые виды нефти содержат до 60 % ароматических углеводородов, которые выделяют простой перегонкой, фракционированием, а также каталитическим крекингом.

Получение из неароматических и ароматических соединений. Ароматический бензол получают каталитическим гидрированием циклогексана и его производных. Этот метод открыт Н. Д. Зелинским в 1911 г.; катализатор — палладий (при температуре 300 °С): $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$.

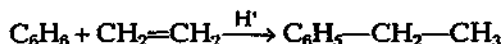
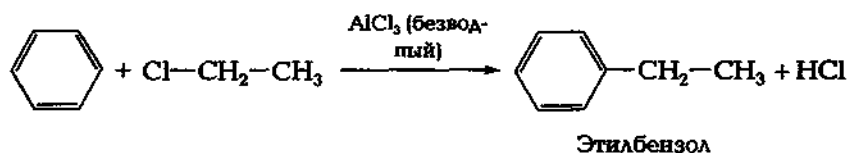
2. Каталитическая дегидроциклизация алканов — отщепление водорода с одновременным замыканием цикла (катализатор — оксид хрома(III) на оксиде алюминия при температуре 500 °С и давлении 3 МПа): $C_7H_{16} \rightarrow C_6H_5CH_3 + 4H_2$.

Аналогично из октана могут быть получены этилбензол, ксилолы.

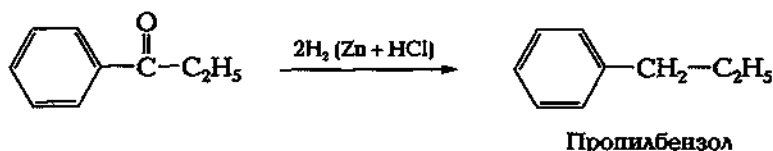
3. Полимеризация ацетилена и его гомологов — при пропускании ацетилена над активированным углем при нагревании образуется бензол (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский):



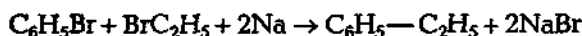
4. Алкилирование ароматических углеводородов алкилгалогенидами и алкенами (реакция Фриделя—Крафтса):



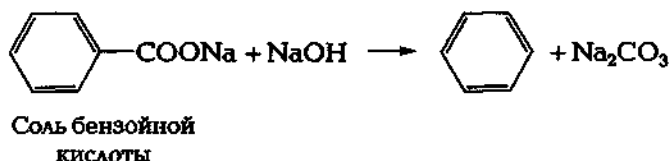
5. Восстановление ароматических кетонов:



6. Взаимодействие смеси арилгалогенида и алкилгалогенида с металлическим натрием (синтез Вюрца—Фиттига, 1864 г.):



7. Сплавление щелочных солей ароматических кислот с щелочью или натровой известью:



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

Низшие члены гомологического ряда аренов — чаще всего жидкости с характерным запахом. С повышением молекулярной массы увеличивается температура кипения, причем *орто*-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем *пара*-изомеры.

Арены легче воды, в воде нерастворимы, но хорошо растворяются во многих органических растворителях.

Жидкие арены сами являются хорошими растворителями органических веществ. Они легко воспламеняются и горят ярким, сильно коптящим пламенем. Пары и жидкости токсичны, некоторые вещества канцерогенны (провоцируют раковые заболевания).

В табл. 8.1 приведены данные, характеризующие некоторые физические свойства аренов.

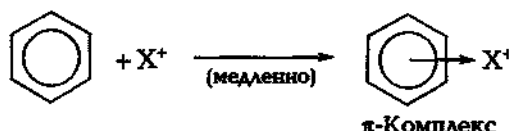
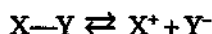
Таблица 8.1 Основные физические свойства некоторых ароматических соединений

Соединение	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Бензол	C_6H_6	5,5	80,1	0,8790
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	-95,0	110,6	0,8669
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-94,9	136,2	0,8670
Пропилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-99,2	159,5	0,8617
Изопропилбензол (кумол)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-96,9	152,5	0,8640
Винилбензол (стирол)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	-30,6	145,2	0,9090

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

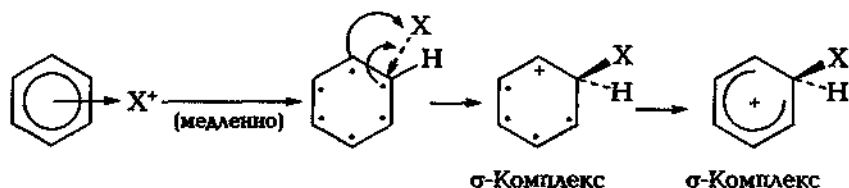
Реакции замещения. Главным образом реакции замещения протекают по электрофильному механизму (S_E).

Первой стадией является образование π -комплекса в результате взаимодействия π -электронной системы бензольного кольца с электрофильной частицей:

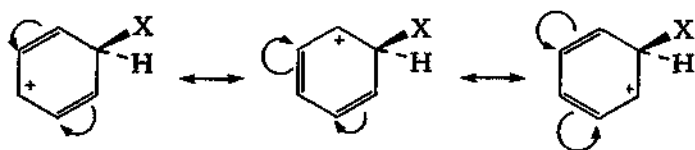


При этом атакующая частица связывается со всеми шестью электронами π -системы.

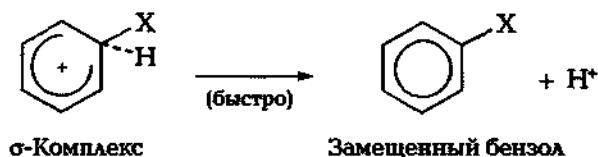
Вторая стадия состоит в переходе π -комплекса в σ -комплекс. Это происходит в результате выделения из единой системы двух электронов для образования новой ковалентной связи $C-X$. Оставшиеся четыре электрона распределяются между пятью атомами углерода бензольного кольца:



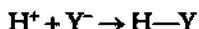
Образовавшийся σ -комплекс можно изобразить в виде граничных структур:



σ -Комплекс представляет собой неустойчивый карбокатион, лишенный ароматичности. При отщеплении протона ароматическая структура восстанавливается:



Отщепившийся протон вступает в реакцию с анионом Y^- :

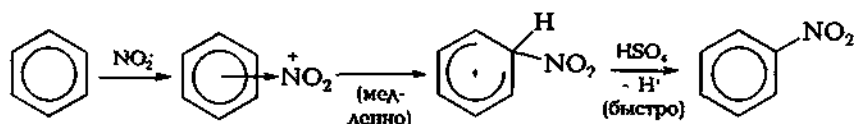


Реакции нитрования (введения нитрогруппы $-\text{NO}_2$). Для реакций нитрования применяют нитрующую смесь — смесь концентрированных азотной и серной кислот. Электрофильной частицей является **нитроний-катион** NO_2^+ (или нитрогруппа):

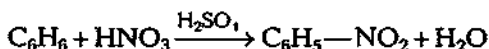


Нитроний-катион Гидроксоний-ион

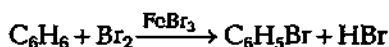
Нитрогруппа атакует π -облако бензола, в результате чего сначала образуется σ -комплекс, а затем π -комплекс между нитрогруппой и атомом углерода бензольного кольца. После отрыва иона водорода образуется нитробензол:



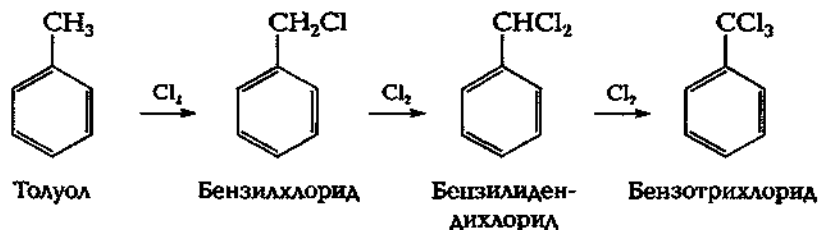
Результирующее уравнение реакции имеет вид



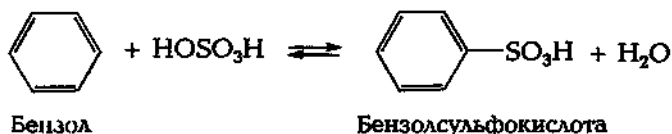
Реакции галогенирования. Галогенирование бензольного кольца проводят при помощи галогенов в присутствии катализаторов (галогенидов алюминия и железа):



Радикальные реакции замещения в боковой цепи (S_R). Такие реакции идут в отсутствие катализатора при нагревании или при освещении гомологов бензола. В зависимости от количества галогена можно получить моно- и полигалогенопроизводные:

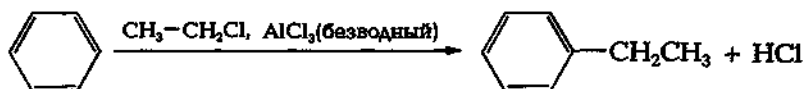


Реакции сульфирования. Сульфирование — замещение атома водорода бензольного кольца на сульфогруппу. Реакцию осуществляют нагреванием ароматического углеводорода с концентрированной серной кислотой или олеумом. В результате образуются ароматические сульфокислоты:

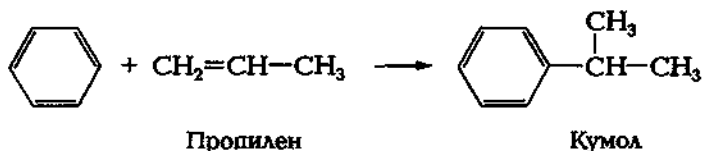
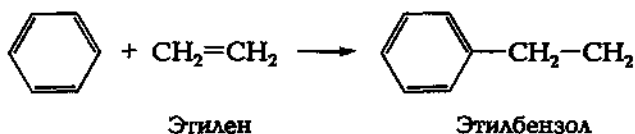


Реакции алкилирования. Алкилирование — введение в бензольное кольцо алкильной группы. Алкилирование осуществляют двумя путями:

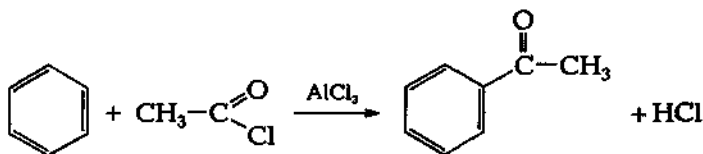
1) действием на бензол алкилгалогенидами в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия (алкилирование по Фриделю—Крафтсу, 1877 г.):



2) алкилированием бензола алкенами в присутствии хлорида алюминия или других катализаторов (трифторида бора, фосфорной кислоты):



Реакции ацилирования. Ацилирование — введение в ядро ацильной группы $\text{R—C}(=\text{O})$. В результате подобных реакций образуются кетоны:



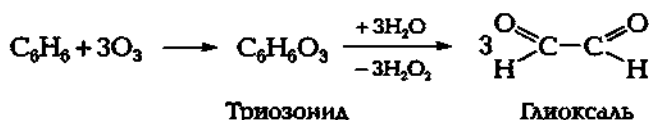
Реакции присоединения. 1. Присоединение водорода. Каталитическое гидрирование идет в присутствии никелевых (150 °С) и платиновых (50 °С) катализаторов. Бензол дает при этом циклогексан, производные бензола — производные циклогексана:



2. **Присоединения хлора.** При сильном освещении (ультрафиолетовое излучение ртутной лампы) в отсутствие кислорода в результате взаимодействия бензола с хлором образуется производное циклогексана — гексахлорциклогексан:



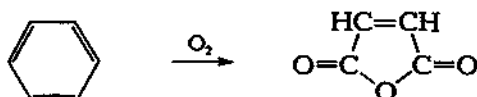
3. **Присоединение озона.** Взаимодействие бензола с озоном с последующим гидролизом приводит к образованию глиоксаля:



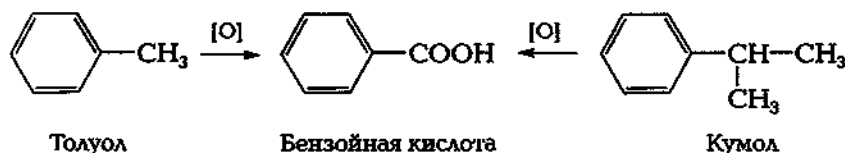
Во всех случаях бензол присоединяет сразу три молекулы реагента. Эти реакции характеризуют бензол как непредельное соединение.

Реакции окисления. К окислителям бензол даже более устойчив, чем алканы.

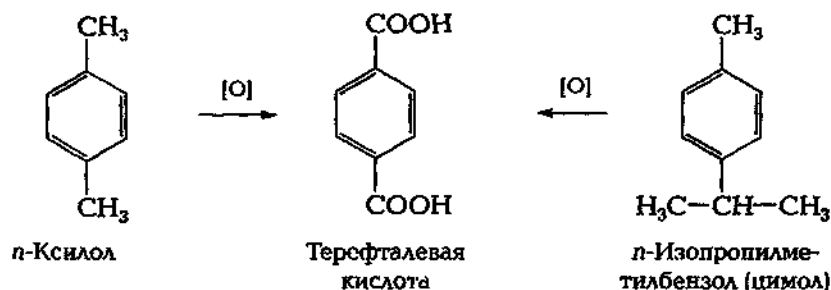
Окисление бензола. При действии кислорода воздуха на бензол в присутствии катализатора (оксида ванадия(V)) при высокой температуре (400 °С) образуется малеиновый ангидрид:



Окисление гомологов бензола. При действии окислителей на гомологи бензола окислению подвергаются боковые цепи — алкильные радикалы. Какой бы сложной ни была цепь, под действием сильных окислителей она разрушается («сгорает»), за исключением ближайшего к ядру атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу:



Гомологи бензола с одной боковой цепью дают одноосновную кислоту — бензойную. Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:



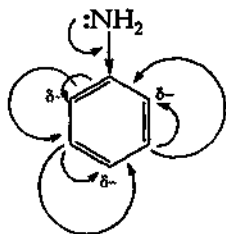
8.6

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

По влиянию на реакционную способность бензольного кольца все заместители делят на две группы.

1. *Заместители первого рода*: —OH, —OR, —OCOR, —SH, —NH₂, —NHR, —Alk (алкильные радикалы), —X (галогены). Эти заместители обладают электроподонорными свойствами. Они ориентируют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положение, их называют *орто*- и *пара*-ориентантами. Эти заместители активируют бензольное кольцо (за исключением галогенов, для которых отрицательный индуктивный эффект выражен сильнее положительного мезомерного).

Например, в молекуле анилина π-электронная плотность под влиянием электронодонорной группы —NH₂ (заместитель первого рода) перераспределена следующим образом:

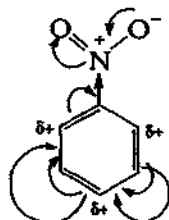


В результате сопряжения неподеленная пара электронов атома азота вступает во взаимодействие с делокализованными электронами бензольного кольца и смещается в его сторону (+M-эффект).

Это приводит к тому, что преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца повышается электронная плотность.

2. *Заместители второго рода*: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CCl}_3$. Эти заместители обладают электроакцепторными свойствами. Они ориентируют новый заместитель в *мета*-положение (*мета-ориентанты*). Эти заместители дезактивируют бензольное кольцо.

Например, в молекуле нитробензола (нитрогруппа $-\text{NO}_2$ — заместитель второго рода) электронная плотность в системе смещается в сторону заместителя. В этом случае индуктивный эффект ($-I$) и эффект сопряжения ($-M$) действуют в одном направлении:



Нитробензол

Поэтому электронная плотность в бензольном кольце, наоборот, понижается в *орто*- и *пара*-положениях.

Таким образом, при замещении атомов водорода в бензольном кольце учитывают природу заместителя и атакующего реагента (табл. 8.2).

Таблица 8.2 Ориентирующее влияние различных групп в реакции нитрования монозамещенных бензолов

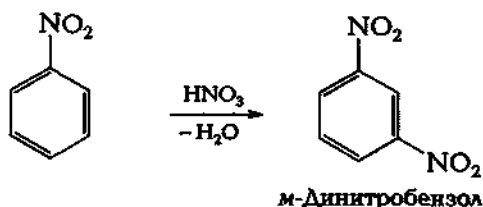
Заместитель в ядре	Содержание образующегося изомера, %			Заместитель в ядре	Содержание образовавшегося изомера, %		
	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -		<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
$-\text{OH}$	40	—	60	$-\text{CF}_3$	—	100	—
$-\text{CH}_3$	56	4	40	$-\text{NO}_2$	6,5	93,2	0,3
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	12	8	80	$-\text{CN}$	17	81	2
$-\text{F}$	12	—	88	$-\text{COOH}$	18,5	80	1,5
$-\text{Cl}$	30	1	69	$-\text{CHCl}_2$	23	35	42
$-\text{Br}$	36,5	1	62,5				

Приведем примеры.

1. Нитрование фенола ($-\text{OH}$ — заместитель первого рода; электрофильный реагент — NO_2^+):



2. Нитрование нитробензола — NO_2 — заместитель второго рода; электрофильный реагент — NO_2^+):



Если направляющее действие двух заместителей совпадает, то наблюдается *согласованная ориентация*; например:



Если направляющее действие двух заместителей не совпадает, т.е. они направляют новую группу в разные положения, то наблюдается *несогласованная ориентация*; например:



НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Бензол C_6H_6 — важнейший представитель ароматических углеводородов. Это — легкая бесцветная жидкость со специфическим запахом, малорастворимая в воде (образует с водой азеотропную смесь). Бензол является сырьем для производства различных хими-

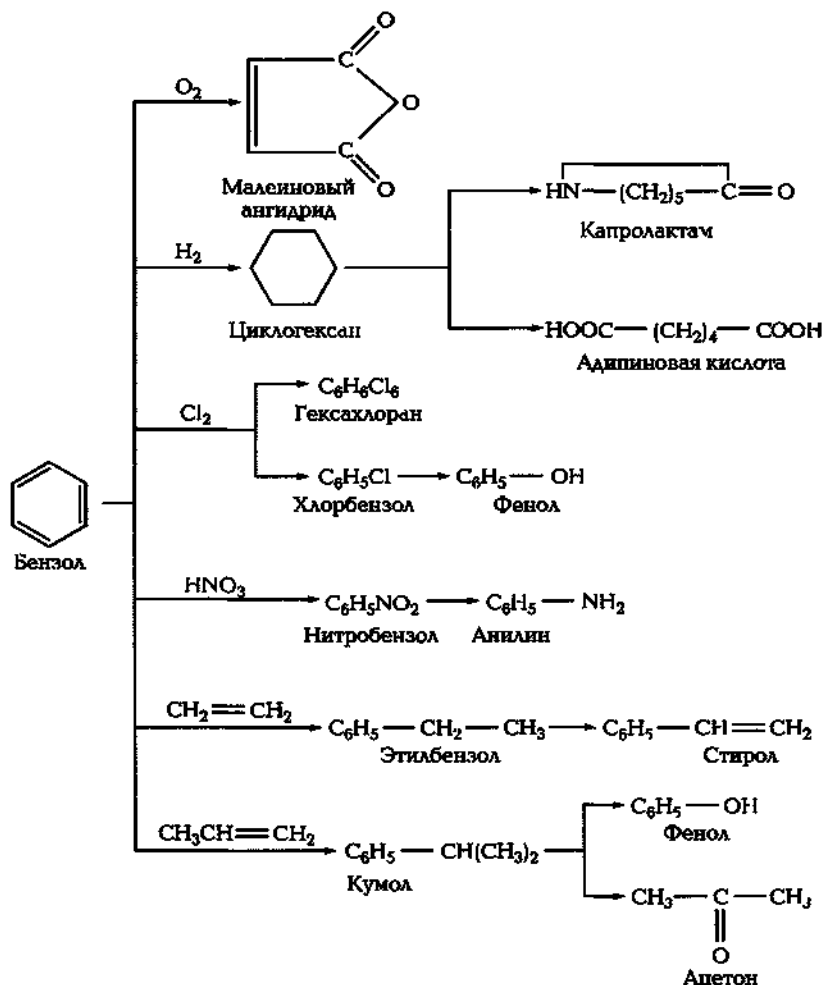


Рис 8.5 Техническое использование бензола

ческих продуктов: нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и др. (рис. 8.5).

Толуол (метилбензол) $C_6H_5CH_3$ — бесцветная жидкость, легче воды. Используется для производства красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротила). Толуол применяют в качестве исходного продукта при получении синтетических моющих средств, капролактама. Является хорошим растворителем.

Ксилолы (диметилбензолы) $C_6H_4(CH_3)_2$. Применяются в качестве растворителей. Технический ксилол — смесь трех изомеров (орто-, мета- и пара-). о-Ксилол используют для получения фталевого ангидрида, п-ксилол — для синтеза терефталевой кислоты; последняя служит исходным сырьем для производства синтетического волокна — лавсана.

Этилбензол $C_6H_5C_2H_5$ — бесцветная жидкость. Используется для получения стирола.

Изопропилбензол (кумол) $C_6H_5CH(CH_3)_2$ — бесцветная жидкость. Служит исходным продуктом для одновременного получения фенола и ацетона.

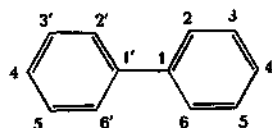
Винилбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ — бесцветная, нерастворимая в воде жидкость с приятным запахом. Легко полимеризуется. Используется в основном для получения полимера полистирола и бутадиенстирольного каучука.

8.8

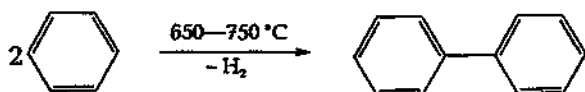
МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

8.8.1. Многоядерные ароматические углеводороды с изолированными бензольными кольцами

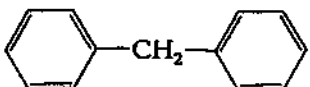
Дифенил — простейший представитель соединений с изолированными бензольными кольцами:



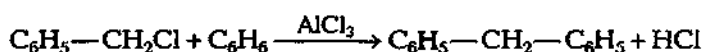
Дифенил обычно получают пиролизом бензола:



Дифенил — бесцветное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 70,5^\circ\text{C}$). Нерастворим в воде. Применяется в качестве теплоносителя. Из производных дифенила наибольшее значение имеет бензидин (4,4'-диаминодифенил), его используют для синтеза азокрасителей, например конго красного, мягчителей для резин.

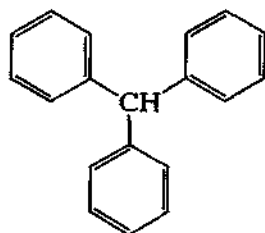
Дифенилметан  получают реакцией

Фриделя—Крафтса из бензола и бензилхлорида:

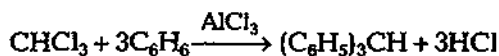


Дифенилметан используют в качестве растворителя лакокрасочных материалов.

Трифенилметан — продукт замещения трех атомов водорода в молекуле метана на три фенильные группы:



Это соединение можно получить при взаимодействии трихлорметана с бензолом (реакция Фриделя—Крафтса):



Трифенилметан

Трифенилметан — кристаллическое соединение ($t_{\text{пл}} = 92,6^\circ\text{C}$). Нерастворим в воде, но растворим в органических растворителях. Служит стабилизатором полимеров и топлив. Широкое применение имеют трифенилметановые красители:

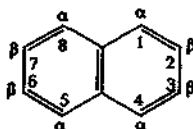
- малахитовый зеленый — для крашения шелка и хлопка;
- бриллиантовый зеленый — в медицине как антисептик;
- фенолфталеин — в качестве индикатора;
- флуоресцеин — флуоресцирующий краситель,

- **зоиновые красители** — для изготовления чернил и туши, карандашей, лаков, косметических препаратов, в фотографии, для окраски шерсти и шелка.

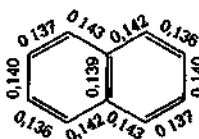
8.8.2. Многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными бензольными кольцами

Нафталин и его производные

Нафталин — простейший представитель соединений с конденсированными бензольными кольцами:



Строение и изомерия нафталина. Согласно современным представлениям молекула нафталина имеет плоское строение (указана длина связей в нанометрах):



Положения 1, 4, 5, 8 принято называть α-положениями; 2, 3, 6, 7 — β-положениями. Для нафталина возможно существование двух однопозиционных изомеров: α и β.

Получение и физические свойства нафталина. Основным промышленным способом получения нафталина является выделение его из каменноугольной смолы.

Нафталин — бесцветное, довольно летучее кристаллическое вещество ($t_m = 80^\circ\text{C}$). Служит сырьем для синтеза фталевого ангидрида, фталевой кислоты и других продуктов.

Химические свойства нафталина. Нафталин вступает в реакции замещения, присоединения и окисления.

Реакции замещения. В реакции замещения нафталин вступает легче, чем бензол. При этом образуются преимущественно α-производные.

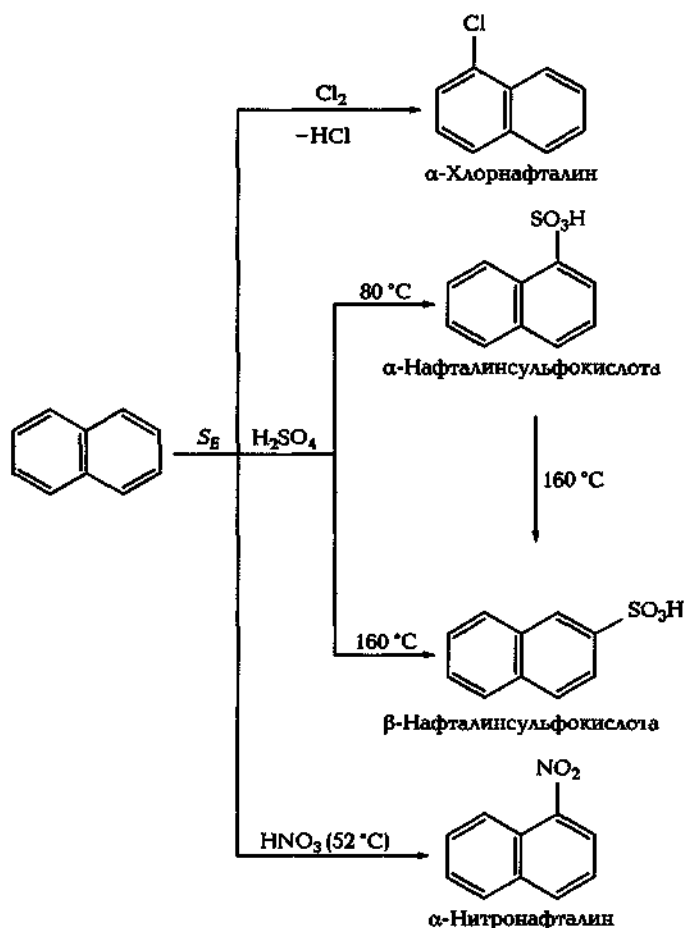
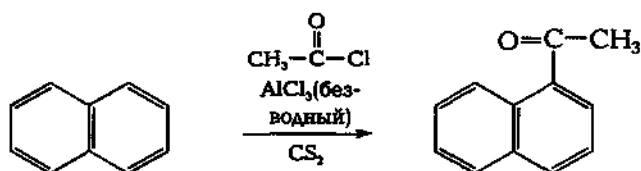
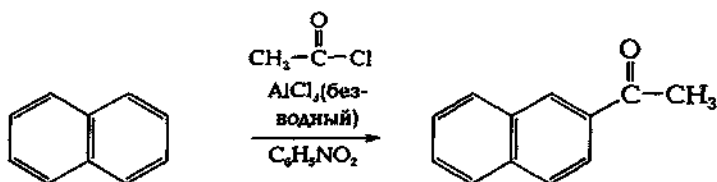


Рис 8.6 Реакции электрофильного замещения с участием нафталина

Примеры реакций электрофильного замещения с участием нафталина приведены на рис. 8.6.

При ацилировании в зависимости от условий реакции могут образоваться два продукта:

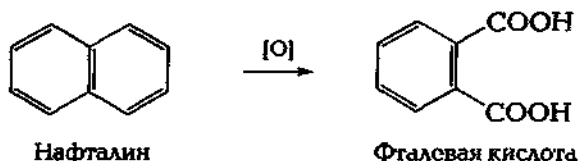




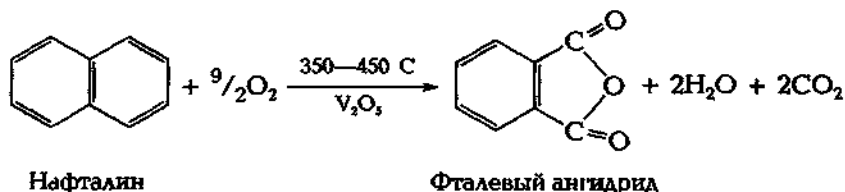
Реакции присоединения. Нафталин относится к более непредельным соединениям, чем бензол. Например, при каталитическом гидрировании образуются тетралин и декалин, применяемые как растворители:



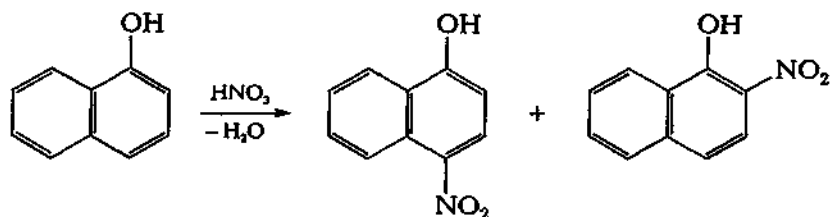
Реакции окисления. Нафталин окисляется легче, чем бензол, при этом одно из бензольных колец разрушается, образуется двухосновная фталевая кислота:



В промышленности реакцию проводят, окисляя нафталин кислородом воздуха в присутствии оксида ванадия(V) при температуре 450 °С. Образуется фталевый ангидрид, так как фталевая кислота в условиях реакции теряет воду:



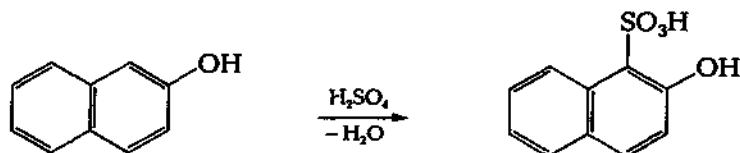
Особенности свойств производных нафталина. Если в молекуле нафталина в α-положении имеется ориептант первого рода (например, группа —ОН), то заместитель вступает в это же ядро в положение 4 или 2; если же ориептант первого рода находится в β-положении, то заместитель вступает в ближайшее α-положение:



1-Гидрокси-
нафталин

1-Гидрокси-4-нитро-
нафталин

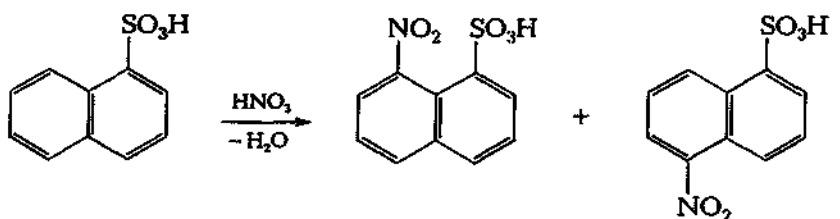
1-Гидрокси-2-нитро-
нафталин



β -Нафтол (нафтол-2)

2-Гидрокси-1-сульфонафталин

При наличии в молекуле нафталина ориентанта второго рода (например, группы $-\text{SO}_3\text{H}$) в α - или β -положении новый заместитель вступает в другое ядро преимущественно в α -положение:



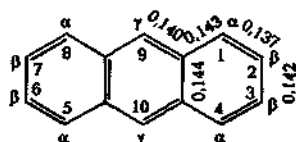
1-Сульфонафталин

8-Нитро-1-сульфо-
нафталин

5-Нитро-1-сульфо-
нафталин

Антрацен и его производные

Антрацен — соединение, состоящее из трех конденсированных бензольных колец, лежащих в одной плоскости (длина связей указана в нанометрах):

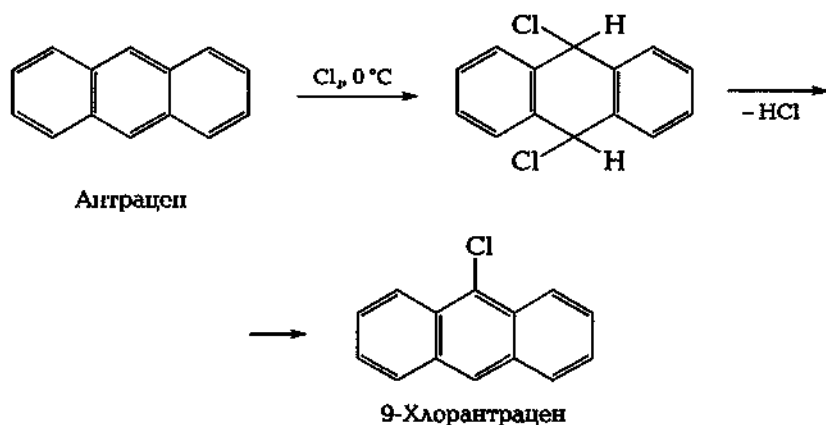


Положения 1, 4, 5, 8 называют α -положением; 2, 3, 6, 7 — β -положением. Положения 9, 10 выделяют особо и называют γ -положением.

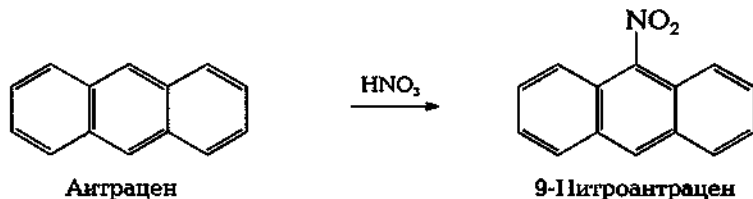
Получение и физические свойства антрацена. Антрацен получают из антраценовой фракции каменноугольной смолы. Антрацен — желтое кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 213^\circ\text{C}$), возгоняется. Не растворим в воде; растворяется в горячем бензоле и толуоле. Применяется в производстве антрахинона.

Химические свойства антрацена. Реакции замещения. Антрацен вступает в следующие реакции замещения:

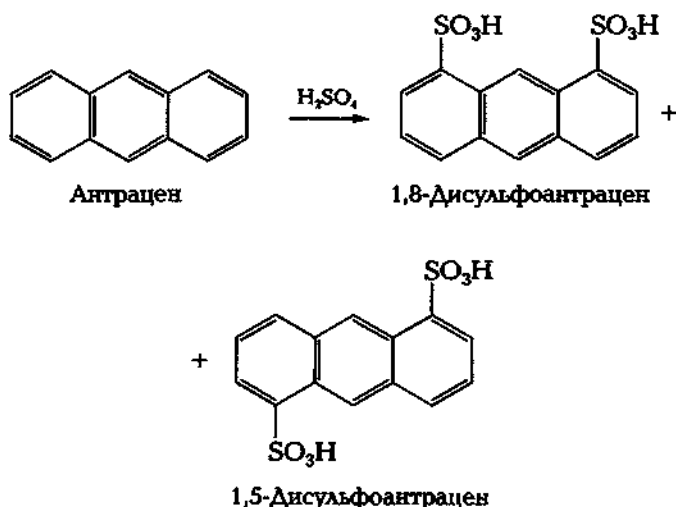
- **галогенирование** — хлор при температуре 0°C сначала присоединяется в положения 9, 10, образуя дихлорид, от которого при слабом нагревании легко отщепляется галогеноводород и образуется 9-хлорантрацен:



- **нитрование** — при действии азотной кислоты образуется продукт замещения — 9-нитроантрацен:

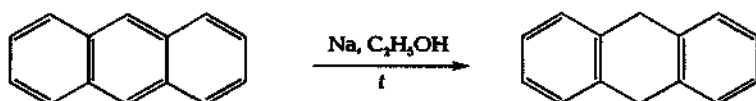


- **сульфирование** — антрацен легко сульфируется в крайнее ядро, при этом образуется смесь α , α' -дисульфокислот:



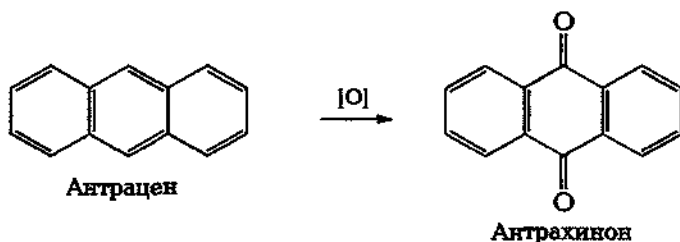
Реакции присоединения. Антрацен вступает в следующие реакции присоединения:

- **гидрирование** — антрацен легко гидрируется в положения 9, 10 водородом в момент выделения, например при действии натрия в кипящем спирте:



при исчерпывающем каталитическом гидрировании образуется пергидроантрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$;

- **окисление** антрацена хромовой смесью и другими окислителями приводит к антрахинону:



При коксовании каменного угля при температуре 1 000—1 200 °С образуется кокс (75 % массы угля), коксовый газ (300 м³ на 1 т угля), каменноугольная смола (2—5 % массы угля) и аммиачная вода. Из продуктов коксования угля получают большое число ароматических соединений. Коксовый газ содержит около 25—35 г/м³ ароматических углеводородов, а также метан, водород, оксид углерода(II), этилен, ацетилен, азот, синильную кислоту, диоксид углерода и др.

Каменноугольная смола — черно-коричневая маслянистая масса, тяжелее воды, с характерным запахом. Состав смолы зависит от температуры коксования угля. При температуре менее 500 °С образуется первичная смола, содержащая много алканов и циклоалканов. Смола, полученная при высоких (1 000 °С и выше) температурах, содержит в основном ароматические соединения (до 300 различных веществ).

Каменноугольную смолу перегоняют, обычно выделяя следующие фракции:

1) *легкое масло* — отгоняется при температуре 170 °С; содержит бензол, толуол, ксилолы, стирол, этилбензол, пиридин и др.;

2) *среднее масло* — при 170—240 °С; содержит нафталин, фенол, крезолы;

3) *тяжелое масло* — при 240—270 °С; содержит нафталин и его производные;

4) *антраценовое масло* — при 270—360 °С; содержит антрацен, фснэнтрен и др.;

5) *лек* — твердый смолистый остаток после перегонки; применяется для изготовления строительных (кровельных) материалов, брикетов топлива и др.

Индивидуальные соединения (фенол, пиридин и др.) выделяют из фракций путем повторной перегонки и кристаллизации твердых продуктов. Из 1 т каменноугольной смолы получают около 16 кг бензола, 2,5 кг толуола, 0,3 кг ксилолов, 40—60 кг нафталина, 5—20 кг антрацена, 20 кг фенолов.

Сырая нефть представляет собой маслянистую жидкость, цвет которой может меняться от светло-коричневого до черного. Разные

виды нефти отличаются по запаху и вязкости. Плотность нефти $0,7—0,9 \text{ г/см}^3$.

По составу нефть — сложная смесь алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов. Виды нефти, содержащие большое количество алканов, называют *парафиновыми*, а виды нефти, богатые циклоалканами, — *нафтеновыми*. Есть виды нефти, богатые ароматическими углеводородами.

В состав нефти в малом количестве входят также соединения, содержащие нафтеновые кислоты, фенол, тиофен, гетероциклические соединения.

Первичная переработка нефти заключается в ее *перегонке* — разделении на фракции, отличающиеся температурой кипения:

- фракция до 40°C — газообразные продукты, преимущественно алканы с числом атомов углерода в молекуле $n = 1—5$;
- бензиновая фракция ($40—180^\circ\text{C}$) содержит углеводороды $\text{C}_5—\text{C}_{10}$: алканы, циклоалканы, алкилбензолы; всего более 100 различных соединений;
- керосиновая фракция ($180—270^\circ\text{C}$) содержит углеводороды $\text{C}_{10}—\text{C}_{15}$; используется для крекинга, а также в качестве топлива для реактивных двигателей;
- газойлевые фракции, или соляровые масла ($270—360^\circ\text{C}$), содержат углеводороды $\text{C}_{12}—\text{C}_{20}$; используются в качестве сырья для крекинга, дизельного топлива, а также для получения смазочных масел;
- нефтяные остатки ($>360^\circ\text{C}$), обычно называемые *мазутом*, используются как сырье для крекинга, а также для получения тяжелых смазочных масел, вазелина, парафина и др.

Твердый остаток после отгонки всех фракций — *гудрон*, содержащий высшие алканы до C_{50} , окисляют кислородом воздуха; образующийся *битум* используют для строительства дорог. Из гудрона может быть получен также кокс.

Легкие фракции разделяют вторичной перегонкой. Например, из бензиновой фракции выделяют петролейный эфир ($40—70^\circ\text{C}$), авиационный бензин ($70—100^\circ\text{C}$), автомобильный бензин ($100—120^\circ\text{C}$) и др. Так же могут быть получены более узкие керосиновые фракции и индивидуальные углеводороды: пентаны, гексаны, циклопентан, циклогексан и их производные, ароматические углеводороды — бензол, толуол, ксилолы.

К химической переработке нефти относится *крекинг* — процесс расщепления углеродной цепи. Существует несколько вариантов крекинга.

Термический крекинг проводят при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. Это процесс, протекающий по радикальному механизму, в результате которого углеводороды с большим числом атомов углерода расщепляются на жидкие низкокипящие и газообразные алканы и алкены.

Каталитический крекинг на алюмосиликатных катализаторах идет по ионному механизму. При этом происходит изомеризация нормальных цепей в разветвленные, что важно для повышения качества бензина.

Пиролиз — высокотемпературный крекинг ($\sim 700\text{—}900^\circ\text{C}$), при котором образуется много простейших алкенов, а жидкая фракция обогащается ароматическими углеводородами. Пиролиз бензиновой фракции — главный источник этилена. Циклоалканы в процессе пиролиза превращаются в арены: из циклогексана образуется бензол, из метилциклогексана — толуол.

Риформинг — одновременный процесс изомеризации, дегидрогенизации нафтенных, ароматизации алканов, деалкилирования аренов под действием соответствующих катализаторов. В процессе риформинга происходит существенное изменение углеводородного состава, что приводит к повышению октанового числа бензина от 45—50 до 70—80.

В настоящее время нефть — один из главных источников химического сырья, а нефтехимическая промышленность — основа промышленности органического синтеза.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Напишите структурные формулы гомологов бензола состава: а) C_8H_{10} , б) C_9H_{12} . Назовите их
2. Напишите формулы гомологов бензола, образующихся при действии металлического натрия на смесь а) бромбензола и бромэтана; б) хлорбензола и изопропилхлорида
3. Какие вещества образуются при действии хромовой смеси на следующие соединения а) этилбензол; б) изопропилбензол; в) втор-бутилбензол, г) о-ксилол?
4. Какие монобромпроизводные образуются при бромировании в присутствии катализатора нитробензола и толуола?
5. Какие моносulfосоединения могут быть получены при sulfировании фенола и нитробензола?
6. Толуол бромировали на холоду в присутствии железа. Монобромпроизводное подвергли бромированию при нагревании. Напишите схемы реакций и назовите полученные соединения.

- 7 Как из бензола получить *п*-нитрохлорбензол и *м*-нитрохлорбензол?
8. Какие вещества образуются при действии металлического натрия на смесь бромбензола и бензилбромида?
- 9 Какие соединения могут образоваться при следующих реакциях:
- а) нитрование α -бромнафталина,
 - б) нитрование β -бромнафталина,
 - в) сульфирование α -нитронафталина,
 - г) сульфирование β -нитронафталина?
- 10 Укажите путь синтеза из нафталина.
- а) 4-бром-1-нитронафталина;
 - б) 5-бром-1-нитронафталина

III

РАЗДЕЛ

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНОРОДНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

К органическим соединениям с однородными функциональными группами относят соединения, молекулы которых содержат одну или несколько одинаковых функциональных групп. В качестве функциональных групп могут выступать атомы галогенов ($-X$), гидроксигруппа ($-OH$), карбонильная группа ($>C=O$), карбоксильная группа ($-COOH$), нитрогруппа ($-NO_2$), аминогруппа ($-NH_2$), сульфогруппа ($-SO_3H$) и т.д. В зависимости от числа функциональных групп различают: моно-, ди-, три- (и более) замещенные углеводороды, а также одноосновные или многоосновные производные соединений, образованных из углеводородов.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

9.1

КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При замещении в молекулах углеводородов одного или нескольких атомов водорода на атомы галогенов образуются соединения, называемые *галогенопроизводными углеводородов*.

Классификация. В зависимости от числа атомов водорода, замещенных на атомы галогенов, различают моно- и полигалогенопроизводные (ди-, три- и более). Характер углеводородного радикала, связанного с атомом галогена, определяет насыщенность или ненасыщенность галогенопроизводных.

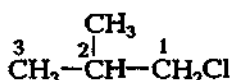
Общая формула моногалогенопроизводных насыщенных углеводородов (галогепалканов): $C_nH_{2n+1}X$, где X — атом галогена.

Атом галогена может находиться при первичном, вторичном или третичном атоме углерода, поэтому галогенопроизводные могут быть первичными RCH_2X , вторичными R_2CHX и третичными R_3CX .

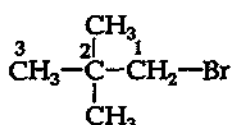
Номенклатура. Рациональные названия галогенопроизводных обычно составляют из названий углеводородных радикалов и соответствующих галогенов. При этом название галогена может быть дано в форме прилагательного либо перед названием углеводородного радикала, либо после названия радикала; например: CH_3Cl — хлористый метил или метилхлорид; C_2H_5Br — бромистый этил или этилбромид; $C_6H_5CH_2Cl$ — хлористый бензил или бензилхлорид. Для более сложных соединений к названию добавляют обозначения: первичный, вторичный или третичный, в зависимости от того, у какого атома углерода находится атом галогена.

Согласно систематической номенклатуре название галогена и цифру, указывающую его положение, приводят перед названием главной цепи в алфавитном порядке. Атом углерода, несущий атом галогена, должен входить в состав главной цепи, а нумерацию цепи

проводят с того конца, к которому ближе л ю б о й заместитель — алкил или атом галогена:

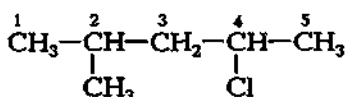


2-Метил-1-хлорпропан

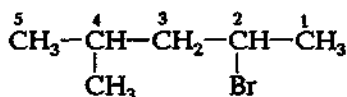


1-Бром-2,2-диметилапропан

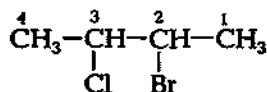
Если различные заместители одинаково удалены от концов цепи, то цепь нумеруют с того конца, ближе к которому заместитель, название которого начинается на букву, стоящую первой в алфавите. Перечисление всех заместителей также ведут по алфавиту:



2-Метил-4-хлорпентан

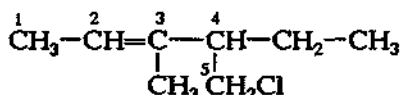


2-Бром-4-метилпентан

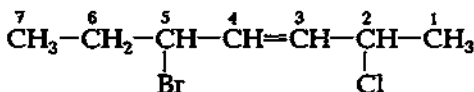


2-Бром-3-хлорбутан

В ненасыщенных галогенопроизводных начало нумерации определяет кратная связь (двойная, тройная): она получает наименьший возможный номер:

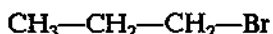


3-Метил-5-хлор-4-этилпентен-2

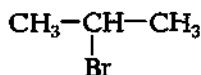


5-Бром-2-хлоргептен-3

Изомерия. В случае галогенопроизводных изомерия определяется двумя факторами: строением углеродной цепи и положением в ней атома галогена. Изомерия галогенопроизводных начинается с третьего члена гомологического ряда — пропана (для алканов, как известно, с бутана). При замещении в пропане атома водорода на атом галогена можно получить два изомерных галогенопроизводных:

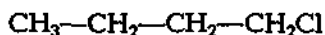


1-Бромпропан

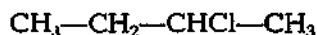


2-Бромпропан

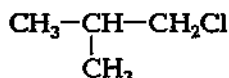
Для бутана можно получить четыре изомерных моногалогенопроизводных:



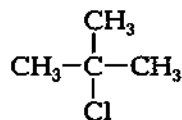
1-Хлорбутан



2-Хлорбутан



2-Метил-1-хлорпропан



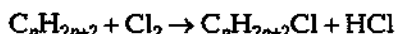
2-Метил-2-хлорпропан

9.2

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

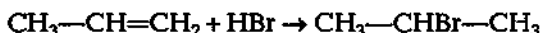
Рассмотрим способы получения галогенопроизводных углеводородов.

1. Последовательное замещение атомов водорода в предельных углеводородах на атомы галогенов (при действии света или катализаторов):



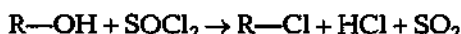
Процесс галогенирования может идти и далее — с образованием полигалогенопроизводных (ди-, три- и более).

2. Гидрогалогенирование алкенов:

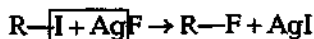


Реакция в зависимости от условий идет по правилу Марковникова либо против этого правила.

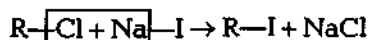
3. Замещение гидроксильной группы в спиртах на атом галогена при взаимодействии с пентахлоридом фосфора или тионилхлоридом:



4. Действие фторида серебра на алкилиодиды, в результате образуются фторпроизводные, которые в последнее время находят большое практическое применение:



5. Реакция обмена в ацетоновом растворе между алкилхлоридом и иодидом натрия:



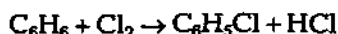
В ацетоне иодид натрия растворим, а хлорид натрия — нет.

Непосредственным иодированием алканов иодпроизводные получить не удастся. С этой целью используют различные реакции, например присоединение иодоводорода к этиленовым углеводородам:

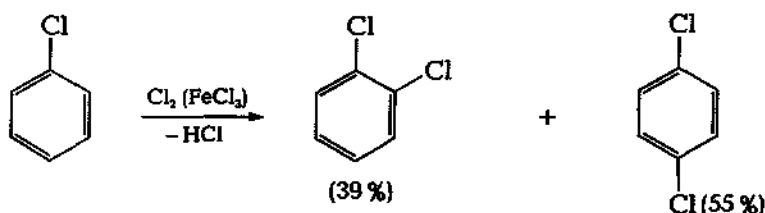


6. Галогенирование ароматических углеводородов. В зависимости от условий проведения реакции галогенирования можно получить галогенопроизводные с атомом галогена в бензольном кольце или в боковой цепи.

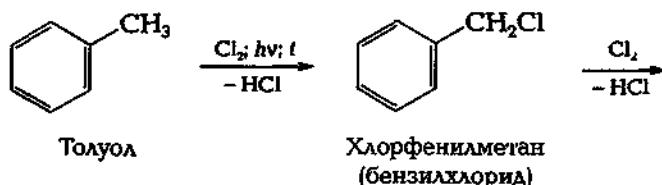
В присутствии катализаторов (FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_3) образуются производные с атомом галогена в бензольном кольце:

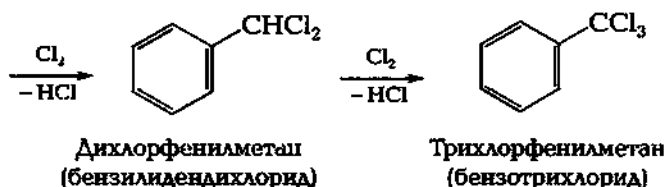


Галогены относятся к заместителям первого рода, поэтому при дальнейшем галогенировании бензола второй атом галогена вступает преимущественно в *para*-положение:



При введении галогена в боковую цепь необходимо нагревание. Реакцию проводят на свету без катализаторов или в присутствии инициаторов. Реакция идет по радикальному механизму:





9.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОДОВ

Низшие и средние алкилгалогениды — газообразные вещества или бесцветные жидкости с характерным запахом, высшие — твердые вещества, окрашенные в желтый цвет.

Основные физические свойства алкилгалогенидов приведены в табл. 9.1.

Энергия (прочность) связи C—X возрастает от иода к фтору. Для простых алкилгалогенидов прочность связи C—X составляет:

Связь C—X		C—F	C—Cl	C—Br	C—I
E(C—X), кДж/моль		487	340	285	214

Для сравнения: прочность связи C—H в алканах равна 415—420 кДж/моль. Из этого факта следует, что наиболее реакционноспособными являются иодпроизводные, а фторпроизводные — самые прочные соединения этого класса. Электронная плотность в молекуле алкилгалогенида смещается к атому галогена, возникает индуктивный эффект.

Это приводит к тому, что на атоме галогена возникает частичный отрицательный заряд (δ^-), а на атоме углерода — частичный положительный (δ^+):



В результате σ -связь C—X становится поляризованной. Именно повышенная электронная плотность на атоме углерода и определяет высокую реакционную способность галогенопроизводных, которые вступают в реакции нуклеофильного замещения (S_N) и реакции отщепления (E).

Таблица 91 Физические свойства некоторых моно- и полигалогенопроизводных углеводородов

Галогенопроизводное	X = F		X = Cl		X = Br		X = I	
	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
CH_3X	-78,6	0,8770* (-78)	-24,2	0,9910 (-25)*	3,56	1,7320 (0)*	4,25	2,2790
$\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$	-37,7	0,8160 (-38)*	12,2	0,9210 (0)*	38,4	1,4550	72,2	1,9330
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{X}$	-3,2	0,7790 (-3)*	46,0	0,8900	70,9	1,3530	102,4	1,7470
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$	32	0,7760	78,0	0,8920 (15)*	101,6	1,2990	130,4	1,6170
CH_2X_2	-51,6	—	40,1	1,3360	98,2	2,4950	180**	3,3250
CHX_3	-82,2	—	61,0	1,4980 (15)*	149,5	2,8910	210***	4,0080
CX_4	-128	1,9600 (-184)*	76,8	1,5950	189,5**	3,4200	90—100***	4,3200

* В скобках указано значение температуры ($^\circ\text{C}$), при котором рассчитана относительная плотность данного вещества (температура воды 4°C)

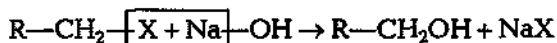
** Разлагается

*** Возгоняется.

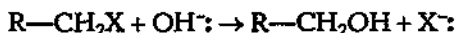
9.4.1. Реакции нуклеофильного замещения (S_N)

Поляризация связи $C-X$ в алкилгалогенидах способствует замещению атома галогена X на другие атомы или группы атомов. Реакции нуклеофильного замещения протекают исключительно в растворах, так как при этом энергия разрыва связи $C-X$ значительно ниже.

Классическим примером реакции нуклеофильного замещения является превращение алкилгалогенида в спирт при взаимодействии с водным раствором гидроксида натрия:



или



Скорость такого нуклеофильного замещения зависит от многих факторов: строения радикала, связанного с атомом галогена; природы уходящего атома галогена; основности нуклеофильного реагента; заряда δ^+ на атакуемом атоме углерода; природы растворителя.

При нуклеофильном замещении реакции могут протекать по двум разным механизмам, условно обозначаемым S_N2 и S_N1 . Цифра указывает молекулярность реакции — число частиц, участвующих в реакции на стадии, определяющей ее скорость.

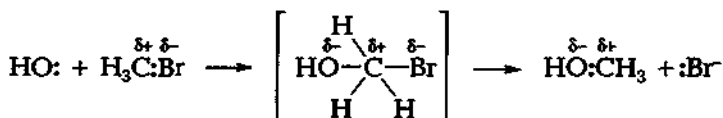
Бимолекулярная реакция нуклеофильного замещения в общем виде может быть записана так:



На решающей стадии в реакции участвуют оба реагента, поэтому процесс условно обозначают S_N2 . Если реагенты присутствуют в эквивалентных концентрациях, то скорость реакции по механизму S_N2 пропорциональна концентрации обоих реагентов.

При гидролизе алкилгалогенидов бимолекулярная реакция представляет собой одностадийный процесс с образованием *переходного комплекса*, или иначе — *переходного состояния*.

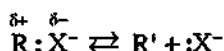
Типичным примером такой реакции является гидролиз метилбромида:



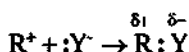
Подход гидроксид-иона к атому углерода возможен только со стороны, противоположной атому брома. Приближение гидроксид-иона к атому углерода, удаление атома брома и превращение его в бромид-ион происходит одновременно. Отрицательный заряд в переходном комплексе распределяется между вступающей и уходящей нуклеофильными группами.

Для осуществления реакции по механизму S_N2 особое значение имеет легкость подхода нуклеофила к молекуле. Реакция протекает легче для первичных алкилгалогенидов, имеющих нормальную цепь углеродных атомов; разветвленный углеродный скелет усложняет подход нуклеофила.

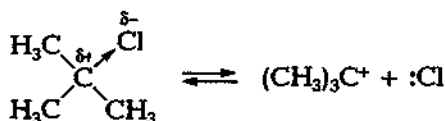
Мономолекулярная реакция нуклеофильного замещения представляет собой двухстадийный ионный процесс. Первая стадия — ионизация реагента и образование карбкатиона:



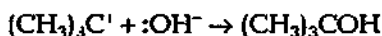
Вторая стадия — взаимодействие карбкатиона с нуклеофильной частицей:



Скорость реакции зависит от концентрации только одного из реагирующих веществ. Она определяется диссоциацией, образованием карбкатиона. Процесс условно обозначают S_N1 . Рассмотрим этот процесс на примере *трет*-бутилхлорида. Первая стадия — ионизация *трет*-бутилхлорида и образование карбкатиона *трет*-бутила:

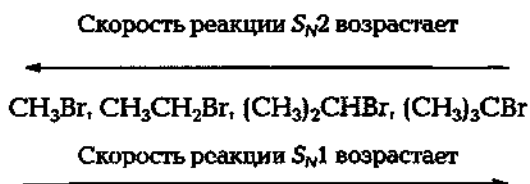


Вторая стадия — реакция карбкатиона с гидроксид-ионом:



Скорость многостадийного процесса определяется самой медленной стадией, в данном случае — первой.

Увеличение числа алкильных групп у атома углерода стабилизирует карбкатион и тем самым способствует протеканию реакции по механизму S_N1 ; такие реакции характерны для третичных алкилгалогенидов. Вторичные алкилгалогениды могут реагировать в зависимости от условий реакции по механизму S_N1 или S_N2 . Для приведенного ниже ряда алкилбромидов показано, как изменяются скорости реакций по механизму S_N1 и S_N2 :

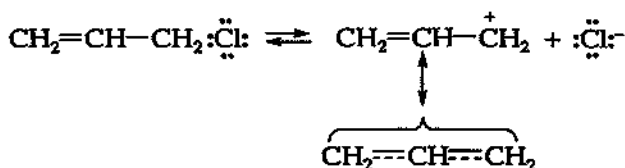


Во многих реакциях нуклеофильного замещения реагентом является растворитель: при гидролизе — вода, при алкоголизе — спирт, при ацетолизе — уксусная кислота, при аммонолизе — аммиак.

Влияние природы углеводородного радикала на свойства галогенопроизводных весьма существенно. Механизм реакции нуклеофильного замещения и реакционная способность алкилгалогенидов зависят от природы галогена и углеводородного радикала, связанного с галогеном, характера реагента, природы растворителя и условий реакции (температуры, катализатора и др.).

Циклоалкилгалогениды напоминают по своему поведению вторичные алкилгалогениды. Чаще всего они реагируют по механизму S_N1 , но скорость реакции зависит также от размера цикла. Хорошо идет реакция для циклов с пятью и более атомами углерода, в то время как производные циклопропана напоминают винилгалогениды.

Свойства ненасыщенных галогенопроизводных зависят от взаимного расположения атома галогена и двойной связи. Атом галогена в аллильном положении по отношению к двойной связи, как в аллилхлориде $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, более активен, чем в насыщенных соединениях. Это объясняется большей устойчивостью карбкатиона вследствие сопряжения:

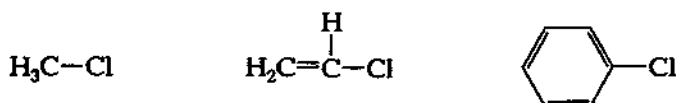


Поэтому реакция по механизму S_N1 для аллилхлорида протекает легче, чем для алкилгалогенидов.

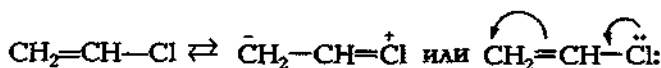
Соединения типа бензилхлорида $C_6H_5CH_2Cl$ и трифенилхлорметана $(C_6H_5)_3CCl$ также легко образуют карбокатионы, стабилизируемые сопряжением, поэтому реакции замещения по механизму S_N1 протекают для них легче, чем для других насыщенных галогенопроизводных.

Если атом галогена удален от двойной связи или от бензольного кольца на два и более атома углерода, то в таких соединениях активность галогена близка к его активности в алкилгалогенидах.

Соединения, содержащие атом галогена при двойной связи (типа винилгалогенида), мало активны. Связь углерод—галоген здесь короче обычной; то же относится к ароматическим соединениям, содержащим атом галогена в ядре:



Атом галогена в этих соединениях за счет своих свободных электронов сопряжен с электронами двойной связи или с ароматическим секстетом. В результате уменьшается длина связи и возрастает ее энергия. Например, строение винилхлорида точнее всего можно передать двумя граничными формулами или одной мезомерной:



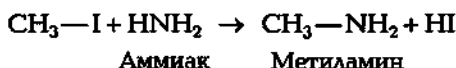
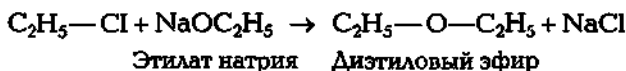
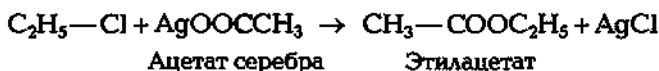
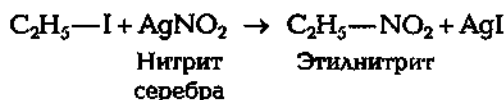
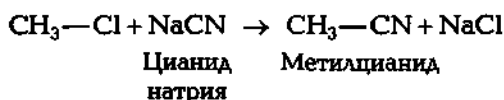
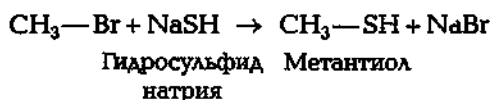
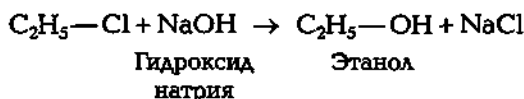
Сопряжение уменьшает вызванную индуктивным эффектом хлора полярность связи $C-Cl$ и тем самым ухудшает условия протекания реакций нуклеофильного замещения.

Подвижность атома галогена в различных галогенопроизводных можно охарактеризовать, если проанализировать условия их гидролиза:

- алкил- и циклоалкилхлориды гидролизуются водными растворами щелочей при нагревании;
- аллил- и бензилхлориды — избытком воды при кипячении;
- трифенилхлорметан — водой на холоду;
- соединения типа винилхлорида $CH_2=CHCl$ и хлорбензол C_6H_5Cl в этих условиях не гидролизуются; в более жестких условиях и они вступают в реакции нуклеофильного замещения.

В соединениях, содержащих одинаковые радикалы, реакционная способность увеличивается в ряду: $RCI < RBr < RI$.

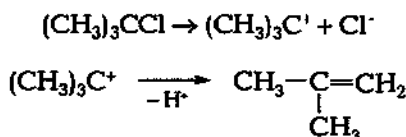
Приведем некоторые примеры реакций замещения атомов галогена на галогенопроизводных:



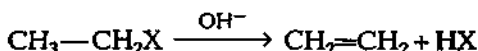
Из этих примеров видно, что реакции нуклеофильного замещения позволяют перейти от галогенопроизводных углеводородов практически ко всем классам органических соединений.

9.4.2. Реакции элиминирования (E)

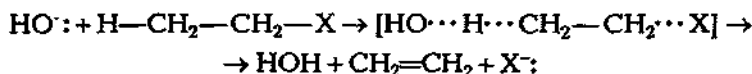
Реакции нуклеофильного замещения атома галогена часто сопровождаются конкурирующими реакциями — реакциями элиминирования (отщепления) галогеноводорода с образованием алкенов. Промежуточно образующийся карбокатион превращается в устойчивый продукт не вследствие присоединения аниона, а путем отщепления протона, например:



Реакции элиминирования ускоряются в сильноосновной среде, при нагревании. Например, при действии на алкилгалогенид спиртового раствора щелочи отщепляется галогеноводород с образованием алкена:

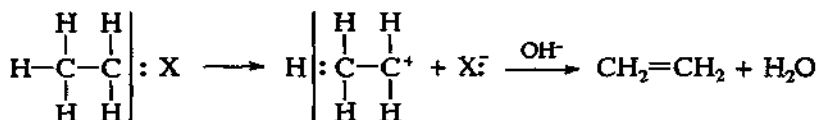


Как и реакции нуклеофильного замещения, реакции элиминирования могут протекать по различным механизмам. Так, процесс иногда начинается с атаки нуклеофильным реагентом (щелочью). Отрыв протона и атома галогена — одновременный процесс, протекающий через переходное состояние:



Реакцию с таким механизмом обозначают символом *E2*. Скорость реакции в данном случае зависит как от концентрации алкилгалогенида, так и от концентрации реагента.

Реакция элиминирования может протекать и с промежуточным образованием ионов (например, карбокатионов). В этом случае растворитель способствует отщеплению атома галогена от галогенопроизводного, а последующее действие щелочи на связь C—H облегчает отщепление протона:



Последний механизм реакции обозначают символом *E1*. Скорость реакции в этом случае определяется только концентрацией алкилгалогенида. По склонности к реакциям элиминирования алкилгалогениды можно расположить в ряд:

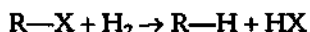


Легкость реакции элиминирования определяется также структурой углеводородного радикала.

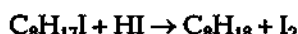
9.4.3. Реакции восстановления и синтеза металлоорганических соединений

Восстановление и окисление. При восстановлении алкилгалогенидов водородом в присутствии катализаторов или водородом в мо-

мент выделения происходит образование предельных углеводородов:

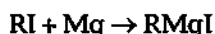


Восстановители превращают их в углеводороды, например:



К действию окислителей галогенопроизводные довольно устойчивы.

Синтез металлоорганических соединений. Эта реакция идет в абсолютном диэтиловом эфире практически с любыми галогенопроизводными независимо от природы радикала R:



9.5. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Бромметан (метилбромид) CH_3Br — газ, используемый в качестве фумиганта при обработке древесины.

Хлорметан (метилхлорид) CH_3Cl — газ, применяемый в качестве метилирующего агента в органическом синтезе и хладагента в холодильных установках.

Хлорэтан (этилхлорид) C_2H_5Cl — легко испаряющаяся жидкость. Используется для получения тетраэтилсвинца, в качестве этилирующего агента, а также в медицине (для местной анестезии).

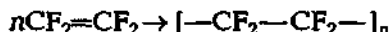
1,2-Дихлорэтан CH_2Cl-CH_2Cl — бесцветная ядовитая жидкость. Применяется для растворения масел, смол, каучуков, а также для производства полисульфидных каучуков.

Дифтордихлорметан (фреон-12) CF_2Cl_2 — газ, легко конденсируемый в жидкость. Устойчивое соединение; применяется как нетоксичный и некорродирующий хладагент в холодильниках.

Трихлорметан (хлороформ) $CHCl_3$ — бесцветная жидкость. Применяется как растворитель, а также в органическом синтезе.

Тетрахлорметан CCl_4 — негорючая жидкость. Прекрасный растворитель для жиров, масел и смол.

Тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$ — бесцветный газ. Служит в качестве мономера для получения политетрафторэтилена (или перфторполиэтилена, фторопласта-4, тефлона):

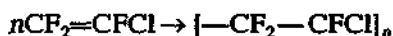


Политетрафторэтилен называют «органической платиной», так как он исключительно устойчив к действию практически всех агрессивных веществ. Его можно эксплуатировать в интервале температуры от -269 до $+260$ °С.

Хлорэтен $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ — бесцветный газ; легко полимеризуется с образованием поливинилхлорида.

2-Хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен) $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — бесцветная жидкость, легко полимеризующаяся с образованием хлоропренового каучука.

1,1,2-Трифтор-2-хлорэтен (трифторхлорэтилен) $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ — бесцветный газ, конденсирующийся в жидкость при температуре -27 °С. При полимеризации образует политрифторхлорэтилен (фторопласт-3):



Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ — бесцветная жидкость ($t_{\text{кип}} = 132$ °С). В промышленности получают хлорированием бензола в присутствии катализатора (FeCl_3). Хлорбензол широко используют для синтеза различных органических веществ (фенола, красителей и др.).

Хлористый бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ — жидкость с резким запахом ($t_{\text{кип}} = 179$ °С). В отличие от хлорбензола в молекуле присутствует подвижный атом хлора, легко замещающийся на другие атомы и группы. Применяется для производства бензилового спирта и сложных эфиров бензойной кислоты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Напишите структурные формулы изомеров состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$. Дайте им названия согласно международной и рациональной номенклатуре
2. Напишите формулы монохлорпроизводных, которые могут образоваться при действии хлора на следующие углеводороды: а) 2-метилбутан; б) тетраметилметан. Дайте им названия. Укажите условия хлорирования.
3. Какие вещества образуются при действии хлороводорода: а) на гексадиен-2,4; б) 5-метилгексадиен-1,3?
4. Какие соединения образуются при обработке вещества, полученного из изобутилена и иодоводорода, следующими реагентами:
 - а) водный раствор щелочи,
 - б) цианид калия,
 - в) этилат натрия,
 - г) иодоводородная кислота при нагревании?

5. Как осуществить следующее превращение. пентанол-1 →
→ 1,2-дибромпентан?
6. Какую структуру имеет ароматическое соединение состава $C_7H_6Cl_2$, если при гидролизе его в щелочной среде образуется альдегид C_7H_6O , а при окислении перманганатом калия — вещество состава $C_7H_6O_2$, реагирующее с щелочью с образованием соли?
7. Для какого из веществ. 1-хлорпропана или 2-хлорпропана — легче пойдет реакция гидролиза по механизму S_N2 ? Напишите механизм этой реакции и поясните свой ответ
8. Напишите механизм реакции S_N1 по стадиям на примере реакции гидролиза 2-бром-2-метилпропана в воде. Какая стадия определяет скорость реакции и почему?
9. Какое вещество образуется при кипячении с водой 2,3-дибромпропана-1?
10. Предложите реакции, с помощью которых можно различить.
а) 1-хлор-1-фенилэтан и *n*-хлорэтилбензол;
б) бензилхлорид и *o*-хлортолуол.

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

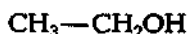
10.1. СПИРТЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Спирты — производные углеводородов, в молекулах которых один атом водорода (или несколько атомов водорода) замещен на гидроксильную группу —ОН (на соответствующее число гидроксильных групп). (Старое название спиртов — «алкоголи».)

Гидроксильные производные ароматических углеводородов называют *ароматическими спиртами*, если гидроксильная группа находится в боковой цепи, и *фенолами* — если гидроксильная группа связана с атомом углерода бензольного кольца.

По характеру углеводородного радикала алифатические спирты делят на насыщенные и ненасыщенные. В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают:

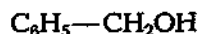
■ одноатомные спирты



Этиловый спирт

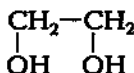


Аллиловый спирт

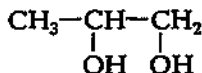


Бензиловый спирт

■ двухатомные спирты

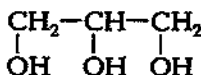


Этиленгликоль

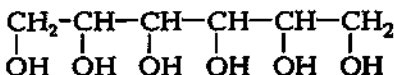


Пропиленгликоль

■ трехатомные и многоатомные спирты



Глицерин



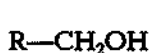
Сорбит

Атом углерода способен прочно удерживать только одну гидроксильную группу. Гидроксигруппа не может находиться при кратной углеродной связи. Хотя из этих правил есть исключения.

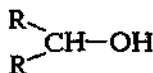
10.2.1. Изомерия и номенклатура
насыщенных одноатомных спиртов

Наиболее простыми являются насыщенные одноатомные спирты. Они имеют общую формулу $R-OH$ или $C_nH_{2n+1}OH$ и нелинейное строение с углом $C-O-H$, равным $110^\circ 25'$.

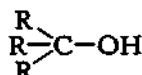
В зависимости от характера атома углерода (первичный, вторичный или третичный), с которым связана гидроксигруппа, различают спирты первичные (I), вторичные (II) и третичные (III):



I

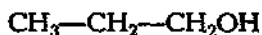


II

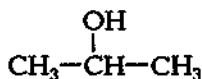


III

Изомерия. Строение спиртов зависит от структуры углеродной цепи и положения в ней гидроксигруппы. Если первые два члена гомологического ряда спиртов — метанол CH_3OH и этанол C_2H_5OH — изомеров не имеют, то для следующего гомолога — спирта состава C_3H_7OH существует два изомера:



Пропанол-1
(пропиловый спирт)



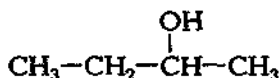
Пропанол-2
(изопропиловый спирт)

Эти изомеры, имея одинаковое строение углеродной цепи, отличаются только положением в ней гидроксигруппы.

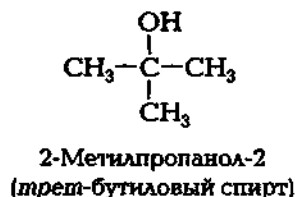
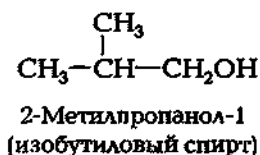
Спирт состава C_4H_9OH имеет четыре изомера, которые отличаются не только различным расположением группы $-OH$ в цепи, но и строением цепи:



Бутанол-1
(н-бутиловый спирт)



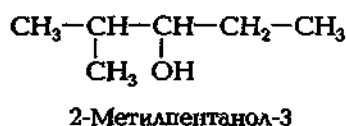
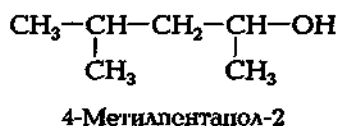
Бутанол-2
(втор-бутиловый спирт)



Число изомеров у спиртов, как и у галогенопроизводных, быстро растет с увеличением числа атомов углерода в молекуле.

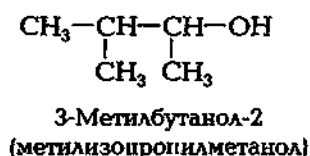
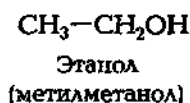
Номенклатура. В настоящее время широко используют и рациональную, и систематическую номенклатуру спиртов.

Согласно международной систематической номенклатуре названия насыщенных одноатомных спиртов составляют из названия соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -ол. Главную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому гидроксигруппа; например:



Согласно рациональной номенклатуре название спирта образуют от названия соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт». Это удобно в случае несложных углеводородных радикалов: метиловый спирт CH_3OH , изопропиловый спирт $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$.

Иногда спирты рассматривают как производные метанола CH_3OH :



10.2.2. Способы получения насыщенных одноатомных спиртов

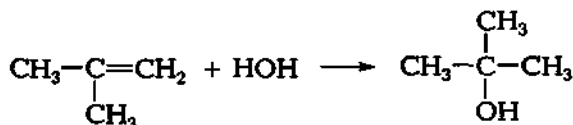
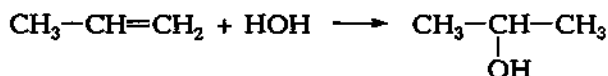
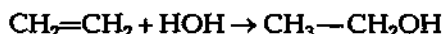
Рассмотрим основные способы получения предельных одноатомных спиртов.

1. **Ферментативное превращение углеводов.** Углеводы (в первую очередь глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в присутствии особых микроорганизмов — дрожжей подвергаются расщеплению (брожению). Механизм реак-

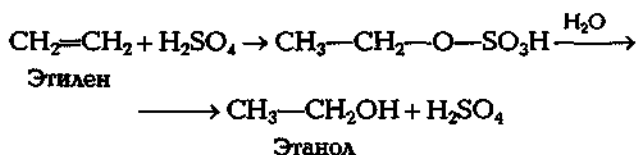
ции брожения сложен, суммарно процесс можно описать уравнением



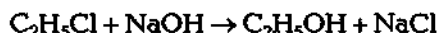
2. Гидратация алкенов в кислой среде. Присоединение молекулы воды идет по правилу Марковникова:



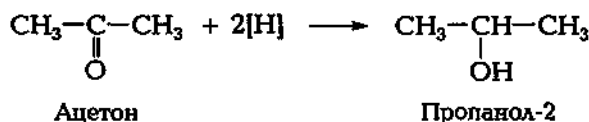
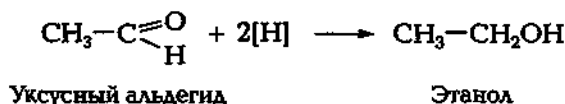
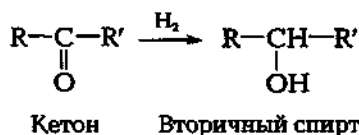
Реакцию часто проводят в присутствии серной кислоты H_2SO_4 (сернокислотный метод):



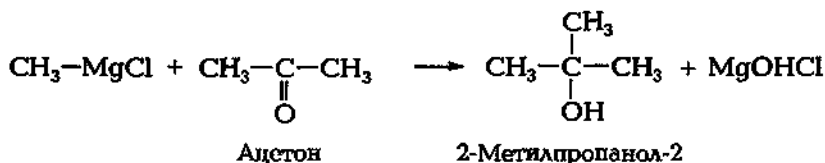
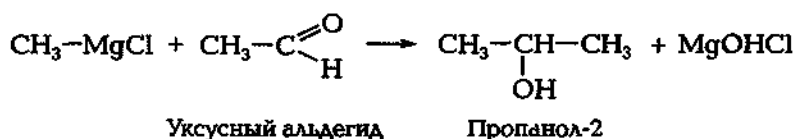
3. Взаимодействие галогенопроизводных с щелочами. Приведем в качестве примера реакцию



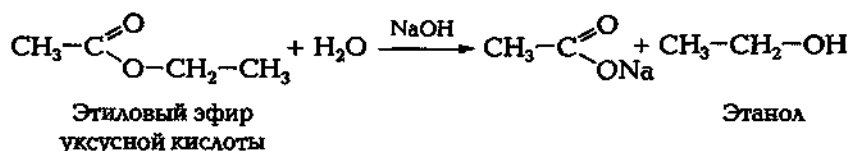
4. Восстановление альдегидов и кетонов. В присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd, Co) альдегиды при восстановлении переходят в первичные спирты, кетоны — во вторичные:



5. Взаимодействие магнийорганических соединений с альдегидами и кетонами. Например, метилмагнийхлорид взаимодействует с уксусным альдегидом и ацетоном:



6. Гидролиз (омыление) сложных эфиров в щелочной среде. В качестве примера приведем реакцию



10.2.3. Физические свойства насыщенных одноатомных спиртов

Насыщенные одноатомные спирты $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ — жидкости (табл. 10.1). Высшие спирты $\text{C}_{13}\text{—C}_{20}$ — мазеобразные вещества, спирты C_{21} и выше — твердые вещества. Все спирты легче воды. Низшие спирты $\text{C}_1\text{—C}_3$ имеют специфический (алкогольный) запах; бутанолы и пентанолы обладают сладковатым удушливым запахом, спирты $\text{C}_6\text{—C}_{11}$ — неприятным запахом. Высшие спирты запаха не имеют.

Таблица 10.1 Физические свойства некоторых насыщенных одноатомных спиртов

Спирт	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Метанол	CH_3OH	64,7	-97,8	0,7930
Этанол	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$	78,3	-117,3	0,7900
Пропанол-1	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	97,2	-127,0	0,8040

Спирт	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Пропанол-2	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	82,2	-88,0	0,7850
Бутанол-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	117,7	-79,9	0,8090
Бутанол-2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	100,0	-89,0	0,8080
2-Метилпропанол-1	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	108,4	-108,0	0,8010
2-Метилпропанол-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	83,0	25,0	0,7880

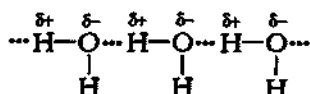
Молекулы спиртов образуют ассоциаты (связываются друг с другом); при этом существенно уменьшается летучесть вещества. При переходе спиртов в парообразное состояние ассоциация нарушается. Явление ассоциации объясняют возникновением между молекулами водородных связей. Напомним, что водородная связь — это особый вид связи, возникающий за счет взаимодействия атома водорода таких функциональных групп, как $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, и электроотрицательных атомов (кислорода, азота, фтора и др.), обладающих свободными электронными парами. Происходит электростатическое взаимодействие частично положительно заряженного атома водорода одной функциональной группы и частично отрицательно заряженного атома X другой функциональной группы. Обычно водородную связь обозначают точками:



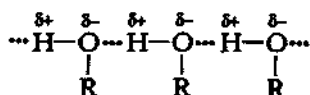
В неполярных молекулах и углеводородных радикалах атомы водорода не образуют водородную связь.

В гидроксигруппе ковалентная связь $\text{O}-\text{H}$ поляризована, что обуславливает межмолекулярное взаимодействие:

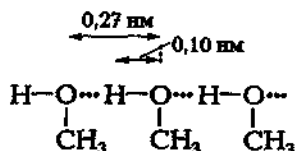
1) образование водородных связей между гидроксигруппами молекул воды



2) образование водородных связей между гидроксигруппами молекул спирта



Энергия образования водородной связи обычно не превышает 20—30 кДж/моль, в то время как средняя энергия ковалентной связи варьирует в интервале 330—460 кДж/моль. Расстояние между двумя атомами кислорода в двух ассоциированных молекулах равно 0,27 нм, среднее расстояние между молекулами неассоциированных веществ в жидком состоянии составляет 0,34 нм. Атом водорода находится ближе к тому из атомов кислорода, с которым он связан ковалентной связью:



При растворении спиртов в воде возникают новые водородные связи с молекулами воды.

Чем меньше разветвлена углеродная цепь спирта и чем меньше радикалов связано с атомом углерода, при котором находится гидроксигруппа, тем легче осуществляется ассоциация, поэтому первичные спирты и спирты нормального строения имеют более высокие температуры кипения. Например, температура кипения бутановых спиртов составляет (°C):

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	117,7
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	107,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	99,5
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	82,8

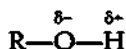
При замещении атома водорода гидроксигруппы в спиртах другими атомами (или группами) водородная связь исчезает, и это сразу отражается на температуре кипения (°C):

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	34,6

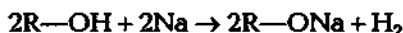
10.2.4. Химические свойства насыщенных одноатомных спиртов

Химические свойства спиртов определяются реакционной способностью гидроксигруппы и строением связанного с ней радикала.

Реакции по атому водорода гидроксигруппы. Спирты — практически нейтральные вещества. Однако атом водорода гидроксигруппы способен вступать в реакции замещения, это обусловлено влиянием атома кислорода. Кислород как более электроотрицательный элемент, оттягивая электронную плотность к себе, способствует поляризации связи O—H:

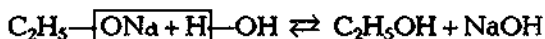


Поэтому может происходить замещение атома водорода на атомы щелочных металлов, а также на атомы других металлов (Ca, Al, Mg):



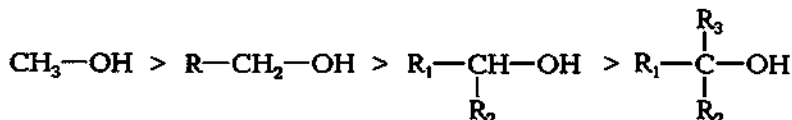
Такие металлические производные спиртов называют *алкоголятами*; например, метилат натрия CH_3ONa , этилат натрия $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

Алкоголяты — твердые вещества, легко подвергающиеся гидролизу:

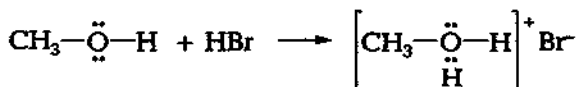


Кислотные свойства. В случае спиртов кислотные свойства выражены несколько слабее, чем в случае воды.

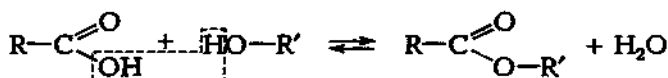
По способности отщеплять атом водорода в виде протона спирты можно расположить в ряд:



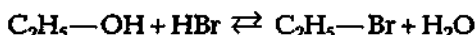
Основные свойства. Спирты проявляют основные свойства при взаимодействии с сильными кислотами. При этом спирты подобно воде дают соли оксония:



Образование сложных эфиров (реакция этерификации). Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами приводит к образованию сложных эфиров:

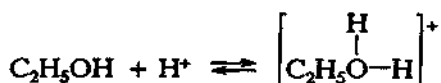
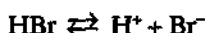


Реакции по гидроксигруппе. Примером реакции по гидроксигруппе является образование галогенопроизводных, или замещение гидроксигруппы на атом галогена:

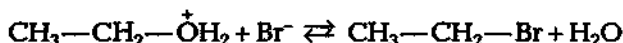


Равновесие реакции можно сдвинуть вправо, если проводить ее в присутствии водоотнимающих средств (например, концентрированной серной кислоты).

Роль минеральной кислоты состоит в передаче протона атому кислорода спирта:

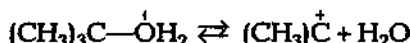


Далее реакция идет как обычное нуклеофильное замещение по механизму S_N2 (преимущественно для первичных спиртов):

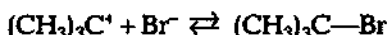


Для третичных спиртов реакция идет по механизму S_N1 :

- первая стадия

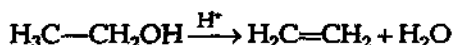


- вторая стадия

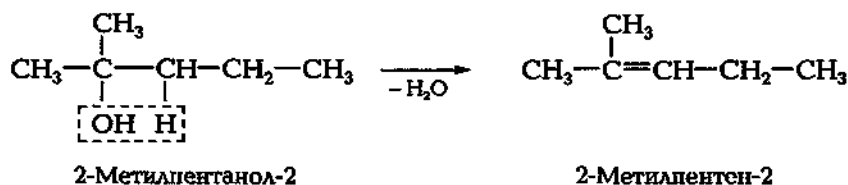


Замещение гидроксигруппы на атом галогена происходит также при взаимодействии спиртов с хлоридами PCl_5 или SOCl_2 .

Дегидратация спиртов. Внутримолекулярная дегидратация (в присутствии кислот) приводит к образованию алкенов:

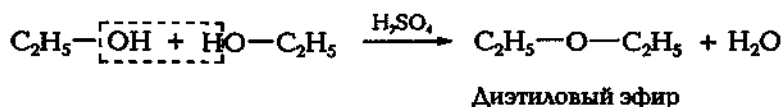


При этом легче дегидратируются третичные, затем вторичные и первичные спирты:

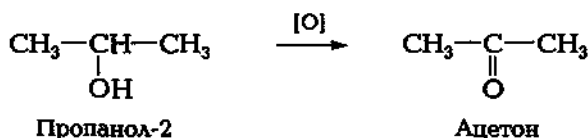
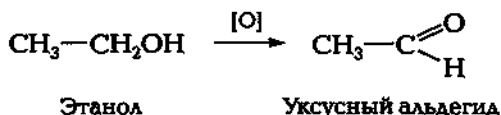


В соответствии с правилом Зайцева атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

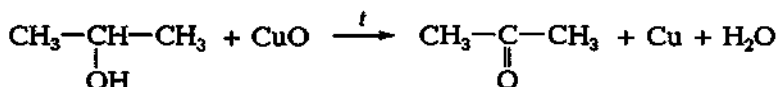
Межмолекулярная дегидратация ведет к образованию простых эфиров:



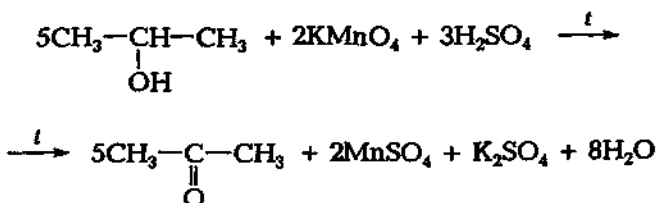
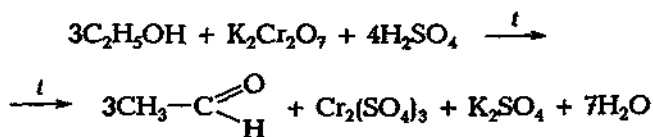
Реакции окисления. При окислении спиртов образуются различные продукты. Первичные спирты при этом превращаются в альдегиды, вторичные — в кетоны:



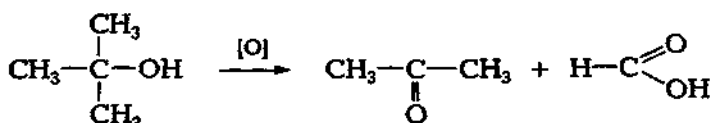
Окисление под действием оксида меди(II) при нагревании происходит следующим образом:



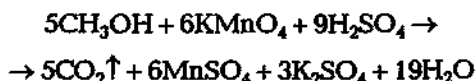
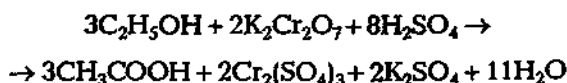
Действие сильных окислителей (перманганата калия или хромовой смеси) при нагревании также приводит к образованию карбоновых соединений:



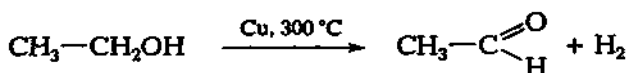
Третичные спирты более устойчивы к окислению, но под действием сильных окислителей возможен разрыв углерод-углеродной связи и образование кетонов и кислот, содержащих в молекуле меньшее число атомов углерода, чем исходный спирт:



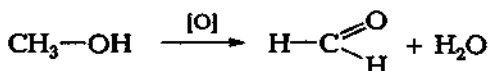
При окислении без нагревания возможно получение из спирта карбоновой кислоты или углекислого газа:



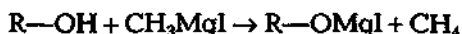
Каталитическое окисление и дегидрирование спиртов. При пропускании паров спирта над нагретым металлическим катализатором происходит реакция дегидрирования.



Окисление метанола дает формальдегид:

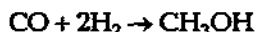


Взаимодействие с метилмагниййодидом. Взаимодействие спиртов с метилмагниййодидом осуществляется по уравнению



10.2.5. Некоторые представители одноатомных спиртов

Метиловый спирт (метанол, древесный спирт) CH_3OH — прозрачная жидкость со специфическим запахом, напоминающим этиловый спирт. Его синтезируют из смеси оксида углерода(II) и водорода в присутствии катализатора при высокой температуре:



Раньше метиловый спирт получали исключительно сухой перегонкой древесины (отсюда и его название — древесный спирт).

Метиловый спирт широко применяют в промышленности для производства формальдегида, полимерных материалов, в качестве растворителя для лаков, политур, красителей. Из метанола можно получать углеводороды, являющиеся основными компонентами бензинов с высоким октановым числом (92—100).

Метанол очень ядовит. Попадание этого спирта в организм может привести к слепоте и даже к смертельному исходу.

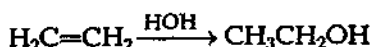
Этиловый спирт (этанол) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — бесцветная жидкость. Горит слабо светящимся пламенем. С водой смешивается в любых соотношениях. Спирт с содержанием воды 4,0—4,5 % называют *ректификатом*; спирт, содержащий только 0,1—0,3 % воды, называют *абсолютным*. Такой спирт получают химической обработкой в присутствии водоотнимающих средств (CaO , CuSO_4 и др.). Абсолютный спирт гигроскопичен.

Этанол — многотоннажный продукт химической промышленности. Получать его можно различными способами. Один из них — спиртовое брожение сахаристых веществ, например глюкозы, в присутствии дрожжей:

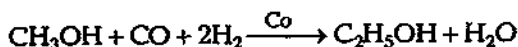


Глюкоза же образуется при гидролизе крахмала под действием фермента диастаза (биологического катализатора). Этиловый спирт, полученный этим методом, называют *пищевым* (или *винным*) *спиртом*. Можно получать этиловый спирт и брожением глюкозы, которую синтезируют гидролизом целлюлозы. Такой спирт называют *гидролизным*. Гидролизный спирт применяют в основном для технических целей.

Промышленный метод получения этанола — сернокислотная (или прямая) гидратация этилена:



Этиловый спирт можно получить из метанола, если его насыщать синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$) в присутствии кобальтового катализатора:



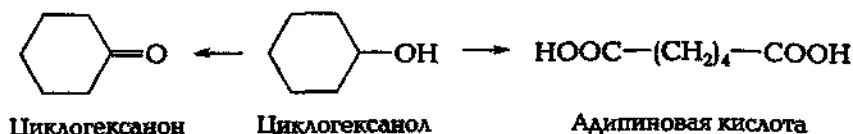
Этанол применяют в химической промышленности — в производстве уксусной кислоты, красителей, синтетического каучука, фотопленки, пороха, пластмасс и т.д. Кроме того, этиловый спирт является прекрасным растворителем. Применяют этиловый спирт в медицинской и пищевой промышленности, в парфюмерии.

Изопропиловый спирт (пропанол-2) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ — жидкость со специфическим запахом. Синтезируют гидратацией пропилена.

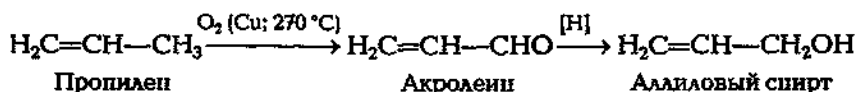
Пропиловые, бутиловые и пентиловые спирты используют как в свободном виде, так и в виде эфиров уксусной кислоты в качестве растворителей. Бутиловые эфиры двухосновных и высших одноосновных кислот используют как пластификаторы. Сырьем для получения этих спиртов являются продукты нефтеперерабатывающей промышленности.

Циклогексано́л $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ — при температуре 20°C кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 25,5^\circ\text{C}$) с характерным камфорным запахом. В промышленности получают гидрированием фенола.

При окислении циклогексанола получают циклогексанон или адипиновую кислоту — промежуточный продукт синтеза пайлона и капрона:



Аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — представитель ненасыщенных спиртов. В промышленности его получают гидролизом аллилхлорида. Современным промышленным способом получения аллилового спирта является каталитическое окисление пропилена в акролеин и восстановление последнего:



Аллиловый спирт — промежуточный продукт синтеза глицерина.

Виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ относится к ненасыщенным спиртам, содержащим гидроксигруппу у атома углерода, связанного двойной связью. Применяется для получения поливинилового спирта.

Бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$ — простейший ароматический спирт; в свободном состоянии и в виде сложных эфиров содержится в эфирных маслах жасмина и других цветов. Применяется в парфюмерии. Получают гидролизом бензилхлорида, а также восстановлением бензальдегида.

β -Фенилэтиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ является главной составной частью розового масла. Используется в парфюмерии. В промышленности его синтезируют из этиленоксида и бензола.

Высшие спирты — спирты, содержащие более десяти атомов углерода в радикале. В свободном состоянии практически не встречаются, распространены в природе в основном в виде сложных эфиров органических кислот — в восках, кашалотовом жире и жиропоте овечьей шерсти (шерстяной жир).

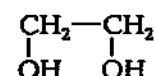
Важнейшими из природных высших спиртов являются **герианиол** $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ (главная составная часть розового масла), **лауриловый** $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$, **цетиловый** $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{OH}$, **олеиловый** $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$, **стеариловый** $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$, **цериловый** $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$, **мирициловый** $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{OH}$ спирты. Последние два спирта входят в состав пчелиного воска.

Высшие спирты применяют в горнорудной, текстильной, кожевенной, парфюмерной отраслях промышленности. Из них получают пластификаторы, пеногасители, ускорители вулканизации, медицинские препараты, добавки к текстильным препаратам, смазочные масла, гидравлические жидкости, парфюмерно-косметическую продукцию, растворители, антикоррозионные смазки, экстрагенты, продукты для получения высших жирных аминов. Но в основном высшие спирты применяют для производства поверхностно-активных веществ (ПАВ) — алкилсульфонатов, являющихся главной составной частью синтетических моющих веществ.

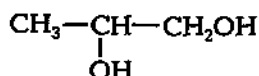
10.3.1. Классификация, номенклатура многоатомных спиртов

Среди многоатомных спиртов наибольшее промышленное значение имеют двухатомные и трехатомные спирты. Двухатомные спирты называют *гликолями* (или *диолами*), трехатомные — *глицеринами* (или *триолами*). Простейшим представителем двухатомных спиртов является этиленгликоль. Простейшим представителем трехатомных спиртов является глицерин.

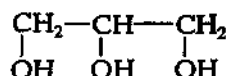
Положение гидроксигрупп указывают цифрами:



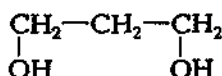
Этиленгликоль
(этандиол-1,2)



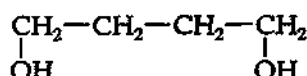
Пропиленгликоль
(пропандиол-1,2)



Глицерин
(пропантриол-1,2,3)



Пропандиол-1,3



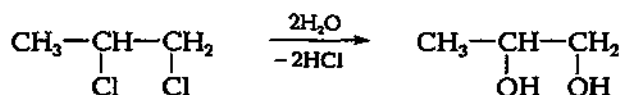
Бутандиол-1,4

Многоатомные спирты хорошо растворимы в воде, плохо — в органических растворителях; имеют высокие температуры кипения.

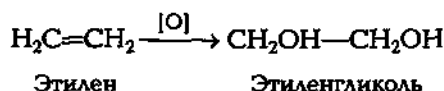
10.3.2. Способы получения многоатомных спиртов

Получение гликолей. Гликоли синтезируют теми же способами, что и одноатомные спирты.

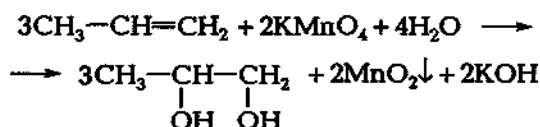
1. Гидролиз диалогенопроизводных:



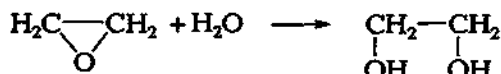
2. Окисление алкенов:



При окислении пропилена водным раствором перманганата калия образуется пропиленгликоль (реакция Вагнера):

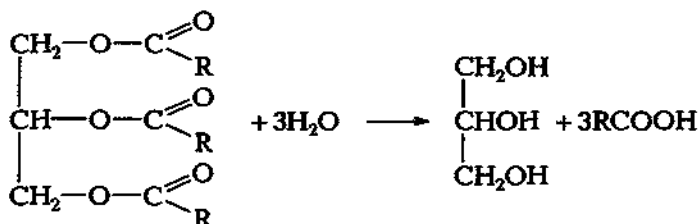


4. Гидратация оксида этилена:

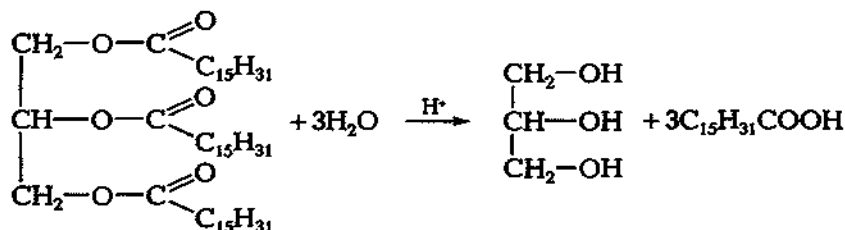


Получение глицерина. Трехатомный спирт глицерин также получают несколькими способами.

1. Омыление растительных или животных жиров в присутствии щелочных или кислых катализаторов:

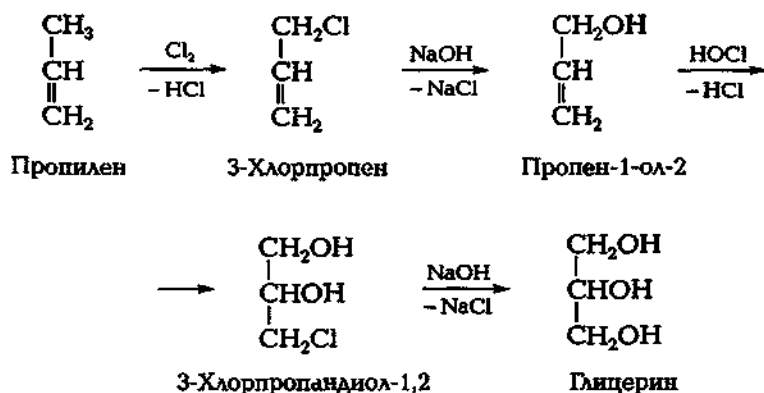


Например, гидролиз жира — трипальмитата глицерина:

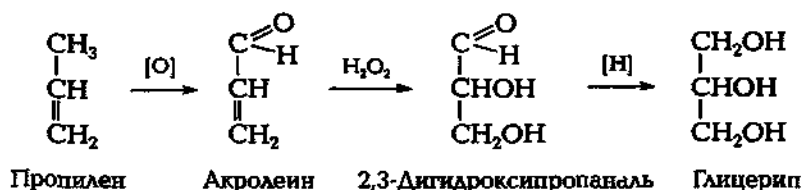


В щелочной среде образуются соли соответствующих кислот. В присутствии NaOH получают пальмитат натрия $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ — составную часть твердого мыла.

2. Из пропилена по реакции Вильямса:



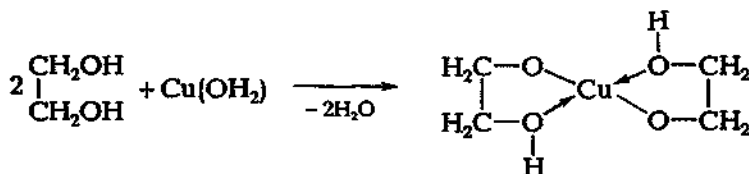
3. Окисление пропилена в присутствии катализатора (Cu_2O) при высокой температуре:



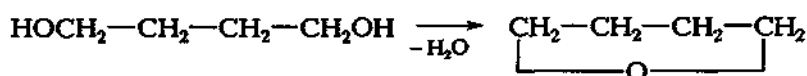
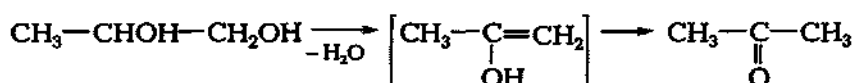
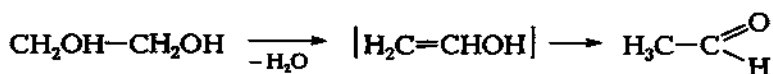
10.3.3. Химические свойства многоатомных спиртов

Химические свойства гликолей. Химические реакции с участием гликолей затрагивают одну или две гидроксигруппы.

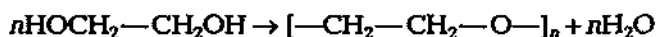
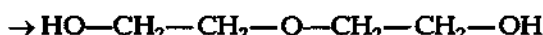
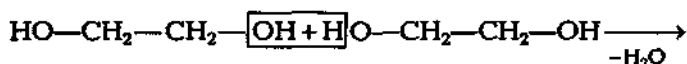
Образование гликолятов. Двухатомные спирты легко вступают во взаимодействие не только с щелочными металлами, но и с гидроксидами тяжелых металлов:



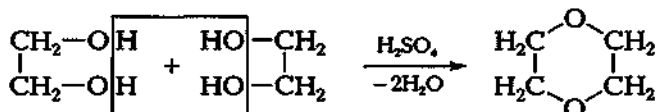
Дегидратация. При внутримолекулярной дегидратации могут образоваться:



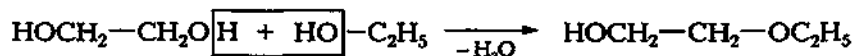
Межмолекулярная дегидратация может привести к образованию полимера:



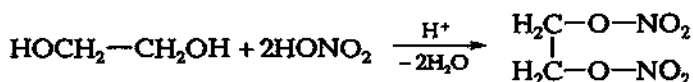
При межмолекулярной дегидратации может образоваться и циклический продукт — диоксан:



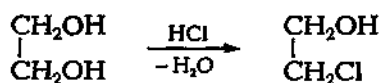
Образование простых эфиров. В присутствии водоотнимающих реагентов могут образоваться простые эфиры:



Взаимодействие с минеральными и карбоновыми кислотами. В результате взаимодействия с минеральными и карбоновыми кислотами возможно образование сложных эфиров, например:

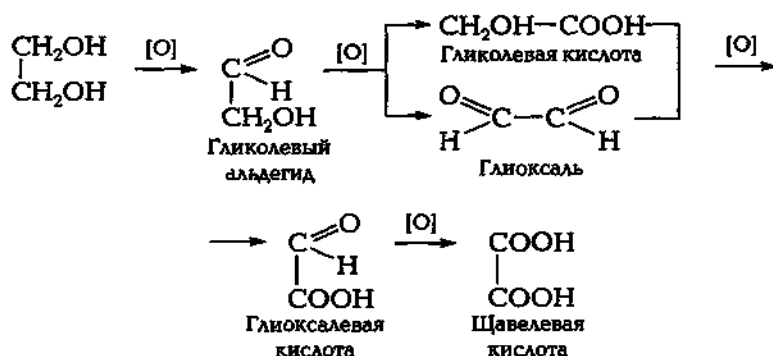


Галогенирование этиленгликоля. При действии хлороводорода или бромоводорода замещается одна гидроксигруппа:



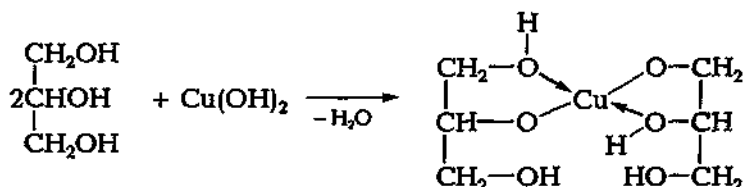
Действуя на этиленгликоль галогенидом PCl_5 или SOCl_2 , можно заменить на атом галогена две гидроксигруппы.

Окисление. При окислении этиленгликоль образует ряд продуктов:

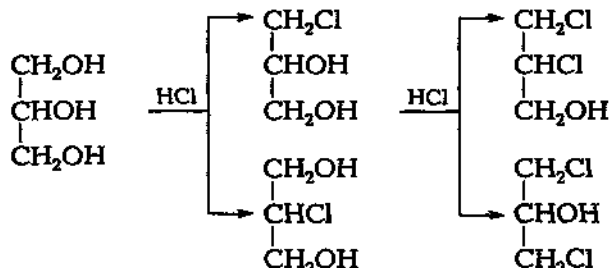


Химические свойства глицерина. Во многом химические свойства глицерина напоминают свойства этиленгликоля.

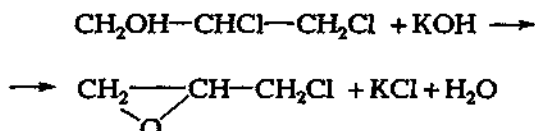
Образование глицератов. При взаимодействии с щелочными металлами и гидроксидами тяжелых металлов образуются глицераты, например:



Галогенирование глицерина. При взаимодействии глицерина с хлороводородом могут образовываться моно- и дихлоргидрины:

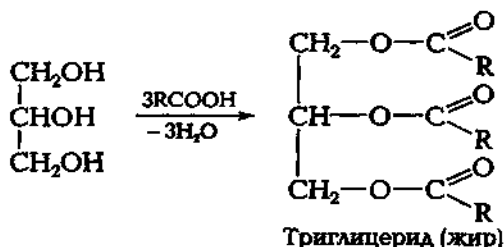
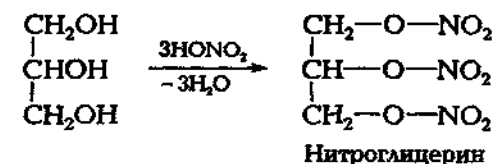


Действуя на дихлоргидрины гидроксидом калия, получают эпихлоргидрин:



Эпихлоргидрин является исходным продуктом для получения эпоксидных полимеров.

Образование сложных эфиров. Органические и минеральные кислоты с глицерином (в присутствии серной кислоты) дают сложные эфиры:



Нитроглицерин — токсичная маслянистая жидкость, обладающая огромной взрывной силой. Его применяют для производства динамита. В виде 1%-го спиртового раствора нитроглицерин используют в медицине в качестве сосудорасширяющего средства.

Окисление глицерина. При окислении глицерина образуются различные продукты: глицериновый альдегид $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHON}-\text{CHO}$, дикарбоновая щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$, дигидроксиацетон $\text{HOCH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ и др.

10.3.4. Некоторые представители многоатомных спиртов

Этиленгликоль (этанглиол) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — бесцветная жидкость, растворимая в воде и многих органических растворителях

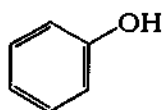
(спирте, ацетоне и др.). Этиленгликоль обладает более кислыми свойствами, чем этанол. Широко используется в промышленности в производстве химических волокон. Водные растворы этиленгликоля применяют в качестве антифризов для охлаждения автомобильных двигателей в зимний период. Например, 50%-й водный раствор этиленгликоля замерзает только при температуре -34°C .

Глицерин (пропантриол-1,2,3) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — вязкая гигроскопическая нетоксичная жидкость (кипит при температуре 290°C с разложением), сладковатая на вкус. Смешивается с водой в любых соотношениях. Используется для производства взрывчатых веществ, для изготовления антифризов и полиэфирных полимеров. Применяется в парфюмерии, кожевенной, текстильной и пищевой промышленности.

10.4. ФЕНОЛЫ

10.4.1. Изомерия и физические свойства фенолов

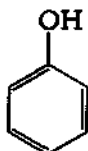
Органические соединения, содержащие в молекуле гидроксигруппу, связанную непосредственно с бензольным кольцом, называют фенолами:



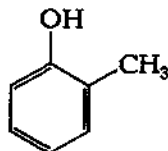
или $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$

Общая формула фенолов: $\text{Ar}-\text{OH}$, где Ar — ароматический радикал (арил).

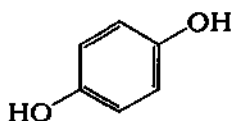
В зависимости от числа гидроксигрупп в ядре различают одно-, двух- и трехатомные фенолы:



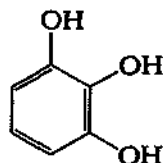
Фенол
(гидроксibenзол)



2-Метилфенол
(2-метил-1-гидроксibenзол)

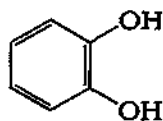


Гидрохинон
(1,4-дигидроксибензол)

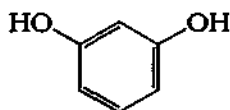


Пирогаллол
(1,2,3-тригидроксибензол)

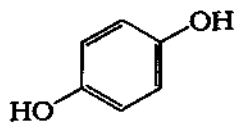
Изомерия. В случае фенолов изомерия обусловлена положением гидроксигруппы. Для двухатомных фенолов, как и для других двузатемченных ароматических соединений, известны три изомера — *орто*- (*o*-), *мета*- (*m*-) и *пара*- (*p*-):



Пирокатехин
(*o*-дигидроксибензол)

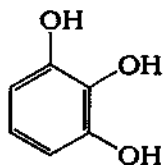


Резорцин
(*m*-дигидроксибензол)

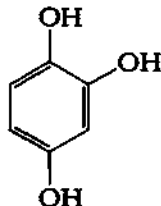


Гидрохинон
(*p*-дигидроксибензол)

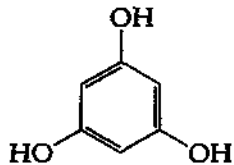
Существует три изомерных трехатомных фенола:



Пирогаллол
(1,2,3-тригидрокси-
бензол)



Оксигидрохинон
(1,2,4-тригидрокси-
бензол)



Флороглюцин
(1,3,5-тригидрокси-
бензол)

Физические свойства. Фенолы — кристаллические вещества или высококипящие жидкости (табл. 10.2), обладающие сильным характерным запахом. Плотность фенолов около единицы. Большая кислотность атома водорода гидроксигруппы по сравнению со спиртами отражается на физических свойствах фенолов. Они образуют более прочные водородные связи, имеют более высокие температуры кипения, большую растворимость в воде по сравнению с соответствующими циклическими насыщенными спиртами.

Таблица 10.2 Физические свойства фенола и циклогексанола

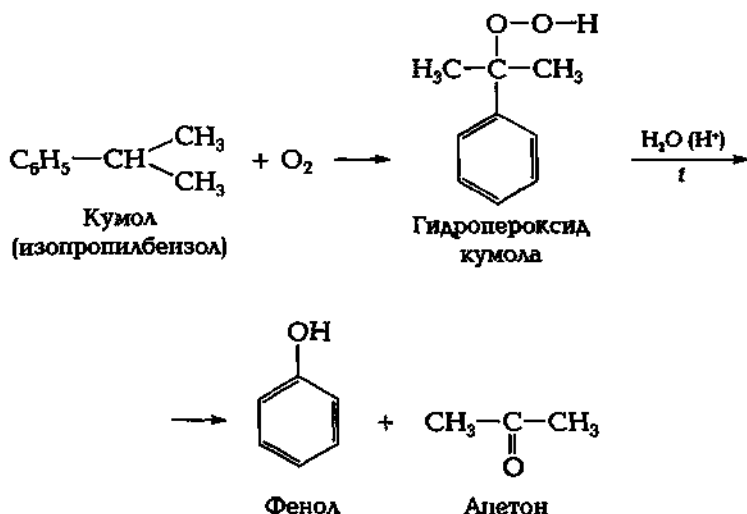
Название	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Растворимость* в 100 г воды, г
Фенол	41,0	181,0	9,0
Циклогексанол	25,5	161,0	3,6

* При температуре 20 °C

10.4.2. Способы получения фенолов

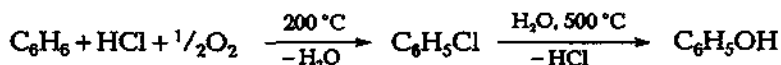
Фенол и его гомологи — *орто*-, *мета*- и *пара*-крезол содержатся в значительных количествах в каменноугольной смоле. Однако в промышленности фенол получают синтетическими способами.

Кумольный способ. Окисление кумола (изопропилбензола) проводят кислородом воздуха, а образовавшийся гидропероксид кумола разлагают серной кислотой. Способ экономически выгоден, так как одновременно с фенолом получают и другой важный продукт — ацетон:



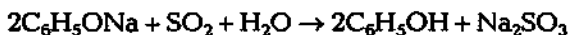
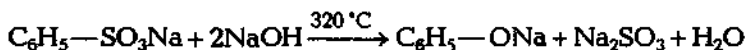
Из диизопропилбензолов аналогично могут быть получены резорцин и гидрохинон.

Способ Рашига. Этот способ заключается в окислительном хлорировании бензола смесью хлороводорода и воздуха с последующим гидролизом образующегося хлорбензола:



Метод выгоден тем, что хлороводород постоянно регенерируется, гидролиз не требует расхода щелочи.

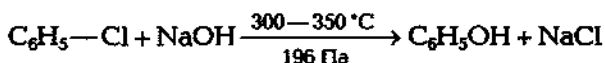
Получение из солей сульфокислот (щелочной плав). Данный способ продемонстрируем на примере получения фенола:



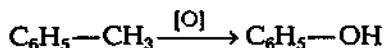
Фенолят натрия

Фенол

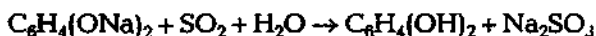
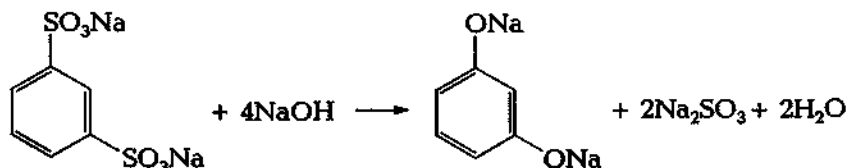
Получение из ароматических галогенопроизводных. Приведем пример синтеза фенола:



Окисление толуола. Фенол можно получить окислением толуола (катализатором могут служить соли меди(II) и магния):



Получение двух- и трехатомных фенолов. Двух- и трехатомные фенолы получают многими способами, которые пригодны для синтеза одноатомного фенола. Например, при щелочном плавлении солей *m*-дисульфокислот получают резорцин:

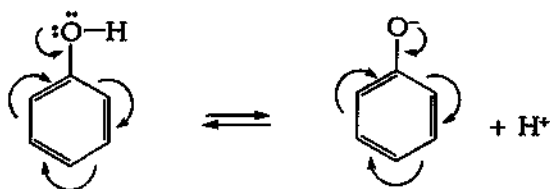


10.4.3. Химические свойства фенолов

Химические свойства фенолов определяются бензольным кольцом и связанной с ним гидроксигруппой.

Реакции по гидроксигруппе. Кислотные свойства. Сопряжение неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксигруппы с π -электронной системой бензольного кольца приводит к смещению

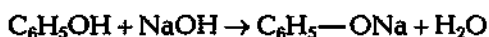
электронной плотности в сторону кольца. В результате связь O—H становится настолько непрочной, что атом водорода гидроксигруппы может отщепляться в виде протона с образованием фенолятиона:



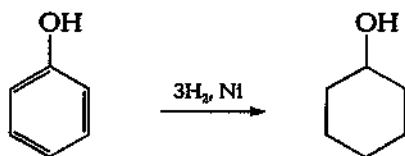
Поэтому фенолы значительно превосходят по кислотным свойствам алифатические спирты.

Кислотность фенолов зависит от характера заместителей в кольце. Введение в бензольное кольцо электроноакцепторных заместителей (нитрогруппы, атомов галогенов и др.) приводит к увеличению кислотных свойств фенола. Например, тринитрофенол (пикриновая кислота) по силе приближается к соляной кислоте.

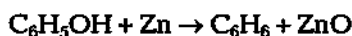
Взаимодействие с щелочами. При взаимодействии с щелочами фенолы образуют соли — феноляты:



Реакции восстановления. При каталитическом (Ni) гидрировании фенола образуется циклогексанол:



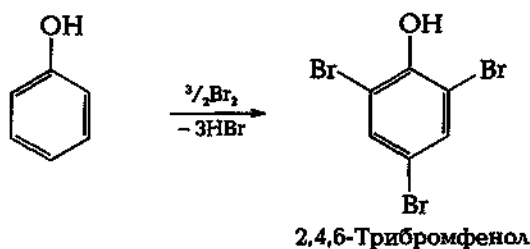
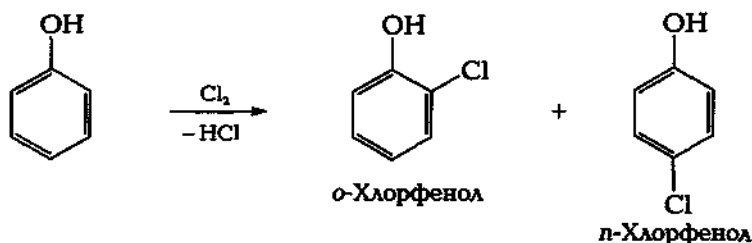
При перегонке фенолов с цинковой пылью гидроксигруппа восстанавливается и образуется соответствующий углеводород:



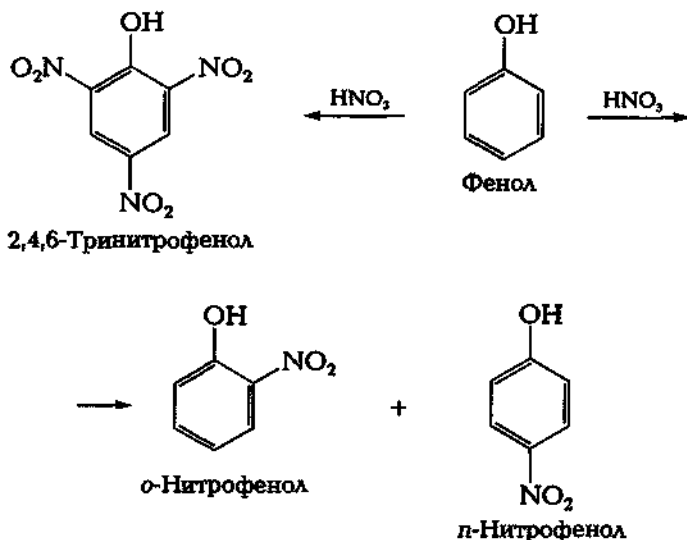
Реакции бензольного кольца. Гидроксигруппа относится к числу наиболее сильных орто-, пара-ориентантов. Реакции электрофильного замещения атомов водорода в бензольном кольце для фенолов протекают значительно легче и в более мягких условиях, чем для бензола.

Галогенирование фенола. При действии бромной воды происходит замещение 3 атомов водорода бензольного кольца на атомы бро-

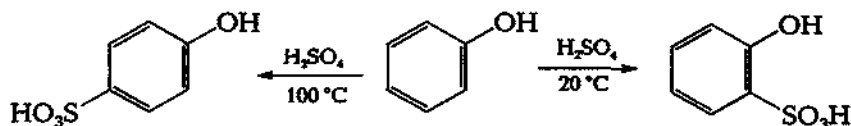
ма. Образовавшийся 2,4,6-трибромфенол выпадает в виде белого осадка; при действии хлора на фенол образуются *о*- и *п*-хлорфенол:



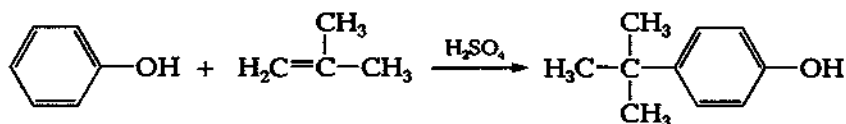
Нитрование фенола. Реакция нитрования фенола идет в более мягких условиях, чем нитрования бензола. При действии разбавленной азотной кислоты при температуре 20 °С образуется смесь *о*- и *п*-нитрофенола; конечным продуктом нитрования является 2,4,6-тринитрофенол, называемый также пикриновой кислотой:



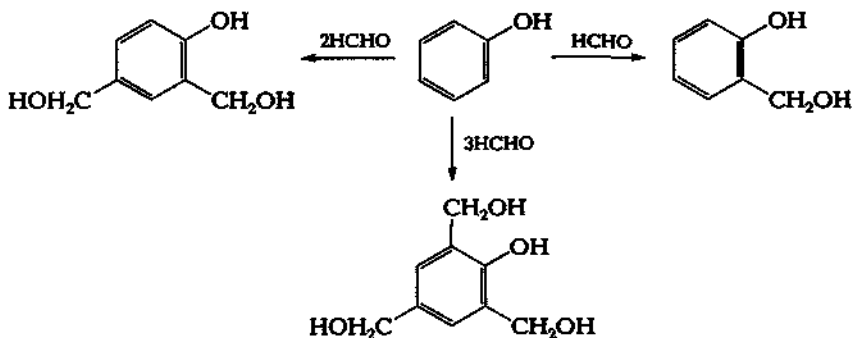
Сульфирование фенола. Реакция сульфирования фенола при температуре 20°C дает *о*-фенолсульфокислоту, а при более высокой температуре — *п*-фенолсульфокислоту:



Алкилирование фенола. Алкилирование галогенангидридами карбоновых кислот, а также алкенами и спиртами в присутствии хлорида алюминия, серной кислоты и других веществ в зависимости от условий может давать как *пара*-, так и *орто*-изомеры. Например, алкилирование изобутиленом в присутствии серной кислоты дает *пара*-изомер — 4-*трет*-бутилфенол:

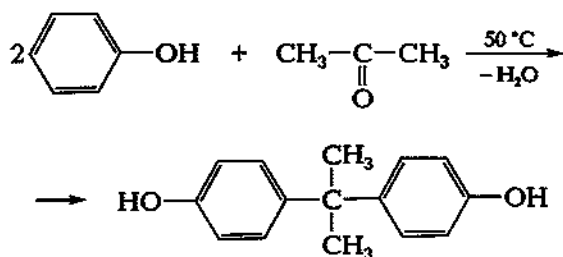


Реакции конденсации. С альдегидами реакция конденсации может протекать как в кислой, так и в щелочной среде за счет атомов водорода *орто*- и *пара*-положения. Одной из практически важных реакций является конденсация фенола с формальдегидом с образованием гидроксиметилфенолов:



При дальнейшей конденсации образуются высокомолекулярные соединения — фенолоформальдегидные смолы.

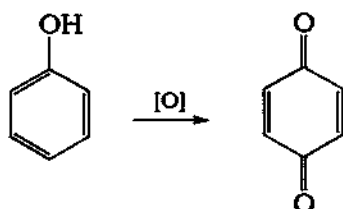
Конденсация фенола с ацетоном протекает следующим образом:



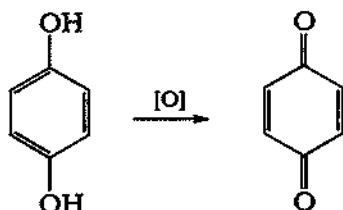
Этот продукт используют для производства эпоксидных полимеров и поликарбонатов.

Реакции окисления. Фенолы окисляются легко, причем образуется смесь разных продуктов.

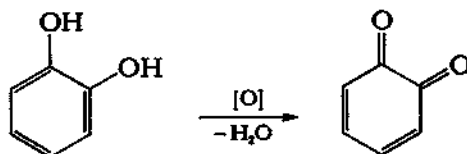
Окисление фенола хромовой смесью ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4) дает *п*-бензохинон:



Окисление гидрохинона протекает с образованием *п*-бензохинона:

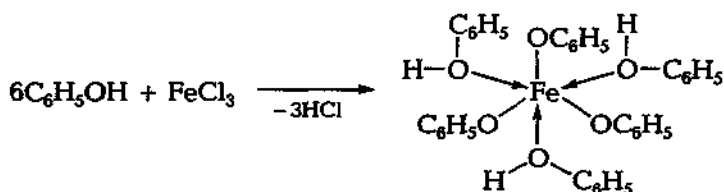


Пирокатехин при окислении образует малоустойчивый *о*-бензохинон:

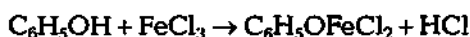


Качественная реакция с хлоридом железа(III). Фенол C_6H_5OH дает с хлоридом железа(III) $FeCl_3$ фиолетовое окрашивание в результате образования комплексного иона, крезолы $CH_3C_6H_4OH$ — синее окрашивание, многоатомные фенолы — окрашивание различных оттенков. Эту реакцию используют для качественного обнаружения фенолов.

Фенол образует комплексную соль:



или



10.4.4. Некоторые представители фенолов

Фенол (карболовая кислота) C_6H_5OH — кристаллическое вещество ($t_{пл} = 43^\circ C$); легко окисляется на воздухе, при этом цвет изменяется от бесцветного до розового и даже бурого. Плохо растворяется в воде (насыщенный при $15^\circ C$ раствор фенола содержит около 8 % C_6H_5OH). Является антисептиком. При попадании на кожу вызывает ожоги; пары фенола ядовиты. Фенол — ценный продукт органического синтеза. Его используют для производства красителей, полимеров, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ и т. д.

Крезолы (о-, м-, п-метилфенол) $CH_3C_6H_4OH$ получают из каменноугольной смолы в виде смеси, носящей название «сырой крезол». Используются для получения синтетических смол, красителей, ядохимикатов. Водные эмульсии крезолов с раствором мыла — антисептики, применяемые в ветеринарии.

Пирокатехин — кристаллическое вещество ($t_{пл} = 105^\circ C$); встречается в растениях. Применяется в качестве проявителя в фотографии, как исходный продукт в органическом синтезе.

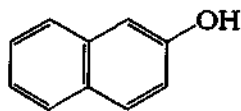
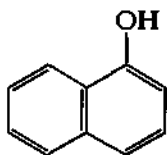
Резорцин — кристаллический продукт ($t_{пл} = 111^\circ C$). Используется для получения красителей, полимеров, а также в медицине.

Гидрохинон — кристаллическое вещество ($t_{пл} = 170^\circ C$). При окислении переходит в хинон. Используется в фотографии как проявитель.

Пирогаллол — кристаллическое вещество ($t_{пл} = 132^\circ\text{C}$). Щелочные растворы пирогаллола используют в газовом анализе для поглощения из смеси газов кислорода. Применяется при синтезе многих красителей.

Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ — кристаллическое вещество желтого цвета, горькое на вкус ($t_{пл} = 121,8^\circ\text{C}$). Обладает сильными кислотными свойствами, что вызвано влиянием трех нитрогрупп. Обладает высокой взрывчатой силой (особенно соли тяжелых металлов).

Нафтолы — из гидроксипроизводных нафталина интерес представляют α - и β -нафтол:



Нафтолы обладают свойствами фенолов, растворяются в щелочах, дают окрашивание с хлоридом железа(III) (α -нафтол — фиолетовое, β -нафтол — зеленое).

Нафтолы и их производные, особенно сульфопроизводные, широко используют в производстве азокрасителей.

10.5. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

10.5.1. Номенклатура, изомерия, физические свойства простых эфиров

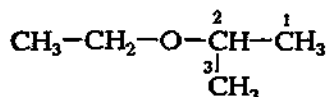
Простые эфиры — это органические соединения, в молекулах которых два углеводородных радикала связаны между собой атомом кислорода (кислородным мостиком): $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$; например:

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$
Диметиловый эфир
(метоксиметан)

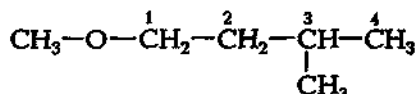
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
Диэтиловый эфир
(этоксигетан)

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
Метилэтиловый эфир
(метоксигетан)

Номенклатура простых эфиров обычно связана с названием углеводородных радикалов, соединенных с атомом кислорода; согласно систематической номенклатуре — с названием предельного углеводорода, с которым связана алкоксигруппа ($\text{R}-\text{O}-$):

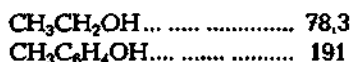
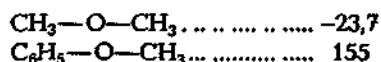


2-Этоксипропан
(этилизопропиловый эфир)



1-Метокси-3-метилбутан
(метилизопентиловый эфир)

Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения ($^{\circ}\text{C}$), чем изомерные им спирты или фенолы, например:

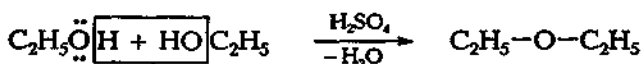


Объясняется это тем, что простые эфиры не образуют водородные связи и не ассоциируют, как молекулы спирта. В отличие от низших спиртов простые эфиры не смешиваются с водой, однако первые представители ряда частично растворимы в воде. Простые эфиры — хорошие растворители органических веществ; имеют приятный запах. Плотность простых эфиров меньше единицы.

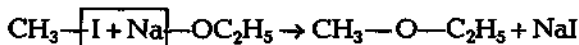
10.5.2. Способы получения простых эфиров

Простые эфиры в природе не встречаются. Их получают синтетическим путем.

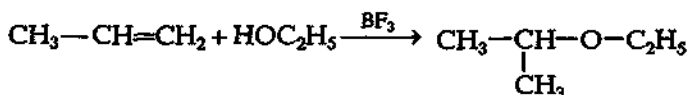
1. Дегидратация спиртов под действием минеральных кислот:



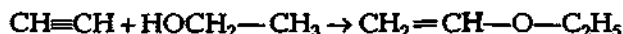
2. Взаимодействие галогеналканов с алкоголятами:



3. Присоединение спиртов к алкенам, реакция идет в кислой среде в присутствии трифторида бора в соответствии с правилом Марковникова:



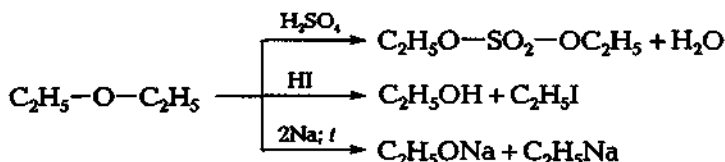
4. Простые алкилвиниловые эфиры получают при нагревании (150°C) ацетилена со спиртами и твердой щелочью под давлением 1,5—1,6 МПа (реакция А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского):



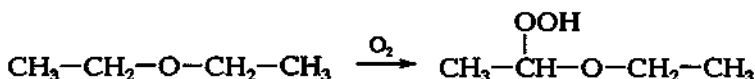
10.5.3. Химические свойства простых эфиров

Простые эфиры — довольно инертные вещества. В отличие от сложных эфиров они не гидролизуются. На холоду простые эфиры не взаимодействуют с металлическим натрием, пентахлоридом фосфора и большинством разбавленных минеральных кислот.

Взаимодействие с концентрированными кислотами и металлами. Концентрированные кислоты (H_2SO_4 , HI) даже на холоду разлагают простые эфиры, а металлический натрий при нагревании их расщепляет:



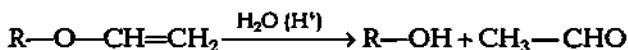
Самоокисление. Многие эфиры легко подвергаются самоокислению (аутоокислению) при хранении в контакте с воздухом, особенно на свету. Процесс идет медленно при участии молекулярного кислорода. При этом образуются гидропероксиды, например:



Пероксиды взрывоопасны, особенно при нагревании; они имеют свойства сильных окислителей. При перегонке диэтилового эфира нелетучий пероксид накапливается в остатке и может быть причиной взрыва. Поэтому перед перегонкой для удаления пероксидных соединений диэтиловый эфир промывают гидроксидом натрия или обрабатывают восстановителями (Na_2SO_3 , FeSO_4 и др.).

Полимеризация. Простые виниловые эфиры могут полимеризоваться и являются важными полупродуктами для производства высокомолекулярных соединений.

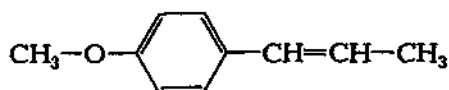
Гидролиз виниловых эфиров. В отличие от насыщенных простых эфиров виниловые простые эфиры легко гидролизуются в кислой среде, причем вместо неустойчивого винилового спирта образуется ацетальдегид:



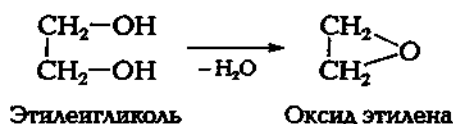
10.5.4. Некоторые представители простых эфиров

Диэтиловый эфир — жидкость с характерным запахом; $t_{\text{кип}} = 34,6^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} = -116,3^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 0,714$. Легко воспламеняется; пары в смеси с воздухом взрывоопасны; способен к аутоокислению. Требуется тщательного хранения и осторожного обращения. Используется как растворитель многих органических веществ. Диэтиловый эфир обладает анестезирующим действием.

Простые эфиры фенолов и нафтолов имеют своеобразный запах, благодаря чему используются в парфюмерии. Наиболее важными являются метиловый (анизол) и этиловый (фенетол) эфиры фенола, которые применяют в качестве растворителей, а также в синтезе красителей, лекарственных веществ и др. Простые эфиры фенолов, содержащие ненасыщенную боковую цепь, распространены в природе. Например, анетол содержится в анисовом масле:

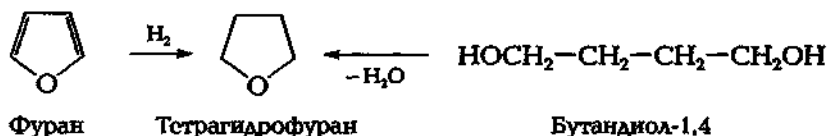


Близко к простым эфирам стоят **циклические простые эфиры** (органические оксиды, или **эпоксисоединения**). Их можно рассматривать как продукты внутримолекулярной дегидратации гликолей:



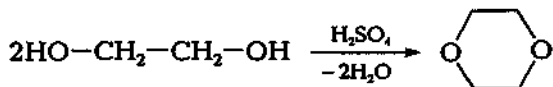
Оксид этилена — высокореакционноспособное вещество. Может полимеризоваться, образуя полиэтиленоксид. Полиэтиленоксид — прекрасная пластифицирующая добавка для бетонной смеси.

Тетрагидрофуран (тетраметиленоксид, оксолан) — циклический простой эфир; представляет собой жидкость ($t_{\text{кип}} = 66^\circ\text{C}$); смешивается с водой. Получают тетрагидрофуран гидрированием пятичленного гетероцикла фурана или дегидратацией бутандиола-1,4:



Тетрагидрофуран используют как растворитель при проведении органических реакций, например в реакциях Гриньяра вместо диэтилового эфира.

1,4-Диоксан — жидкость ($t_{\text{кип}} = 101,5^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,03$); смешивается с водой, диэтиловым эфиром, бензолом. Хороший растворитель органических и многих неорганических веществ. Ядовит. При хранении образует взрывоопасные пероксиды. Получают из этиленгликоля под действием серной кислоты:



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

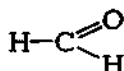
1. Напишите структурные формулы изомерных амиловых $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ спиртов. Назовите их согласно рациональной и систематической номенклатуре. Укажите, какие из этих спиртов являются первичными, вторичными и третичными.
2. Какие спирты можно получить при гидратации в кислой среде 2-метилпропена, триметилэтилена?
3. Какие спирты образуются при гидролизе в щелочной среде трет-бутилбромида, 1-иод-3,4-диметилпентана?
4. Напишите уравнения реакций внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации изобутилового спирта. Укажите условия реакций, назовите продукты.
5. По какому механизму (S_N1 или S_N2) протекают реакции с бромоводородом для следующих спиртов: 3-метилбутанол-1, 3-метилгексанол-3? Каков механизм реакций?
6. Напишите уравнения реакций металлического натрия и пентахлорида фосфора со следующими спиртами: бутандиол-1,2, бутандиол-2,3.
7. Напишите структурные формулы всех изомерных фенолов состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. Назовите их.
8. Напишите структурные формулы изомерных простых эфиров состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Назовите их.
9. Какие соединения образуются при пропускании смеси паров этилового и пропилового спиртов над оксидом алюминия при различных температурах?

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

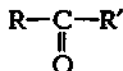
Альдегиды и кетоны — производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько *карбонильных групп* >C=O . Карбонильную группу иногда называют *оксогруппой*, поэтому эти соединения часто называют *оксосоединениями*.

Альдегиды — это соединения, в молекулах которых карбонильная группа связана с одним радикалом и атомом водорода. Общая формула альдегидов: $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$. Исключение составляет муравьиный альдегид (формальдегид)



карбонильная группа в молекуле которого связана с двумя атомами водорода.

Соединения, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя одинаковыми или разными радикалами, называют *кетонами*. Общая формула кетонов:



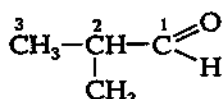
поэтому группу >C=O называют еще *кетогруппой*.

В зависимости от характера радикалов, связанных с карбонильной группой, альдегиды и кетоны могут быть насыщенными и ненасыщенными.

Согласно систематической номенклатуре к названиям соответствующих алканов добавляют суффикс *-аль*, а нумерацию начинают от альдегидной группы (ее место цифрой обычно не указывают — она всегда находится у края цепи).

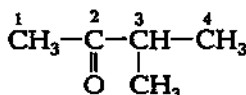
Традиционно используют названия альдегидов, произведенные от названий соответствующих карбоновых кислот: муравьиный альдегид (формальдегид), уксусный альдегид (ацетальдегид), пропионовый альдегид, масляный альдегид и т. д.

Согласно рациональной номенклатуре альдегиды рассматривают как производные уксусного альдегида, например:

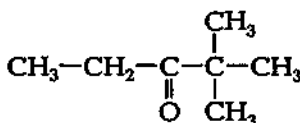


2-Метилпропаналь,
диметилуксусный альдегид

При названии кетонов используют как рациональную, так и систематическую номенклатуру. Согласно систематической номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляют суффикс *-он* с указанием места карбонильной группы. При этом нумерацию начинают от ближайшего к карбонильной группе конца цепи. Согласно рациональной номенклатуре вначале называют радикалы, связанные с карбонильной группой, затем добавляют слово «кетон»:



3-Метилбутанон-2,
метилизопропилкетон

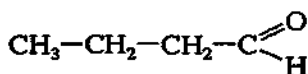


2,2-Диметилпентанон-3,
этил-трет-бутилкетон

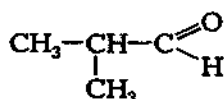
Некоторые кетоны имеют тривиальные названия; например, диметилкетон (пропанон) $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$ называют ацетоном.



Изомерия альдегидов и кетонов обусловлена строением углеводородных радикалов, связанных с карбонильной группой, а в случае кетонов — еще и положением этой группы в углеродной цепи. Изомерия альдегидов начинается с четвертого члена гомологического ряда:

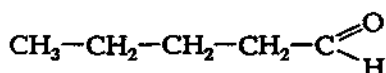


Бутаналь,
н-масляный альдегид

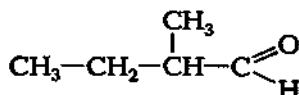


2-Метилпропаналь,
изомасляный альдегид

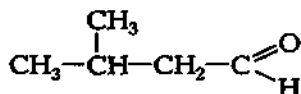
Альдегид с пятью атомами углерода имеет четыре изомера: один изомер с нормальным строением углеродной цепи, три изомера с разветвленным:



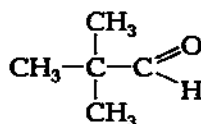
Пентаналь,
валериановый альдегид



2-Метилбутаналь,
метилэтилуксусный альдегид

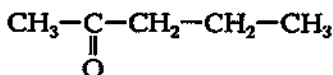


3-Метилбутаналь,
изовалериановый альдегид

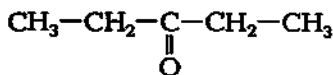


2,2-Диметилпропаналь,
триметилуксусный альдегид

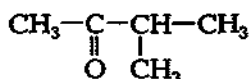
Изомерия кетонов начинается с соединений, содержащих пять атомов углерода:



Пентанон-2,
метилпропилкетон



Пентанон-3,
диэтилкетон



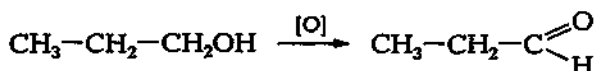
3-Метилбутанон-2,
метилизопропилкетон

Для предельных альдегидов и кетонов общая формула одинаковая: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$. Таким образом, альдегиды и кетоны являются межклассовыми изомерами.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

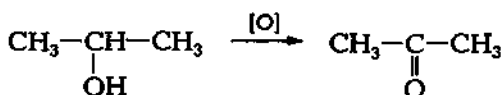
Рассмотрим основные лабораторные и промышленные способы получения карбонильных соединений.

Окисление (дегидрирование) спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных — кетоны:



Пропанол-1

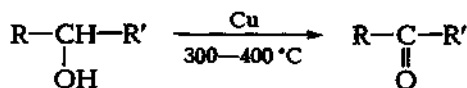
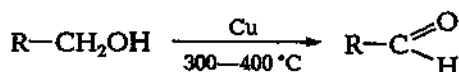
Пропаналь



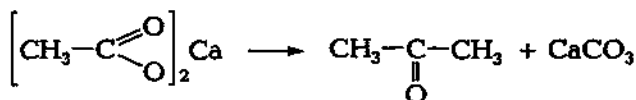
Пропанол-2

Пропанон-2

Окисление можно проводить в жидкой и газовой фазах. В первом случае в качестве окислителя используют хромовую смесь или растворы перманганата калия, во втором — кислород воздуха и катализатор, а процесс проводят при повышенной температуре:

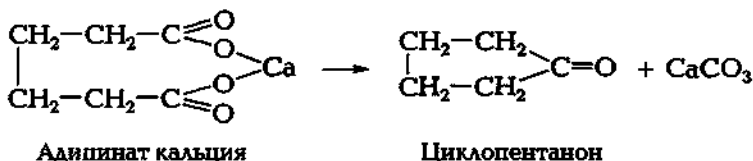


Декарбоксилирование кальциевых (бариевых) солей карбоновых кислот («сухая перегонка»). Соли одноосновных кислот дают кетоны с открытой цепью, соли двухосновных кислот — циклические кетоны. Молекула образующегося кетона содержит на один атом углерода меньше, чем молекула исходной соли:

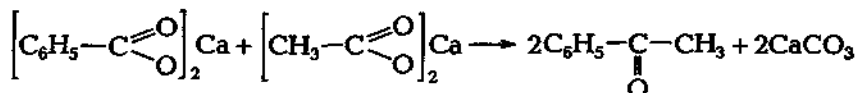


Ацетат кальция

Ацетон

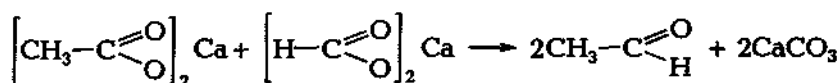


Из смеси солей двух разных кислот получают несимметричные кетоны:



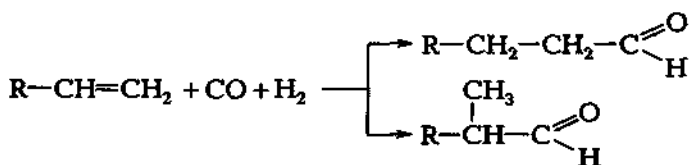
Одновременно в этой реакции образуются ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ и бензофенон $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$.

Если один из компонентов — соль муравьиной кислоты, то образуются альдегиды:

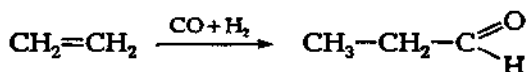


Одновременно образуются формальдегид и ацетон.

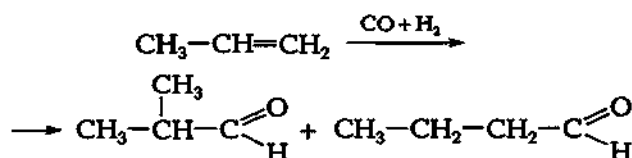
Оксосинтез. Это — прямое присоединение оксида углерода(II) CO и водорода H_2 к алкенам:



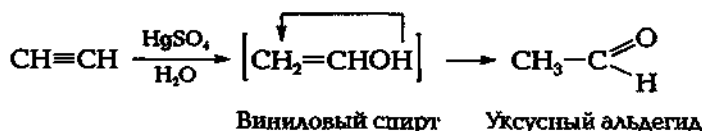
Так получают альдегиды в промышленности. Реакцию проводят при нагревании ($100-200^\circ\text{C}$) и давлении (до 19,6 МПа) в присутствии катализатора ($\text{Co} + \text{ThO}_2 + \text{MgO}$):



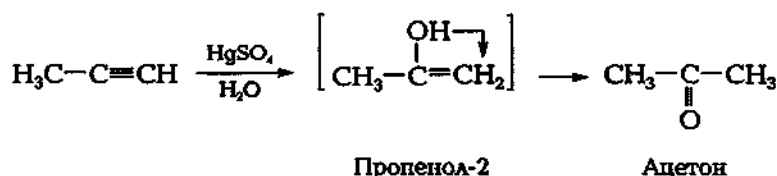
Из гомологов этилена образуются альдегиды с нормальной и разветвленной цепями:



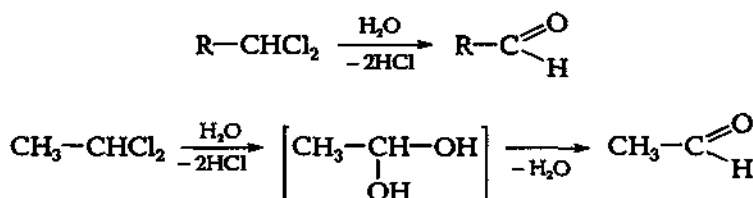
Гидратация ацетилена и его гомологов (реакция М. Г. Кучерова).
При гидратации ацетилена образуется уксусный альдегид:



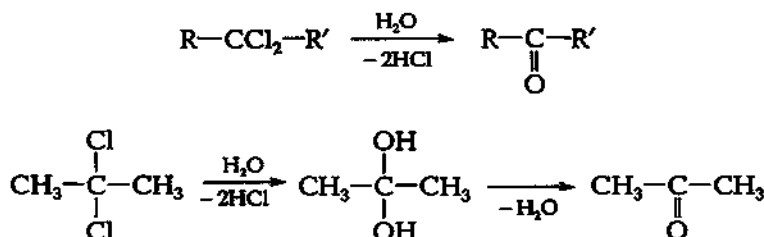
При гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны:



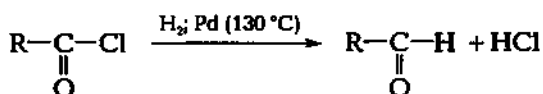
Гидролиз алкилдигалогенидов. При гидролизе алкилдигалогенидов, в молекулах которых оба атома галогена связаны с крайним атомом углерода, можно получить альдегиды:



Если два атома галогена находятся у одного из средних атомов углерода, то при гидролизе образуются кетоны:



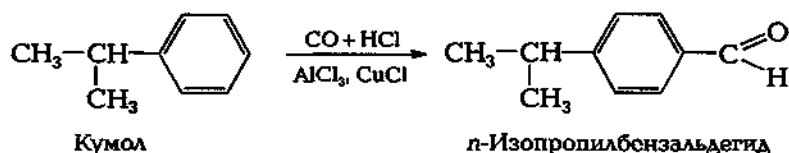
Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот. Хлорангидриды кислот восстанавливаются значительно легче, чем сами кислоты, в результате образуются альдегиды:



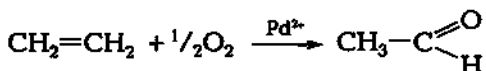
Синтез ароматических кетонов по реакции Фриделя—Крафтса. Из ароматических углеводородов и хлорангидридов кислот по реакции ацилирования получают кетоны:



Непосредственное введение альдегидной группы в бензольное ядро. Осуществляют действием на ароматические углеводороды смеси оксида углерода(II) и хлороводорода в присутствии катализаторов (способ Гаттермана). Реакция идет легче с гомологами бензола, причем преимущественно образуются *пара*-изомеры:



Окисление этилена. Этот процесс идет в присутствии катализатора — соли палладия(II):



11.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Метаналь (муравьиный альдегид) — газ, следующие гомологи альдегидов — жидкости, высшие альдегиды — твердые вещества. Ацетон и следующие представители гомологического ряда кетонов — жидкости, высшие кетоны — твердые соединения (табл. 11.1).

Таблица 11.1. Физические свойства некоторых альдегидов и кетонов

Соединение	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид)	$\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	-92,0	-21,0	0,8150*
Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид)	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	-123,5	20,2	0,7800
Пропаналь (пропионовый альдегид)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	-81,0	48,8	0,8070
Бутаналь (масляный альдегид)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	-99,0	74,7	0,8170
2-Метилпропаналь (изомасляный альдегид)	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \text{=O} \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{smallmatrix}$	-65,9	64,0	0,7940
Пропанон (ацетон)	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	-95,3	56,2	0,7910
Бутанон-2 (метилацетилакетон)	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	-86,4	79,6	0,8050
Пентанон-3 (диэтилакетон)	$\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	-42,0	102,7	0,8160

* При температуре $-20\text{ }^\circ\text{C}$

Муравьиный и уксусный альдегиды, а также кетоны с небольшой молекулярной массой растворимы в воде. С увеличением молекулярной массы растворимость соединений уменьшается. Все альдегиды и кетоны хорошо растворимы в органических растворителях (этиловом спирте, диэтиловом эфире и др.). Низшие альдегиды обладают резким запахом. Многие высшие альдегиды и кетоны имеют приятный запах, напоминающий запах цветов; применяются в парфюмерии.

Высокая химическая активность альдегидов и кетонов определяется наличием карбонильной группы. Двойная связь этой группы образована одной σ - и одной π -связью. Схематически строение карбонильной группы показано на рис. 11.1.

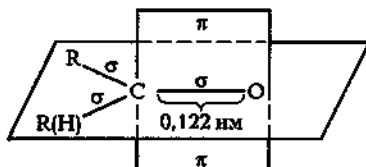
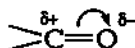


Рис 11.1 Строение карбонильной группы

Двойная связь в карбонильной группе сильно поляризована. В результате происходит смещение π -электронной плотности к атому кислорода:

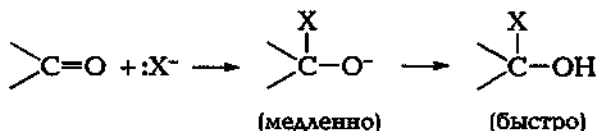


Такая поляризация двойной связи является причиной высокой реакционной способности альдегидов и кетонов, которая проявляется прежде всего в реакциях нуклеофильного присоединения.

Основными типами химических реакций альдегидов и кетонов являются реакции присоединения по карбонильной группе, замещения, окисления, полимеризации и конденсации.

Реакции присоединения по карбонильной группе

Реакции присоединения протекают по нуклеофильному механизму. Они начинаются с взаимодействия положительно заряженного атома углерода карбонильной группы со свободной электронной парой нуклеофильного реагента, после чего к образовавшемуся аниону присоединяется протон (или другой катион):

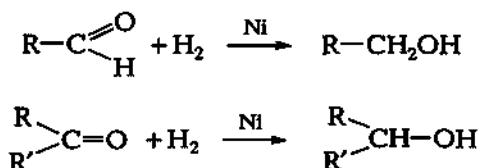


Скорость нуклеофильного присоединения тем выше, чем больше частичный положительный заряд (δ^+) на атоме углерода карбонильной группы. Увеличение или уменьшение этого заряда зависит от природы заместителей, связанных с атомом углерода карбонильной группы. Электроноакцепторные заместители увеличивают заряд δ^+ и способствуют присоединению нуклеофильных реагентов. Наоборот, электронодонорные заместители понижают заряд δ^+ , процесс нуклеофильного присоединения затрудняется. Например, уксусный альдегид будет проявлять меньшую активность в реакциях нуклеофильного присоединения, чем его трихлорзамещенный аналог — хлораль:

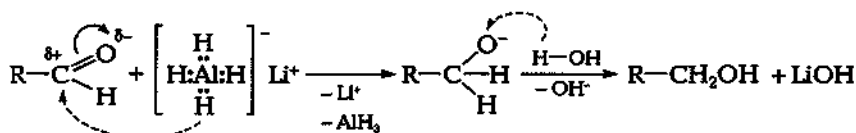


Таким образом, алкильные радикалы замедляют эту реакцию, а у хлораля (за счет радикала $-\text{CCl}_3$) наблюдается увеличение реакционной способности атома углерода карбонильной группы. У кетонов в отличие от альдегидов с карбонильной группой связаны два радикала, понижающие активность молекулы. Поэтому альдегиды обладают большей химической активностью, чем кетоны.

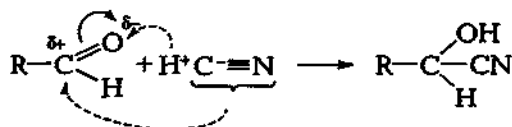
Присоединение водорода (гидрирование). После присоединения атома водорода по карбонильной группе альдегиды переходят в первичные спирты, кетоны — во вторичные спирты:



В качестве восстановителя в этом случае часто применяют литий-алюминийгидрид LiAlH_4 . Действие его избирательно. Восстанавливая карбонильную группу, он не затрагивает двойную углерод-углеродную связь (в непредельных альдегидах и кетонах). Реакция восстановления идет с участием гидридного иона (H^-):

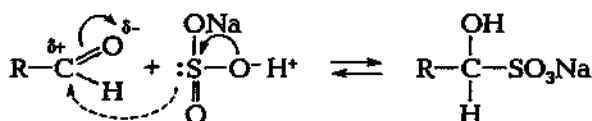


Присоединение синильной кислоты HCN. Реакция протекает в присутствии основания (происходит образование цианид-иона — активной нуклеофильной частицы):

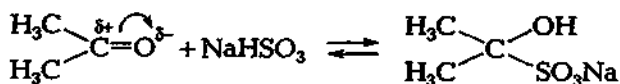


Полученные соединения называют *гидроксинитрилами* (или *циангидринами*).

Присоединение гидросульфита натрия NaHSO₃. Реакция начинается с нуклеофильного взаимодействия:

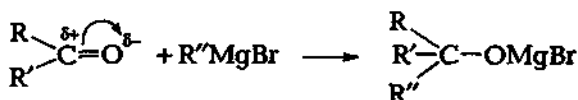
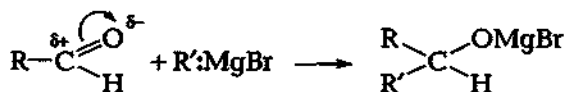
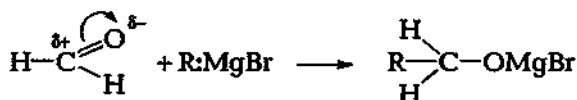


За нуклеофильной атакой гидросульфит-иона следует присоединение протона. В эту реакцию вступают только те кетоны, которые содержат хотя бы одну метильную группу:



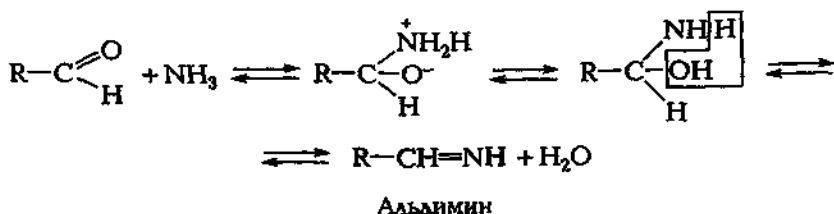
В результате таких реакций образуются гидросульфитные соединения альдегидов или кетонов.

Присоединение магниорганических соединений (реактивов Гриньяра). Взаимодействие происходит следующим образом:

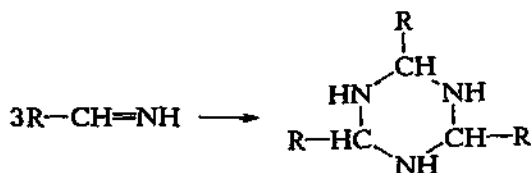


При разложении водой из формальдегида образуются первичные спирты, из других альдегидов — вторичные, из кетонов — третичные.

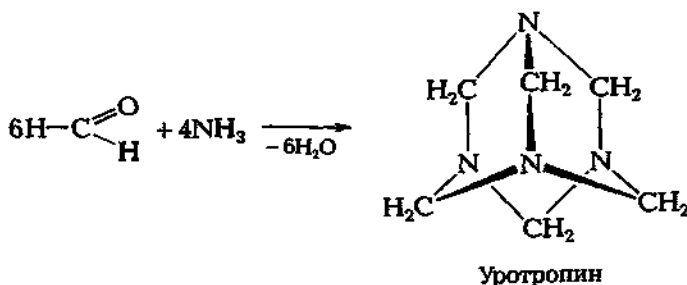
Присоединение аммиака. Реакция протекает таким образом:



Альдимин легко полимеризуется (циклизуется) с образованием альдегидаммиака:

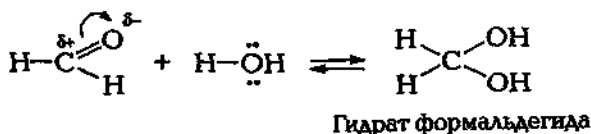


При взаимодействии аммиака и муравьиного альдегида образуется циклическое соединение, которое впервые было синтезировано А. М. Бутлеровым:

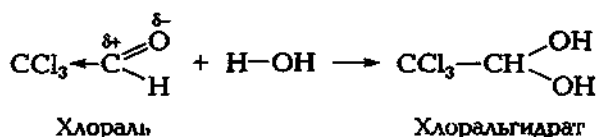


Оно было названо уротропином (гексаметиленetetрамин). Уротропин широко используют в производстве фенолоформальдегидных полимеров, взрывчатых веществ, при вулканизации каучука, в медицине.

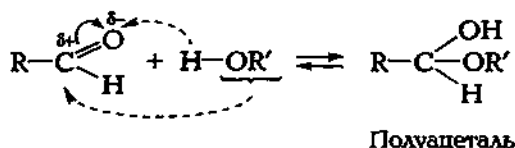
Присоединение воды (гидратация). Формальдегид легко присоединяет воду, образуя гидрат:



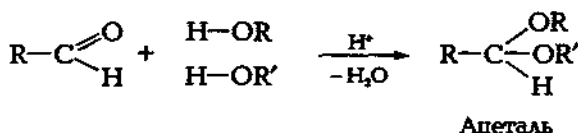
Гидраты других альдегидов и кетонов в свободном виде выделить не удается. Однако в присутствии сильных электроноакцепторных групп в α -положении ($-I$ -эффект) альдегиды способны образовывать устойчивые гидраты, например хлоральгидрат:



Присоединение спиртов. Эта реакция приводит к образованию полуацеталей:



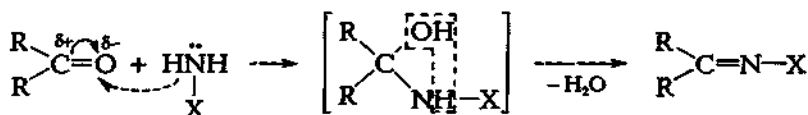
Полуацетали — довольно неустойчивые соединения. При избытке спирта в присутствии хлороводорода образуются ацетали:



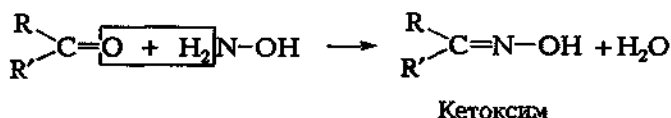
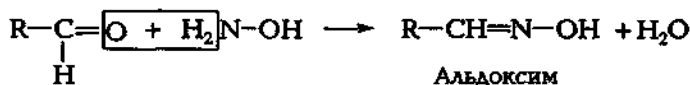
Кетоны образуют кетали в присутствии эфиров ортомуравьиной кислоты (т. е. в более жестких условиях).

Реакции замещения

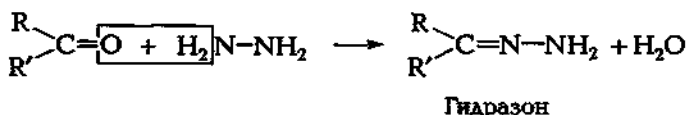
Реакции замещения атома кислорода карбонильной группы. Эти реакции можно рассматривать как результат предварительного присоединения реагента к карбонильной группе с последующим отщеплением молекулы воды или молекулы другого соединения; например:



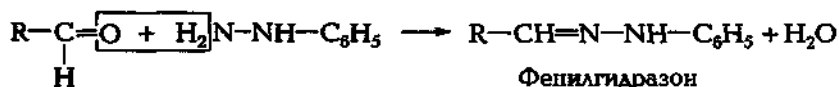
Образование оксимов и гидразонов. При взаимодействии альдегидов и кетонов с гидроксиламином $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ образуются оксими:



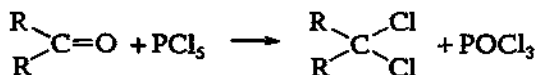
При взаимодействии с гидразином $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ альдегидов и кетов образуются гидразоны:



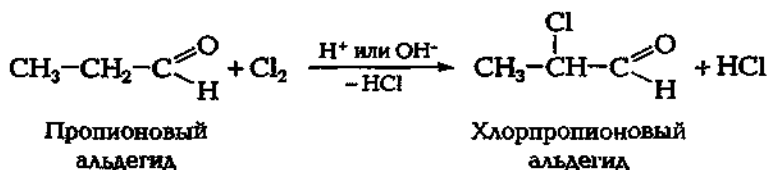
Альдегиды и кетоны с фенилгидразином $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ дают фенилгидразоны:

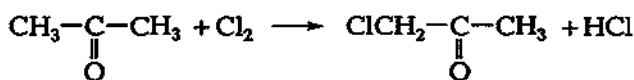


Замещение атома кислорода карбонильной группы на атомы хлора. При действии на карбонильные соединения пентахлоридом фосфора PCl_5 образуются алкилдигалогениды:



Реакции замещения атома водорода в радикале. Карбонильная группа увеличивает подвижность атомов водорода, принадлежащих атому углерода в α -положении в молекуле. Так, атом водорода легко замещается на атом галогена (хлора, брома, иода):

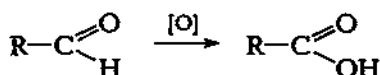




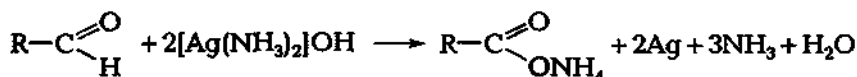
1-Хлорпропанон

Реакции окисления

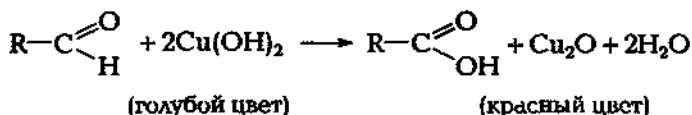
Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Наличие в альдегидной группе атома водорода обуславливает легкость окисления этой группы до карбоксильной, в результате образуются кислоты с тем же числом атомов углерода в молекуле:



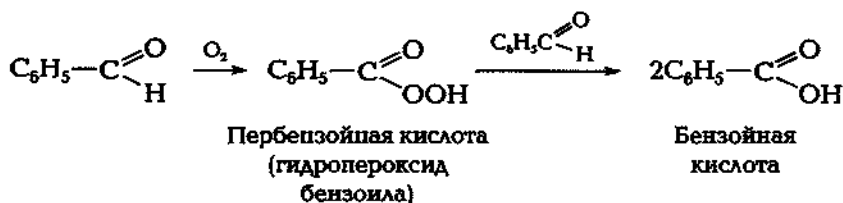
Альдегиды окисляются слабыми окислителями, например аммиачным раствором оксида серебра, представляющим собой комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. При этом на поверхности стеклянного сосуда, в котором протекает реакция, образуется слой металлического серебра (реакция «серебряного зеркала»):



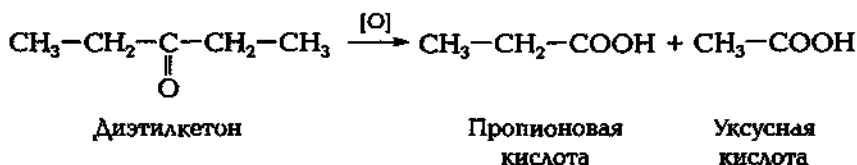
Эта реакция, а также реакция окисления гидроксидом меди(II) являются качественными на альдегиды (кетоны в таких реакциях не участвуют):



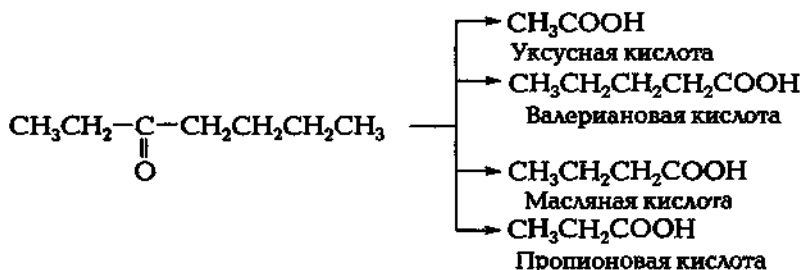
Многие альдегиды легко окисляются кислородом воздуха. В качестве промежуточных продуктов образуются иероксидные соединения. Наиболее хорошо изучено окисление бензальдегида:



Кетоны окисляются труднее. При действии на кетоны сильных окислителей происходит разрыв углеродной цепи и образование смеси различных кислот. При окислении симметричных кетонов образуется не более двух кислот:



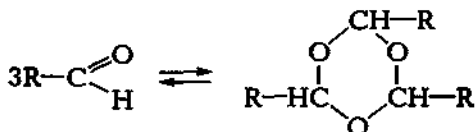
Кетоны с различными радикалами образуют несколько кислот:



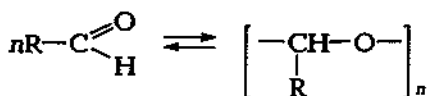
По продуктам, полученным в процессе окисления, можно судить о строении кетонов.

Реакции полимеризации

Реакции полимеризации характерны только для альдегидов. Под влиянием минеральных кислот альдегиды способны полимеризоваться с образованием циклических продуктов:

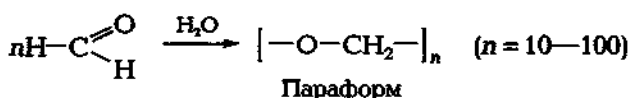


или линейных полимерных соединений:



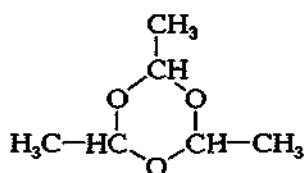
Муравьиный и уксусный альдегиды способны образовывать линейные и циклические соединения. При этом муравьиный альдегид

в водной среде полимеризуется с образованием линейного полимерного продукта — параформа:

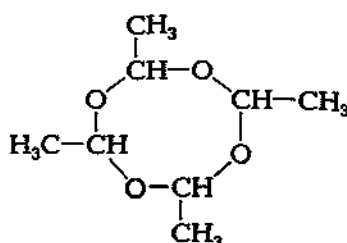


Муравьиный альдегид может давать и более высокомолекулярное соединение — полиформальдегид. Этот полимер ($n \sim 1000$) получают полимеризацией формальдегида в безводной среде в присутствии катализатора (карбонила железа). Полиформальдегид используют для производства синтетического волокна.

Уксусный альдегид под влиянием следов минеральных кислот образует циклический тример (параальдегид) и тетрамер (метальдегид):



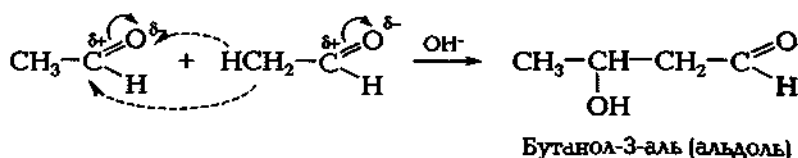
Параальдегид



Метальдегид

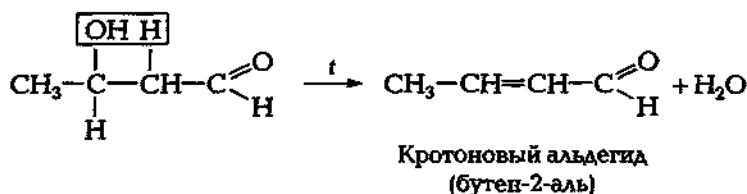
Реакции конденсации

Альдольная конденсация. Под влиянием карбонильной группы атомы водорода соседнего α -углеродного атома приобретают некоторую подвижность. Атом водорода, отрываясь в виде протона, переходит к атому кислорода карбонильной группы другой молекулы альдегида, а оставшийся анион связывается с атомом углерода соседней молекулы. В результате образуется альдоль (гидроксиальдегид):



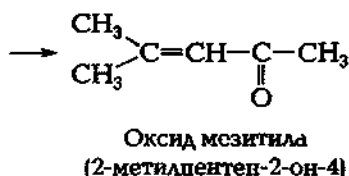
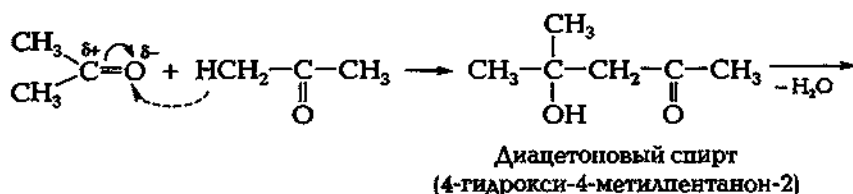
Такая реакция называется *альдольной конденсацией*

Кроновая конденсация. При нагревании альдоля может происходить отщепление молекулы воды:

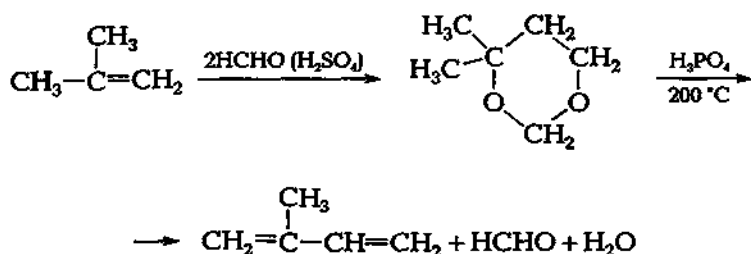


Такая конденсация, сопровождающаяся отщеплением молекулы воды и образованием непредельного альдегида, называется *кроновой конденсацией* (по названию кронового альдегида).

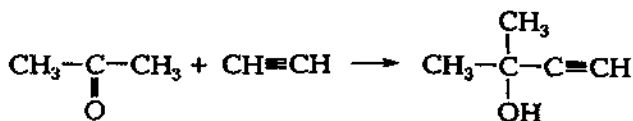
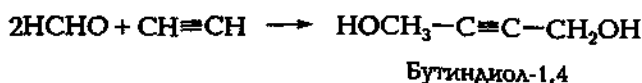
В альдольно-кроновую конденсацию могут вступать не только альдегиды, но и кетоны (в более жестких условиях):



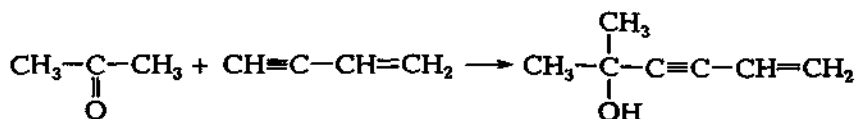
Конденсация альдегидов и кетонов с углеводородами. *Конденсация с алкенами.* При взаимодействии избытка формальдегида с изобутиленом в присутствии серной кислоты образуется 4,4-диметил-1,3-диоксан, из которого под действием фосфорной кислоты можно получить изопрен:



Конденсация с ацетиленом и алкинами-1. Реакция протекает в присутствии порошкообразных щелочей или алкоголятов щелочных металлов (реакция Фаворского):

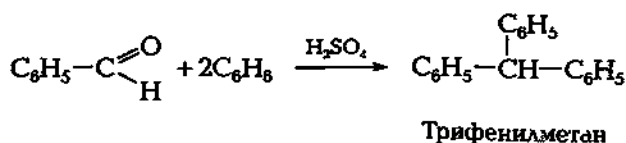
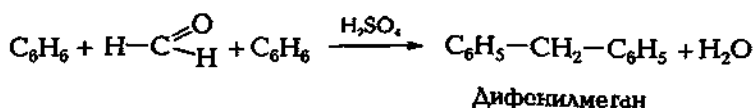


Диметилацетиленол



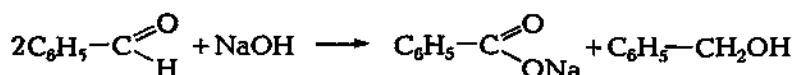
Диметил(винилацетилен)ол

Конденсация с ароматическими углеводородами. Ароматические углеводороды при конденсации с альдегидами дают соединения ряда дифенил- и трифенилметанов:

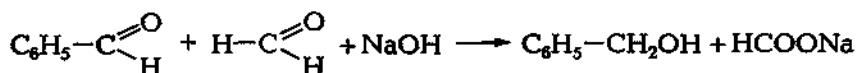


Специфические реакции альдегидов

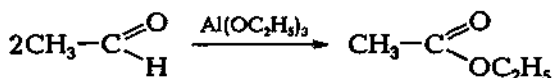
Одновременное самоокисление-самовосстановление (реакция С. Канницзаро). Эта реакция характерна для альдегидов, в молекулах которых атомы углерода в α-положении не связаны с атомами водорода. В щелочной среде одна молекула альдегида окисляется до кислоты, другая — восстанавливается до спирта:



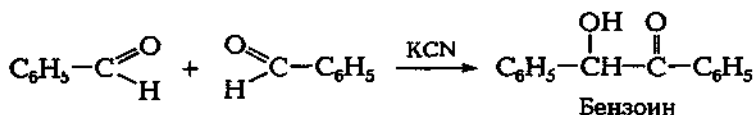
В «перекрестной» реакции Канниццаро ароматический альдегид восстанавливается, а формальдегид окисляется:



Образование сложных эфиров (реакция В. Е. Тищенко). Алифатические альдегиды, в молекулах которых атомы углерода в α -положении связаны с атомами водорода, под действием щелочей и в присутствии катализатора превращаются в сложные эфиры:

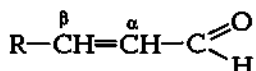


Бензониновая конденсация (реакция Н. Н. Зинина). Бензойный альдегид вступает в реакцию конденсации под действием цианида калия:

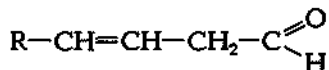


116. НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Если с карбонильной группой связаны ненасыщенные радикалы, то такие альдегиды и кетоны называют *ненасыщенными*. При этом двойная связь может находиться рядом с карбонильной группой (α,β -ненасыщенные альдегиды и кетоны):

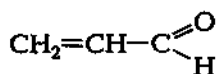


либо через одну или через несколько метиленовых групп от нее:

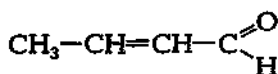


Особый интерес представляют α,β -ненасыщенные (сопряженные) альдегиды и кетоны. Простейшими представителями таких со-

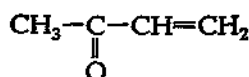
единений являются акролеин и кротоновый альдегид, а из ненасыщенных кетонов — метилвинилкетон:



Акролеин

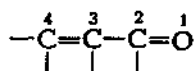


Кротоновый альдегид

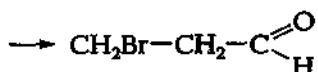
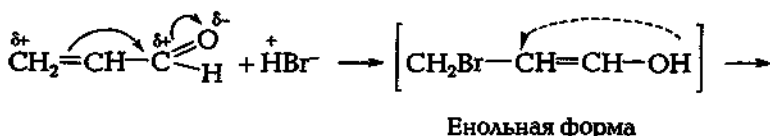


Метилвинилкетон

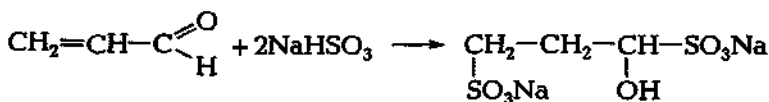
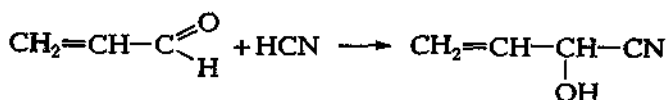
Ненасыщенные альдегиды и кетоны проявляют свойства карбонильных соединений и ненасыщенных соединений. В зависимости от условий реакции и характера реагента реакции присоединения могут осуществляться в положения 1, 2, или 3, 4, или 1, 4, так как имеется система сопряженных связей:



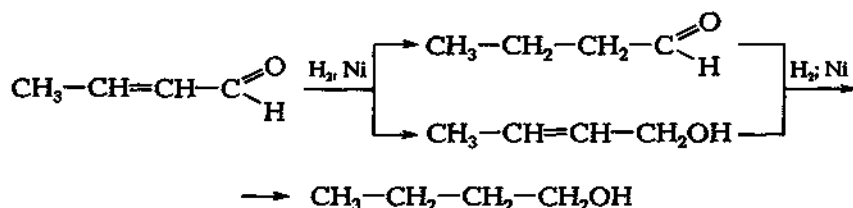
Например, присоединение галогеноводородов к этим соединениям идет против правила Марковникова — в соответствии с электронной поляризацией молекулы:



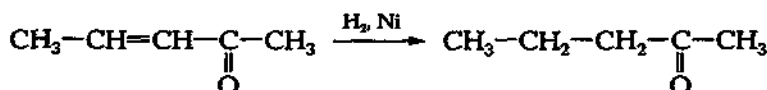
Синильная кислота HCN присоединяется к акролеину по карбонильной группе, а гидросульфит натрия — и по карбонильной группе, и по этиленовой связи:



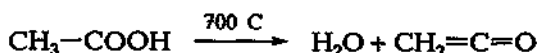
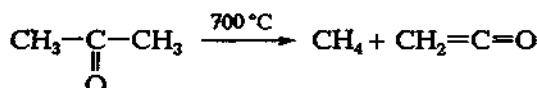
Гидрирование α,β -ненасыщенных альдегидов приводит к насыщенным первичным спиртам:



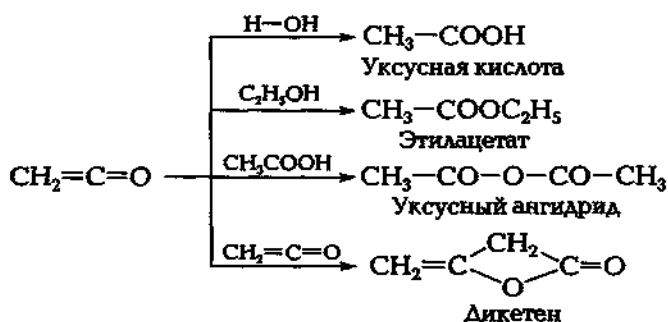
α, β -Ненасыщенные кетоны в этих условиях образуют насыщенные кетоны:



При пиролизе ацетона или уксусной кислоты получают кетен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$:



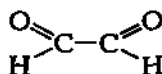
Кетен отличается исключительной реакционной способностью:



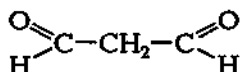
Первые три реакции позволяют рассматривать кетен как своеобразный ангидрид уксусной кислоты. Последняя реакция — самопроизвольная димеризация кетена в дикетен. Кетен не проявляет свойств кетонов, но легко вступает в реакции присоединения.

11.7. ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

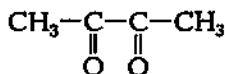
Существуют соединения, содержащие в молекуле две карбонильные группы — диальдегиды и diketоны:



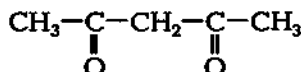
Этандиаль, глиоксаль (α -диальдегид)



Пропандиаль, малоновый альдегид (β -диальдегид)

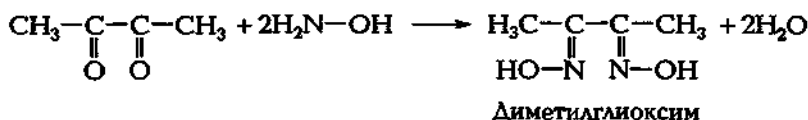


Бутандион-2,3, диацетил (α -дикетон)



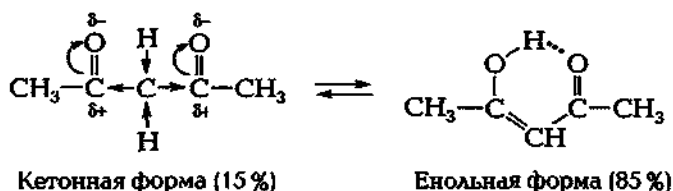
Пентандион-2,4, ацетилацетон (β -дикетон)

Свойства диальдегидов и diketонов зависят от взаимного расположения карбонильных групп. Соединения, содержащие карбонильные группы рядом (α -положение), обладают повышенной реакционной способностью:



В соединениях, содержащих карбонильные группы в β -положении, (например, в молекуле ацетилаcetона $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$), ато-

мы водорода метиленовой группы $-\text{CH}_2-$, находящейся между двумя карбонильными группами, обладают повышенной подвижностью. Один из этих атомов водорода в виде протона перемещается к атому кислорода карбонильной группы, образуя енольную форму:



Это один из случаев кето-енольной таутомерии.

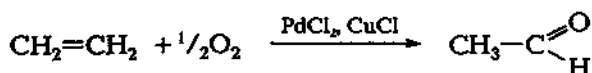
11.8. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Формальдегид (*муравьиный альдегид, метаналь*) HCHO — газ с резким раздражающим запахом. Образуется при неполном сгорании многих органических веществ. Следы формальдегида всегда содержатся в дыме, этим объясняется его консервирующее действие при копчении мясных и рыбных продуктов.

В промышленности формальдегид получают из метанола — пропуская паров спирта вместе с воздухом над нагретым медным (или серебряным) катализатором. Формальдегид сохраняют в виде 40%-го водного раствора, называемого *формалином*, или в виде твердых соединений — триоксана $(\text{HCHO})_3$ и параформальдегида $(\text{HCHO})_n$.

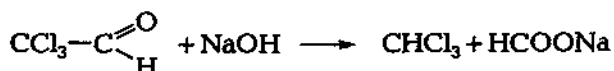
Формальдегид применяют для получения полимерных материалов. Он токсичен для микроорганизмов, поэтому используется как дезинфицирующее средство для протравливания семян перед посевом, в кожевенной промышленности (дубление кожи), для хранения анатомических препаратов и др.

Ацетальдегид (*уксусный альдегид, этаналь*) CH_3CHO — легкокипящая жидкость с запахом зеленой листвы. В промышленности ацетальдегид получают из ацетиленов по реакции Кучерова, окислением этилового спирта, изомеризацией этиленоксида, при окислении этилена кислородом воздуха:



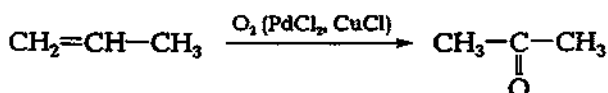
Ацетальдегид используют для получения уксусной кислоты, этилацетата, метальдегида, паральдегида, а также этилового спирта. При действии на ацетальдегид избытком хлора получают хлораль.

Хлораль CCl_3CHO — жидкость ($t_{\text{кип}} = 98^\circ\text{C}$); с водой образует устойчивый гидрат — хлоральгидрат $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$. При действии на хлораль водного раствора щелочи происходит расщепление углерод-углеродной связи и образуется хлороформ:



Бензальдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ — бесцветная маслянистая жидкость с запахом горького миндаля. Бензальдегид встречается в природе в виде соединений в зернах горького миндаля и косточках других плодов. В промышленности бензальдегид получают хлорированием толуола с последующим гидролизом или каталитическим окислением. Бензальдегид используют для синтеза красителей, душистых веществ и др.

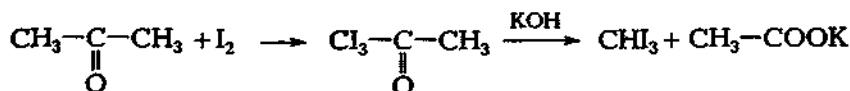
Ацетон CH_3COCH_3 — жидкость с характерным запахом; смешивается с водой в любых отношениях; хороший растворитель органических веществ. В промышленности ацетон раньше получали сухой перегонкой ацетата кальция. Сейчас существуют другие способы — каталитическая кетонизация уксусной кислоты, ацетонобутиловое брожение сахаров, дегидрирование изопропилового спирта или прямое окисление пропилена:



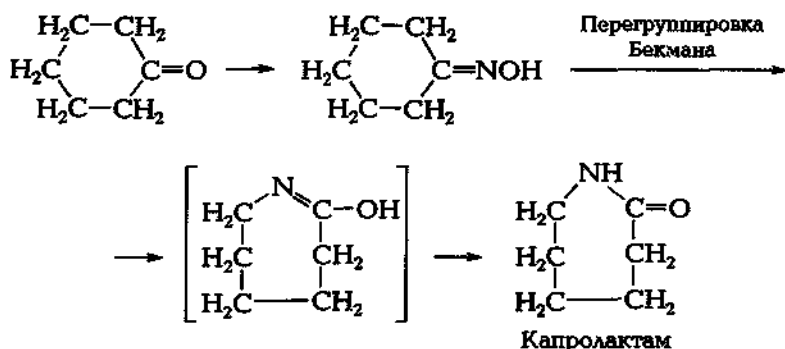
Однако самым важным является кумольный способ совместного получения фенола и ацетона.

Ацетон используют как растворитель для лаков, киноплёнки, искусственного ацетатного волокна, ацетилен, как желатинизатор в производстве бездымного пороха, для синтезов хлороформа, иодоформа, кетена и др. Продукт конденсации ацетона с ацетиленом применяют для получения изопрена. Продукт конденсации ацетона с винилацетиленом используют для получения винилацетиленовых полимеров, клеев, лаков и др.

Качественной реакцией на ацетон является образование иодоформа при действии на него раствора щелочи и иода:



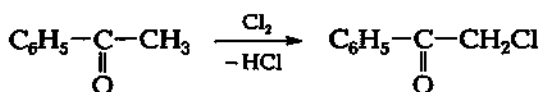
Циклогексанон — жидкость ($t_{\text{кип}} = 166^\circ\text{C}$); синтезируют дегидрированием циклогексанола или окислением циклогексана. Циклогексанон используют для производства капролактама — исходного вещества для получения синтетического волокна капрона:



При энергичном окислении циклогексанона образуется адипиновая кислота, которую используют для получения синтетического волокна нейлона.

Ацетофенон (метилфенилкетон) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ — вещество с приятным цветочным запахом; применяется в производстве туалетного мыла. Получают по реакции Фриделя—Крафтса или окислением этилбензола.

Ацетофенон используют в органическом синтезе. При действии хлора на ацетофенон образуется хлорацетофенон — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 52^\circ\text{C}$), один из сильных лакриматоров:



В Первую мировую войну ацетофенон использовали как боевое отравляющее вещество.

Акролеин (пропеналь) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ — жидкость с резким запахом. Получают прямым каталитическим окислением пропилена или кротоновой конденсацией формальдегида с уксусным альдегидом. Легко полимеризуется; применяется для получения некоторых полимеров.

Кротоновый альдегид (бутен-2-аль) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ — жидкость с резким раздражающим запахом. Получают кротоновой конденсацией уксусного альдегида. При окислении дает кротоновую кислоту, эфиры которой используют для получения полимеров.

Кетен (этенон) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ — газ ($t_{\text{кип}} = -41^\circ\text{C}$). Эффективный ацетилирующий агент в производстве ацетатов целлюлозы.

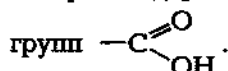
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Напишите структурные формулы и назовите согласно систематической номенклатуре. а) изомасляный альдегид; б) метил-изобутилкетон; в) этилпропилуксусный альдегид, г) триметилуксусный альдегид, д) этил-втор-бутилкетон.
- 2 Какие карбонильные соединения образуются при пиролизе смешанных кальциевых солей следующих кислот а) фенилуксусной и муравьиной, б) бензойной и уксусной?
- 3 С помощью каких реакций можно получить бутанон-2 из бутанола-1?
- 4 Напишите уравнения реакций присоединения водорода, циановодорода, гидросульфита натрия к следующим соединениям. а) пропионовый альдегид; б) пентанон-2
5. Напишите уравнения реакций между следующими веществами: а) бензальдегид и метанол; б) циклогексанон и метанол.
- 6 Какие вещества образуются при взаимодействии соединений: а) уксусный альдегид и бутилмагнийбромид, б) метилэтилкетон и изопропилмагнийхлорид?
- 7 Напишите уравнения реакций альдольной и кротоновой конденсации масляного альдегида и диэтилкетона.
- 8 Какие вещества образуются при окислении а) масляного альдегида, б) изовалерианового альдегида, в) метилпропилкетона?
- 9 Напишите уравнения реакций формальдегида со следующими веществами а) с водой; б) фенилмагнийбромидом, в) аммиаком

КАРБОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ)

12.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных



В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты делят на насыщенные и ненасыщенные.

Число карбоксильных групп определяет основность кислот. Кислоты с одной карбоксильной группой являются одноосновными, с двумя — двухосновными и т. д. Кроме того, по числу атомов углерода в радикале различают кислоты низшие и высшие.

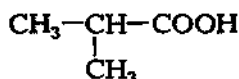
12.2. НАСЫЩЕННЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

12.2.1. Номенклатура, изомерия насыщенных одноосновных карбоновых кислот

Общая формула предельных одноосновных карбоновых кислот:

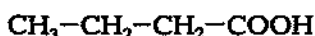


Названия карбоновых кислот иногда связывают с источниками, из которых они были впервые выделены (например, муравьиная кислота, уксусная кислота, масляная кислота). Более сложные карбоновые кислоты можно рассматривать как производные уксусной кислоты и называть согласно рациональной номенклатуре:

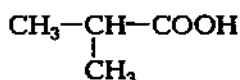


Диметилуксусная кислота

Названия карбоновых кислот согласно систематической номенклатуре производят от названий соответствующих насыщенных углеводородов с добавлением окончания *-овая* и слова «кислота». Нумерацию главной цепи начинают с атома углерода, входящего в состав карбоксильной группы. Изомерия карбоновых кислот определяется строением углеродной цепи. Первые три представителя гомологического ряда насыщенных одноосновных карбоновых кислот: метановая (муравьиная) кислота HCOOH , этановая (уксусная) кислота CH_3COOH и пропановая (пропионовая) кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ изомеров не имеют. Изомеры в этом ряду появляются у кислоты, содержащей четыре атома углерода $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$:

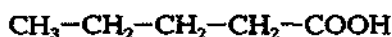


Бутановая (масляная)
кислота

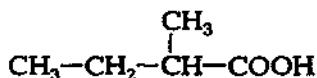


2-Метилпропановая
(изомасляная) кислота

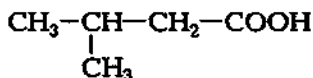
Следующая кислота гомологического ряда $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ имеет уже четыре изомера:



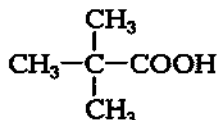
Пентановая
(валериановая) кислота



2-Метилбутановая
(метилэтилуксусная) кислота



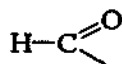
3-Метилбутановая
(изовалериановая) кислота



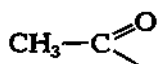
2,2-Диметилпропановая
(триметилуксусная) кислота

Одновалентный остаток $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$, образующийся из молекулы

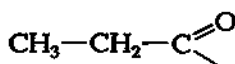
кислоты в результате удаления гидроксигруппы, называют *кислотным радикалом*, или *ацилом*. Названия ацилов производят от латинских названий кислот:



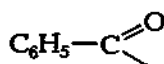
Формил



Ацетил



Пропионил



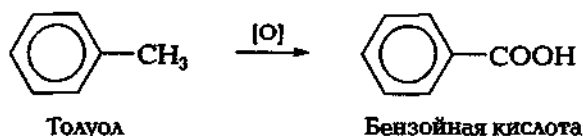
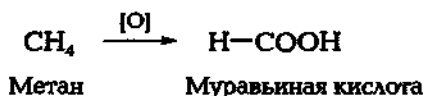
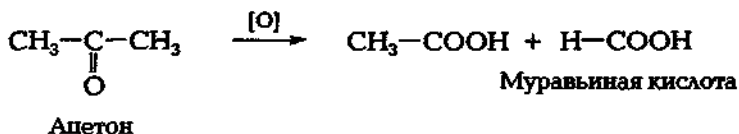
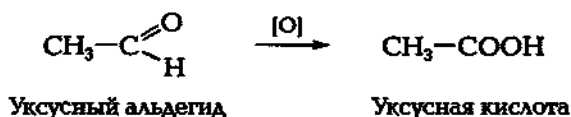
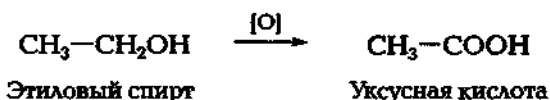
Бензоил

Названия солей производят от названий ацилов с заменой суффикса -ил на -ат; например, формиат, ацетат, пропионат, бензоат, добавляя название соответствующего металла (CH_3COONa — ацетат натрия).

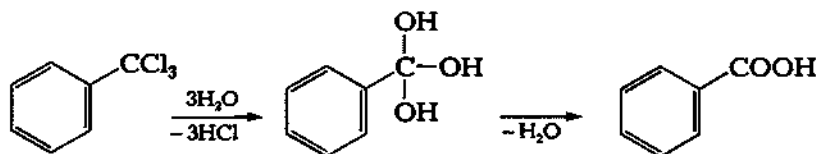
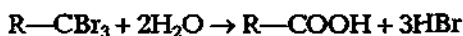
12.2.2. Способы получения насыщенных одноосновных карбоновых кислот

Карбоновые кислоты встречаются в природе в свободном состоянии (например, муравьиная кислота — в крапиве, фруктах, изовалериановая — в валериановом корне и т. д.), а также в виде их производных (например, сложных эфиров). Однако основным способом получения карбоновых кислот является органический синтез.

1. Окисление спиртов, альдегидов, кетонов, алканов, гомологов бензола:



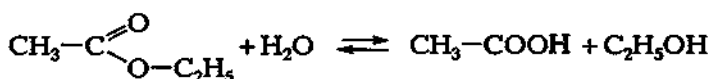
2. Гидролиз тригалогенопроизводных (три атома галогена при одном атоме углерода) приводит к образованию кислот:



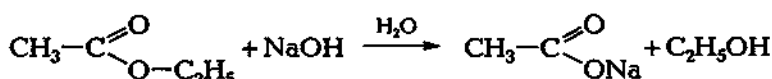
Бензотрихлорид

Бензойная кислота

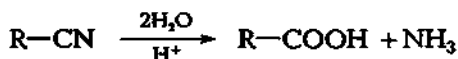
3. Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот приводит к получению кислот и спиртов. Реакция гидролиза и противоположная ей реакция этерификации обратимы:



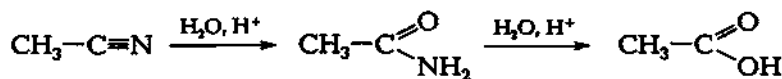
Равновесие реакции гидролиза сложного эфира смещается в сторону образования продуктов под действием водного раствора щелочи:



4. Гидролиз нитрилов $R-C\equiv N$ в кислой или щелочной среде при нагревании:

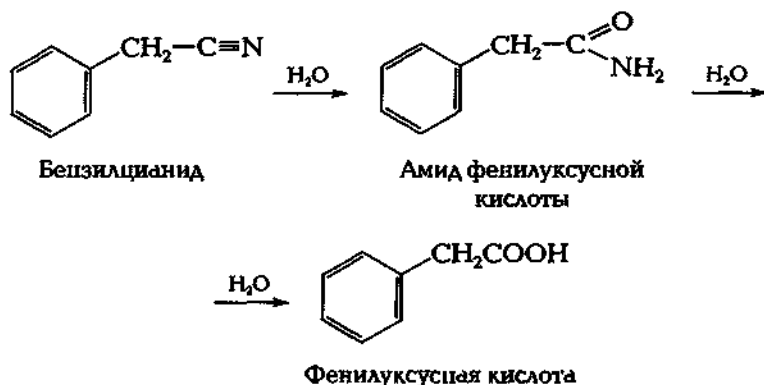


В кислой среде сначала образуются амиды, которые затем гидролизуются до кислот:



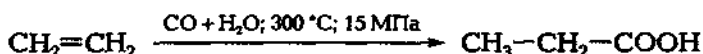
Метилянид
(нитрил уксусной
кислоты)

Амид уксусной
кислоты

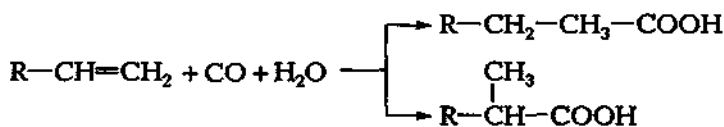


Этот способ позволяет получать кислоты с более длинной цепью по сравнению с исходным алкилгалогенидом, из которого получен нитрил.

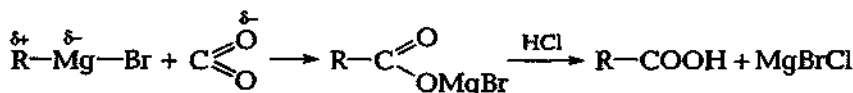
5. Оксосинтез: действуя на алкены оксидом углерода(II) и водой при нагревании под давлением в присутствии никелевого катализатора, можно из продуктов крекинга нефти получать кислоты



Метод эффективен, особенно для получения высших жирных кислот.



6. Взаимодействие магнийорганических соединений с оксидом углерода(IV):



12.2.3. Физические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот

Первые три члена гомологического ряда насыщенных одноосновных карбоновых кислот: муравьиная, уксусная и пропионовая — жидкости с острым запахом, смешиваются с водой в любых отноше-

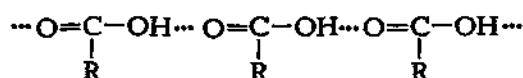
ниях (табл. 12.1). Начиная с масляной кислоты — маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде, с резким и неприятным запахом. Высшие кислоты — твердые вещества, не имеющие запаха. Они практически нерастворимы в воде, но растворяются в эфире и бензоле. При перегонке в обычных условиях разлагаются.

Таблица 12.1 Физические свойства некоторых насыщенных одноосновных карбоновых кислот

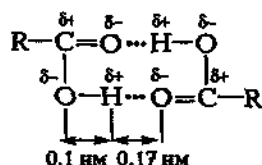
Кислота	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Метановая	HCOOH	100,7	8,4	1,2200
Этановая	CH_3COOH	118,1	16,6	1,0490
Пропановая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	141,0	-22,0	0,9920
Бутановая	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	163,5	-7,9	0,9590
2-Метилпропановая	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	154,5	-47,0	0,9490
Пентановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	187,0	-34,5	0,9420

Кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления. Это объясняется значительной ассоциацией, обусловленной наличием водородных связей. Такие связи образуются в результате взаимодействия атома водорода гидроксигруппы одной молекулы кислоты и атома кислорода карбонильной группы другой молекулы.

Водородные связи в кислотах отличаются большей прочностью, чем в спиртах, так как связь $\text{O}-\text{H}$ в молекулах кислот более поляризована. Ассоциация молекул может быть линейной, но более характерна циклическая — димерная ассоциация. В таких димерах межъядерное расстояние между двумя атомами кислорода равно 0,27 нм; атомы водорода удалены от атомов кислорода на разные расстояния:



Линейная ассоциация

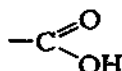


Димерная ассоциация

Даже в газообразном состоянии большая часть молекул кислот находится в виде димеров. Только при высоких температурах димеры распадаются на мономеры.

12.2.4. Химические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот

Химические свойства карбоновых кислот определяются строением карбоксильной группы:

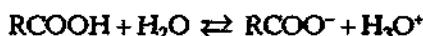
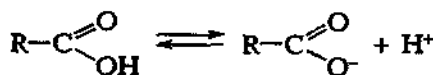


Электронная плотность связи O—H смещена к атому кислорода, так как он имеет большую электроотрицательность. В свою очередь под влиянием поляризованной карбонильной группы такое смещение усиливается еще в большей степени. В результате облегчается отрыв атома водорода в виде протона — происходит процесс кислотной диссоциации (в водном растворе протон превращается в ион гидроксония H_3O^+).



Водные растворы кислот изменяют окраску индикаторов и являются электролитами.

Карбоновые кислоты диссоциируют с образованием карбоксилат-анионов и протонов; в водном растворе существует равновесие:



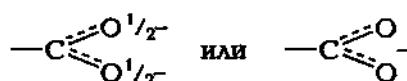
Для характеристики силы кислот используют константу равновесия процесса диссоциации (константу кислотности):

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

Для оценки способности кислот к диссоциации удобнее пользоваться отрицательным логарифмом константы кислотности: $pK_a = -\lg K_a$. Чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота:

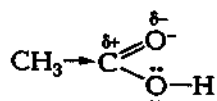
Кислота	K_a	pK_a
Муравьиная	$17,7 \cdot 10^{-5}$	3,75
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Пропионовая	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Бензойная	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,20

Согласно рентгеноструктурным исследованиям оба атома кислорода в карбоксилат-анионе находятся на одинаковом расстоянии от атома углерода. На основании этого можно представить структуру карбоксилат-аниона с равномерным распределением электронной плотности по двум связям C—O:

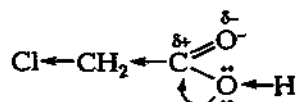


На силу кислот, т. е. на легкость отщепления протона, влияет природа радикала, связанного с карбоксильной группой. Наиболее сильной является муравьиная кислота. Введение в радикал, особенно в α -положение, электроноакцепторных групп усиливает кислотные свойства. Наличие двойной связи в α, β -положении значительно повышает силу карбоновых кислот, облегчает образование карбоксилат-аниона. Ароматические кислоты сильнее алифатических; так, бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ сильнее уксусной.

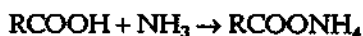
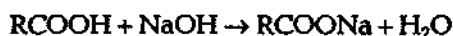
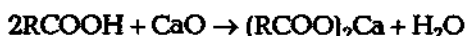
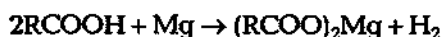
Карбоновые кислоты намного слабее большинства минеральных кислот (но сильнее угольной), так как алкильные радикалы, обладающие электронодонорными свойствами ($+I$ -эффект), понижают частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы:



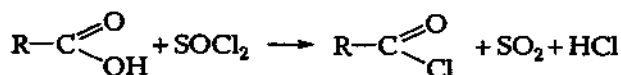
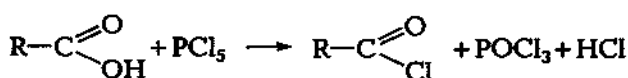
Это препятствует смещению электронной плотности от гидроксигруппы, а значит — приводит к уменьшению силы кислоты. В то же время замена атомов водорода в радикале на электроноакцепторные атомы (или группы), например на атомы галогенов, приводит к увеличению кислотности этих соединений:



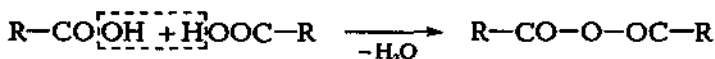
Образование солей. Карбоновые кислоты вступают во взаимодействие с металлами, основными оксидами, щелочами или основаниями, образуя соли:



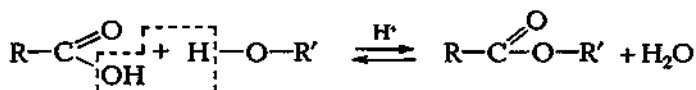
Образование функциональных производных. *Образование галогенангидридов.* Галогенангидриды — продукты замещения гидроксильной группы карбоксила на атом галогена. Они образуются при взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора (PCl_5 , PCl_3) или тионилхлоридом SOCl_2 :



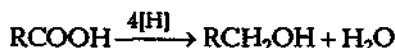
Образование ангидридов. При удалении молекулы воды от двух молекул карбоновой кислоты образуется ее ангидрид:



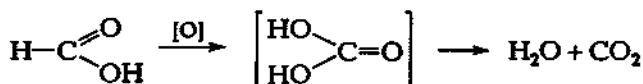
Образование сложных эфиров. Карбоновые кислоты и спирты в присутствии минеральных кислот образуют сложные эфиры (реакция этерификации):



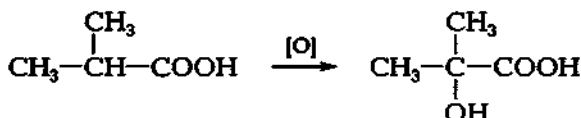
Восстановление. Кислоты восстанавливаются с трудом. Под действием алюмогидрида лития или диборана B_2H_6 они восстанавливаются до первичных спиртов; иодоводород восстанавливает их до углеводов:



Окисление. Предельные кислоты с нормальной углеродной цепью окисляются с трудом. В отличие от других кислот муравьиная кислота легко окисляется, причем образуются вода и углекислый газ:



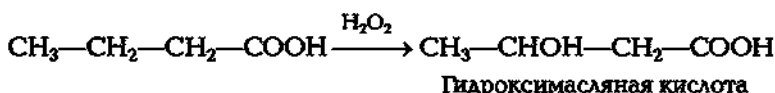
Кислоты с третичным атомом углерода дают при окислении гидроксикислоты с тем же числом атомов углерода в молекуле:



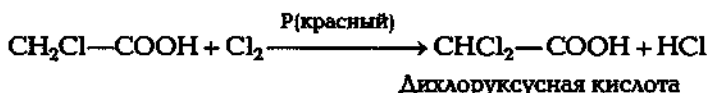
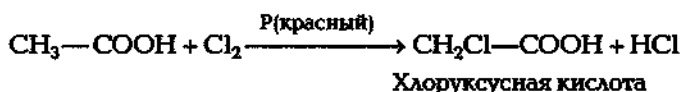
Изомасляная кислота

Гидроксизомасляная кислота

При действии пероксида водорода образуются β-гидроксикислоты:



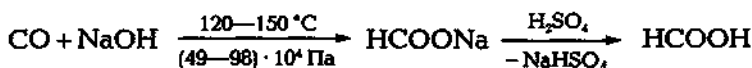
Галогенирование. Реакция протекает по цепному механизму (S_R) замещения атома водорода, связанного с α-углеродным атомом. Например, при взаимодействии уксусной кислоты с хлором могут быть получены различные хлорзамещенные кислоты:



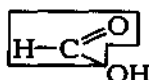
По мере увеличения числа атомов галогена у α-углеродного атома сила галогенозамещенных кислот растет. По степени диссоциации трихлоруксусная кислота близка к хлороводородной.

12.2.5. Некоторые представители насыщенных одноосновных карбоновых кислот

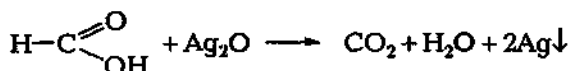
Метановая (муравьиная) кислота HCOOH — это бесцветная жидкость с резким запахом. Впервые кислота была выделена из красных лесных муравьев. Муравьиная кислота встречается в свободном виде. Она содержится в соке крапивы, хвое, фруктах, а также в поте и моче. В промышленности муравьиную кислоту получают из ее натриевой соли, которая образуется при пропускании оксида углерода(II) через расплавленный гидроксид натрия:



Карбоксильная группа муравьиной кислоты связана не с радикалом, а с атомом водорода. Взглянув несколько иначе на структурную формулу муравьиной кислоты, можно убедиться, что молекула содержит альдегидную группу:



Поэтому муравьиная кислота, подобно альдегидам, является сильным восстановителем:



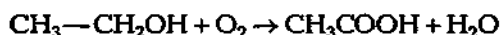
При нагревании с концентрированной серной кислотой муравьиная кислота разлагается с образованием оксида углерода(II) и воды:



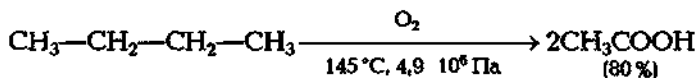
Муравьиную кислоту применяют в текстильной промышленности (в качестве протравы при крашении), кожевенной (дубление кож), медицине, производстве некоторых полимеров, а также в органическом синтезе.

Этановая (уксусная) кислота CH_3COOH — это бесцветная жидкость с резким запахом. Безводную уксусную кислоту, замерзающую при температуре $16,6^\circ \text{C}$, называют *ледяной*. Водный раствор 70—80%-й уксусной кислоты называют *уксусной эссенцией*, а 5—7%-й водный раствор — *столовым уксусом*.

Уксусная кислота широко встречается в природе. Она содержится в моче, поте, желчи и коже животных, в растениях. Образуется при уксуснокислом брожении жидкостей, содержащих спирт (вино, пиво и др.). Это происходит под влиянием «уксусного грибка», всегда присутствующего в воздухе:

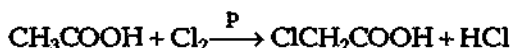


В промышленности уксусную кислоту получают при жидкофазном окислении углеводородов нефти в присутствии солей марганца(II):



Кроме того, уксусную кислоту можно получить из ацетилена по реакции Кучерова или окислением этилового спирта. Уксусная кислота широко используется в химической промышленности в производстве ацетатного шелка, красителей, сложных эфиров, ацетона, хлоруксусной кислоты, уксусного ангидрида, солей и т. д. Применяется в пищевой промышленности, а также в органическом синтезе.

Хлорэтановая (хлоруксусная) кислота ClCH_2COOH — твердое кристаллическое вещество. Получают при хлорировании уксусной кислоты в присутствии красного фосфора:



Атом хлора усиливает кислотные свойства ($\text{p}K_a = 2,86$). Хлоруксусная кислота — цепный продукт при производстве красителей, ПАВ и других органических соединений.

Трифторэтановая (трифторуксусная) кислота CF_3COOH — жидкость. Эта кислота ($\text{p}K_a = 0,23$) еще более сильная, чем хлоруксусная. Применяется в качестве катализатора при ацилировании спиртов и целлюлозы.

3-Метилбутановая (изовалериановая) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ кислота встречается в эфирном масле корней лекарственного растения валерианы.

Производные гексановой и энантовой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ кислот используют для получения синтетических полиамидных волокон.

Нафтеновые кислоты открыты В. В. Марковниковым в 1892 г. Природная нефть содержит небольшое количество этих кислот. Главным образом это алициклические кислоты с пятичленным циклом — циклопентанкарбоновая кислота и ее гомологи, например:



Нафтенаты кобальта, марганца, свинца и других металлов используют в качестве катализаторов отверждения олиф.

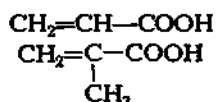
Бензойная кислота C_6H_5COOH встречается в продуктах растительного происхождения: в бальзамах, ладане, эфирных маслах. В животных организмах содержится в продуктах распада белковых веществ. Это — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 122^\circ C$); легко возгоняется. В холодной воде растворяется плохо, с повышением температуры растворимость в воде увеличивается; хорошо растворимо в этиловом спирте, диэтиловом эфире. Получают в промышленности окислением толуола или других гомологов бензола с одной боковой цепью, гидролизом бензотрихлорида $C_6H_5CCl_3$. Применяют в производстве красителей и в качестве консервирующего средства. Бензоат натрия можно использовать как ингибитор коррозии.

12.3. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

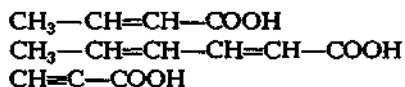
12.3.1. Изомерия, номенклатура, способы получения, химические свойства ненасыщенных одноосновных кислот

Ненасыщенные одноосновные карбоновые кислоты содержат непредельный углеводородный радикал, связанный с карбоксильной группой.

В молекулах ненасыщенных карбоновых кислот могут содержаться несколько двойных связей, а также тройные связи. Примерами таких кислот являются:



акриловая кислота
метакриловая кислота



кротоновая кислота
сорбиновая кислота
пропиоловая кислота

Существуют также высшие ненасыщенные кислоты (олеиновая, линолевая и линоленовая).

Изомерия. Изомерия ненасыщенных кислот подобна изомерии ненасыщенных углеводородов.

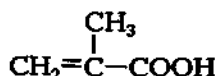
Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, содержащая три атома углерода, не имеет изомеров, а ненасыщенная кислота с четырьмя атомами углерода имеет три изомера:



Винилуксусная
(бутен-3-овая) кислота

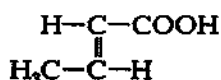


Кротоновая
(бутен-2-овая) кислота

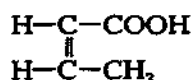


Метакриловая
(2-метилпропеновая) кислота

Кротоновая кислота также может существовать в виде двух геометрических (*цис*-, *транс*-) изомеров:

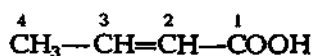


транс-Изомер
(кротоновая кислота)

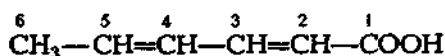


цис-Изомер
(изокротоновая кислота)

Номенклатура. Для ненасыщенных кислот номенклатура связана в основном с тривиальными названиями. Согласно систематической номенклатуре их названия образуют из названия соответствующего ненасыщенного углеводорода и окончания -овая:



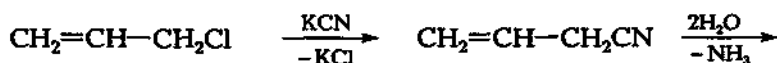
Бутен-2-овая кислота



Гексадиен-2,4-овая кислота

Способы получения. Ненасыщенные одноосновные кислоты могут быть получены следующими способами:

1) введение в ненасыщенные алкилгалогениды карбоксильной группы:



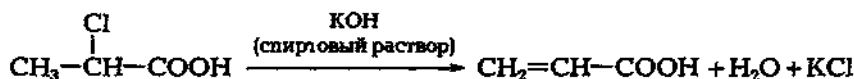
Аллилхлорид

Нитрил бутен-3-овой кислоты

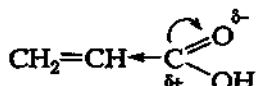


Винилуксусная (бутен-3-овая) кислота

2) дегидрогалогенирование галогензамещенных кислот под действием спиртовых растворов щелочей:

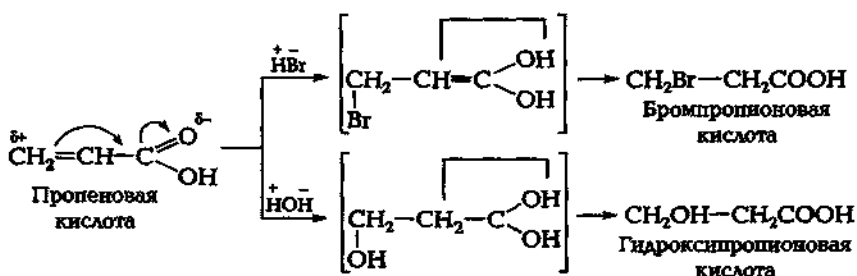


Химические свойства. α,β -Ненасыщенные одноосновные кислоты более сильные, чем насыщенные. Причина этого заключается в отрицательном индуктивном ($-I$) эффекте, который проявляет двойная связь:

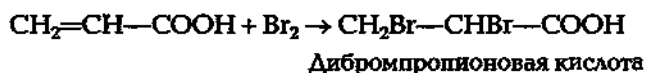


Химические свойства ненасыщенных одноосновных кислот определяются наличием двойной связи и карбоксильной группы. Ненасыщенные кислоты могут проявлять свойства как кислот, так и ненасыщенных соединений.

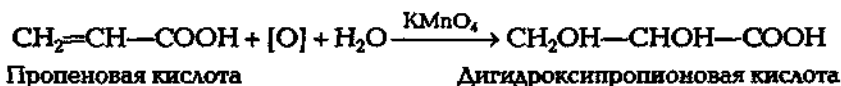
Карбонильная группа — сильный акцептор электронов. Присоединение галогеноводородов к α,β -ненасыщенным кислотам, а также гидратация кислот идут по типу 1,4-присоединения (против правила Марковникова):



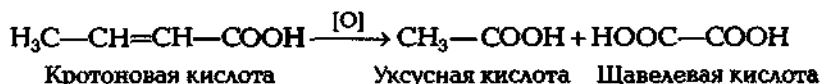
Для этих кислот наиболее характерной является реакция галогенирования (например, бромирования):



Ненасыщенные кислоты, как и алкены, легко окисляются:



При энергичном окислении молекула ненасыщенной кислоты разрывается по месту двойной связи и образуются две кислоты — одноосновная и двухосновная:

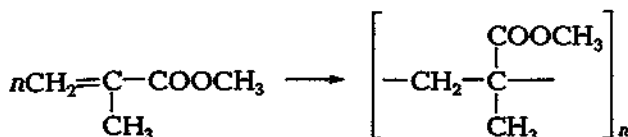


12.3.2. Некоторые представители ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот

Пропеновая (акриловая) кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — жидкость с резким запахом. Эту кислоту и ее эфиры можно получать из оксида этилена и ацетиленов либо оксосинтезом. Акриловую кислоту, ее метиловый эфир и нитрил используют в качестве мономеров при производстве полимерных соединений, например полиметилакрилата:

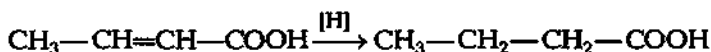


2-Метилпропеновая (метакриловая) кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ — жидкость. В промышленности эту кислоту и ее метиловый эфир (метилметакрилат) получают из ацетона и синильной кислоты либо из изобутилена. Метилметакрилат — мономер для получения полимера — полиметилметакрилата (оргстекло, или плексиглас):



Бутен-2-овая (кроновая) кислота $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ существует в виде двух изомеров: кроновая кислота (*транс*-форма, $t_{\text{пл}} = 72^\circ\text{C}$) и изокроновая кислота (*цис*-форма, $t_{\text{кип}} = 172^\circ\text{C}$).

цис-Форма неустойчива и легко переходит в *транс*-форму. При гидрировании обеих форм образуется масляная кислота:



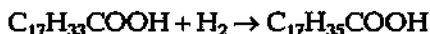
Сорбиновая кислота $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ — представитель кислот с двумя двойными связями в молекуле. Это — кри-

сталлическое вещество ($t_{пл} = 134^\circ\text{C}$). Встречается в природе. Получают синтетическим путем. Сорбиновая кислота — ценное консервирующее средство для пищевых продуктов. В концентрации около 0,1 % она предохраняет от порчи мясные и рыбные продукты, готовые кулинарные изделия, сыр, предотвращает скисание плодово-ягодных соков, сиропов, вин и др.

12.3.3. Высшие насыщенные и ненасыщенные карбоновые кислоты. Мыла

Высшие карбоновые кислоты. Высшие алифатические кислоты имеют нормальное строение углеродной цепи и содержат более 10 атомов углерода. В зависимости от радикала они могут быть насыщенными и ненасыщенными. Например, *насыщенные кислоты*: лауриновая $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, миристиновая $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$; *ненасыщенные кислоты*: олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и эруковая $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{COOH}$ (с одной двойной связью), линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (с двумя двойными связями), линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ и элестеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (с тремя двойными связями) и арахидоновая $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (с четырьмя двойными связями).

Это кислоты природного происхождения. Они входят в состав растительных и животных жиров (в виде сложных эфиров глицерина) и восков. Например, пальмитиновая кислота содержится в спермацете и пчелином воске. Стеариновая кислота, как и пальмитиновая, может быть выделена из жиров или получена при гидрировании олеиновой кислоты:



Олеиновая
кислота

Стеариновая
кислота

Однако в настоящее время основной способ получения высших алифатических кислот — органический синтез.

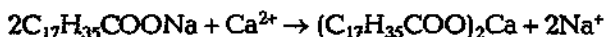
Мыла и моющие средства. Соли высших насыщенных кислот называют *мылами*. Твердое мыло представляет собой смесь натриевых солей пальмитиновой и стеариновой кислот. Смесь солей калия пальмитиновой и стеариновой кислот дает жидкое мыло. Получают мыла из растительных и животных жиров их гидролизом в щелочной среде или из синтетических высших предельных кислот:



Твердые жиры дают твердые мыла. Жидкие масла (содержащие много ненасыщенных высших кислот) дают более мягкие мыла.

Моющая способность мыла связана с его поверхностной активностью. Все загрязнения гидрофобны (отталкивают воду), вода их не смачивает, а скатывается с них в виде капель. Если в воду добавить мыльный раствор или другое поверхностно-активное вещество, смачивающая способность воды возрастает.

В поверхностно-активных веществах углеводородная цепь, обладающая гидрофобными свойствами, связана с гидрофильной (любящей воду) группой. По такому же принципу построены молекулы мыла RCOONa . Расположение молекул RCOONa в растворе мыла показано на рис. 12.1. Вследствие такой ориентации молекул мыла на границе двух фаз поверхностное натяжение снижается, а смачивающая и пенообразующая способность мыльного раствора, его моющее действие возрастают. В жесткой воде (богатой солями кальция, магния, железа) образуются хлопья нерастворимых солей, и моющее действие мыла снижается:



В настоящее время для стирки в быту и для промывки шерсти и тканей в промышленности используют синтетические моющие средства (или детергенты), которые обладают более сильным моющим действием по сравнению с мылом, не портят тканей и применимы в жесткой и морской воде. В состав синтетических моющих средств входят поверхностно-активные вещества, силикаты, фосфаты, душистые вещества, оптические отбеливатели.

Недостатки синтетических моющих средств: попадая в водоемы, они вызывают образование обильной пены; входящие в их состав фосфаты «удобряют» водоемы и вызывают бурный рост водных растений. Выходом из положения является использование биоразлагаемых синтетических моющих средств: органический фрагмент у них должен представлять собой алифатическую линейную цепь.

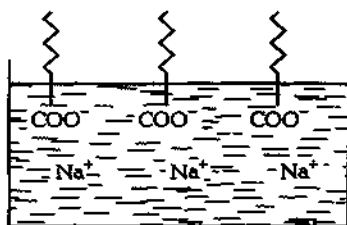
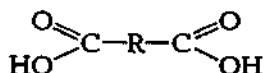


Рис 12 1. Расположение молекул RCOONa в растворе мыла

12.4. ДВУХОСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

12.4.1. Номенклатура, способы получения, химические свойства двухосновных карбоновых кислот

Двухосновные, или дикарбоновые, кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы:

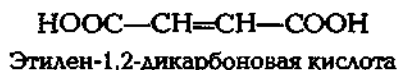
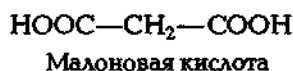


В зависимости от характера радикала R двухосновные кислоты могут быть насыщенными и ненасыщенными.

Номенклатура. Многие кислоты имеют тривиальные названия:

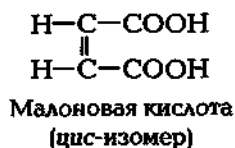
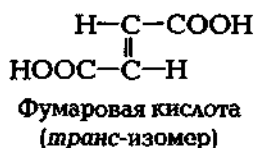
HOOC—COOH	этандиовая (щавелевая) кислота
HOOC—CH ₂ —COOH	пропандиовая (малоновая) кислота
HOOC—(CH ₂) ₂ —COOH	бутандиовая (ябтарная) кислота
HOOC—(CH ₂) ₃ —COOH	пентандиовая (глутаровая) кислота
HOOC—(CH ₂) ₄ —COOH	гександиовая (адипиновая) кислота

Согласно систематической номенклатуре названия двухосновных кислот составляют из названий соответствующих углеродородов и окончания *-диовая* или слов «дикарбоновая кислота»:

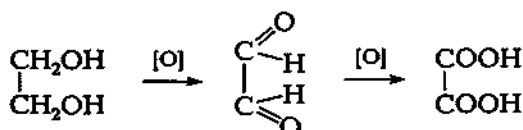


Изомерия. В случае насыщенных двухосновных кислот изомерия зависит от строения углеродной цепи, с которой связаны два карбоксила, а в случае ненасыщенных — от положения двойной связи в этой цепи. Кроме того, ненасыщенные двухосновные кислоты могут существовать в виде двух геометрических (*цис*- и *транс*-) изомеров.

Например, простейшая двухосновная ненасыщенная кислота HOOC—CH=CH—COOH (этилен-1,2-дикарбоновая) существует в *транс*-форме и *цис*-форме:



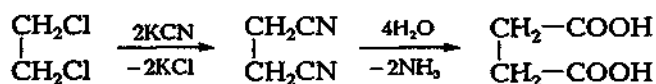
Способы получения. При получении двухосновных кислот в качестве исходных реагентов используют соединения с двумя функциональными группами, способными превращаться в карбоксильные:



Этиленгликоль

Глиоксаль

Щавелевая кислота



1,2-Дихлорэтан

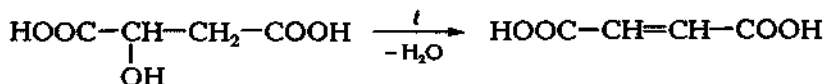
Янтарная кислота

Двухосновные кислоты образуются также из соединений, уже имеющих одну карбоксильную группу, например:



Малоновая кислота

Двухосновную ненасыщенную кислоту можно получить из двухосновной гидроксикислоты:



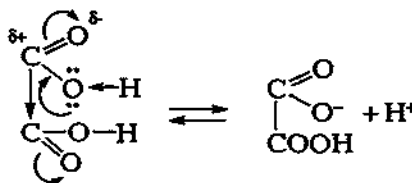
Яблочная кислота

Этилен-1,2-дикарбоновая кислота

Химические свойства. Двухосновные кислоты — бесцветные кристаллические вещества. Низшие кислоты растворимы в воде, с увеличением молекулярной массы растворимость уменьшается.

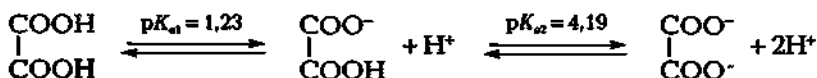
Химические свойства двухосновных кислот определяются наличием в молекуле двух карбоксильных групп, а в случае двухосновных ненасыщенных кислот — еще и двойной связи.

Карбоксильные группы, влияя друг на друга, повышают кислотные свойства этих кислот:



Наиболее сильной в ряду двухосновных кислот является щавелевая кислота.

Для дикарбоновых кислот в водном растворе характерна ступенчатая диссоциация:

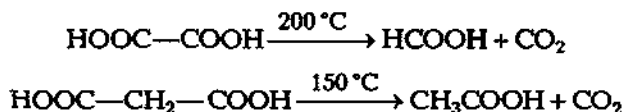


Первая константа диссоциации значительно выше второй.

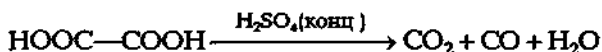
Химические свойства двухосновных кислот во многом сходны со свойствами одноосновных кислот. Они образуют соли, сложные эфиры, хлорангидриды и т. д. Имея две карбоксильные группы, эти кислоты способны образовывать два ряда производных: кислые и средние соли, кислые и средние эфиры:



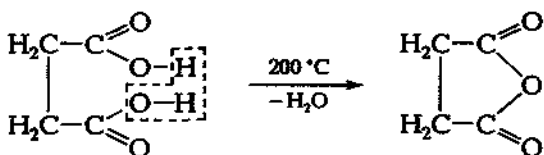
Дикарбоновые кислоты проявляют и специфические свойства. Так, при термическом разложении они образуют различные продукты, характер которых определяется взаимным расположением карбоксильных групп. Кислоты, у которых эти группы находятся рядом или расположены через одну метиленовую группу, при нагревании выше температуры плавления подвергаются декарбоксилированию:



В присутствии концентрированной серной кислоты и при нагревании щавелевая кислота распадается на монооксид углерода, диоксид углерода и воду:



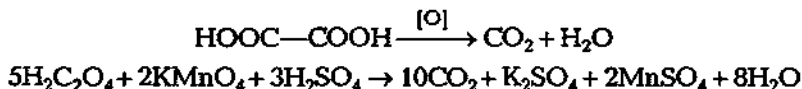
Кислоты с карбоксильными группами в положениях 1, 4 и 1, 5 (янтарная и глутаровая кислоты) при нагревании выше 200 °С образуют внутренние циклические ангидриды:



12.4.2. Некоторые представители двухосновных карбоновых кислот

Этангловая (щавелевая) кислота HOOC—COOH существует обычно в виде кристаллогидрата $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 101$ °С). Безводная кислота плавится при температуре 189,5 °С. Распространена в природе в виде солей (оксалатов) и в свободном виде. Оксалат кальция $\text{Ca}(\text{COO})_2$ содержится во всех растениях, калиевая кислая соль KOOC—COOH — в щавеле, кислице. Оксалаты щелочных металлов растворимы в воде, оксалат кальция практически нерастворим в холодной воде. При нарушениях обмена веществ в организме человека оксалат кальция вызывает образование камней в печени, почках, мочевыводящих путях. Малая растворимость оксалата кальция используется в аналитической химии для качественного и количественного определения кальция.

Характерными свойствами щавелевой кислоты являются способность декарбоксилироваться при нагревании и легкая окисляемость, например, перманганатом калия:

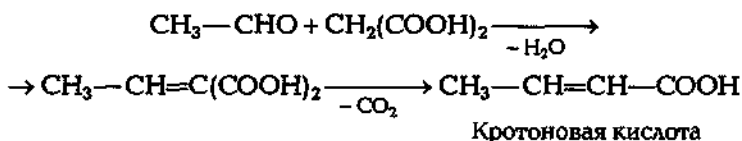


Это свойство используют в аналитической химии для установления титра раствора перманганата калия. В промышленности щавелевую кислоту применяют при крашении тканей, как отбеливающее средство, для удаления с тканей ржавчины, чернил.

Промышленный способ получения щавелевой кислоты — нагревание формиата натрия с последующим гидролизом:

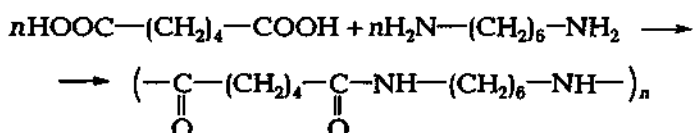


Пропандиовая (малоновая) кислота $\text{HCOOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ синтезируется в промышленности из монохлоруксусной кислоты через мононитрил с последующим гидролизом. При конденсации с альдегидами и кетонами малоновая кислота дает α,β -ненасыщенные кислоты:



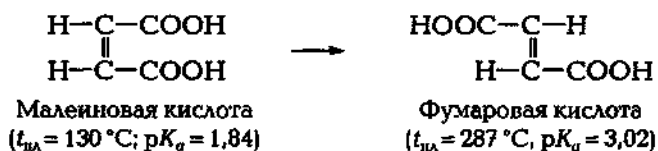
Наиболее важным производным малоновой кислоты является ее диэтиловый эфир, так называемый малоновый эфир. Эта жидкость с приятным запахом широко используется для различных лабораторных синтезов.

Гександиовая (адипиновая) кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ имеет большое значение для получения полимерных соединений. Адипиновая кислота, вступая в поликонденсацию с гексаметилендиаминном $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$, образует высокомолекулярный продукт — полиамид-6,6:



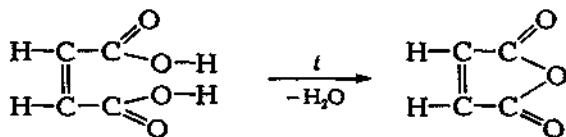
В этом полимере полиметиленовые группы связаны группировками $\begin{array}{c} \text{—}\text{C}\text{—}\text{NH}\text{—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, характерными для белковых веществ. Из этого полимера изготавливают ценное синтетическое волокно — анид (найлон).

Этилен-1,2-дикарбоновая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ — эта ненасыщенная кислота существует в виде двух изомеров. Один из них — малеиновая кислота (*цис*-изомер) менее устойчив, чем второй — фумаровая кислота (*транс*-изомер). Под влиянием следов иода или брома, при освещении или нагревании малеиновая кислота способна переходить в более устойчивую форму — фумаровую кислоту:



Фумаровая кислота распространена в природе, встречается в грибах, липайниках, в незначительном количестве — в животных клетках, участвует в обмене веществ. Малениновая кислота в природе не найдена; ядовита.

Малениновая кислота при нагревании образует малениновый ангидрид:



Малениновый ангидрид

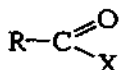
Эта реакция является подтверждением *цис*-строения малениновой кислоты: только расположенные рядом карбоксильные группы способны к отщеплению молекулы воды с образованием циклического продукта.

Фталевая (1,2-бензолдикарбоновая, орто-фталевая) кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ — кристаллическое вещество, растворимое в горячей воде, плавится при температуре 206—208 °С (с разложением). Получают окислением нафталина. Широкое применение нашли диэфиры фталевой кислоты — дибутил- и диоктилфталаты, которые имеют очень малое давление паров, высокую температуру кипения. Их используют вместо ртути в вакуумных и диффузионных насосах, в качестве пластификаторов для пластических масс.

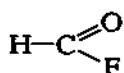
Терефталевая (1,4-бензолдикарбоновая, пара-фталевая) кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ при нагревании до 300 °С возгоняется, не плавясь; трудно растворима в воде и органических растворителях. В промышленности ее получают окислением *n*-ксилола или его окислительным аммонолизом. Терефталевую кислоту производят в промышленности в большом количестве и используют в качестве сырья для получения синтетического волокна лавсан.

12.5 ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

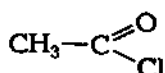
Галогенангидридами называют такие производные карбоновых кислот, у которых гидроксил карбоксильной группы замещен на атом галогена X; эти соединения называют также *ацилгалогенидами*:



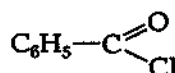
Номенклатура. Названия галогенангидридов строят аналогично названиям алкилгалогенидов, но исходят в этом случае из названия ацильной группы, например:



Формилфторид



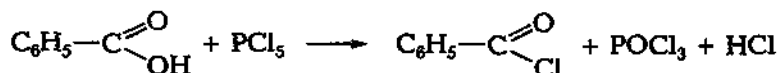
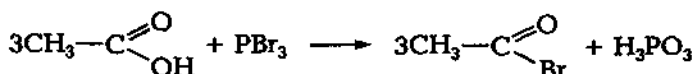
Ацетилхлорид



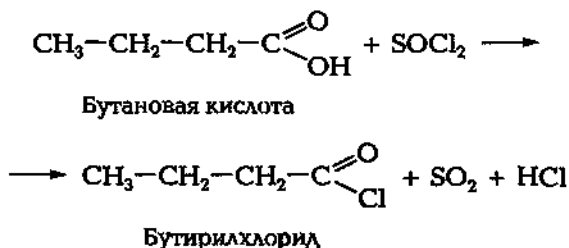
Бензоилхлорид

Способы получения. Галогенангидриды получают:

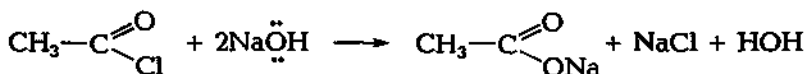
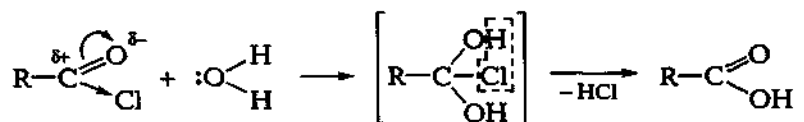
1) действием галогенидов фосфора на кислоты:



2) действием на кислоты или ангидриды кислот тионилхлорида SOCl_2 в присутствии пиридина как катализатора:



Химические свойства. Галогенангидриды обладают высокой реакционной способностью. Атом галогена, связанный с ацильной группой, чрезвычайно подвижен и легко вступает в реакции обмена с соединениями, содержащими атом металла или активный (подвижный) атом водорода:



Такие реакции называют *реакциями ацилирования*, так как они позволяют ввести в молекулы многих веществ ацильный радикал

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})$. Реакции ацилирования идут по механизму нуклеофильного замещения.

Некоторые представители. *Формилхлорид* HCOCl — простейший представитель хлорангидридов. Этот ангидрид не выделен в свободном виде (распадается на CO и HCl).

Формилфторид HCOF — газ с сильным запахом, сжигается при температуре -26°C . При комнатной температуре разлагается на CO и HF . Получен впервые А. Н. Несмеяновым из бензоилфторида и муравьиной кислоты.

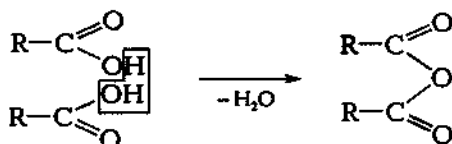
Ацетилхлорид CH_3COCl — жидкость, кипящая при температуре 51°C . На воздухе дымит, с водой реагирует бурно. Широко используется как ацетилирующее средство. В промышленности получают из безводного ацетата натрия и сульфурилхлорида.

Бензоилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 197^\circ\text{C}$); обладает неприятным раздражающим запахом. Получают действием пентахлорида фосфора на бензойную кислоту или действием хлора на бензальдегид. Используется для органического синтеза как бензоилирующий агент.

Фосген COCl_2 — полный хлорангидрид угольной кислоты ($t_{\text{кип}} = 8,3^\circ\text{C}$); имеет запах свежего сена. В промышленности его получают из монооксида углерода и хлора в присутствии активированного угля. Фосген использовали в Первую мировую войну в качестве боевого отравляющего вещества удушающего и общедовитого действия. Имеет скрытый период действия — в течение первых двух часов не дает симптомов отравления; токсичнее хлора примерно в 10 раз. Несмотря на крайнюю опасность работы с фосгеном, его довольно часто используют в лабораторных синтезах и в промышленности.

12.6 АНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

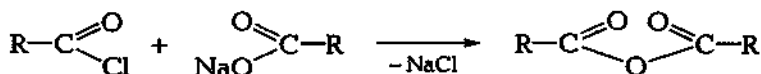
Важными функциональными производными кислот являются их *ангидриды*, которые можно рассматривать как продукты дегидратации кислот:



В молекулах ангидридов два кислотных радикала соединены атомом кислорода. Названия их строят исходя из названий соответствующих кислот.

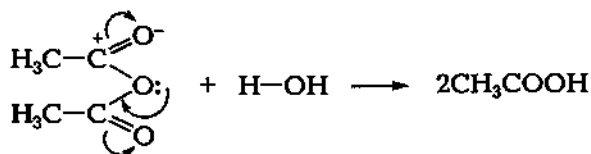
Способы получения. При удалении молекулы воды от двух молекул карбоновой кислоты образуется ангидрид (см. выше).

На практике это можно осуществить, действуя на соль карбоновой кислоты галогенангидридом:



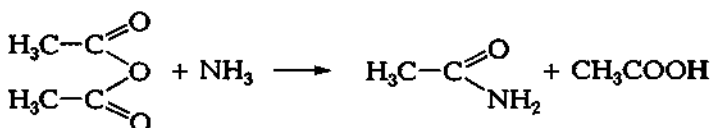
Химические свойства. Ангидриды кислот, как и галогенангидриды, являются ацилирующими агентами и реагируют с веществами, обладающими нуклеофильными свойствами:

1) взаимодействие с водой (гидролиз)



УКСУСНЫЙ АНГИДРИД

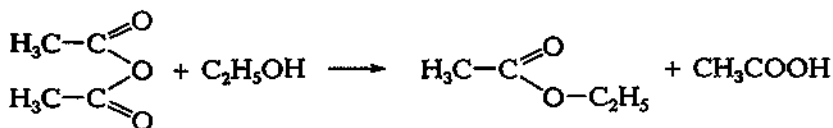
2) взаимодействие с аммиаком (аммонолиз)



Уксусный ангидрид

Амид уксусной кислоты

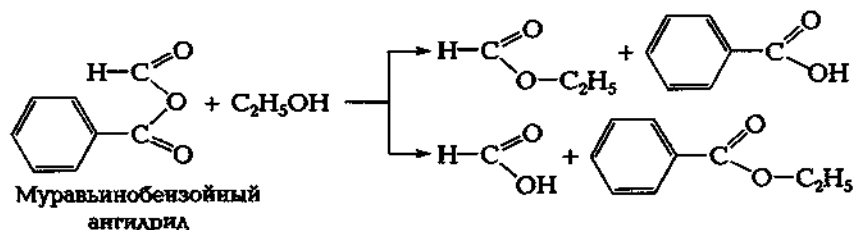
3) взаимодействие со спиртами (алкоголизм)



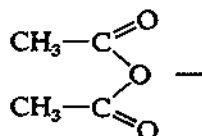
УКСУСНЫЙ АНГНАРНА

Этиловый эфир уксусной кислоты

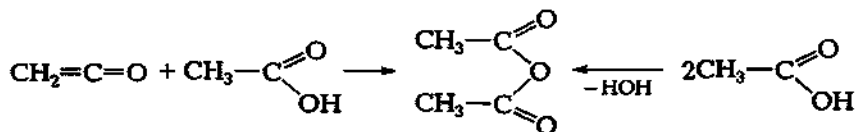
4) если ангидрид смешанный (образован различными кислотами), то при алкоголизе образуется смесь продуктов:



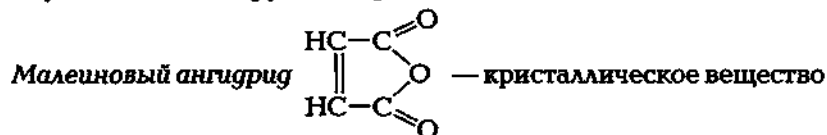
Некоторые представители. Уксусный ангидрид



жидкость ($t_{\text{кип}} = 140^\circ\text{C}$); не смешивается с водой, но на холоду медленно с ней реагирует. Получают в промышленности в больших количествах из кетена и уксусной кислоты, а также термokatалитической дегидратацией уксусной кислоты:

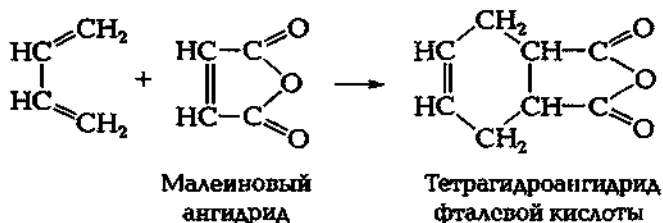


Большие количества уксусного ангидрида расходуются на производство искусственного ацетатного волокна. Уксусный ангидрид используют как ацетилирующее средство.

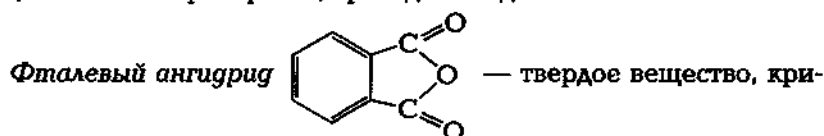


($t_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$). Главный промышленный способ получения — каталитическое окисление бензола. Используют для количественного определения бутадиена в газах при производстве синтетического каучука, для идентификации других диеновых углеводородов.

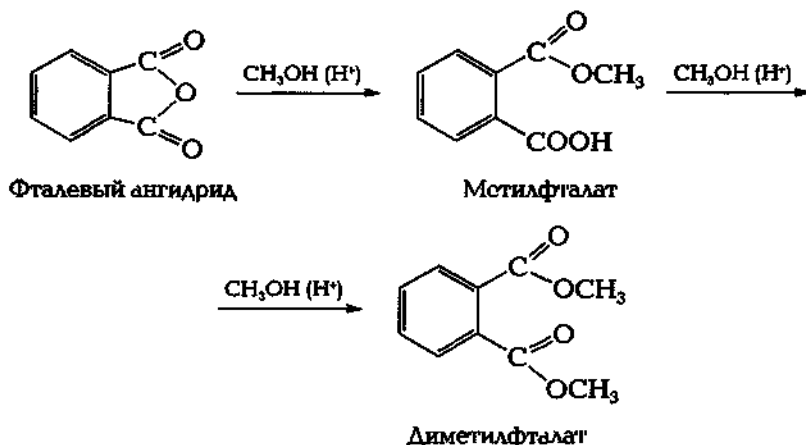
Малеиновый ангидрид — очень активное соединение. Он охотно вступает в реакции диенового синтеза в качестве диенофила:



Малеиновый ангидрид используют в качестве отвердителя эпоксидных полимеров, в производстве полиэфирных полимеров, фармацевтических препаратов, присадок и т. д.



сталлизирующееся в виде игл ($t_{пл} = 128^\circ\text{C}$; $t_{кип} = 285^\circ\text{C}$); легко возгоняется. В промышленности фталевый ангидрид получают окислением нафталина и используют в органическом синтезе. Со спиртами он образует моно- и диэфиры фталевой кислоты:



12.7. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

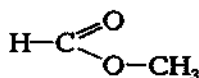
12.7.1. Номенклатура, физические свойства сложных эфиров карбоновых кислот

Сложные эфиры органических кислот рассматривают как производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал, или как продукт замещения гидроксильного водорода в спиртах на кислотный ради-

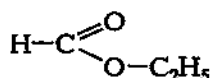
кал органической кислоты (ацил): $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$

Номенклатура. Названия сложных эфиров производят от названия углеводородного радикала спирта и названия кислоты с добав-

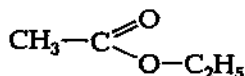
лением суффикса *-ат* (или *-оат*); используют также названия, образуемые из названий спиртов и кислот, дающих эфир:



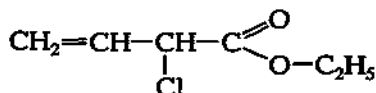
Метилформиат
(метилловый эфир муравьиной кислоты)



Этилформиат
(этиловый эфир муравьиной кислоты)



Этилацетат
(этиловый эфир уксусной кислоты)



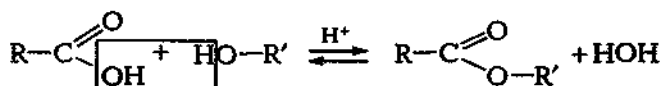
Этил-2-хлорбутен-3-оат

Физические свойства. Сложные эфиры широко распространены в природе. Аромат многих цветов, плодов, ягод обусловлен присутствием в них сложных эфиров. Жиры растительного и животного происхождения также относятся к сложным эфирам. Эфиры низших одноатомных спиртов и низших кислот — летучие жидкости с приятным запахом цветов, фруктов. Этилформиат имеет запах рома, изопентилацетат — запах груш, этилбутират — запах абрикосов, изопентилбутират — запах ананасов, изопентиловый эфир изовалериановой кислоты — запах яблок, бензилацетат — запах жасмина и др. Эти эфиры используют в парфюмерной и пищевой промышленности как «фруктовые эссенции». Они мало растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях, сами являются растворителями. Температуры кипения сложных эфиров ниже, чем соответствующих кислот, так как им не присуща ассоциация. Так, температура кипения уксусной кислоты 118 °С, а этилацетата 78 °С.

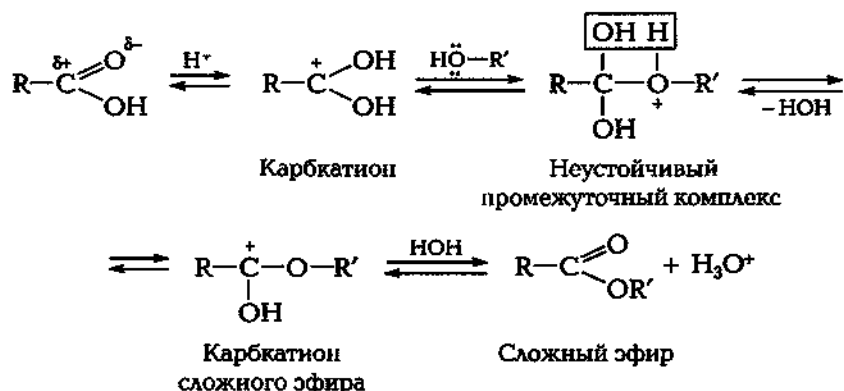
12.7.2. Способы получения сложных эфиров карбоновых кислот

Сложные эфиры органических кислот получают чаще всего из природных продуктов или методами органического синтеза.

Реакция этерификации. Это — взаимодействие карбоновой кислоты и спирта в присутствии минеральной кислоты (например, серной):



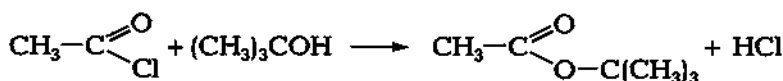
Механизм реакции этерификации можно представить следующим образом:



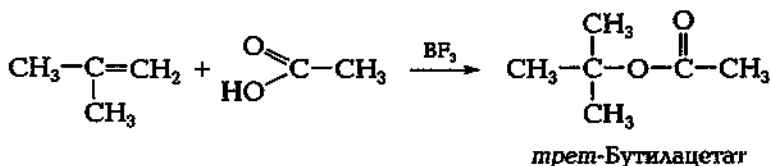
Реакция этерификации обратима. Скорость реакции этерификации зависит от строения кислот и спиртов. Для одного и того же спирта кислоты по скорости этерификации можно расположить в ряд:



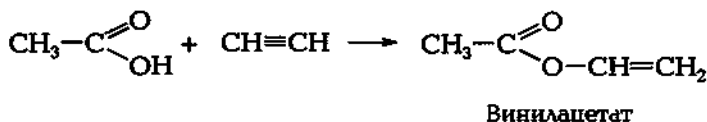
Ацилирование спиртов хлорангидридами или ангидридами кислот. Таким способом получают сложные эфиры третичных спиртов и фенолов:

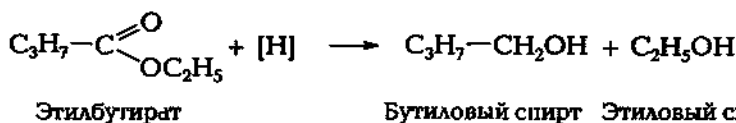


Присоединение карбоновых кислот к алкенам. Так можно получить, например, *трет*-бутилацетат:



Присоединение карбоновых кислот к ацетилену. Так получают сложные виниловые эфиры (температура 200 °С; в присутствии солей кадмия или цинка):



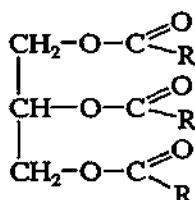


Многие сложные эфиры органических кислот используют в качестве отдушек и растворителей.

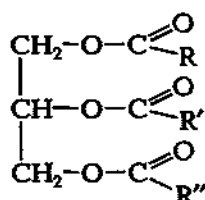
В образовании сложных эфиров, входящих в состав жиров, могут принимать участие разные высшие жирные кислоты, но из спиртов — только один — глицерин. Поэтому эти сложные эфиры называют *триглицеридами* (*триацилглицеринами*):

Триглицериды, содержащие кислотные остатки (ацилы) одинаковых кислот, называют *простыми*.

Если в состав триглицеридов входят ацилы разных кислот, то их называют *смешанными*:



Простой
триглицерид



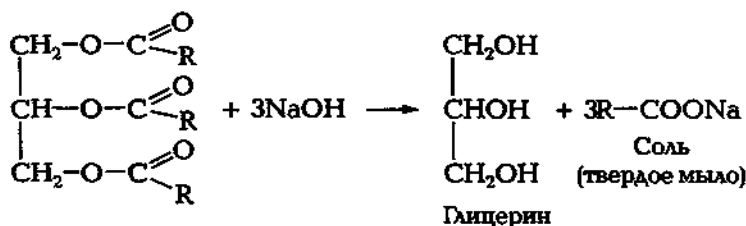
Смешанный
триглицерид

Встречаются жиры, триглицериды которых состоят одновременно из насыщенных и ненасыщенных кислот. Например, свиной жир (сало) состоит в основном из триглицеридов олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, а коровье масло — из триглицеридов олеиновой, пальмитиновой, масляной, миристиновой и стеариновой кислот.

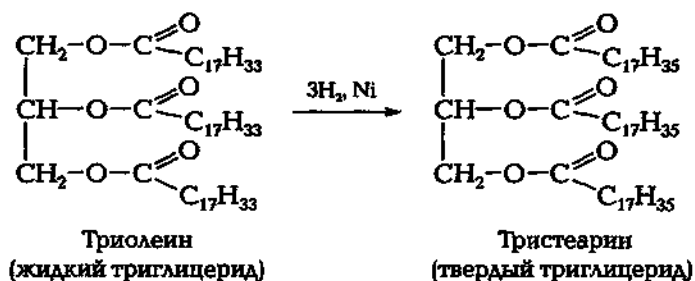
Жидкие жиры называют *маслами* (исключением является жидкий жир печени трески, который называют *рыбьим жиром*, в то же время коровье масло — твердое).

Триглицериды насыщенных кислот — твердые соединения, ненасыщенных — жидкие. Поэтому растительные масла, в состав триглицеридов которых входят остатки ненасыщенных кислот, чаще всего — жидкие продукты.

Омыление жиров. При действии щелочью на жиры получают глицерин и соли высших жирных кислот — *мыла* (отсюда и название процесса — *омыление*):

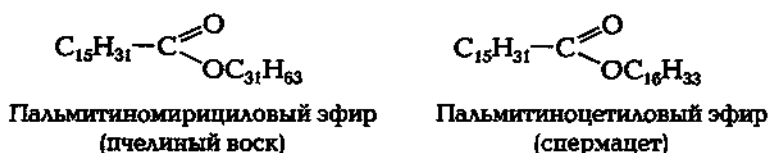


Гидрогенизация жиров (гидрирование). Этот процесс протекает в присутствии катализатора — мелкоизмельченного никеля:



При этом жидкие растительные масла переходят в твердые. Полученные этим методом твердые жиры (саломас) применяют не только для технических целей, но и для производства пищевого жира — маргарина.

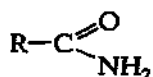
Воски. Воски — это жироподобные вещества растительного и животного происхождения. По химическому составу воски — также сложные эфиры. Однако в их состав вместо глицерина входят одноатомные высшие жирные спирты — цетиловый, мирициловый или цериловый:



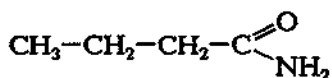
Воск может быть растительного происхождения (пальмовый, хлопковый), животного (пчелиный воск, спермацет) и ископаемого происхождения (торфяной воск, озокерит).

12.8. АМИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Амиды карбоновых кислот — продукты замещения гидроксильной группы карбоновых кислот на аминогруппу:

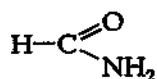


Номенклатура. Названия амидов образуют от систематического названия соответствующей кислоты замещением окончания *-овая* на *-амид*.

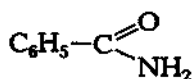


Бутанамид

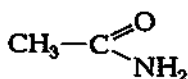
Примеры амидов и их названий:



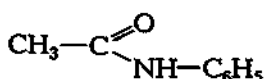
Формамид



Бензамид



Ацетамид

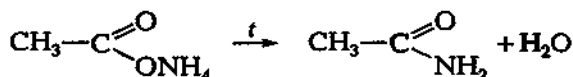
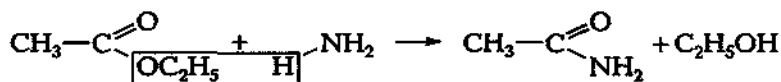
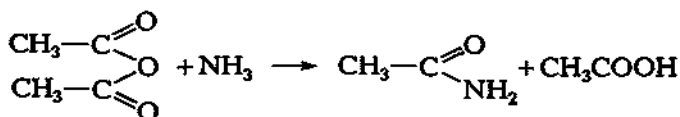
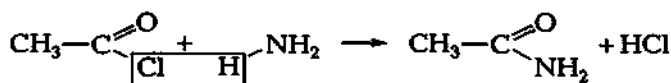


Ацетанилид

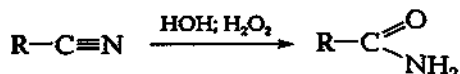
Соединения, содержащие в молекуле группу $-\text{NH}-$, связанную с двумя ацильными радикалами, называют *имидами*.

Физические свойства. Амиды кислот — чаще всего кристаллические вещества. Некоторые амиды представляют собой жидкости — формамид (амид муравьиной кислоты). Низшие амиды растворимы в воде.

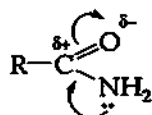
Способы получения. Амиды кислот получают действием аммиака на галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры или при сплавлении аммонийных солей карбоновых кислот:



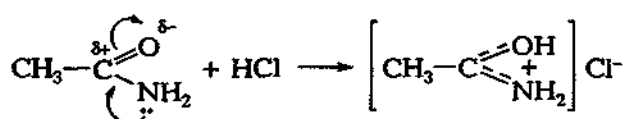
Кроме того, амиды кислот образуются при неполном гидролизе нитрилов. Гидролиз до амидов можно проводить, например, действием пероксида водорода в слабощелочной среде:



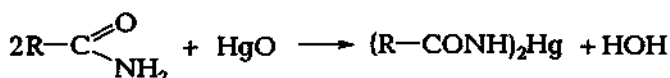
Химические свойства. В отличие от аммиака у амидов основные свойства выражены слабо. Это объясняется влиянием кислотного остатка — ацила, карбонильная группа которого оттягивает свободную пару электронов от атома азота:



Образование солей с сильными кислотами. Протонизация при этом идет преимущественно по атому кислорода, который более основен:

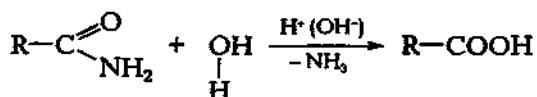


Замещение атома водорода аминогруппы на ион металла. При этом амины проявляют слабо выраженные кислотные свойства ($\text{p}K_a = 25$):



Таким образом, амиды проявляют довольно слабые кислотные свойства и еще более слабые основные.

Гидролиз амидов. При кипячении с водой в присутствии кислот или щелочей происходит гидролиз амидов:



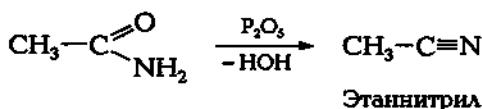
Взаимодействие с азотистой кислотой. Действие азотистой кислоты на амиды приводит к выделению свободного азота:



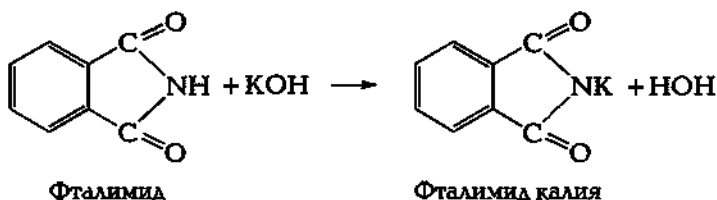
Восстановление амидов. Восстановление происходит с образованием аминов:



Образование нитрилов. Под действием сильных водоотнимающих средств, например оксида фосфора(V), происходит разложение амидов с образованием нитрилов:



Взаимодействие циклических амидов (имидов) с раствором гидроксида калия. Так, фталимид при обработке его гидроксидом калия образует фталимид калия:

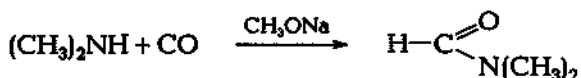


Циклические амиды, таким образом, проявляют более сильные кислотные свойства, чем алифатические.

Некоторые представители. *Формамид* HCONH_2 — жидкость ($t_{\text{пл}} = 2,5^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 193^\circ\text{C}$). Получают при реакции аммиака с монооксидом углерода под давлением.

Ацетамид CH_3CONH_2 ($t_{\text{пл}} = 82^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 222^\circ\text{C}$) получают сухой перегонкой аммониевой соли уксусной кислоты.

Диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$); смешивается с водой, диэтиловым эфиром, бензолом. Получают при реакции диметиламина и оксида углерода(II) под давлением в присутствии метилата натрия:



Формамид и диметилформамид применяют в качестве растворителей, а также в производстве синтетических волокон. Диметилформамид — селективный растворитель некоторых газов; его используют для выделения ацетилена из газовых смесей (1 объем диметилформамида растворяет 31 объем ацетилена).

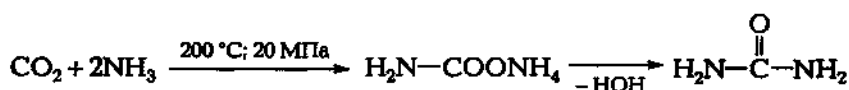
Карбамид (гуамид угольной кислоты, мочеви́на) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 133^\circ\text{C}$); хорошо растворяется в воде, хуже в спирте, не растворяется в диэтиловом эфире, углеводородах. Впервые мочеви́ну синтезировал Ф. Вёлер путем нагревания цианата калия и сульфата аммония:



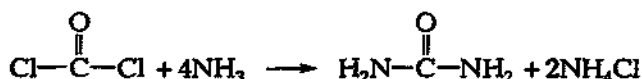
Мочевина является продуктом обмена веществ в организмах млекопитающих. При распаде белка около 80 % азота выделяется в виде мочевины. Моча человека содержит около 2 % мочевины.

Мочевина — важный технический продукт, который в промышленности получают несколькими способами:

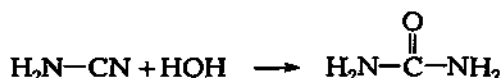
1) из диоксида углерода и аммиака при нагревании под давлением:



2) из фосгена и аммиака:



3) из цианамида:



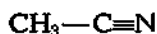
Мочевину используют в промышленности для получения полимеров, лекарственных веществ, гербицидов, для стабилизации взрывчатых веществ и т. д. В сельском хозяйстве ее применяют в качестве богатого азотом удобрения и как добавку в корм жвачным животным.

12.9. НИТРИЛЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Нитрилы (цианиды) карбоновых кислот — продукты замещения атома водорода в молекуле циановодородной кислоты $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ на углеводородный радикал: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Строение. Нитрилы (цианиды) $R-C\equiv N$ являются производными карбоновых кислот, хотя и не содержат ацильной группы. При гидролизе нитрилов группа $-C\equiv N$ превращается в карбоксильную группу. Таким образом, нитрилы ведут себя, как и другие функциональные производные кислот.

Номенклатура. Названия нитрилов согласно систематической номенклатуре образуют из названий соответствующих углеводов с добавлением «нитрил» или из названий радикалов с добавлением «цианид»:

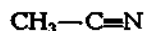


Этаннитрил (метилцианид)



Пропаннитрил (этилцианид)

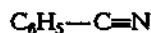
Названия нитрилов образуют также от названий кислот с тем же числом атомов углерода:



ацетонитрил, нитрил уксусной кислоты, метилцианид



акрилонитрил, нитрил акриловой кислоты, винилцианид



бензонитрил, нитрил бензойной кислоты, фенилцианид



фенилацетонитрил, нитрил фенилуксусной кислоты, бензилацианид

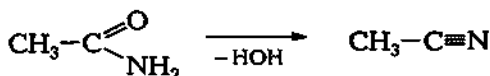
Физические свойства. Низшие нитрилы, содержащие в молекуле до 11 атомов углерода, — жидкости, нерастворимые в воде (за исключением этаннитрила и пропаннитрила). Высшие нитрилы — твердые кристаллические вещества.

Способы получения. Для получения нитрилов карбоновых кислот используют ряд лабораторных и промышленных способов.

1. Действие цианида калия на галогенопроизводные. Метод приводит к наращиванию углеродной цепи:

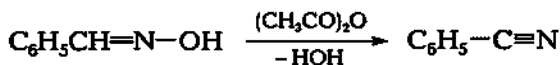


2. Нагревание амидов кислот или оксимов альдегидов с водоотнимающими средствами:



Ацетамид

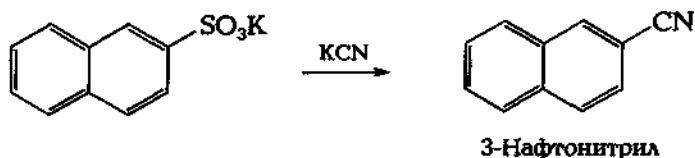
Ацетонитрил



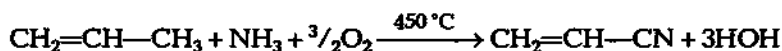
Бензальдегидоксим

Бензонитрил

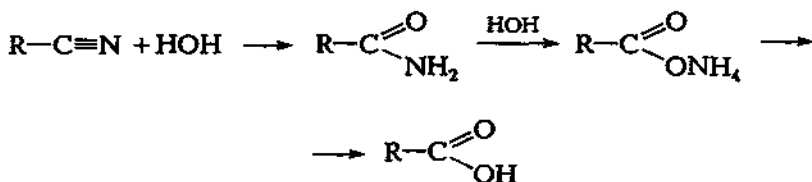
3. Ароматические нитрилы получают при сплавлении солей сульфокислот с дианидом калия:



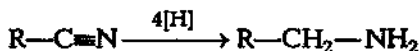
4. Основной промышленный способ — окислительный аммонолиз алкенов в присутствии катализаторов:



Химические свойства. Гидролиз нитрилов. В присутствии минеральных кислот или щелочей протекает гидролиз нитрилов. Нитрилы сначала дают амиды, затем — карбоновые кислоты:

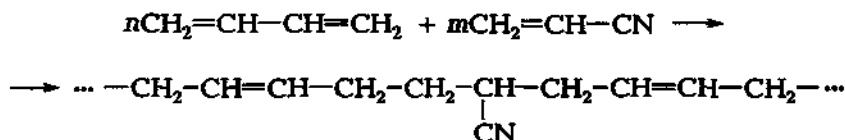


Восстановление нитрилов. В результате восстановления нитрилов получают первичные амины. В качестве восстановителя можно применять натрий в этиловом спирте или литийалюмогидрид; можно проводить каталитическое гидрирование:



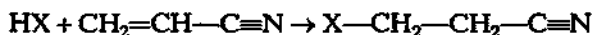
Некоторые представители. Ацетонитрил (этаннитрил) CH_3CN — жидкость с характерным эфирным запахом ($t_{\text{кип}} = 81,6^\circ\text{C}$); смешивается с водой в любых соотношениях; хороший растворитель многих неорганических солей; применяется как исходный продукт для синтеза многих органических соединений.

Акрилонитрил (пропеннитрил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}$). Применяется для получения синтетического волокна, заменяющего шерсть, — нитрона, обладающего хорошей термо- и светостойкостью, высокими физико-механическими показателями. Акрилонитрил используют при производстве бутадиеннитрильного синтетического каучука, имеющего высокую масло- и бензостойкость:

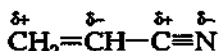


Этот каучук можно применять также в качестве клея при изготовлении двухслойной поливинилхлоридной пленки для защиты от морской воды. Данная пленка обладает гидроизоляционными свойствами и препятствует обрастанию подводными организмами, поэтому ее используют при строительстве гидротехнических сооружений.

Акрилонитрил реагирует со многими веществами (галогеноводородами, циановодородом, спиртами, аминами, аммиаком). При этом происходит замещение активного атома водорода названных веществ на группу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}-$ (реакция цианэтилирования):



Кажущееся нарушение правила Марковникова объясняется сопряжением, как и случае α, β -непредельных кислот:



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Напишите структурные формулы и назовите следующие соединения. а) изомасляная кислота, б) триметилуксусная кислота; в) 2-метилгексановая кислота.
2. Напишите уравнения реакций бензойной кислоты со следующими веществами: а) раствор гидроксида натрия, б) этиловый спирт (в присутствии серной кислоты), в) пентахлорид фосфора. Назовите полученные соединения.
3. Напишите уравнения реакций присоединения бромоводорода к следующим кислотам: а) акриловая; б) метакриловая. Объясните порядок присоединения молекулы галогеноводорода.
4. Какая из кислот будет реагировать с металлическим магнием с максимальной скоростью, какая — с минимальной. а) пропановая, б) 2-хлорпропановая; в) 3-хлорпропановая? Напишите уравнения реакций.
5. Напишите уравнения реакций следующих веществ: а) щавелевая кислота и раствор гидроксида натрия, б) щавелевая

кислота и раствор гидроксида кальция; в) янтарная кислота и раствор гидроксида калия.

6. Напишите уравнения реакций между следующими веществами
а) вода и пропионилхлорид, б) этиловый спирт и бутирилхлорид,
в) аммиак и бензоилхлорид, г) бензол и ацетилхлорид (в присутствии хлорида алюминия). Назовите образующиеся соединения
7. Напишите структурную формулу молекулы жира, образованного глицерином и пальмитиновой, стеариновой и масляной кислотами. Сколько изомеров может иметь такое вещество?
8. Напишите структурные формулы следующих соединений:
а) кальциевая соль пропионовой кислоты, б) ангидрид изовалериановой кислоты, в) пропиловый эфир валериановой кислоты, г) акрилонитрил; д) α -бромкротоновая кислота, е) хлорангидрид бензойной кислоты; ж) бензиловый эфир бензойной кислоты, з) амид глутаровой кислоты; и) дибутиловый эфир фталевой кислоты

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРУ

13.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ

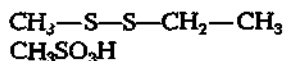
Сера, как и кислород, относится к элементам главной подгруппы VI группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Однако в отличие от кислорода сера в органических соединениях может проявлять разную валентность: II, IV, VI.

Типы органических соединений, содержащих серу, приведены ниже:

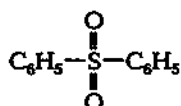
$R-S-H$	тиолы (тиоспирты, меркаптаны)
$R-S-R'$	сульфиды (органические тиозфирь)
$R-S-S-R'$	дисульфиды органические
$\begin{array}{c} S \\ \\ R-C-R' \end{array}$	тиокетоны
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-S-OH \\ \\ O \end{array}$	сульфоновые кислоты (сульфокислоты)
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-S-R \end{array}$	сульфоксиды
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-S-R \\ \\ O \end{array}$	сульфоны

В названиях соединений, содержащих серу, обычно присутствует приставка «тио-» (сера) или корень «-сульф-»:

CH_3SH	метантиол (метиловый тиоспирт, метилмеркаптан)
CH_3-S-CH_3	диметилсульфид (диметиловый



тиозфир)
метилэтилдисульфид
метансульфокислота (метилсерная
кислота)



дифенилсульфон

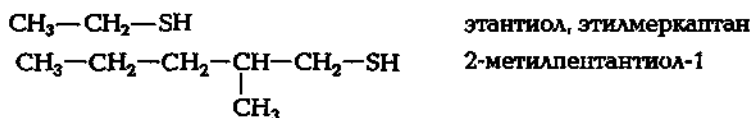
13.2. ТИОЛЫ И ТИОЗФИРЫ

Тиолы (тиоспирты), тиозфиры (алкилсульфиды) — аналоги спиртов и простых эфиров, в молекулах которых вместо атома кислорода находится атом серы:



Эти соединения можно рассматривать как производные сероводорода. Если в молекуле H_2S заместить один атом водорода на радикал, образуется тиоспирт; если заместить два атома водорода на два радикала — тиозфир.

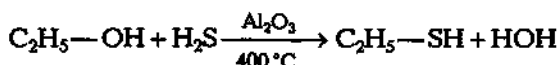
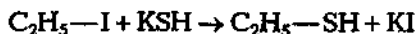
Номенклатура. Тиолы (тиоспирты) иногда называют меркаптанами, например CH_3SH — метилмеркаптан. Согласно систематической номенклатуре названия тиолов образуют, добавляя суффикс *-тиол* к названию углеводорода:



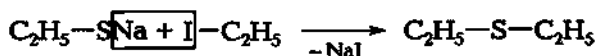
Тиозфиры называют, добавляя к названиям радикалов «сульфид», или (подобно простым эфирам) название группы $\text{R}-\text{S}-$ «алкилтио-» добавляют к названию углеводорода:



Способы получения. Тиолы можно получить действием гидросульфида калия на алкилгалогениды или взаимодействием спирта с сероводородом в присутствии катализатора:



Тиозфиры получают алкилированием солей тиолов — тиолятов:



Физические свойства. Низшие тиолы — жидкости с сильным неприятным запахом. Человек с помощью обоняния обнаруживает в воздухе ничтожные количества тиола (1 часть бутантиола на $5 \cdot 10^{10}$ частей воздуха). Поэтому некоторые тиоспирты добавляют к бытовому газу в качестве одоранта (лат. *odoratio* — запах) для обнаружения его утечки в газопроводах.

Тиолы и их производные встречаются в растительном и животном мире; например, пропантиол $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ — в свеженарезанном луке, бутантиол $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ — в выделениях скунса.

Тиолы плохо растворимы в воде, хорошо растворимы во многих органических растворителях. Они кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты. Это объясняется меньшей ассоциацией их молекул.

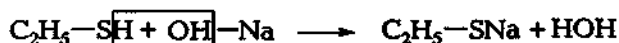
Для сравнения приведены значения температуры кипения некоторых соединений, °C:

H_2O	100	H_2S	-61
CH_3OH	4,7	CH_3SH	7,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	34,7

Тиозфиры — жидкости с температурой кипения, близкой к температуре кипения тиола с той же молекулярной массой. Нерастворимы в воде. Не имеют неприятного запаха. Высшие тиолы и высшие тиозфиры — твердые вещества.

Химические свойства. Кислотные свойства в случае тиолов более выражены, чем для спиртов.

1. Взаимодействие с щелочами с образованием солей — тиолятов:

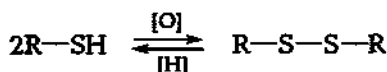


Этантиолят натрия

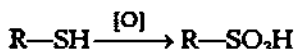
2. Образование комплексных соединений тиозфиров с солями тяжелых металлов, например:



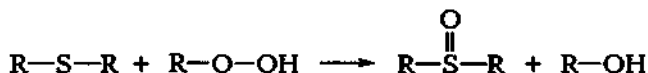
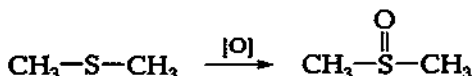
3. Окисление тиолов в «мягких условиях» с образованием диалкилдисульфидов:



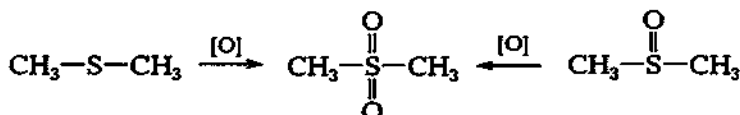
4. Окисление тиолов более энергичными окислителями с образованием сульфокислот:



5. Окисление тиоэфиров пероксидом водорода или гидропероксидами с образованием сульфоксидов:



6. Окисление тиоэфиров сильными окислителями (KMnO_4 , концентрированная HNO_3) с образованием сульфонов:



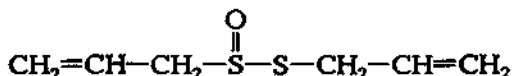
Диметилсульфон

Некоторые представители. *Метантиол (метилмеркаптан)* CH_3SH — газ. Образуется при гниении белковых веществ. Служит одорантом для топлива, в том числе бытового газа (запах ощущается при концентрации $2,1 \cdot 10^{-8}$ мг/л).

Додекантиол (лаурилмеркаптан) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ — маслянистая жидкость ($t_{\text{кип}} = 169^\circ\text{C}$ при давлении 5,2 кПа). Применяется в качестве регулятора эмульсионной полимеризации в производстве синтетического каучука.

Диэтилсульфид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 91^\circ\text{C}$) и *диметилсульфид* $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 37,5^\circ\text{C}$) применяются в качестве одоранта для природного газа.

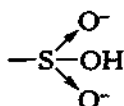
Диаллилдисульфид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ содержится в чесноке. Отсюда и произошло название аллильного радикала (*Allium sativum* — чеснок). Из чеснока получают антибиотик аллицин — аллилпропен-2-тиосульфат:



β, β' -Дихлордиэтилсульфид $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ (иприт) — представитель диалкилсульфидов; применялся в Первую мировую войну в качестве отравляющего вещества кожно-нарывного действия.

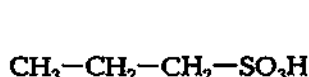
13.3. СУЛЬФОКИСЛОТЫ. СУЛЬФОНИЛХЛОРИДЫ

Сульфокислоты — производные углеводородов, в молекулах которых атом водорода замещен на остаток серной кислоты — сульфогруппу ($\text{—SO}_3\text{H}$):

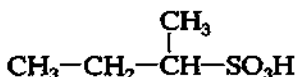


В этой группе имеются две семиполярные связи между атомами серы и кислорода.

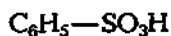
Номенклатура. Соединения, содержащие сульфогруппу, называют, добавляя перед названием углеводорода «сульфо-» или после названия углеводорода «сульфокислота» (или называют как производные серной кислоты):



Пропан-1-сульфокислота,
пропилсерная кислота

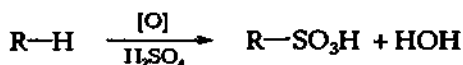
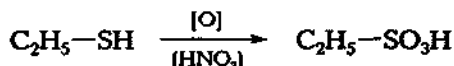


Бутан-2-сульфокислота,
втор-бутилсерная кислота

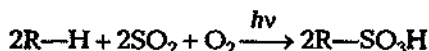
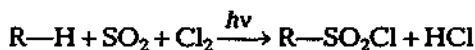


Бензолсульфокислота,
фенилсерная кислота

Способы получения. 1. Окисление тиолов азотной кислотой или окисление алканов серной кислотой с образованием сульфокислот:

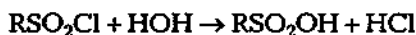


2. Сульфохлорирование или сульфоокисление алканов с образованием сульфонилхлоридов и сульфокислот:



Эти реакции протекают при облучении УФ светом (или в присутствии катализатора) по цепному радикальному механизму (S_R).

3. Гидролиз сульфониалхлоридов с образованием сульфокислот:

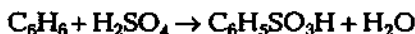


4. Действие щелочей на сульфониалхлориды или сульфокислоты с образованием алкилсульфонатов:



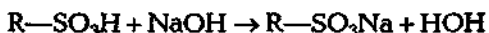
Алкилсульфонаты — хорошие моющие вещества.

5. Прямое сульфирование ароматических углеводородов. Для сульфирования используют концентрированную серную кислоту или олеум:

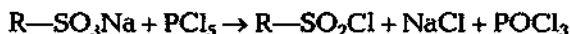


Ди- и трисульфокислоты получают в более жестких условиях (температура 300 °C, повышенное содержание SO_3 в олеуме).

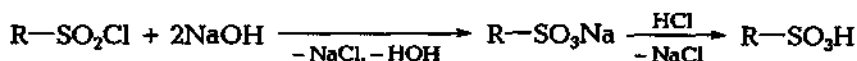
Химические свойства. 1. Взаимодействие сульфокислот с щелочами с образованием нейтральных солей — сульфонатов:



2. Действие хлоридов PCl_5 или PCl_3 на сульфокислоты или их соли с образованием сульфохлоридов:



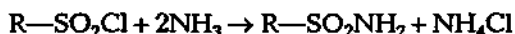
3. Омыление сульфохлоридов щелочами:



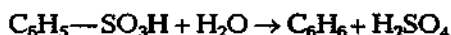
4. Сплавление солей ароматических сульфокислот с щелочами (320 °C) с образованием фенолятов:



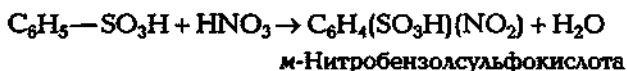
5. Взаимодействием сульфохлоридов с избытком аммиака получают сульфамиды:



6. Гидролиз ароматических сульфокислот перегретым паром:



7. Реакции электрофильного замещения для ароматических сульфокислот. Сульфогруппа — заместитель второго рода, ориентирует в *мета*-положение:



Некоторые представители. *Высшие сульфонаты* $\text{R—SO}_3\text{Na}$ ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 14—18$) применяют в качестве поверхностно-активных и моющих веществ, эмульгаторов и флотационных реагентов.

Высшие сульфамиды $\text{R—SO}_2\text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 14—18$) являются исходными продуктами в синтезе моющих средств, отбеливателей, эмульгаторов.

Бензолсульфокислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 171—172^\circ\text{C}$). Хорошо растворяется в воде и этиловом спирте, плохо растворяется в бензоле. Бензолсульфокислоту применяют в качестве отвердителя при получении некоторых полимеров. Ее добавляют в сырьевую смесь для бетонных изделий в целях улучшения их физико-химических свойств.

Бензолсульфонилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ — тяжелая жидкость ($t_{\text{кип}} = 251,5^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} = 14,5^\circ\text{C}$). Применяется для получения различных органических соединений, в том числе и лекарственных препаратов.

Сульфаниловая кислота $\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{H}$ — твердое кристаллическое вещество, выпадающее при кристаллизации из горячей воды в виде блестящих чешуек; плавится при температуре 290°C с разложением; важный промежуточный продукт в синтезе красителей и лекарственных препаратов.

Сульфаниламид $\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—NH}_2$ — амид, производное сульфаниловой кислоты. Это — бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде и хорошо растворимое в горячей воде; является основой важного класса лекарственных веществ — сульфаниламидных препаратов (сульфадимезин, стрептоцид, фталазол, норсульфазол).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

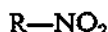
1. Сравните физические свойства спиртов и меркаптанов.
2. Какие вещества образуются при энергичном окислении:
а) трет-бутанола, б) ди-трет-бутилсульфида?

3. Какие моносulьфоkислоты могут образоваться при сульфировании. а) бромбензола; б) нитробензола; в) бензойной кислоты?
4. Какие вещества образуются при реакции *п*-толуолсульфокислоты со следующими реагентами:
 - а) перегретый водяной пар,
 - б) водный раствор щелочи,
 - в) щелочь при сплавлении,
 - г) цианид калия при сплавлении,
 - д) пентахлорид фосфора при нагревании?
5. *п*-Нитрохлорбензол сульфировали олеумом. Полученную моносulьфоkислоту обработали нитрующей смесью, а продукт нитрования — водным раствором щелочи при нагревании и затем разбавленной соляной кислотой. Напишите уравнения реакций.
6. Какое строение имеет вещество состава $C_8H_{10}SO_3$, если при окислении его перманганатом калия образуется *п*-сульфобензойная кислота, а при щелочном сплавлении и последующем действии разбавленной соляной кислоты — *п*-этилфенол?
7. Какие моносulьфоkислоты предпочтительно образуются при сульфировании а) *п*-нитротолуола, б) *м*-нитробензола, в) *п*-крезола?
8. Укажите пути получения из толуола всех изомерных моносulьфоkбензойных кислот
9. Напишите уравнения реакций получения *трет*-бутантиола исходя из соответствующего галогеналкана или алкена
10. Сравните отношение к окислителям тиолов RSH и спиртов ROH . Какие продукты образуются при окислении этантиола C_2H_5SH и этанола C_2H_5OH ?

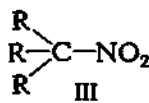
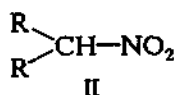
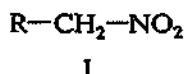
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

14.1. СТРОЕНИЕ, НОМЕНКЛАТУРА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитросоединения — производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на одну или несколько нитрогрупп $-\text{NO}_2$:



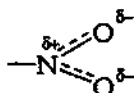
Строение. В зависимости от окружения атома углерода, с которым связана нитрогруппа, различают первичные (I), вторичные (II) и третичные (III) нитросоединения:



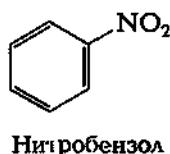
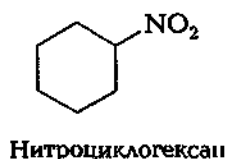
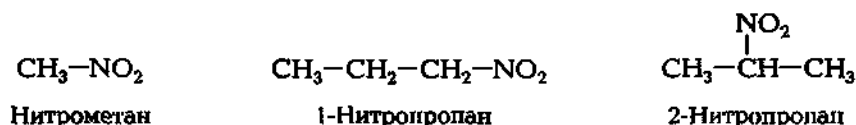
Строение нитрогруппы можно представить структурами, допускающими два вида связи между атомами азота и кислорода — двойную и семиполярную:



Доказано, что обе эти связи имеют одинаковую длину. Поэтому при изображении строения нитрогруппы показывают равномерное распределение отрицательного заряда:



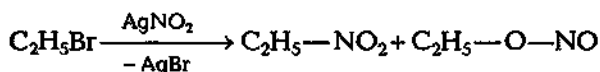
Номенклатура. Нитросоединения называют согласно систематической номенклатуре, добавляя «нитро-» к названию соответствующего углеводорода:



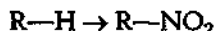
14.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим основные способы получения нитросоединений.

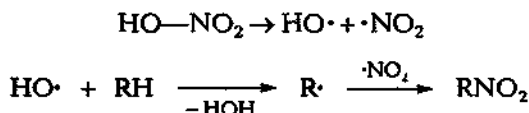
1. Реакция обмена между алкилгалогенидами и нитритом сербра(I). В качестве побочных продуктов образуются эфиры азотистой кислоты:



2 Реакция нитрования — замена атома водорода на нитрогруппу:

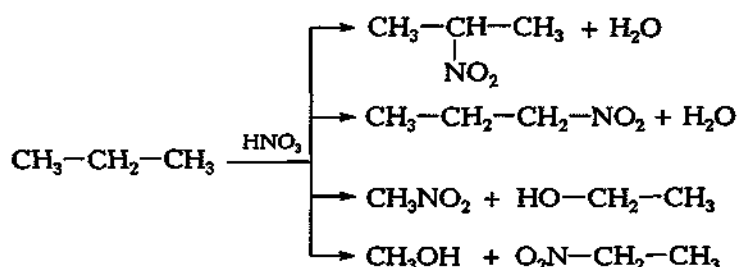


Нитрование алканов и циклоалканов проводят 10 — 20%-й азотной кислотой (реакция Коновалова) или оксидами азота при нагревании в жидкой или паровой фазе. Эта реакция идет по механизму S_R :

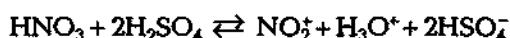


Процесс нитрования сопровождается деструкцией органического вещества — окислением и разрывом углерод-углеродных связей.

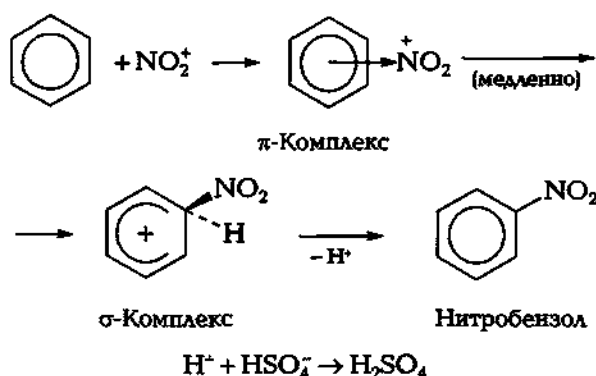
Так, при нитровании пропана образуется смесь нитросоединений и ряд кислородсодержащих побочных продуктов (чаще всего — спиртов):



Нитрование ароматических углеводородов нитрующей смесью (механизм S_E):

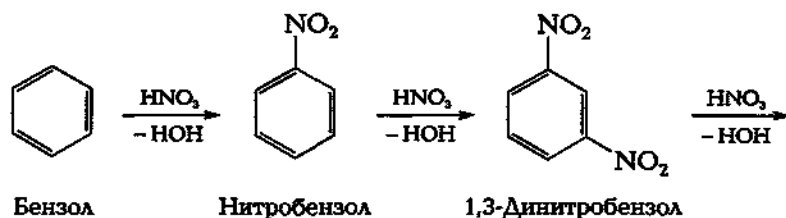


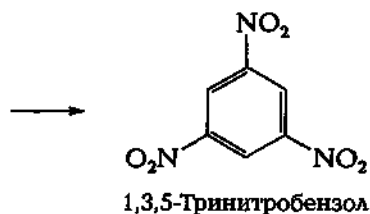
описывается следующим образом:



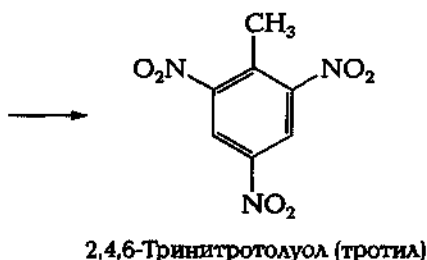
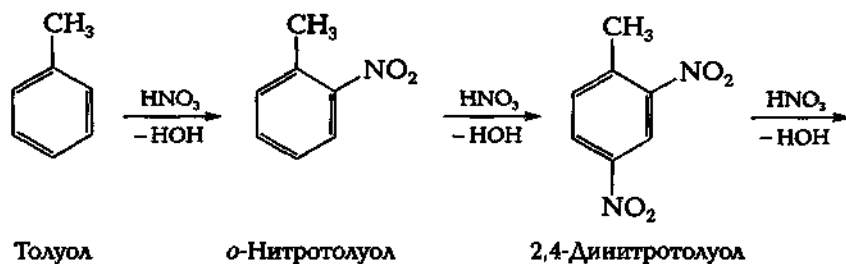
Процесс нитрования протекает обычно при температуре не выше 40—50 °С.

При температуре 90 °С можно ввести вторую нитрогруппу, а при 100—110 °С — даже третью нитрогруппу, которые вступают в *мета*-положения относительно друг друга:

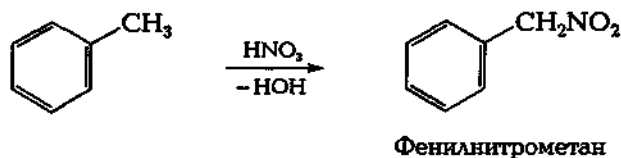




Заместители первого рода способствуют реакции нитрования, а заместители второго рода затрудняют ее:



3. Получение нитросоединений с нитрогруппой в боковой цепи осуществляют по реакции Коновалова:



14.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитросоединения алифатического ряда — высококипящие, малорастворимые в воде жидкости. Нитросоединения ароматическо-

Таблица 14.1 Физические свойства некоторых нитросоединений

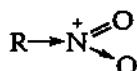
Соединение	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	Растворимость* в 100 мл воды, г
Нитрометан	-28,6	101	1,138	9,5
Нитроэтан	-89,5	114	1,051	4,5
Нитропропан	-104	131	1,001	1,4
Нитробензол	5,8	211	1,223	0,2
α -Нитронафталин	57,8	304	—	Практически нерастворим

* При температуре 20 °C

го ряда — жидкие или твердые вещества, имеющие запах горького миндаля; ядовиты, особенно нитробензол. Не растворяются в воде. Хорошие растворители. Физические свойства некоторых нитросоединений представлены в табл. 14.1.

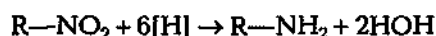
14.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитрогруппа, обладая сильным акцепторным свойством, придает нитросоединениям высокую полярность:

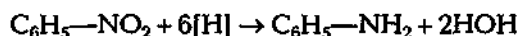


Это и определяет химические свойства нитросоединений.

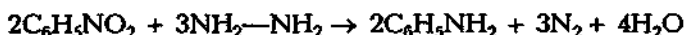
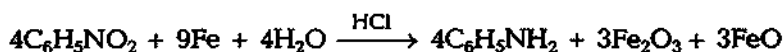
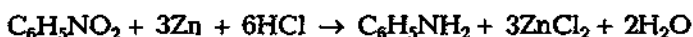
Реакции восстановления. Нитросоединения при восстановлении превращаются в соответствующие амины:



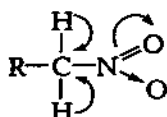
При восстановлении нитробензола образуется ароматический первичный амин — анилин:



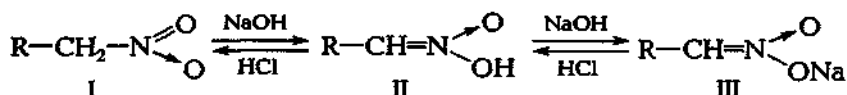
В качестве восстановителя используют сульфид аммония (Н. Н. Зинин), цинк, магний, железо, олово в кислой среде, гидразин и др.:



Реакции с щелочами. Таутомерия. Нитрогруппа, являясь сильным акцептором электронов, способствует подвижности атомов водорода при α -углеродном атоме ($pK_a \approx 8-10$):

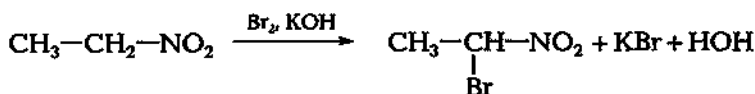


Первичные и вторичные нитросоединения могут существовать в виде двух таутомерных форм: нитроформы (I) и *аци*-нитроформы (II):



Аци-нитроформа обладает кислотными свойствами. В щелочной среде она образует соль III. При подкислении идет обратный процесс: вначале образуется свободная *аци*-нитроформа, затем она изомеризуется в нитроформу I.

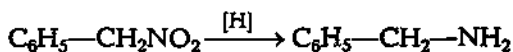
Реакции галогенирования. При галогенировании первичных и вторичных нитросоединений образуются α -галогенонитросоединения:



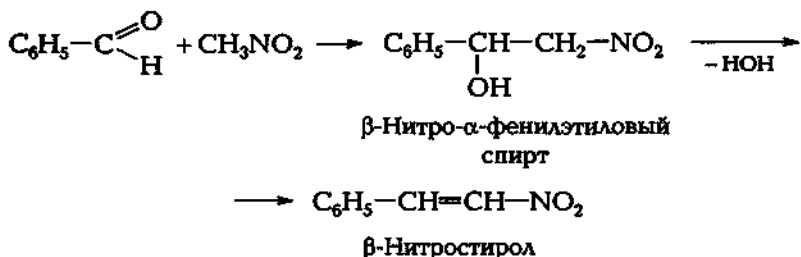
Реакции разложения под действием концентрированных кислот. Первичные нитросоединения при нагревании с концентрированной серной кислотой образуют смесь карбоновой кислоты и гидроксиламина:



Реакции восстановления. При восстановлении нитросоединений с нитрогруппой в боковой цепи — образуются амины:



Реакции конденсации с альдегидами и кетонами. Эти реакции идут по альдольно-кетоновому типу:



14.5. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитрометан CH_3NO_2 — бесцветная легкоподвижная жидкость ($t_{\text{кип}} = 101,2^\circ\text{C}$). Применяется в качестве растворителя. При хлорировании нитрометана получают трихлорнитрометан (хлорпикрин) CCl_3NO_2 , который используют в органическом синтезе и для борьбы с грызунами в зернохранилищах.

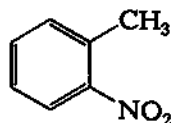
Нитроэтан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 114^\circ\text{C}$). Используется в качестве растворителя и как исходный продукт в синтезе гидроксилamina. Нитроалканы применяют в качестве вулканизаторов в резиновой промышленности, при получении пластмасс и многих органических соединений.

Тетранитрометан $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 126^\circ\text{C}$); используется как окислитель для ракетного топлива.

Нитроциклогексан $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 205^\circ\text{C}$). Получают в промышленном масштабе нитрованием циклогексана в жидкой фазе при температуре 150°C и повышенном давлении. Нитроциклогексан служит для получения капролактама — исходного вещества в синтезе капрона.

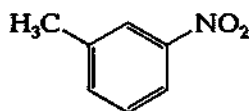
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ — бесцветная (обычно окрашена примесями в желтый цвет) маслянистая жидкость ($t_{\text{кип}} = 210,9^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,203$). Имеет запах горького миндаля. Ядовит. В воде не растворяется. Применяется при производстве анилина и бензидина.

Нитротолуолы существуют в виде трех изомеров, из которых наибольшее значение имеют орто- и пара-изомер, образующиеся при нитровании толуола:



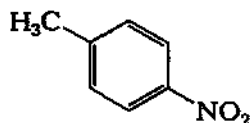
o-Нитротолуол

($t_{\text{пл}} = -3^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 222^\circ\text{C}$)



м-Нитротолуол

($t_{\text{пл}} = 16^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 233^\circ\text{C}$)

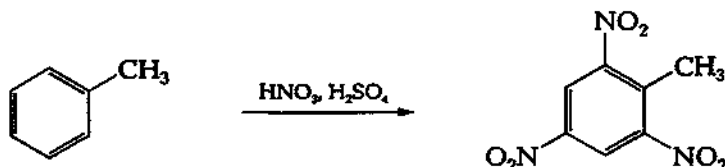


п-Нитротолуол

($t_{\text{пл}} = 52^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 238^\circ\text{C}$)

Нитротолуолы восстанавливают до соответствующих аминов; последние используют в синтезе красителей.

2,4,6-Тринитротолуол (тротил, тол) — продукт истощающего нитрования толуола:



Это — твердое вещество ($t_{\text{пл}} = 80,6^\circ\text{C}$); одно из самых распространенных взрывчатых веществ. Вследствие сравнительно малой чувствительности к удару, относительно безопасен. Спокойно горит на воздухе, взрыв может наступить лишь при сгорании больших количеств или под действием детонаторов.

α -Нитронафталин — твердое вещество ($t_{\text{пл}} = 61^\circ\text{C}$). Легко получается при нитровании нафталина. Восстановление дает α -нафтиламин — исходное вещество для синтеза других α -замещенных нафталинов, красителей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Напишите структурные формулы, отвечающие следующим соединениям. а) 2-нитро-3-метилпентан; б) 2,4-динитрофенол, в) 2,4-динитро-3-этилгексен-2, г) 1,4-динитронафталин.
- 2 Напишите уравнения реакций между следующими соединениями а) пропионовый альдегид и нитрометан; б) уксусный альдегид и нитроэтан, в) бензальдегид и 1-нитробутан
- 3 Напишите уравнение реакции 1-нитропропана с гидроксидом натрия
- 4 Какие вещества образуются при нитровании. а) аминобензола, б) фенола, в) нитробензола; д) хлорбензола?
5. Какие вещества образуются при нитровании по Коновалову а) пропана, б) бутана; в) 2-метилбутана?
6. Как из толуола получить *м*-нитробензойную кислоту?

АМИНЫ

15.1. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ

Амины — производные аммиака NH_3 , в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на алкильные радикалы.

В зависимости от природы радикала амины могут быть алифатическими, алициклическими, ароматическими и гетероциклическими. В зависимости от числа замещенных на радикалы атомов водорода в молекуле аммиака различают амины первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N ; органическими производными солей аммония являются четвертичные аммониевые соединения $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$:

NH_3	аммиак
CH_3NH_2	метиламин
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	диметиламин
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	триметиламин

Амины, содержащие в молекуле две аминогруппы, называют *ди-аминами*.

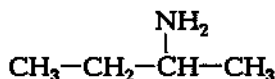
Названия первичных аминов образуют из названий углеводородов или радикалов, добавляя к ним *-амин*. Названия вторичных и третичных аминов чаще всего образуют по принципам рациональной номенклатуры, перечисляя радикалы, входящие в состав молекулы.

Для примера приведем названия изомерных аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$:

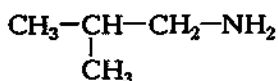
■ первичные амины



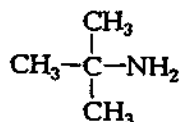
Бутанамин-1, *н*-бутиламин



Бутанамин-2, *втор*-бутиламин



2-Метилпропавамин-1,
изобутиламин

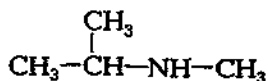


2-Метилпропавамин-2,
трет-бутиламин

■ *вторичные амины:*



N-Метилпропавамин-1,
метилпропиламин

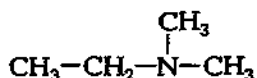


N-Метилпропавамин-2,
изопропилметиламин



N-Этилэтанамин, диэтиламин

■ *третичный амин:*

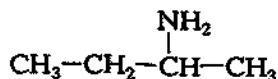


N,N-Диметилэтанамин,
диметиламин

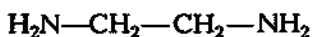
Согласно систематической номенклатуре названия аминов образуют добавлением «амино-» или «диамино-» перед названием соответствующего углеводорода:



1-Аминобутан
(бутиламин)



2-Аминобутан
(втор-бутиламин)



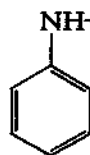
1,2-Диаминоэтан
(этилендиамин)

Для названия ароматических аминов обычно используют тривиальную номенклатуру, например $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — анилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ — N-метилаанилин, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ — толуидин. Согласно систематической номенклатуре названия ароматических аминов образуют из названий радикалов с добавлением -амин либо к амино- добавляют название соответствующего углеводорода:

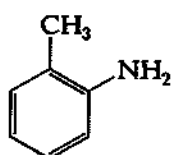
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$
Фениламин,
аминобензол

$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$
Метиламинобензол,
аминотолуол

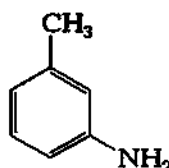
N-Метиланилину соответствуют три изомерных соединения — производные толуолов — толуидины:



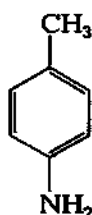
N-Метиланилин



o-Толуидин



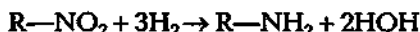
m-Толуидин



p-Толуидин

15.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ

Получение первичных аминов. 1. Восстановление нитросоединений (катализаторы Pt, Pd, Ni):



2. Восстановление ароматических нитросоединений. Эта реакция впервые осуществлена Н. Н. Зининым (1842). Действуя на нитробензол сульфидом аммония, он получил анилин:



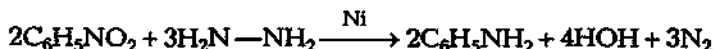
Для превращения нитросоединений в амины могут быть использованы и другие восстановители — олово, цинк, железо в кислой среде, хлорид олова(II), водород в присутствии катализаторов:



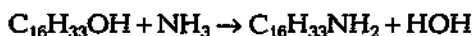
В лабораторных условиях восстановление нитросоединений до аминов часто проводят оловом и хлороводородной кислотой:



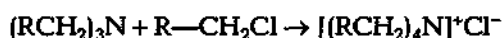
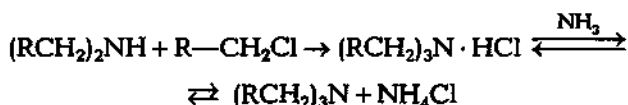
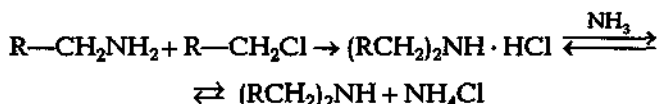
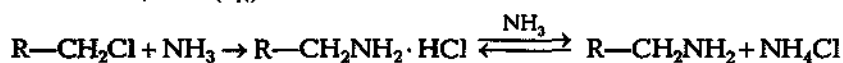
Современный метод восстановления нитросоединений основан на использовании гидразина в присутствии катализатора — скелетного никеля:



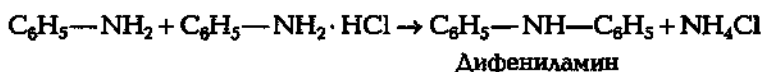
3. Пропускание смеси паров спирта и аммиака над катализатором Al_2O_3 при температуре 300°C :



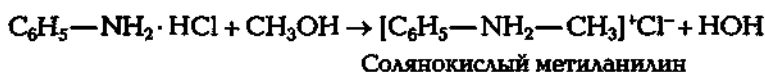
4. Аминирование галогеналканов в спиртовом растворе (А. Гофман, 1849 г.). Эти реакции идут по цепному механизму нуклеофильного замещения (S_N):



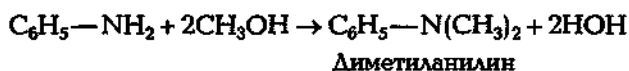
Получение вторичных ароматических аминов. 1. Нагревание первичных ароматических аминов с их солями:



2. Алкилирование первичных ароматических аминов с помощью спиртов или алкилгалогенидов:



Получение третичных ароматических аминов. Алкилирование или арилирование первичных или вторичных ароматических аминов приводит к образованию третичных аминов:



15.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ

Физические свойства основных представителей класса аминов представлены в табл. 15.1.

Простейшие алифатические амины (метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин) — газообразные вещества; амины с

Таблица 151 Физические свойства некоторых аминов

Амин	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Аминометан (метиламин)	CH_3NH_2	—	-7,6	0,769*
N-Метиламинометан (диметиламин)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	—	7,0	0,680**
N,N-Диметиламинометан (триметиламин)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-117	3,5	0,671**
Аминоэтан (этиламин)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	—	16,6	0,706**
N-Этиламиноэтан (диэтиламин)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	-50	56,0	0,711
1-Аминопропан (пропиламин)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	—	49,0	0,714
Аминобензол (фениламин, анилин)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-6	184,0	1,027
N-Метилаанилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	—	196,0	0,989
N,N-Диметилаанилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,5	194,0	0,956

* При температуре -79°C ** При температуре 0°C

большим числом атомов углерода — жидкости; начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ — твердые вещества. Запах низших аминов напоминает запах аммиака. Более сложные амины — жидкости с неприятным запахом испорченной рыбы. Высшие амины — твердые, нерастворимые в воде вещества без запаха.

Первые представители ряда хорошо растворимы в воде, по мере роста числа атомов углерода растворимость в воде уменьшается.

Ароматические амины — токсичные жидкости или твердые вещества. Частично растворимы в воде (насыщенный водный раствор анилина при температуре 20°C содержит 3,4 % вещества). С увеличением числа аминогрупп растворимость повышается.

15.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ

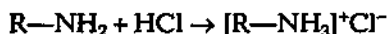
Основные свойства. Амины относят к органическим основаниям, подобно аммиаку они проявляют основные свойства.

Взаимодействие с водой. Амины, присоединяя протон водорода, образуют гидроксиды:



Эти растворы имеют щелочную реакцию, так как содержат в избытке гидроксид-ионы OH^- .

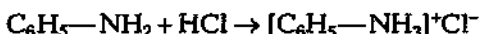
Взаимодействие с кислотами. Амины взаимодействуют с кислотами с образованием солей:



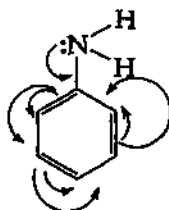
Основность алифатических аминов выше основности аммиака. Причина заключается в положительном индуктивном (+I) эффекте алкильных групп.

Свойства ароматических аминов определяются аминогруппой, связанной с ароматическим ядром.

Анилин взаимодействует с кислотами с образованием солей:



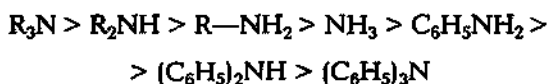
Основные свойства ароматических аминов выражены слабее, чем алифатических аминов. Это обусловлено сопряжением свободной электронной пары атома азота с π -электронной системой бензольного кольца:



Анилин

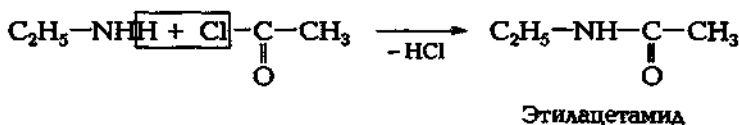
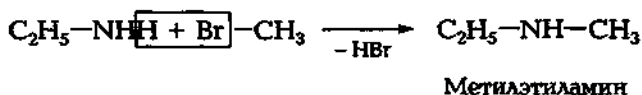
Такое сопряжение понижает способность свободной электронной пары связывать протон при взаимодействии анилина с кислотами.

Основность алифатических ($R = C_nH_{2n+1}$) и ароматических аминов уменьшается в ряду:

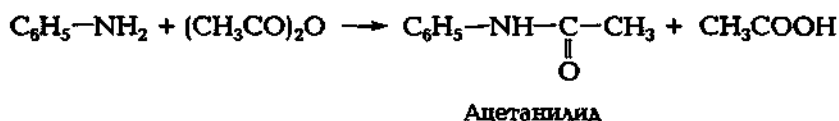


Таким образом, чем больше атомов водорода в молекуле аммиака замещено на бензольное кольцо, тем ниже основность образовавшихся ароматических аминов.

Реакции алкилирования и ацилирования. Алкилирование и ацилирование алифатических аминов происходит следующим образом:



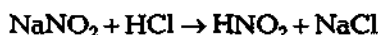
При алкилировании и ацилировании ароматических аминов образуются соответствующие алкильные или ацильные производные:



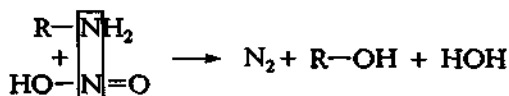
Ацильные производные анилина называют *анилидами*.

Взаимодействие с азотистой кислотой HNO_2 . По продуктам этой реакции можно установить строение исходного амина.

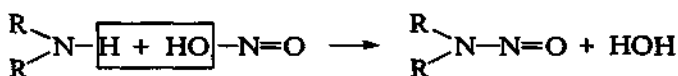
Азотистую кислоту можно получить при взаимодействии нитрита натрия и соляной кислоты:



Взаимодействие алифатических первичных аминов с HNO_2 . В результате реакции выделяется азот и образуются спирты:

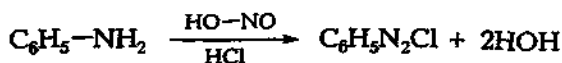


Взаимодействие алифатических вторичных аминов с HNO_2 . В результате реакции образуются нитрозоамины:

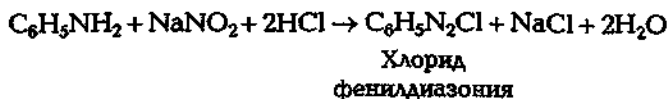


Взаимодействие третичных алифатических аминов с HNO_2 . В обычных условиях азотистая кислота образует смесь быстро разлагающихся солей (продукты реакции установить не удастся).

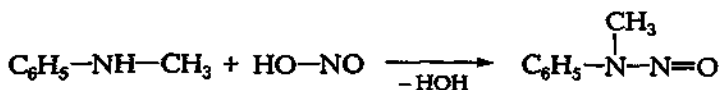
Взаимодействие первичных ароматических аминов с HNO_2 . Образуется соли диазония (при температуре 0 °C):



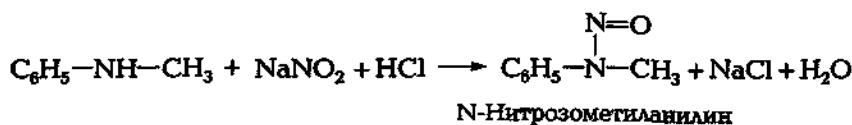
или в полном виде



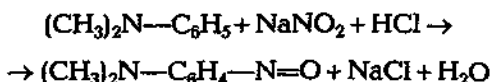
Взаимодействие вторичных ароматических аминов с HNO_2 . Образуется нитрозоамины:



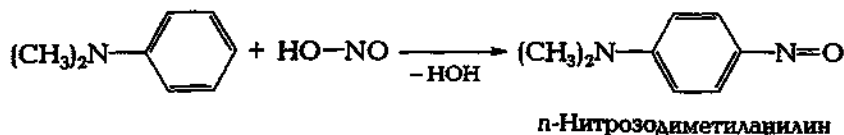
или



Взаимодействие третичных ароматических аминов с HNO_2 . Приводит к получению пара-нитрозосоединений с нитрозогруппой в кольце:

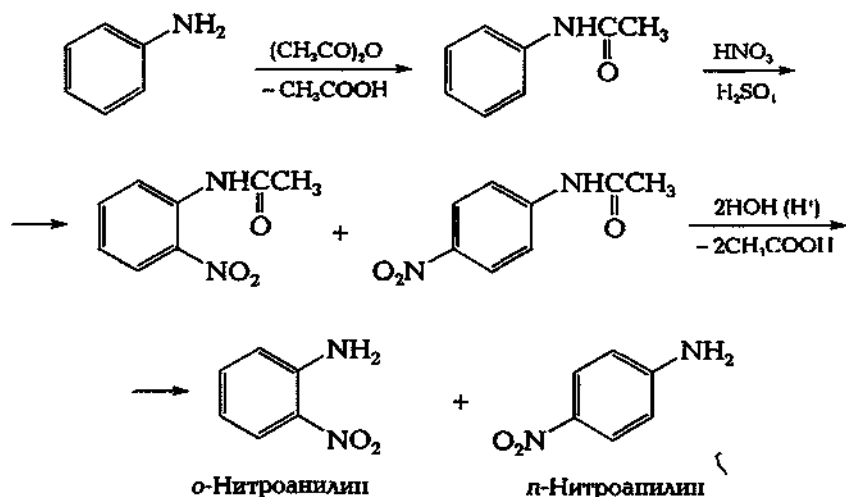


или



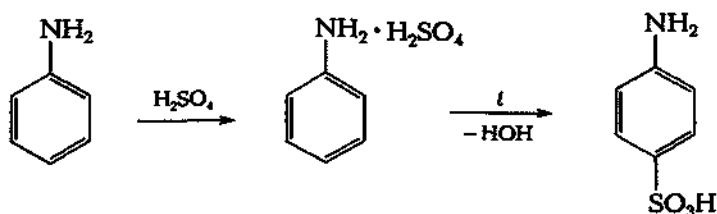
Реакции окисления. Окисление более характерно для ароматических аминов по сравнению с аминами алифатического ряда. Например, хромовая смесь превращает анилин в краситель черного цвета «черный анилин», который применяют в технике. «Пигмент глубоко-черный» — это продукт окисления анилина, используемый для окраски полимеров.

Реакции электрофильного замещения ароматических аминов.
Нитрование анилина. Аминогруппа, являясь заместителем первого рода, оказывает настолько сильное активирующее влияние на бензольное кольцо, что при некоторых реакциях электрофильного замещения может произойти разрушение молекулы анилина. Поэтому аминогруппу перед нитрованием предварительно «защищают» ацилированием:



При этом пара-изомеры образуются в большем количестве.

Сульфирование анилина. Образуется сернокислая соль анилина, которая в среде *о*-дихлорбензола при температуре 175—180 °С перегруппировывается в сульфаниловую кислоту. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется в виде азеотропной смеси с *о*-дихлорбензолом:



Галогенирование анилина. Реакция галогенирования ароматических аминов протекает настолько легко, что даже действие бромной или хлорной воды на анилин приводит к образованию 2,4,6-триброманилина или 2,4,6-трихлоранилина:



Реакция с бромной водой является качественной реакцией на анилин.

При галогенировании свободными галогенами для получения многогалогенозамещенного анилина необходима предварительная «защита» аминогруппы.

15.5. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АМИНОВ

Аминометан (метиламин) CH_3NH_2 — газ. Используется при синтезе лекарственных препаратов и красителей, инсектицидов, поверхностно-активных веществ, ракетных топлив.

N-Метиламинометан (диметиламин) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ — газ. Применяется в качестве ускорителя вулканизации каучука и как исходный продукт при получении высокоэффективных лекарственных препаратов (аминазина и др.), инсектицидов, гербицидов, растворителей.

1,2-Диаминоэтан (этилендиамин) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ — жидкость с запахом аммиака ($t_{\text{кип}} = 116^\circ\text{C}$). Используется в производстве поверхностно-активных веществ.

1,6-Диаминогексан (гексаметилендиамин) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = -42^\circ\text{C}$). Вступая в реакцию поликонденсации с адипиновой кислотой, образует синтетическое полиамидное волокно — амид (найлон). Применяется как ингибитор коррозии сплавов алюминия и для получения полиуретанов.

Фениламин (анилин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — жидкость бледно-желтого цвета, быстро темнеющая при хранении в результате окисления ($t_{\text{кип}} = 184,4^\circ\text{C}$). Для очистки анилина используют метод перегонки с водяным паром. Анилин — ценный химический продукт. Его применяют в производстве анилиновых красителей, фармацевтических препаратов, ускорителей вулканизации и антиоксидантов.

N,N-Диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ — жидкость ($t_{\text{кип}} = 194^\circ\text{C}$). Используется в производстве красителей и взрывчатых веществ.

Толуидины $C_6H_4(CH_3)NH_2$; *п*-толуидин — кристаллическое вещество ($t_{пл} = 45^\circ C$), остальные изомеры — жидкости. Применяются в производстве красителей.

Сульфаниловая кислота $H_2N-C_6H_4-SO_3H$ — кристаллическое вещество ($t_{пл} = 290^\circ C$); плавится с разложением. Это — внутренняя соль, отражающая взаимное влияние двух групп — аминогруппы и сульфогруппы $H_2N-C_6H_4-SO_3^-$. Широко используется в анилино-красочной промышленности и в медицине (для получения сульфаниламидных препаратов — стрептоцида, норсульфазола, сульфадимезина, этазола и др.).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Напишите структурные формулы и названия всех изомерных аминов состава $C_4H_{11}N$
2. Составьте структурные формулы, отвечающие названиям.
а) 2-амино-3,4-диметилпентан; б) *п*-амино-*N,N*-диэтиланилин;
в) *N,N*-диметил-*п*-толуидин
3. Напишите структурные формулы следующих соединений:
а) втор-бутиламин; б) дибутиламин, в) триизопропиламин;
г) трет-бутиламин; д) изобутиламин, е) диметилэтиламин. Какие из них являются первичными, вторичными и третичными аминами?
4. Какие вещества образуются при взаимодействии а) 2-нитробутана и хлорида олова(II), б) *п*-нитротолуола и гидразина в присутствии катализатора?
5. Предложите методы синтеза из бензола следующих веществ.
а) *м*-аминобензойной кислоты, б) *п*-аминобензойной кислоты, в) *м*-аминобензилового спирта
6. Как реагируют с нитритом натрия и соляной кислотой следующие соединения: а) 2-амино-3-метилбутан, б) ди-втор-бутиламин; в) *N,N*-диэтиланилин, г) *м*-нитроанилин?

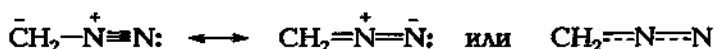
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

16.1. СТРОЕНИЕ, НОМЕНКЛАТУРА ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Дiazосоединения — вещества, содержащие в молекуле группировку из двух атомов азота —N=N— , называемую азогруппой.

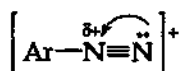
Ароматические diaзосоединения — вещества, общая формула которых $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—X}$; их молекулы содержат азогруппу —N=N— , связанную одновременно с ароматическим радикалом $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ и остатком X сильной кислоты (чаще галогеноводородной) или с гидроксид-ионом OH^- .

Простейшим представителем diaзосоединений алифатического ряда является diaзометан CH_2N_2 . Его строение можно представить следующим образом:



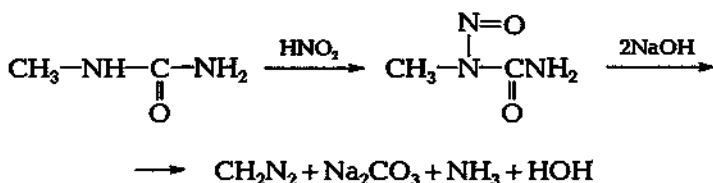
Важнейшими представителями ароматических diaзосоединений являются *соли diaзония*. Примером таких солей может быть хлорид фенилдиазония: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}\equiv\text{N}]^+\text{Cl}^-$.

Diazокатион таких солей имеет следующее строение:

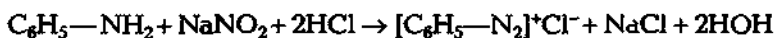


16.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Diazометан удобно получать действием азотистой кислоты на метилкарбамид:



Соли диазония образуются при действии азотистой кислоты на соли анилина:



Эта реакция называется *реакцией диазотирования*. Реакцию диазотирования проводят при температуре от -5 до 0°C (и выше) при перемешивании. Вместо неустойчивой в свободном состоянии азотистой кислоты используют ее соль и сильную минеральную кислоту (чаще соляную).

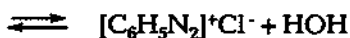
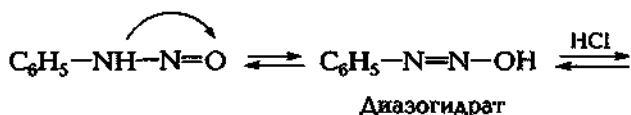
Соли диазония обычно не выделяют в твердом виде, так как они чрезвычайно взрывчаты. Обычно используют их водные растворы.

Механизм реакций диазотирования можно представить следующим образом. В водном растворе азотистая кислота в сильноокислой среде образует несколько диазотирующих агентов, протонированную азотистую кислоту H_2NO_2^+ , оксид азота(III) N_2O_3 и др. При взаимодействии с анилином любой из них может образовывать первичный ароматический нитрозамин:



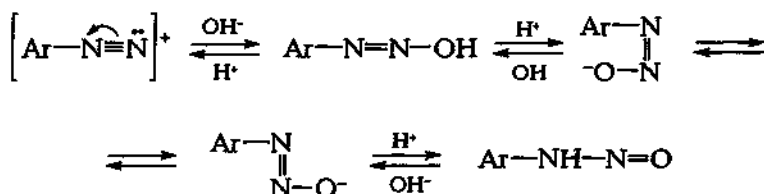
Нитрозамин

Нитрозамин превращается затем в свою таутомерную форму — диазогидрат, который при действии кислоты переходит в соль диазония:



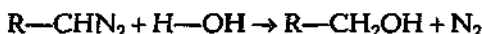
Соль диазония

В водном растворе существует несколько изомерных форм диазосоединений, которые находятся между собой в таутомерном равновесии:

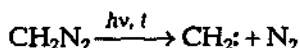


16.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

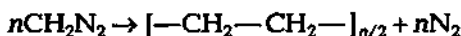
Свойства алифатических диазосоединений. Диазометан и другие алифатические диазосоединения неустойчивы и крайне реакционноспособны. При нагревании они разлагаются со взрывом, реагируют с водой, галогенами, галогеноводородами, выделяя при этом азот:



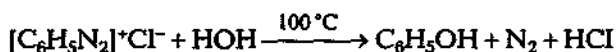
При пиролизе или фотохимическом воздействии диазометан распадается на азот и свободный радикал — метилен (карбен):



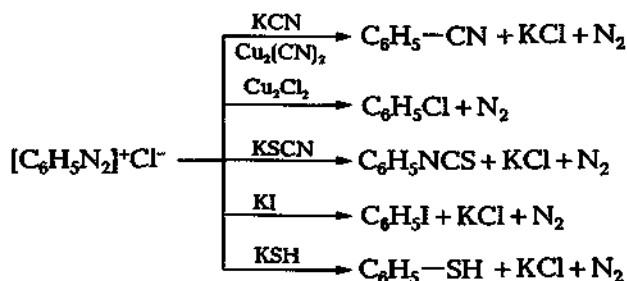
Разложением диазометана в эфирном растворе в присутствии катализатора (медный порошок или трифторид бора) можно получить полиэтилен линейного строения:



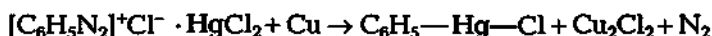
Свойства ароматических диазосоединений. Реакции, протекающие с выделением азота. 1. Реакция разложения солей диазония (образование фенолов):



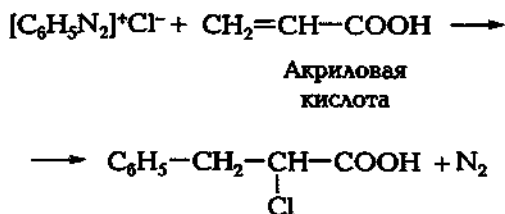
2. Реакции Гаттермана—Зандмейера. Эти реакции позволяют замещать диазогруппу на атомы галогенов, —CN, —NCS, —NO₂ и другие группы в присутствии катализаторов (солей меди(II)) в солянокислом растворе:



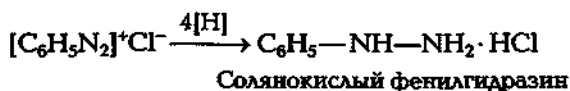
3. Реакция Несмеянова. С помощью этой реакции можно получать металлоорганические соединения многих металлов:



4. Реакция Меервейна. Соли диазония способны взаимодействовать с соединениями, содержащими сопряженные двойные связи:

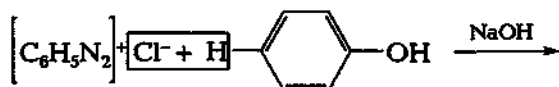


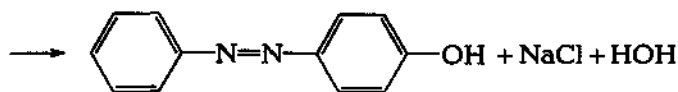
Реакции, протекающие без выделения азота. Примером таких реакций является образование фенилгидразина (восстановление солей диазония):



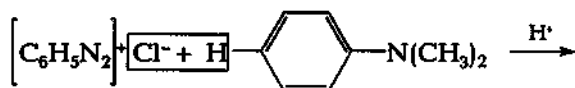
Так в промышленности получают фенилгидразин. В качестве восстановителя применяют раствор SnCl_2 в HCl или смесь сульфита и гидросульфита натрия.

Реакция азосочетания. Эта реакция позволяет получать азокрасители. Соли диазония легко взаимодействуют с фенолами в слабощелочном растворе и с ароматическими аминами — в слабокислом:

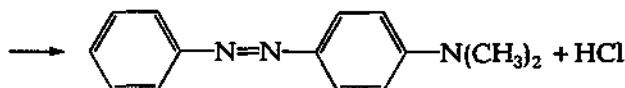




Фенол-*п*-гидроксиазобензол



Диметиланилин



п-Диметиламиноазобензол

Сочетание обычно идет в *пара*-положении; если оно занято, то — в *орто*-положении.

Азосочетание относится к реакциям электрофильного замещения.

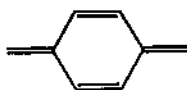
16.4. АЗОСОЕДИНЕНИЯ И АЗОКРАСИТЕЛИ

Вещества, образующиеся при азосочетании, относятся к классу *ароматических азосоединений*. Для них характерно присутствие азогруппы —N=N—. Обе свободные валентности этой группы связаны с ароматическими радикалами. Все азосоединения окрашены. В зависимости от строения исходных азо- и диазосоставляющих можно получать азосоединения различной окраски. Многие из этих веществ способны закрепляться на различных материалах, сообщая им окраску. Они составляют очень многочисленный и разнообразный по оттенкам класс синтетических красителей — азокрасителей.

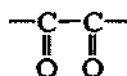
В молекулах окрашенных органических веществ присутствуют определенные группировки атомов, получившие название *хромофоров*, например:



Азогруппа



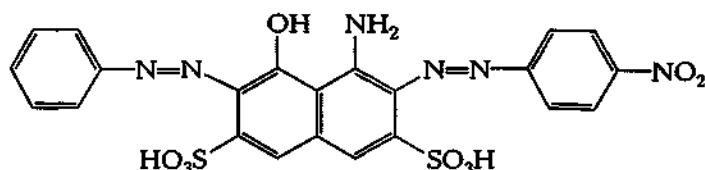
Хиноидная группировка



α -Дикарбонильная группировка

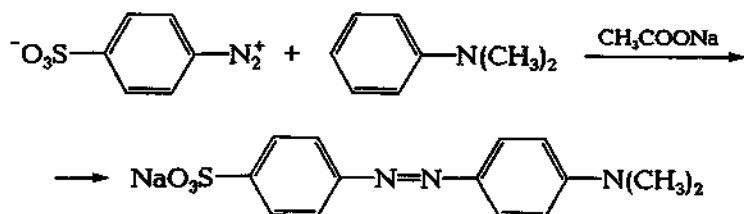
Окрашенное вещество является красителем лишь в том случае, если оно способно закрепляться на волокне. Такую способность органическим веществам придают *ауксохромы* — сильнополярные группы, имеющие, как правило, кислотный или основной характер. К ауксохромам относятся amino-, карбокси-, сульфо- и гидроксигруппы.

Примером азокрасителей может служить краситель нафтоловый сине-черный В, применяемый для окраски шерстяных тканей:

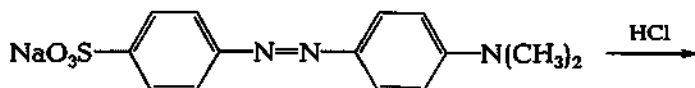


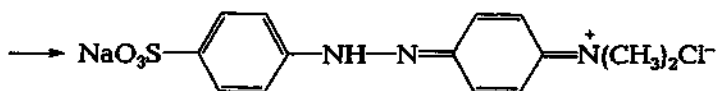
Хромофорами здесь являются азогруппы, ауксохромами — amino-, гидроксигруппы и сульфогруппы.

Многие азокрасители способны менять окраску в зависимости от pH среды, т. е. способны служить индикаторами, например гелиантин (метилоранжевый, диметиламиноазобензолсульфонат натрия), получаемый из диазосульфаниловой кислоты и диметилаанилина:

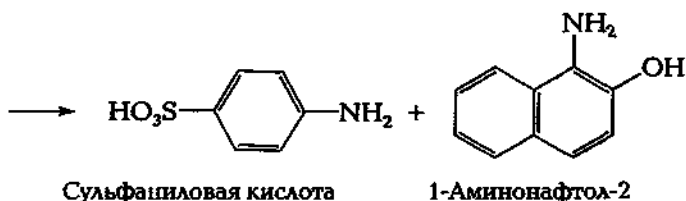


Метилоранжевый — ярко-окрашенное вещество, довольно хорошо растворимое в воде. Окраска его меняется в зависимости от среды: в щелочной и нейтральной средах — желтая, в кислой — красная. Под названием «метилоранж» его широко применяют в аналитической химии как кислотно-основный индикатор. Изменение окраски метилового оранжевого под действием кислот связано с переходом одного из бензольных ядер в хиноидную форму:





Азокрасители способны при действии сильных восстановителей (хлорида олова(II), гидросульфита натрия) расщепляться по связи $-\text{N}=\text{N}-$, причем по месту разрыва образуются аминогруппы:



Реакцию используют для получения некоторых аминосоединений, а также для установления строения азокрасителей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Напишите структурные формулы следующих соединений: а) хлорид *p*-нитрофенилдиазония; б) бромид *p*-толилдиазония, в) диазоаминобензол, г) *p*-аминоазобензол.
- 2 Напишите уравнения реакций диазотирования следующих соединений: а) анилин, б) *m*-нитроанилин, в) *p*-хлоранилин, г) сульфаниловая кислота. Укажите условия проведения реакций диазотирования, назовите полученные вещества.
- 3 Напишите уравнения реакций, с помощью которых через диазосоединения можно получить: а) иодбензол из анилина, б) *p*-хлортолуол из *p*-толуидина; в) *m*-хлорфенол из бензола, г) *p*-бромфенол из бензола.
- 4 Какие соединения образуются при взаимодействии следующих веществ: а) хлорид фенилдиазония и *N,N*-диметиланилин; б) хлорид *p*-толилдиазония и *o*-толуидин?

- 5 Напишите уравнения реакций получения красителя *p*-нитроанилинового красного сочетанием диазотированного *p*-нитроанилина с β -нафтолом.
- 6 Укажите, какие из приведенных соединений являются красителями, а какие — окрашены, но не являются красителями:
 - а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_5$,
 - б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$,
 - в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—OH}$;
 - г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$;
 - д) $\text{HO—C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$
7. Напишите уравнения реакций, происходящих при нагревании водных растворов следующих диазосоединений:
 - а) хлорид *p*-толилдиазония;
 - б) хлорид *m*-бромфенилдиазония;
 - в) хлорид α -нафтилдиазония.
- 8 Напишите уравнения реакций получения
 - а) *p*-хлортолуола из *p*-толуидина;
 - б) иодбензола из анилина.
- 9 Напишите уравнения реакций получения из толуола хлорида *o*-толилдиазония и уравнения реакций этой соли со следующими реагентами
 - а) вода,
 - б) иодид калия,
 - в) метанол
 Дайте названия полученным соединениям.
- 10 Предложите схему синтеза *p*-нитробензойной кислоты исходя из анилина и уксусного ангидрида

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

17.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Атом углерода способен образовывать химические связи почти со всеми элементами Периодической системы.

Соединения, в молекулах которых атом углерода непосредственно связан с атомом другого элемента, называют *элементоорганическими*. Однако соединения углерода с некоторыми элементами, называемыми «органогенами» (H, O, N, S), считают просто органическими.

В зависимости от строения различают *полные* элементоорганические соединения (все валентности элемента затрачены на связь с атомами углерода) и *смешанные* (только часть валентностей элемента использована для связи с атомами углерода, остальные же затрачены на связь с атомами кислорода, серы, азота, галогенов). Примерами могут служить следующие соединения:

■ **полные элементоорганические соединения**

C_4H_9Li	бутиллитий
$(CH_3)_2Zn$	диметицинк
$(CH_3)_3P$	триметилфосфин
$(C_6H_5)_5P$	пентафенилфосфоран

■ **смешанные элементоорганические соединения**

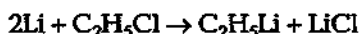
CH_3MgI	метилмагниййодид
$CH_3PO(OH)_2$	метилфосфовая кислота
CH_3AsCl_2	метилдихлорарсин

Название *полных* элементоорганических соединений составляют из названия радикала и связанного с ним элемента: CH_3Na — метилнатрий, $(C_2H_5)_2Zn$ — диэтилцинк; в случае *смешанных* элементоорганических соединений: из названия радикала, элемента и гало-

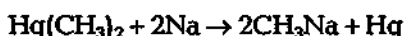
гена (или остатка): C_2H_5MgCl — этилмагнийхлорид (хлоридмагний-этил).

Органические соединения элементов I группы. В органических соединениях щелочных металлов связь углерод—металл сильно поляризована и большинство из них (кроме литийорганических соединений) представляют собой ионные образования, имеющие солеобразный характер. Они легко окисляются и самовоспламеняются на воздухе; с водой, спиртами и аминами реагируют со взрывом.

Литийалкилы образуются при взаимодействии алкилгалогенидов с литием:



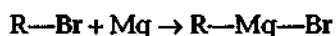
Натрийалкилы часто получают из ртутьорганических соединений:



Литий- и натрийорганические производные находят широкое применение. Так, литийбутил используют в производстве синтетического каучука как катализатор при полимеризации бутадиеновых углеводородов.

Органические соединения элементов II группы. Из органических производных элементов II группы наибольшее значение имеют соединения магния, которые довольно широко применяют в органическом синтезе.

Эти соединения получают при взаимодействии металлического магния с алкилгалогенидами в среде безводного («абсолютного») диэтилового эфира:



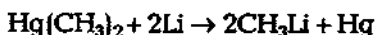
Эта реакция называется *реакцией Гриньяра* (по имени В. Гриньяра — французского химика, получившего Нобелевскую премию за открытие и применение магнийорганических соединений).

Эфирные растворы магнийорганических соединений, образующиеся в результате этой реакции, называют *реактивами Гриньяра*.

Из других органических производных элементов II группы следует сказать о цинк- и ртутьорганических соединениях. Эти соединения могут быть использованы для получения многих органических веществ, например спиртов. По реакционной способности цинкорганические соединения значительно уступают магнийорганическим. В обычных условиях они не реагируют с диоксидом углерода, очень чувствительны к действию влаги и часто воспламеняются на воздухе. Реакции цинкалкилов с водой, спиртами, кислородом в основном

подобны реакциям с реактивами Гриньяра. Цинкорганические соединения используют в качестве катализаторов при реакциях полимеризации.

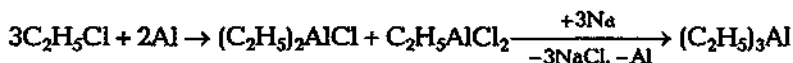
Еще меньшей химической активностью обладают ртутьорганические производные. Но они могут служить для получения некоторых элементоорганических соединений в лабораторной практике:



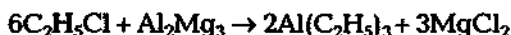
Ртутьорганические соединения обладают значительной бактерицидной и фунгицидной активностью. Препараты, содержащие эти соединения (например, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$), применяют для защиты подводных частей морских судов от водорослей и моллюсков. С этой целью их добавляют в краску, которой окрашивают подводную часть корпуса судна.

Органические соединения элементов III группы. Общая формула таких соединений R_3M . Из органических соединений этой группы практическое применение нашли производные алюминия — алюминийтриалкилы. Они отличаются высокой реакционной способностью. Особое значение имеет триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; его получают следующими способами:

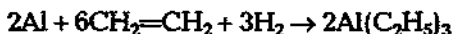
1) взаимодействие алкилгалогенидов с алюминием (промышленный способ):



2) действие алкилгалогенидов на алюминий-магниевоы сплавы:

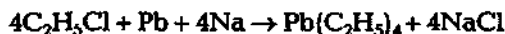


3) прямой синтез при температуре 120 °С и повышенном давлении (К. Циглер, 1955 г.):



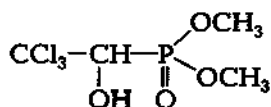
Важное практическое применение алюминийтриалкилы имеют в качестве полимеризующих агентов при производстве некоторых полимеров.

Органические соединения элементов IV, V групп. Из свинецорганических соединений наиболее известны тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, многие десятилетия используемый в качестве антидетонатора для моторного топлива. В промышленности его получают взаимодействием натрий-свинцового сплава с хлорэтаном:



Свинец- и оловоорганические соединения в последнее время находят применение в качестве инсектицидов и фунгицидов (веществ, применяемых для уничтожения вредителей продукции сельского хозяйства, для защиты строительных материалов и т. д.). На основе этих соединений можно получать полимерные вещества, обладающие высокой активностью по отношению к плесневым грибкам и микробам. Поэтому их можно использовать как защитные покрытия для металлов, древесины, бетона, текстильных и других материалов.

Из органических соединений элементов V группы широко известны производные фосфора. Это — низшие алкилфосфины (RPH_2 , R_2PH , R_3P) и производные фосфоновых и фосфиновых кислот. Многие фосфорорганические соединения обладают очень высокой физиологической активностью. Некоторые из них находят применение в качестве сильнейших инсектицидов, например хлорофос:



17.2 КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Среди элементоорганических соединений элементов IV группы кремнийорганические занимают особое место. Они применяются во многих отраслях народного хозяйства — в машиностроении, строительстве, металлургии, сельском хозяйстве, медицине и др. Кремнийорганические соединения используют в качестве гидрофобных веществ, гидравлических жидкостей, высокотемпературных смазок, теплоносителей, герметиков, диэлектриков и эластомеров. Они незаменимы при пропитке различных материалов, приготовлении полировочных паст, замазок и цементов, влагостойких эмалей, красок, клеев и отвердителей. Особенно широко применяют кремнийорганические соединения в строительстве для придания конструкциям и строительным материалам гидрофобных свойств, повышения коррозионной стойкости и морозостойкости бетонов и железобетонных конструкций, улучшения пластификации бетонной смеси. Используют их и в качестве основного компонента долговечных красок и герметизирующих материалов.

Все кремнийорганические соединения делят на две большие группы. низкомолекулярные и высокомолекулярные.

К низкомолекулярным кремнийорганическим соединениям относят:

■ алкилсиланы:



■ алкоксисиланы (эфиры ортокремниевой кислоты)

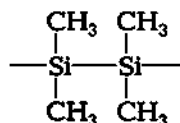


■ алкилгалогенсиланы (органогалогенсиланы)



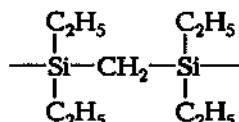
К высокомолекулярным кремнийорганическим соединениям относят:

■ полиорганосиланы

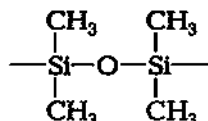


Полидиметилсилан

■ полиорганокарбосиланы

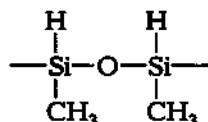


Полидиэтилметилсенсилан



Полидиметилсилоксан

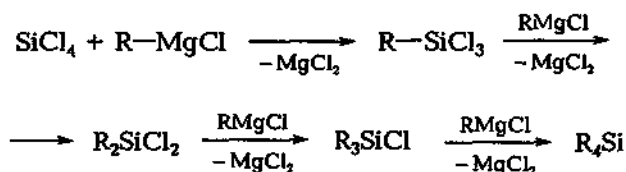
■ полиорганосилоксаны (или силиконы)



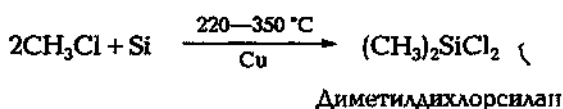
Полиметилгидридсилоксан

Из перечисленных классов высокомолекулярных кремнийорганических соединений наибольшее практическое значение имеют силоксановые высокомолекулярные соединения.

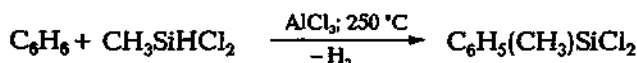
Способы получения мономерных кремнийорганических соединений. 1. Синтез с помощью магнийорганических соединений (синтез Гриньяра):



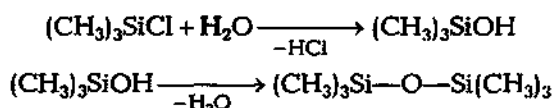
2. Взаимодействие кремния с алкилгалогенидами в присутствии катализаторов (прямой синтез):



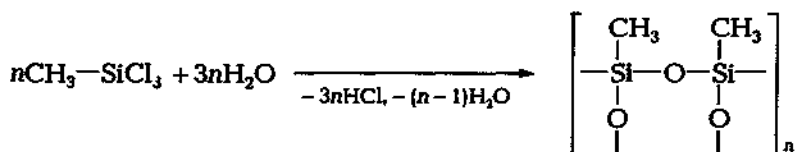
3. Замещение атомов водорода, связанных с кремнием, на органические радикалы (термокаталитическое силицирование):



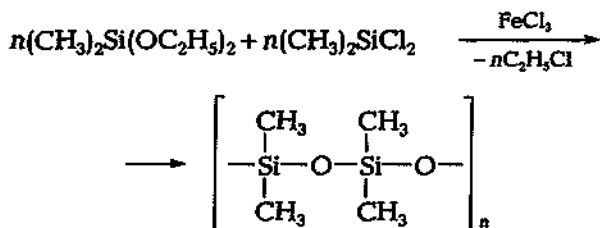
Способы получения полимерных кремнийорганических соединений (полиорганосилоксанов). 1. Гидролиз триалкилхлорсиланов с последующей конденсацией — получают силанолы, затем гексаалкилдисилоксаны:



2. Гидролиз в щелочной среде трифункциональных производных кремнийорганических мономеров. Образуются разветвленные или пространственные полимеры:



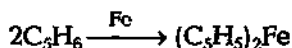
3. Взаимодействие алкилалкоксисиланов с алкилхлорсиланами (гетерофункциональная поликонденсация):



17.3. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

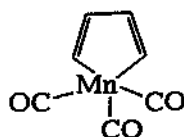
К *переходным* относятся металлы с порядковыми номерами 21 — 30 (от скандия до цинка), 39 — 47 (от иттрия до серебра), 71 — 80 (от лутетия до ртути). Многие из этих элементов образуют органические соединения необычного строения. Примером такого рода соединений может служить *дициклопентадиенилжелезо* (ферроцен); он имеет состав $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$, представляет собой два цикла из пяти атомов углерода, соединенных друг с другом через атом железа. Внешний вид — кристаллы цвета ржавчины; $t_{\text{пл}} = 174^\circ\text{C}$. Ферроцен кипит без разложения при температуре 250°C , растворяется в органических растворителях.

Ферроцен можно получать пропусканием паров цикlopentadiена над порошком железа при температуре 300°C :



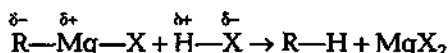
Ферроцен обладает свойствами ароматического соединения.

Трикарбонилциклопентадиенилмарганец

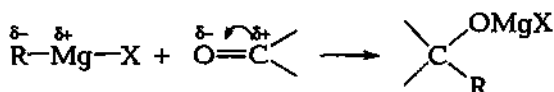


используется как антидетонационная добавка для повышения октанового числа горючего. Он менее ядовит, чем тетраэтилсвинец, широко применяемый в настоящее время.

Связь C—Mg поляризована с образованием частичного отрицательного заряда на атоме углерода, в результате чего он проявляет нуклеофильный и основной характер в реакциях замещения

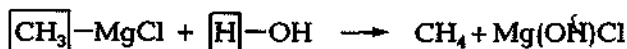


и реакциях присоединения

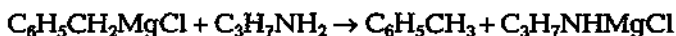
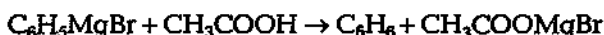
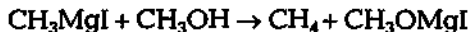


Рассмотрим некоторые типичные реакции реактивов Гриньяра.

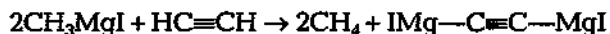
1. Взаимодействие с водой с образованием углеводородов:



2. Реакции с соединениями, содержащими подвижный атом водорода в функциональной группе — спиртами, кислотами, аминами, фенолами, аммиаком:



3. Реакции с соединениями, имеющими подвижный атом водорода у атома углерода:



Ацетилен

Реактив Иодича

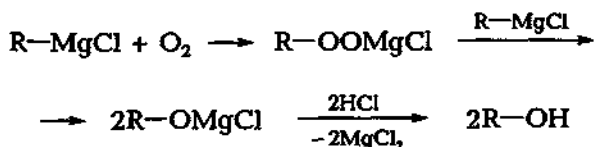


Циклопентадиен

Циклопентадиенилмагнийиодид

Образующиеся в таких реакциях соединения содержат атом магния, связанный с углеродом. Они являются настоящими магниорганическими соединениями, вступающими во все характерные для них реакции.

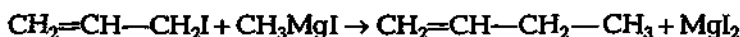
4. Окисление растворов Гриньяра в мягких условиях — образуются пероксидные соединения, переходящие затем в спирты:



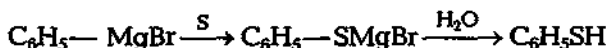
5. Присоединение диоксида углерода к реактивам Гриньяра. При последующем разложении образуются карбоновые кислоты:



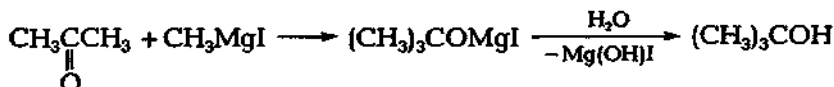
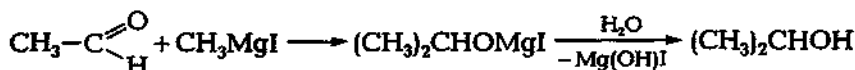
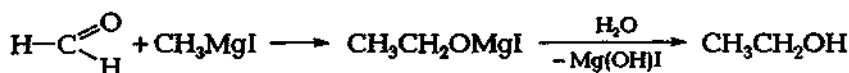
6. Взаимодействие с алкилгалогенидами по типу реакции Вюрца — образуются углеводороды:



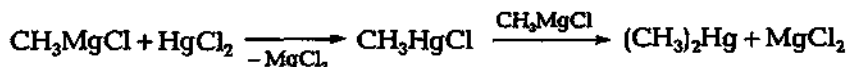
7. Взаимодействие с серой — при действии серы магниорганические соединения превращаются в тиолаты, гидролиз которых дает тиолы:



8. Взаимодействие магниорганических соединений с альдегидами и кетонами ведет к образованию спиртов. С формальдегидом в этих условиях можно получать первичные спирты, используя другие альдегиды и кетоны — соответственно вторичные и третичные спирты:

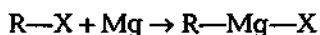


9. Синтез других элементоорганических соединений, например ртутьорганических:



Таким образом, с помощью магнийорганических соединений можно получить большое число органических веществ различных классов.

Для получения магнийорганических соединений стружки металлического магния покрывают безводным (абсолютным) диэтиловым эфиром и к этой смеси постепенно добавляют галогеналкан, например иодистан. В ходе реакции магний постепенно переходит в раствор. Процесс протекает по схеме

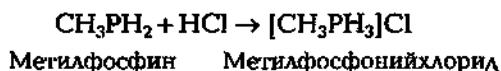


Диэтиловый эфир не является в этой реакции простым растворителем. Он образует с магнийорганическими соединениями комплексы, называемые эфиратами.

Магнийорганические соединения не выделяют из растворов, в которых они получены; синтез проводят, добавляя к этим растворам второй компонент реакции. Кислород воздуха легко окисляет магнийорганические соединения; защитой от окисления служат пары эфира, вытесняющие воздух.

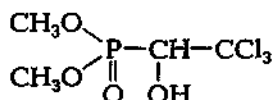
17.5. ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фосфор — элемент пятой группы Периодической системы, аналог азота. Между органическими производными этих элементов наблюдается определенное сходство, например: $R-NH_2$ — первичные амины, $R-PH_2$ — первичные фосфины. Так же как амины, фосфины являются основаниями, способными давать с кислотами соли:

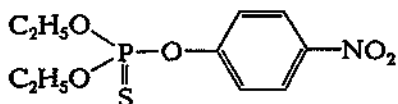


Среди фосфорорганических соединений встречается большое число веществ, обладающих сильным физиологическим действием. В связи с этим органические соединения фосфора используют как инсектициды, лекарственные препараты и т. д.

Хлорофос — инсектицид широкого диапазона действия; сравнительно мало токсичен для животных и человека:



Тиофос — инсектицид, обладающий контактным действием:



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Напишите структурные формулы следующих соединений:
а) диизопропилицинк, б) трет-бутилцинкбромид, в) бензилнатрий, г) аллилмагниибромид, д) дифенилмагниийодид; е) тетраметилсвинец, ж) этилртутьодид, з) диизобутилртуть.
- 2 Напишите уравнения реакций этилмагниийодида со следующими веществами а) вода, б) бромэтан, в) пропиловый спирт, г) ацетилен
- 3 Какие углеводороды можно получить при реакции приведенных галогенопроизводных с магнием в абсолютном диэтиловом эфире и последующем действии воды а) изопропилиодид, б) трет-бутилбромид?
- 4 Какие соединения образуются при гидролизе продуктов, полученных при взаимодействии следующих веществ:
а) $C_6H_5MgBr + C_6H_5CHO$, б) $CH_3MgI + (C_2H_5)_2CO$
- 5 Какие соединения образуются при реакции изопропилмагниихлорида со следующими веществами (с последующим гидролизом). а) формальдегид, б) ацетальдегид, в) ацетон?
- 6 Какие вещества могут образоваться при нагревании следующих смесей. а) бромэтан и этилмагниибромид; б) трет-бутилхлорид и метилмагниихлорид?
- 7 Укажите, какой продукт образуется при взаимодействии трет-бутилмагниибромид со следующими реагентами: а) вода; б) этанол, в) пропанол-2, г) аммиак, д) уксусная кислота, е) ацетилен
8. Какие соединения образуются, если на цикlopentadiен подействовать метилмагниийодидом, затем ацетоном и после этого водой?
- 9 Какие спирты можно получить из формальдегида, если для реакции взяты следующие реактивы Гриньяра:
а) трет-бутилмагниибромид,
б) аллилмагниибромид;
в) фенилмагниибромид?

IV

РАЗДЕЛ

ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические соединения, в молекулах которых содержится несколько разных функциональных групп, принято называть *гетерофункциональными*, или *соединениями с разнородными функциональными группами*. Такие вещества заслуживают особого внимания. Именно они являются наиболее удобными моделями для рассмотрения ряда общетеоретических вопросов органической химии — взаимного влияния функциональных групп, таутомерии, пространственной изомерии. Среди гетерофункциональных соединений имеется много важных для практики веществ.

ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ. АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ

18.1. ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

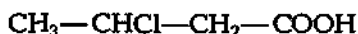
К галогенозамещенным кислотам относят соединения, содержащие одновременно атом галогена и карбоксильную группу.

Изомерия. В случае галогенозамещенных кислот приходится учитывать возможность проявления трех типов структурной изомерии: изомерии углеродного скелета, изомерии положения атома галогена и изомерии взаимного положения функциональных групп. Это обуславливает существование большого числа изомеров. Так, известно всего две кислоты состава $C_4H_8O_2$ — масляная и изомасляная, в случае же хлорзамещенных кислот $C_4H_7O_2Cl$ число изомеров возрастает до пяти.

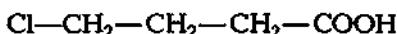
Номенклатура. Названия всех гетерофункциональных соединений согласно современной международной номенклатуре строят на основе названий монофункциональных соединений с добавлением приставки, характеризующей дополнительную функциональную группу, и греческой буквы или цифры, указывающей положение этой группы. Познакомимся с такими названиями на примере хлорбутановых кислот:



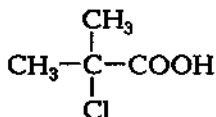
α -Хлормасляная кислота



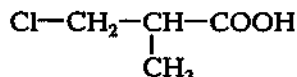
β -Хлормасляная кислота



γ -Хлормасляная кислота

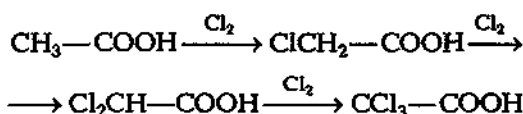


α -Хлоризомасляная кислота

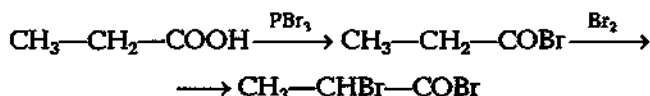


β -Хлоризомасляная кислота

Способы получения. 1. Замещение атома водорода в предельных карбоновых кислотах на атом галогена. При хлорировании уксусной кислоты атомы водорода группы $-\text{CH}_3$ постепенно замещаются на атомы хлора:

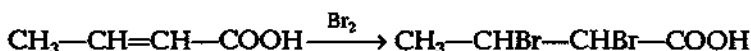


2. Бромирование кислот и их производных по методу Н.Д. Зелинского:



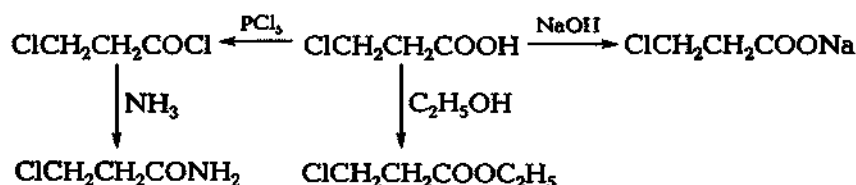
Галоген вступает в α -положение по отношению к карбоксильной группе.

3. Присоединение галогенов или галогеноводородов к непредельным кислотам:

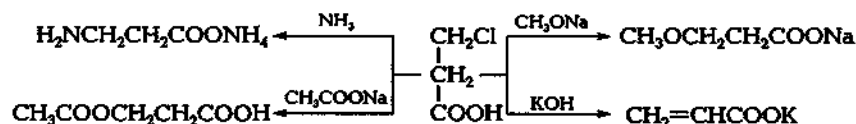


Галогеноводород присоединяется к акриловой кислоте и ее аналогам против правила Марковникова с образованием β -галогенозамещенных кислот.

Химические свойства. 1. Реакции по карбоксильной группе галогенозамещенных кислот:

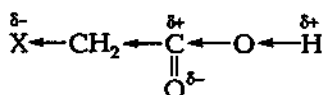


2. Реакции по атому галогена:



3. Индуктивный эффект галогенозамещенных кислот. Поскольку совместное действие атома галогена и карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$ создает на атоме углерода, расположенном между ними,

значительный положительный заряд, кислотные свойства карбоксильной группы увеличиваются. В этом проявляется отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект) атома галогена



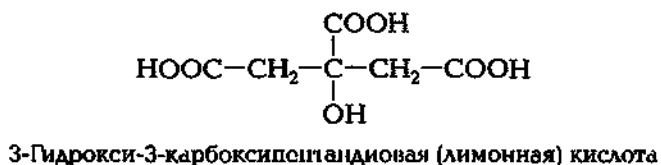
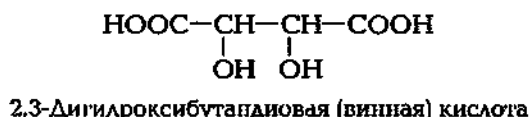
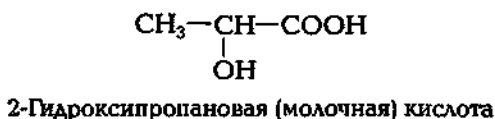
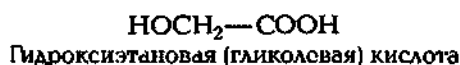
Индуктивный эффект возрастает при переходе от иода к фтору, а также по мере увеличения числа атомов галогена в молекуле.

Из галогенозамещенных кислот наибольшее практическое значение имеет хлоруксусная кислота ClCH_2COOH . Ее получают в больших количествах хлорированием уксусной кислоты и применяют в органическом синтезе, в частности при получении красителя индиго, а также гербицидов—веществ, при помощи которых уничтожают сорняки.

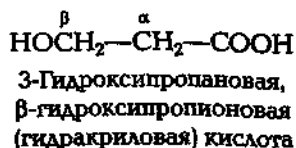
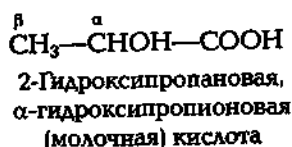
18.2 ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Гидроксикислоты (оксикислоты) — органические соединения, содержащие две функциональные группы — карбоксильную и спиртовую. Примером может служить гидроксуксусная, или гликолевая, кислота $\text{HOCH}_2\text{—COOH}$.

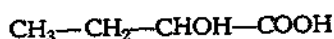
Гидроксикислоты можно классифицировать по числу карбоксильных групп и по числу гидроксигрупп:



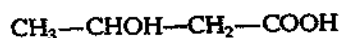
Номенклатура. Гидроксикислоты обычно имеют тривиальные названия (молочная, яблочная, лимонная и т. д.). Согласно систематической номенклатуре их называют как карбоновые кислоты с добавлением приставки *гидрокси-* и указанием положения гидроксигруппы в цепи. Нумерацию начинают с атома углерода карбоксильной группы. Согласно рациональной номенклатуре положение гидроксигруппы обозначают буквами греческого алфавита (α , β , γ и т. д.), например:



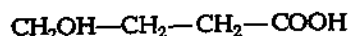
Изомерия. В случае гидроксикислот изомерия определяется изомерией углеродной цепи, а также взаимным расположением спиртовой и карбоксильной групп:



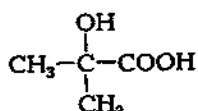
2-гидроксипропановая,
 α -гидроксимасляная кислота



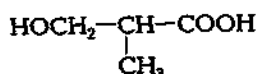
3-гидроксипропановая,
 β -гидроксимасляная кислота



4-гидроксипропановая,
 γ -гидроксимасляная кислота



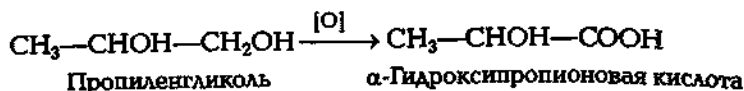
2-метил-2-гидроксипропановая,
 α -гидроксизомасляная кислота



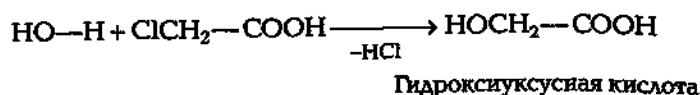
2-метил-3-гидроксипропановая,
 β -гидроксизомасляная кислота

Кроме структурной изомерии для гидроксикислот характерен еще один вид изомерии — оптическая, или зеркальная, изомерия, которая будет рассмотрена в подразд. 18.3.

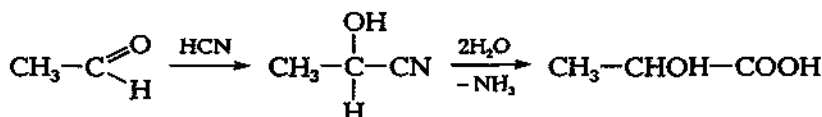
Способы получения. 1. Окисление гликолей:



2. Гидролиз галогенопроизводных кислот:



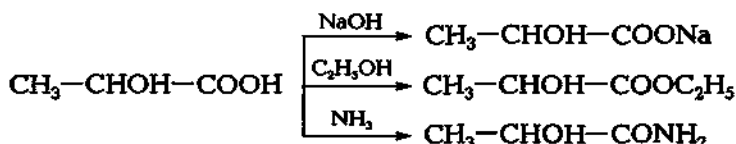
3. Гидролиз гидроксинитрилов в щелочной среде:



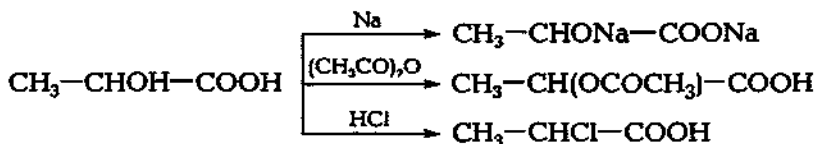
Физические свойства. Одноосновные гидроксикислоты представляют собой сиропообразные или твердые вещества. Двухосновные гидроксикислоты — твердые кристаллические соединения, растворимость которых в воде выше, чем соответствующих карбоновых кислот. Они отличаются от карбоновых кислот с тем же числом атомов углерода более высокими температурами плавления и кипения. Для гидроксикислот сильнее выражены кислотные свойства.

Химические свойства. В случае гидроксикислот химические свойства определяются наличием карбоксильной и гидроксильной групп.

1. Свойства по карбоксильной (кислотной) группе — с образованием солей, сложных эфиров, амидов и т. д.:



2. Свойства по спиртовой группе — с образованием алкоголятов, простых эфиров и галогенопроизводных:

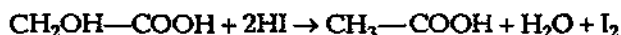


При действии на молочную кислоту хлоридом PCl_5 может произойти замещение на атом галогена двух гидроксигрупп — спиртовой и карбоксильной:

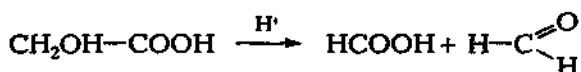


3. Специфические свойства гидроксикислот обусловлены взаимным влиянием спиртовой и карбоксильной групп:

■ восстановление α -гидроксикислот при действии иодоводорода:



- разложение при кипячении с разбавленными минеральными кислотами:



18.3. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Оптическая изомерия является частным случаем пространственной изомерии (стереоизомерии)

Если на пути обыкновенного света поставить поляризатор, получим луч поляризованного света. Плоскость, перпендикулярная плоскости колебаний поляризованного света, называют *плоскостью поляризации* (рис. 18.1, 18.2).

Обнаружено (Ж. Б. Био, 1815 г.), что некоторые органические соединения способны вращать плоскость поляризации света. Такие соединения называются *оптически активными*; они существуют в виде двух оптических изомеров. Один из этих изомеров вращает плоскость поляризации вправо (+), другой — на тот же угол влево (–). Такие изомеры называют *антиподами*, или *энантиомерами* (греч. *enantio* — противоположный). Смесь, состоящую из равных количеств левого и правого изомеров, называют *рацематом* и обозначают символом ($\pm$) или латинской буквой *г*. Рацемат оптически не активен из-за взаимной компенсации оптической активности входящих в него изомеров.

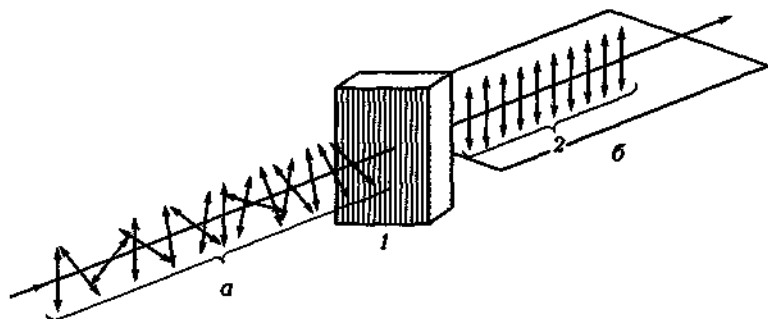


Рис 18.1 Электромагнитные колебания в обыкновенном (а) и поляризованном (б) свете:

1 — призма Николя; 2 — плоскость поляризации

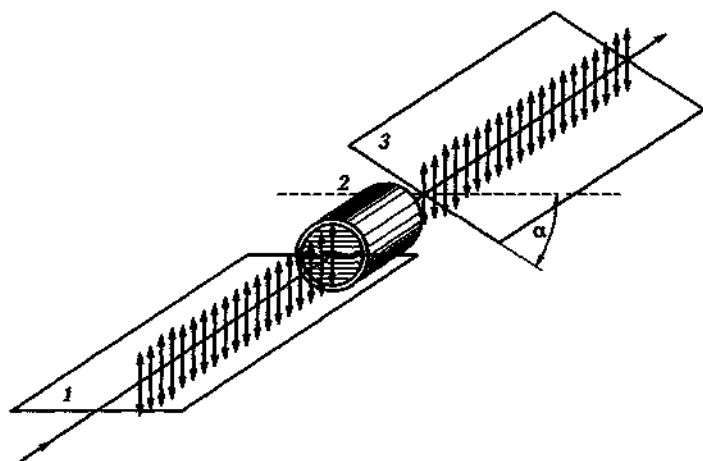


Рис 18.2 Поворот плоскости поляризации при прохождении поляризованного света через оптически активное вещество

1 — первоначальная плоскость поляризации, 2 — оптически активное вещество, 3 — плоскость поляризации, повернутая на угол α после прохождения света через оптически активное вещество

Согласно теории Я. Вант-Гоффа и А. Ле-Беля (1874 г.) оптической активностью обладают соединения, молекулы которых имеют асимметрическое строение. В состав таких молекул входит *асимметрический атом углерода* — атом, все четыре валентности которого затрачены на связь с различными атомами или группами атомов (рис. 18.3).

Вещества с асимметрическим атомом углерода существуют в виде двух пространственных изомеров. Такие изомеры называют *пространственными*, или *оптическими*. При наложении этих пространственных форм нельзя добиться их полного совмещения (рис. 18.4).

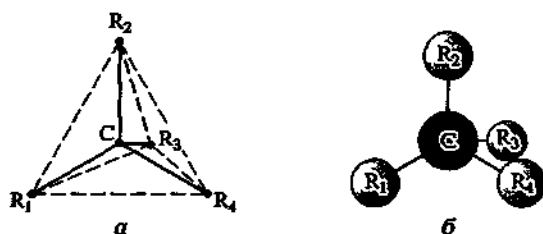


Рис 18.3 Модели асимметрического атома углерода

а — тетраэдрическая, б — шаростержневая

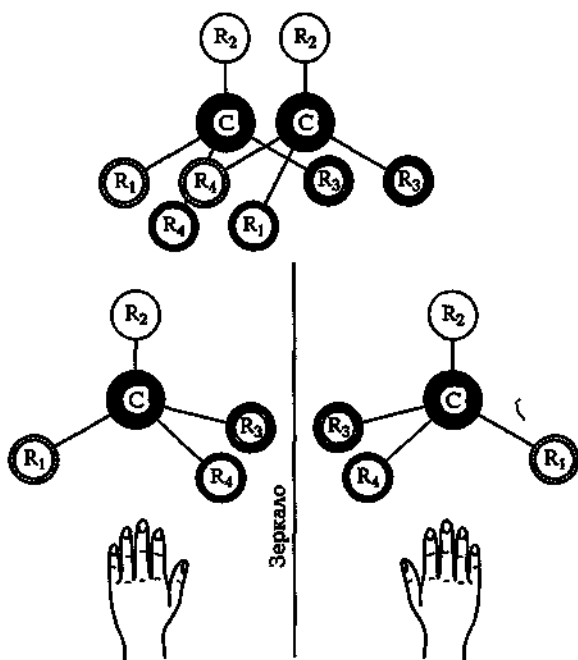
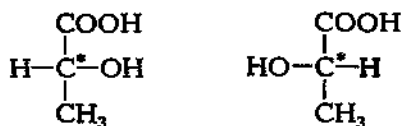


Рис 18.4 Несовместимость оптических изомеров

Молекулы, которые нельзя совместить в пространстве и которые относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному отображению, называют *хиральными* (греч. *chéir* — рука). Молекула может иметь несколько асимметрических атомов углерода.

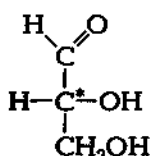
Между числом n асимметрических атомов углерода в молекуле и числом оптических изомеров N существует зависимость: $N = 2^n$.

При изображении оптически активных веществ обычно пользуются проекционными формулами, предложенными Э. Фишером. Они представляют собой проекции тетраэдрических моделей, соответствующих молекуле оптически активного вещества, на плоскость бумаги:

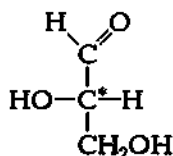


Молочная кислота

Оптические изомеры отличаются не только знаком вращения, но и расположением заместителей у асимметрического атома углерода C^* , т. е. конфигурацией. Условно принято, что оптически активные соединения, у которых гидроксигруппа в проекционной формуле находится справа от асимметрического атома углерода, относятся к *D*-ряду, слева — к *L*-ряду. В качестве такого стандарта был выбран глицериновый альдегид (М. А. Розанов, 1906 г.):



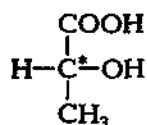
D(+)-Глицериновый альдегид



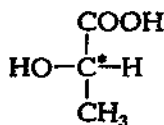
L(-)-Глицериновый альдегид

Символы *D* и *L* не указывают направление вращения плоскости поляризации, а информируют лишь об относительном пространственном расположении групп у асимметрического атома углерода.

Одним из простейших оптически активных веществ является молочная (α -гидроксипропионовая) кислота $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$. В ее молекуле содержится один асимметрический атом углерода, поэтому молочная кислота существует в трех формах: правовращающая *L*(+), левовращающая *D*(-) и оптически неактивная (рацемат) ($\pm$):



D(-)-Молочная
кислота



L(+)-Молочная
кислота

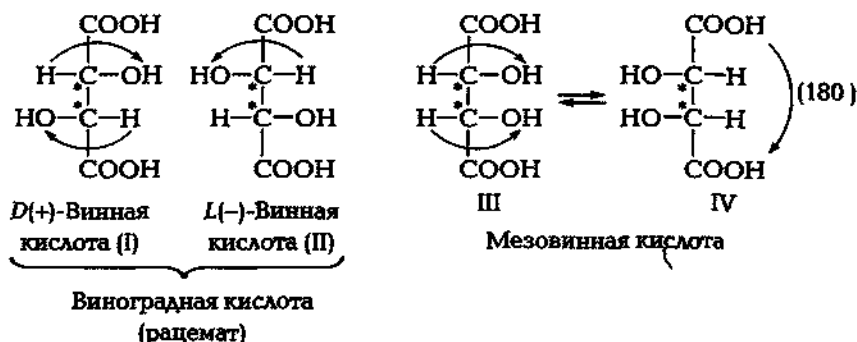
Рацемат

Правовращающая молочная кислота относится к *L*-ряду, левовращающая является *D*-молочной кислотой.

Стереизомеры кроме знака вращения плоскости поляризации ничем не отличаются друг от друга: их химические и физические свойства одинаковы. В то же время рацематы резко отличаются по физическим свойствам от активных стереоизомеров.

Таким образом, если молекула имеет один асимметрический атом углерода, она всегда хиральна (оптически активна). Однако это совсем не обязательно при большем числе таких атомов в молекуле. Например, винная кислота имеет два асимметрических атома угле-

рода, поэтому следует ожидать существования четырех оптических изомеров и двух рацематов. В действительности же винная кислота имеет два оптически активных изомера, один оптически неактивный изомер и один рацемат:

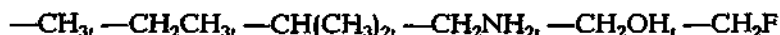


Структуры I и II являются зеркальными изображениями друг друга, а значит, оптическими антиподами. Структуры III и IV при повороте на 180° вокруг оси, перпендикулярной плоскости листа, совпадают, т. е. они идентичны и повторяют друг друга. Таким образом, это одна и та же кислота, пазываемая мезовинной кислотой. Асимметрический атом углерода одной части молекулы обеспечивает вращение вправо, а асимметрический атом углерода другой части молекулы — влево. В результате происходит внутримолекулярная компенсация. Поэтому мезовинная кислота не обладает оптической активностью. Она не может быть разделена на оптически активные изомеры.

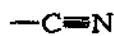
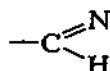
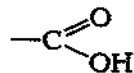
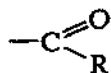
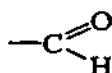
Рацемат, состоящий из правовращающей и левовращающей винных кислот, называют виноградной кислотой. Эта кислота также оптически неактивна, но может быть расщеплена на антиподы: правовращающую (+) виннокаменную кислоту, встречающуюся в природе (*D*-винная), и левовращающую (-), получаемую при расщеплении виноградной кислоты (*L*-винная).

Для точного обозначения расположения заместителей асимметрического атома углерода применяют *R,S*-номенклатуру, которая входит в правила IUPAC. Для этого вводят ряд старшинства атомов. В основе определения старшинства атомный номер элемента в Периодической системе. Таким образом, самым младшим атомом и заместителем является водород, затем следуют Li, Be, B, C, N, O, P, ...

В случае одинаковых атомов, связанных с асимметрическим центром, старшинство заместителя (группы) определяет «вторая оболочка» атомов. Например, старшинство групп увеличивается в ряду:

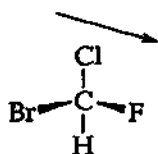


В случае групп с разным типом связей старшинство увеличивается в рядах.

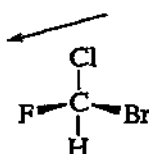


Для применения *R,S*-номенклатуры нужно мысленно поместить наблюдателя в центр асимметрического атома углерода. Глаз наблюдателя смотрит по оси углерод — младший заместитель, обычно это связь C—H. Анализируют, как три заместителя располагаются в ряд в направлении от старшего к младшему. В случае *R*-конфигурации этот порядок соответствует направлению движения по часовой стрелке, в случае *S*-конфигурации — против часовой стрелки.

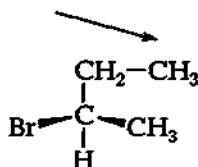
В приведенных ниже примерах молекулы ориентированы так, что наблюдатель смотрит по оси C—H. Для бромфторхлорметана порядок от старшего к младшему соответствует ряду Br, Cl, F, а для 2-бромбутана — Br, CH₃CH₂—, CH₃—. Поэтому энантиомеры (оптические изомеры), расположенные слева, соответствуют *R*-, а справа — *S*-конфигурации:



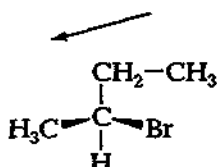
R-Бромфторхлорметан



S-Бромфторхлорметан



R-2-Бромбутан

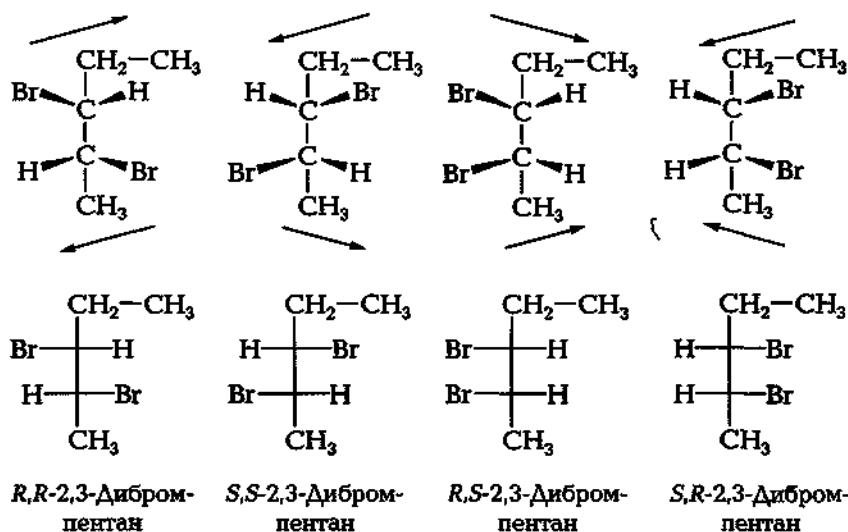


S-2-Бромбутан

В молекуле органического соединения могут быть и два асимметрических атома углерода, например в 2,3-дибромпентане



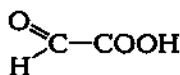
Для 2,3-дибромпентана возможны следующие комбинации конфигураций: *R,R*-, *R,S*-, *S,R*-, *S,S*-. Следовательно, имеется четыре стереоизомера:



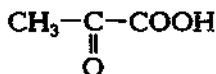
18.4. АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ

Альдегидо- и кетокислоты — соединения, в состав которых наряду с карбоксильной группой входит альдегидная или кетонная группа.

Простейшим представителем альдегидокислот является глиоксальная кислота, кетокислот — пировиноградная кислота:



2-Оксоэтановая (глиоксальная)
кислота

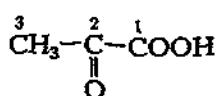


2-Оксопропановая кислота
(пировиноградная) кислота

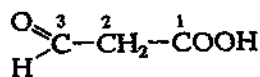
В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и альдегидной или кетонной групп различают α -, β -, γ -оксокислоты и т.д.

Номенклатура. Согласно систематической номенклатуре название оксокислоты составляют из приставки *оксо-* с указанием номе-

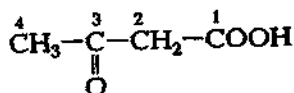
ра атома углерода, с которым связан атом кислорода карбонильной группы, и систематического названия соответствующей карбоновой кислоты:



2-Оксопропановая
кислота

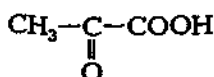


3-Оксопропановая
кислота

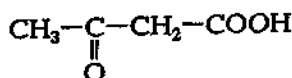


3-Оксобутановая
кислота

Для наименования альдегидо- и кетокислот часто используют тривиальные названия, например:

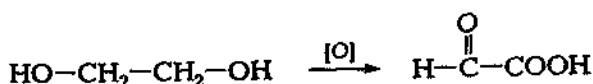


Пировиноградная кислота

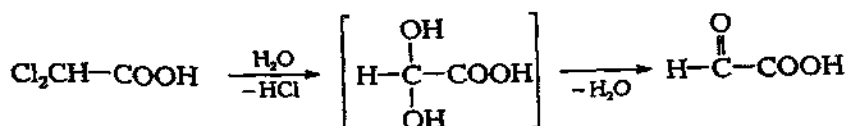


Ацетоуксусная кислота

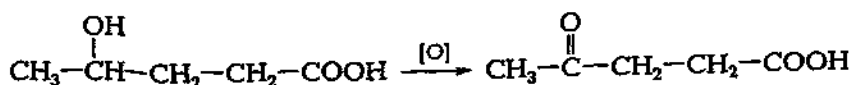
Способы получения. 1. Окисление гликолей:



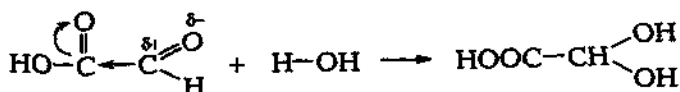
2. Гидролиз дигалогенозамещенных кислот:



3. Окисление гидроксикислот:



Некоторые представители. 2-Оксоэтановая (глиоксалева) кислота $\text{OHC}-\text{COOH}$ — это α -альдегидокислота, существующая в виде сиропообразной жидкости ($t_{\text{кип}} = 98^\circ\text{C}$). Известна только в виде гидрата, что связано с высокой поляризацией альдегидной группы (под влиянием соседней карбоксильной группы):



Глиоксалева кислота

Глиоксалева кислота содержится в незрелых фруктах.

2-Оксопропановая (пировиноградная) $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$ кислота — представитель α -кетокислот. Это — жидкость ($t_{\text{кип}} = 165^\circ\text{C}$), хорошо растворимая в воде, с запахом уксусной кислоты. Широко распространена в природе. Пировиноградная кислота играет важную роль в процессе обмена веществ (при распаде и биосинтезе аминокислот белка).

3-Оксобутановая (ацетоуксусная) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOH}$ кислота — представитель β -кетокислот. Очень неустойчивая сиропообразная жидкость, хорошо растворимая в воде. При слабом нагревании распадается на ацетон и CO_2 . Из производных этой кислоты большое значение имеет ее этиловый эфир — ацетоуксусный эфир.

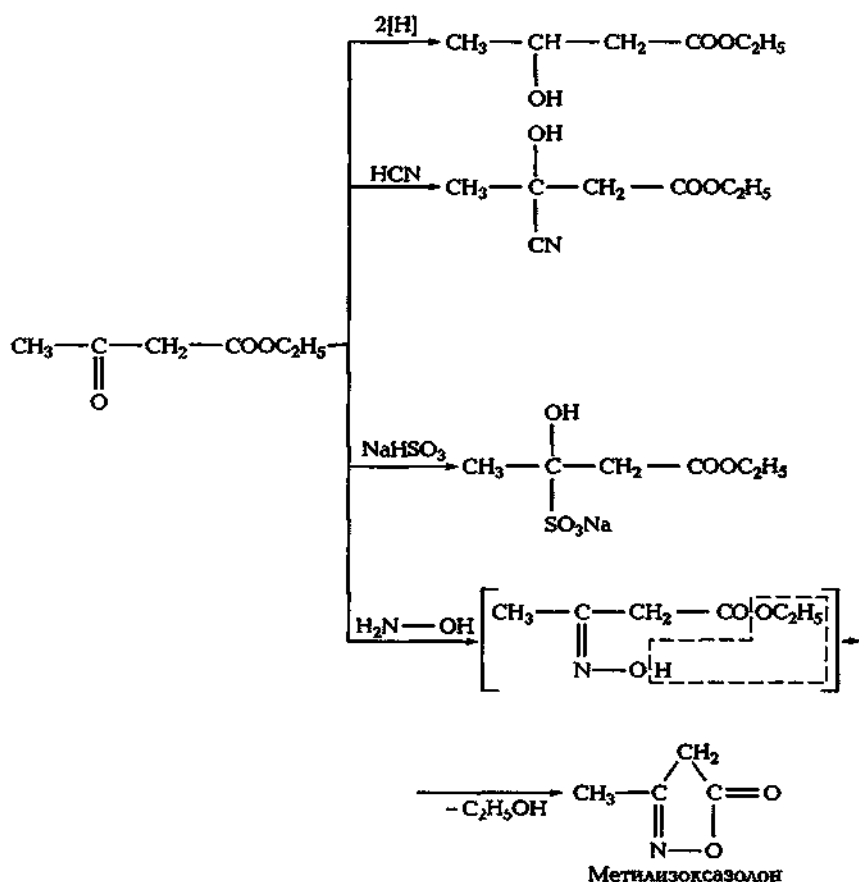


Рис 185 Реакции с участием кетонной формы ацетоуксусного эфира

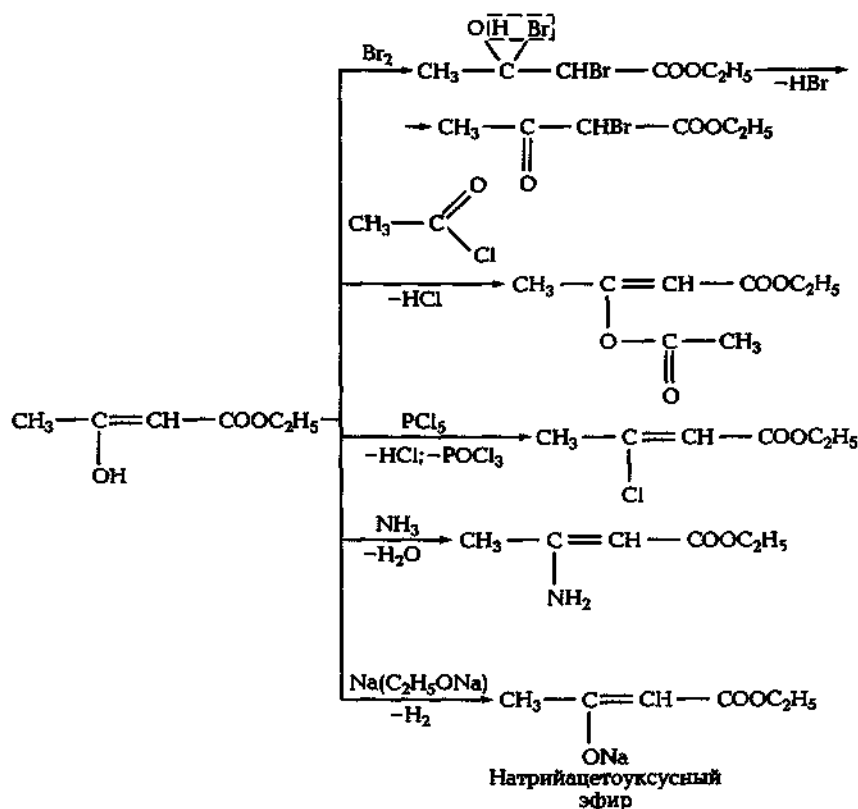
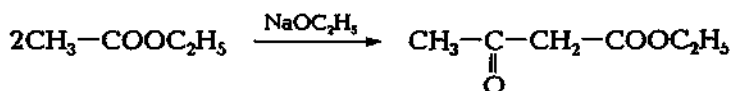


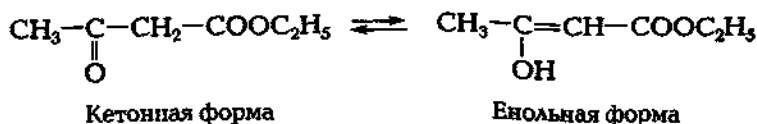
Рис 186 Реакции с участием енольной формы ацетоуксусного эфира

Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (ацетоуксусный эфир) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ — подвижная жидкость ($t_{\text{кип}} = 181^\circ\text{C}$, кипит с частичным разложением) с приятным запахом, нерастворима в воде. Является смесью двух изомерных форм, находящихся в подвижном равновесии. Получают сложноэфирной конденсацией Гейтера—Клайзена:



Применяют эфир для синтеза многих лекарственных препаратов (амидопирина, акрихина и др.), а также для получения некоторых красителей для цветной фотографии.

Ацетоуксусный эфир существует в двух формах — кетонной и енольной (кето-енольная таутомерия):



Кетонная форма

Енольная форма

Такое существование двух изомерных форм одного вещества, находящихся в равновесии и способных самопроизвольно переходить друг в друга, называют таутомерией.

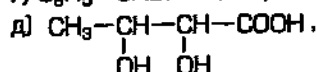
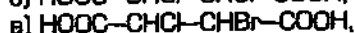
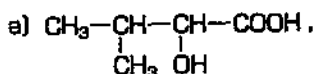
Реакции с участием кетонной формы представлены на рис. 18.5, с участием енольной формы — на рис. 18.6.

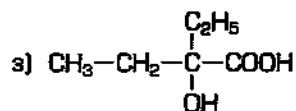
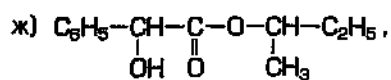
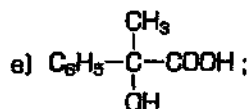
Енольная форма ацетоуксусного эфира дает качественную реакцию с хлоридом железа(III) FeCl_3 . В этом случае происходит образование окрашенной в красный цвет комплексной соли.

Ацетоуксусный эфир широко применяют в органическом синтезе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-оксициклопропанкарбоновая кислота, б) 3-окси-2-метилпентановая кислота, в) 4-окси-2-этилмасляная кислота; г) 3-формилциклогексанон; д) 2,4-доксибензойная кислота, е) 2-меркаптоэтиламин.
2. Предложите способы синтеза изомерных α - и β -броммасляных кислот.
3. Постройте структурные формулы всех изомерных кислот состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, назовите их. Распределите эти кислоты на типы в зависимости от положения функциональных групп.
4. Напишите формулы всех изомерных оксипропионовых кислот. Каковы особенности изомерии этих веществ?
5. Среди соединений, формулы которых изображены ниже, найдите вещества, способные существовать в стереоизомерных формах, определите число этих форм:





- 6 Сколько изомерных альдегидо- и кетокислот можно получить при окислении изомерных оксикислот состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$? Назовите их.

УГЛЕВОДЫ

19.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Углеводы — вещества состава $C_nH_{2n}O_m$, имеющие первостепенное биохимическое значение, широко распространены в живой природе. К ним относятся различные сахаристые вещества, крахмал, целлюлоза (клетчатка). Название «углеводы» сохранилось с тех времен, когда строение этих соединений еще не было известно, но установлен был их состав, отвечающий общей формуле $C_n(H_2O)_m$. Согласно этой формуле углеводы рассматривали как гидраты углерода, т. е. соединения углерода с водой — «углеводы».

Классификация. Все углеводы можно разделить на два больших класса.

1. **Простые углеводы (моносахариды).** Эти углеводы не подвергаются гидролизу с образованием более простых углеводов. В зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахарида различают тетразы (C_4), пентозы (C_5), гексозы (C_6) и т. д. Если моносахариды содержат альдегидную группу, то они относятся к классу альдоз (альдегидоспиртов), если кетонную — к классу кетоз (кетоспиртов).

2. **Сложные углеводы (полисахариды).** Эти углеводы подвергаются гидролизу и образуют при этом простые углеводы. Сложные углеводы в свою очередь делят:

- на низкомолекулярные, сахароподобные углеводы (олигосахариды), растворимые в воде и сладкие на вкус;
- высокомолекулярные, несахароподобные углеводы (высшие полисахариды), нерастворимые в воде и несладкие на вкус.

Нахождение в природе. Из всего многообразия моносахаридов наиболее распространены альдопентозы и альдогексозы. Самой распространенной альдогексозой является глюкоза.

Глюкозу называют виноградным сахаром, поскольку она содержится в виноградном соке. Кроме винограда глюкоза содержится и

в других сладких плодах и вообще в разных частях растений. Распространена глюкоза и в животном мире: около 0,1 % ее содержится в крови. Глюкоза разносится кровью по всему телу и служит источником энергии для организма. Она входит в состав важнейших природных дисахаридов — сахарозы, мальтозы, лактозы и полисахаридов — целлюлозы, крахмала.

Другой моносахарид, широко распространенный в растительном мире, — это *фруктоза* (кетогексоза), или *плодовый сахар*. Наряду с глюкозой фруктоза содержится в сладких плодах, входит в состав дисахарида сахарозы, полисахарида инулина. Извлекая из цветов сладкие соки, пчелы приготавливают мед, который по химическому составу представляет собой в основном смесь глюкозы и фруктозы. Эта смесь образуется при ферментативном гидролизе сахарозы, содержащейся в собираемых пчелами соках.

Другие моносахариды в свободном виде встречаются редко, но входят в состав важных олиго- и полисахаридов, например:

- *ксилоза* (древесный сахар) — составная часть полисахарида ксилана, входящего вместе с целлюлозой в состав соломы, кукурузных стеблей, хлопка;
- *арабиноза* — встречается в растениях в виде полисахарида арабана, входящего в состав вишневого клея, аравийской камеди;
- *рибоза* — входит в состав нуклеиновых кислот;
- *манноза* — составная часть полисахаридов маннаноов;
- *галактоза* — входит в состав дисахарида лактозы — молочного сахара.

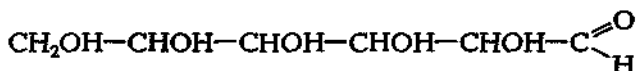
Физические свойства. Моно- и дисахариды представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, но нерастворимые в неполярных органических растворителях. При нагревании до температуры 120—150 °C они разлагаются, не плавясь (образование карамели). Все они оптически активны, обладают сладким вкусом. Известный всем обычный тростниковый (или свекловичный) сахар — типичный представитель дисахаридов — сахароза.

Полисахариды — соединения высокомолекулярные. Они обладают свойствами, присущими веществам такого типа: не плавятся, образуют коллоидные растворы. Олиго- и полисахариды способны к гидролизу с образованием моносахаридов.

В природе углеводы образуются в процессе фотосинтеза. Этот процесс идет в зеленых листьях растений на солнечном свете. Катализатором служит хлорофилл — зеленый пигмент листьев.

19.2. МОНОСАХАРИДЫ

Общая формула моносахаридов: $C_nH_{2n}O_n$. В природе чаще встречаются гексозы $C_6H_{12}O_6$ и пентозы $C_5H_{10}O_5$, например:

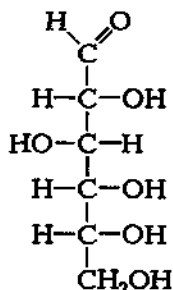


Альдогексоза

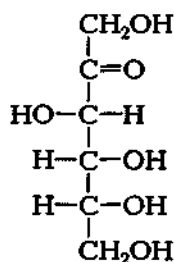


Кетогексоза

Из гексоз наибольшее значение имеют глюкоза и фруктоза. Глюкоза и фруктоза — изомеры, имеющие одну и ту же молекулярную формулу, но различное строение. В состав глюкозы входит альдегидная группа, в состав фруктозы — кетонная. Для изображения изомеров моноз (моносахаридов) часто используют проекционные формулы Э. Фишера. В этих формулах асимметрические атомы углерода не обозначают, но их подразумевают в точках пресечения вертикальной и горизонтальной линий:



D(+)-Глюкоза (природная)



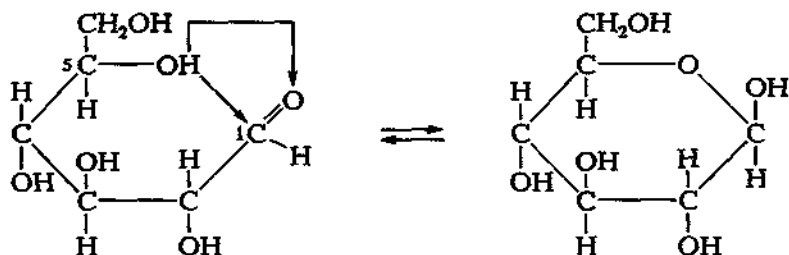
D(-)-Фруктоза (природная)

Формулы показывают различное положение атомов водорода и гидроксигрупп в пространстве относительно углеродной цепи. Атомы углерода обычно нумеруют с того конца цепи, к которому ближе расположена карбонильная группа (в альдозах нумерацию всегда начинают с атома углерода альдегидной группы).

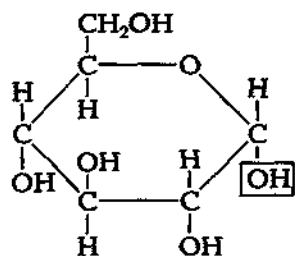
Однако моносахариды существуют не только в виде открытых цепных форм, но и в виде циклов. Открытая и циклическая формы являются таутомерными и способны самопроизвольно переходить одна в другую в водных растворах. Открытая форма содержит сво-

бодную альдегидную или кетонную группу. Циклическая форма таких групп не содержит.

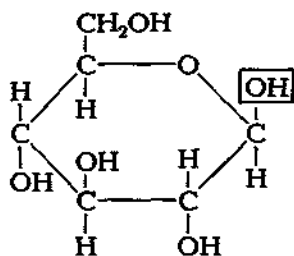
Атомы углерода могут свободно вращаться вокруг σ -связей, расположенных под углом $109^{\circ}28'$, при этом атом углерода C_1 альдегидной группы может приблизиться к атому углерода C_5 , с которым связана гидроксильная группа. В альдегидной группе разрывается π -связь: к атому кислорода присоединяется атом водорода гидроксигруппы, атом C_1 образует связь через атом кислорода с C_5 . Цикл замыкается:



Новая гидроксигруппа появляется у атома C_1 , она может занять в пространстве два положения: над и под плоскостью цикла, а потому возможны две циклические формы глюкозы:

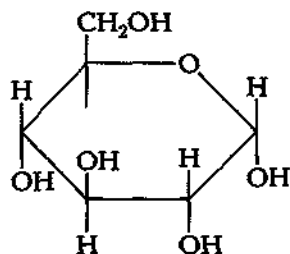


α -Форма глюкозы

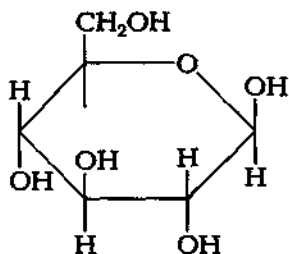


β -Форма глюкозы

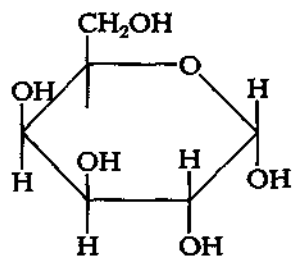
В качестве примера приведем циклические формулы гексоз:



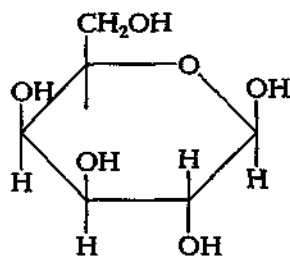
α -Глюкоза



β -Глюкоза

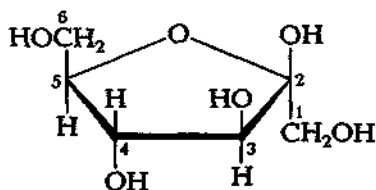


α -Галактоза

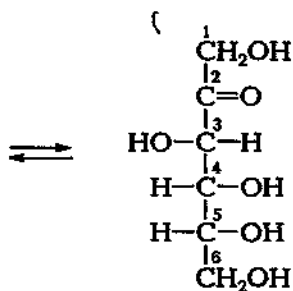


β -Галактоза

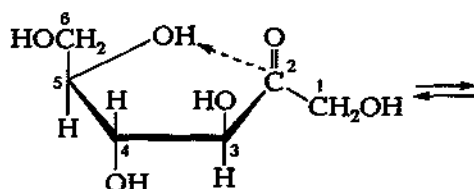
и пентоз:



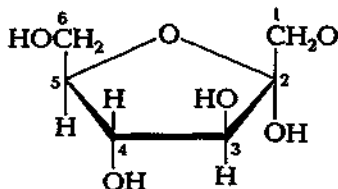
β -D-Фруктоза



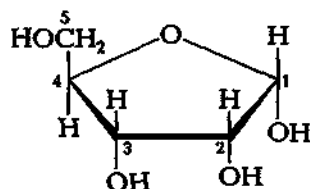
Фруктоза $C_6H_{12}O_6$



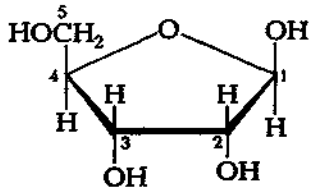
Фруктоза



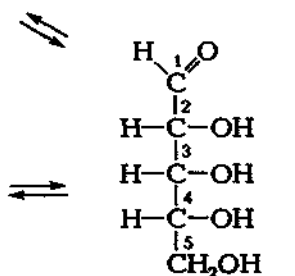
α -D-Фруктоза



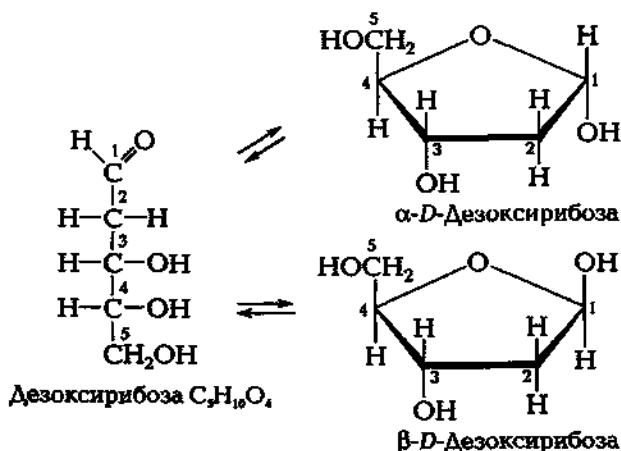
α -D-Рибоза



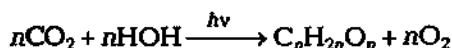
β -D-Рибоза



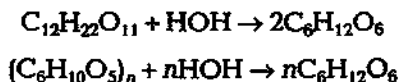
Рибоза $C_5H_{10}O_5$



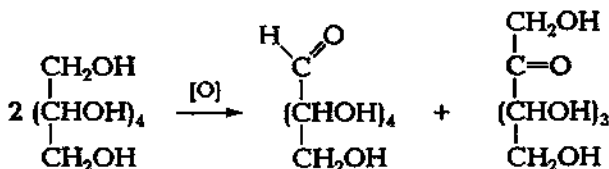
Способы получения. Фотосинтез в растениях из оксида углерода(IV) и воды:



2. Гидролиз ди- и полисахаридов — один из основных методов получения моносахаридов:

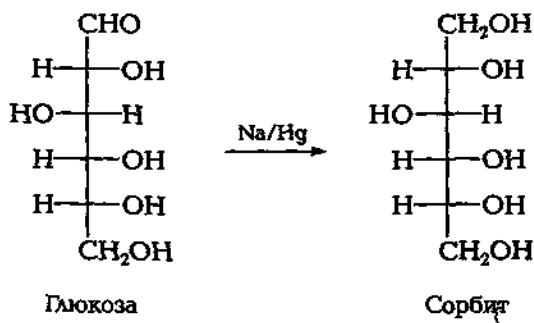


3. Неполное окисление шестиатомных спиртов:

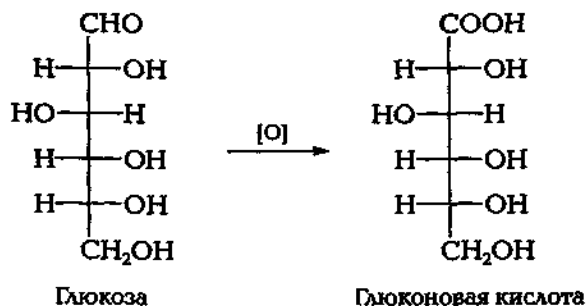


Химические свойства. Рассмотрим свойства моносахаридов на примере глюкозы. При этом глюкоза будет представлена в альдегидной и в циклической форме.

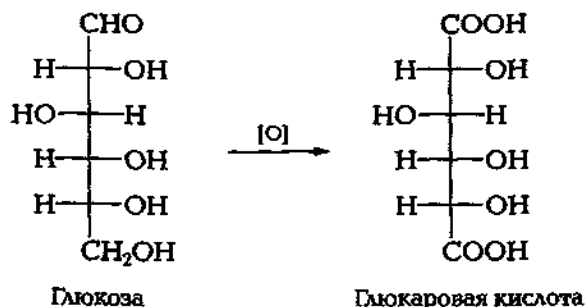
Восстановление. При действии восстановителей (амальгама натрия, борогидрид натрия) глюкоза превращается в шестиатомный спирт сорбит:



Окисление. Бромная (или хлорная) вода окисляет альдегидную группу до карбоксильной:

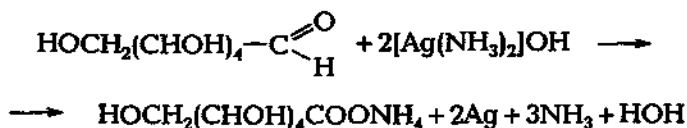


Более сильные окислители (например, концентрированная HNO_3) превращают в карбоксильную не только альдегидную, но и первичную спиртовую группу с образованием двухосновных кислот:

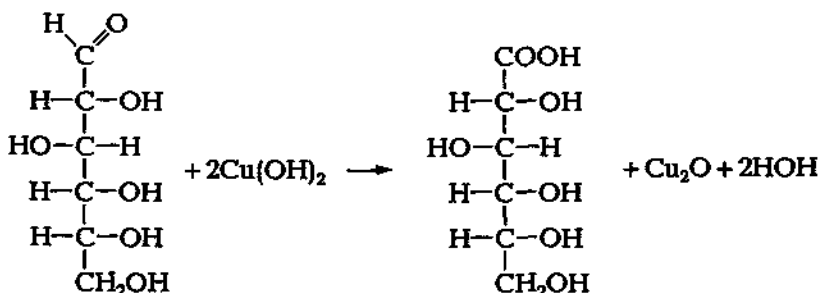


Все моносахариды — восстанавливающие сахара. Для них характерны реакции альдегидной группы: реакция «серебряного зеркала» и взаимодействие с фелинговой жидкостью — щелочным раствором CuSO_4 (качественные реакции), например:

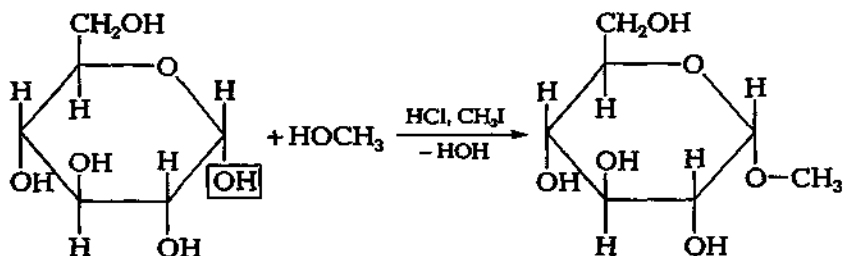
- реакция «серебряного зеркала» (при нагревании);



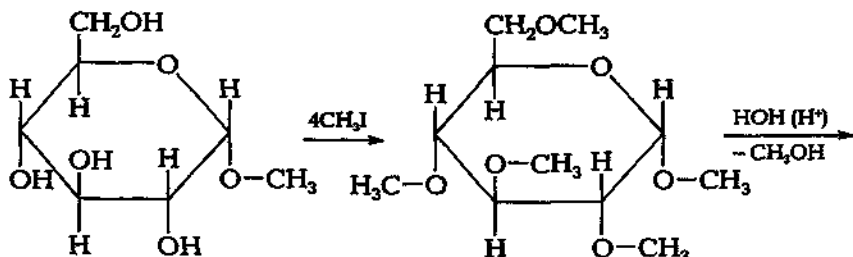
■ реакция с гидроксидом меди(II) при нагревании:

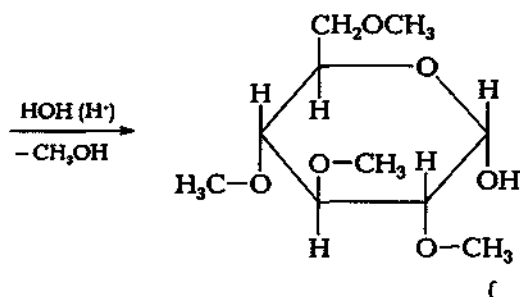


Алкилирование. Образуются неполные и полные простые эфиры. В реакции наиболее активно участвует полуацетальный гидроксил с образованием эфира гликозида (для глюкозы — глюкозида). Связь алкила с углеродом через кислородный мостик называют гликозидной (или глюкозидной) связью:

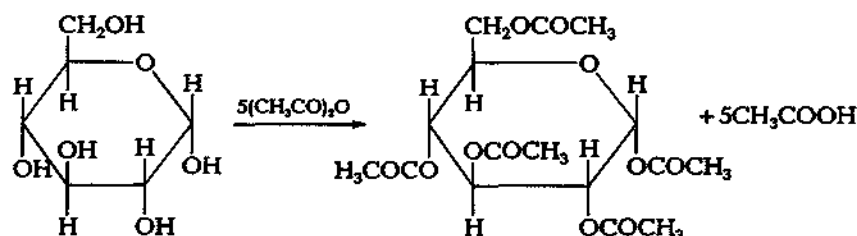


Образовавшийся глюкозид может вступать в реакцию с метилиодидом CH_3I (в присутствии Ag_2O) с образованием пентаметилглюкозы. Возможен частичный гидролиз по метильной группе, связанной с атомом кислорода глюкозидного гидроксила:

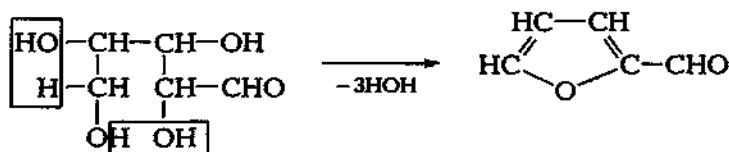




Ацилирование. Образуются сложные эфиры. При нагревании уксусного ангидрида с глюкозой образуется пента-О-ацтилглюкоза:



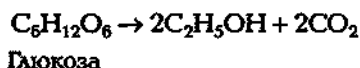
Действие кислот. При нагревании пентоз с минеральными кислотами отщепляется молекула воды и образуется фурфурол:



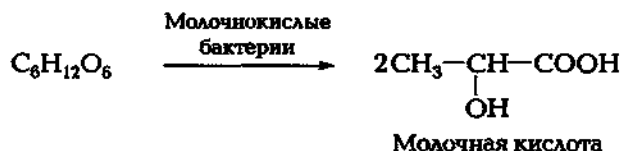
Фурфурол можно обнаружить при помощи цветной реакции с флороглюцином и таким образом отличить пентозы от гексоз, реакция которых с кислотами идет сложнее.

Процессы брожения. Эти процессы протекают под влиянием различных микроорганизмов. Известны различные виды брожения:

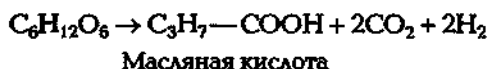
- **спиртовое брожение** — образуется этиловый спирт



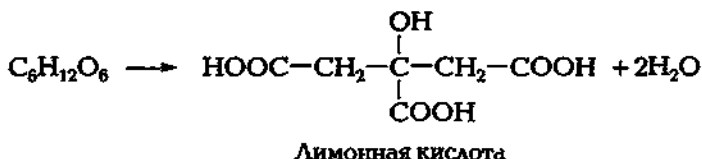
- **молочнокислое брожение**



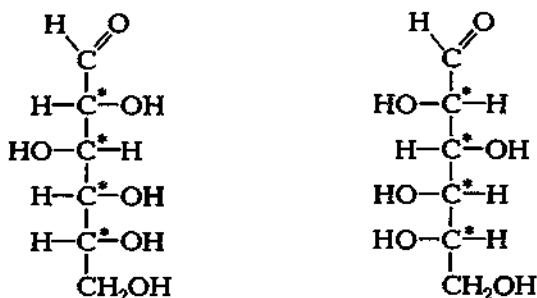
■ *маслянокислое брожение:*



■ *лимоннокислое брожение:*



Стереохимия моносахаридов. Для моносахаридов характерно большое число стереоизомеров, так как в состав их молекул входит несколько асимметрических атомов углерода. В открытой форме молекулы глюкозы содержится четыре асимметрических атома углерода. Следовательно, число возможных оптических изомеров для глюкозы равно $2^4 = 16$. Эти 16 стереоизомеров образуют 8 пар антиподов: 8 стереоизомеров *D*-ряда и 8 стереоизомеров *L*-ряда; например, *D*-глюкоза и антипод — *L*-глюкоза:

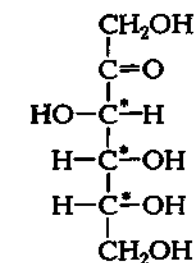


D(+)-Глюкоза (природная)

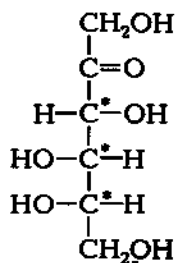
L(-)-Глюкоза (синтетическая)

Кроме глюкозы имеется еще семь альдогексоз: галактоза, манноза, аллоза, альтроза, гулоза, идоза и талоза. Каждая из них может относиться к *D*- и *L*-ряду.

В открытой форме молекулы фруктозы содержится три асимметрических атома углерода, поэтому для нее возможно 8 стереоизомеров ($2^3 = 8$). Например, изомеры фруктозы имеют вид:



D(-)-Фруктоза
(природная)

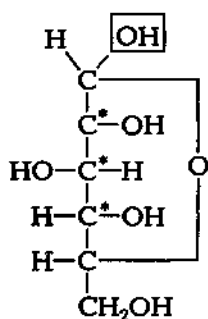


L(+)-Фруктоза
(синтетическая)

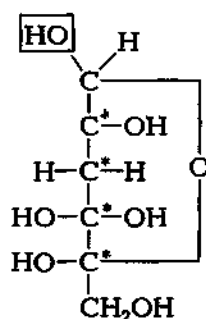
Кроме фруктозы существует еще три кетогексозы: сорбоза, тагато́за и псикко́за. Каждая из них также может относиться к *D*- и *L*-ряду.

Для циклических форм гексоз число стереоизомеров возрастает в два раза, потому что образование гликозидного гидроксила связано с появлением нового асимметрического атома углерода. Так, в молекуле α -глюкозы (или β -глюкозы) уже не четыре, а пять асимметрических атомов углерода, что приводит к появлению 32 стереоизомеров ($2^5 = 32$). Каждый из изомеров будет иметь по две дополнительные стереоформы, которые называют α - и β -формами, или *аномерами*.

α - и β -Формы не являются оптическими антиподами, а представляют собой *диастереомеры*, которые отличаются только конфигурацией первого атома углерода:

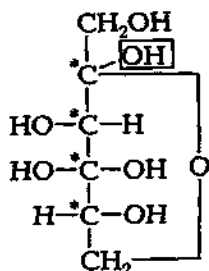


α -Форма глюкозы

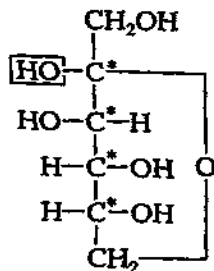


β -Форма глюкозы

Аналогичные формы характерны и для фруктозы, у которой появляется 16 стереоизомеров. Это связано с тем, что гликозидный гидроксил фруктозы образуется во втором тетраэдре (атом C_2):



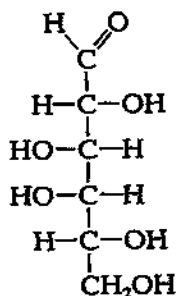
α -Форма фруктозы



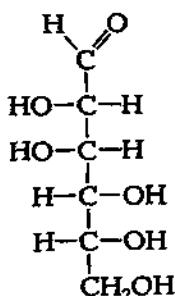
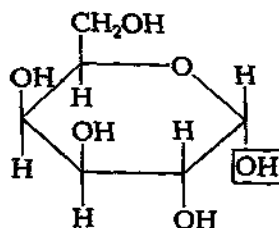
β -Форма фруктозы

Циклические α - и β -формы моноз имеют различные углы вращения. Так, водный раствор природной α -глюкозы вращает вправо на 112° , а β -глюкоза вращает в ту же сторону, но на 19° . Глюкоза с углом вращения, равным 112° , является α -аномером, глюкоза с углом вращения 19° — β -аномером. Равновесная же концентрация этих аномеров имеет удельное вращение, равное $+52,7^\circ$. В растворе аномеры переходят друг в друга с установлением подвижного равновесия. После установления равновесия в растворах природной $D(+)$ -глюкозы содержится около 36 % α -глюкозы и около 64 % β -глюкозы.

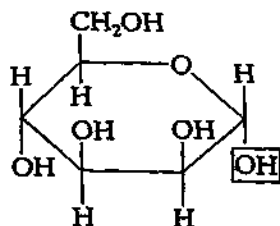
Приведем строение молекул наиболее распространенных изомеров альдогексоз — галактозы и маннозы:



Галактоза



Манноза

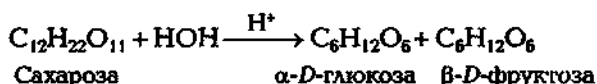


Маниоза отличается от глюкозы конфигурацией только второго тетраэдра. Такие углеводы, отличающиеся строением только одного (обычно второго) тетраэдра, называют *эпимерами*.

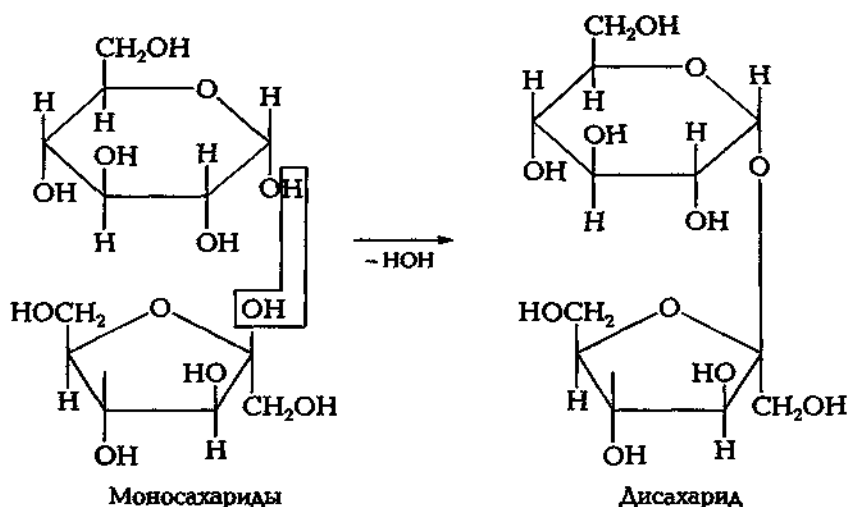
Аномерную пару можно рассматривать как частный случай эпимерной пары. Так, α -глюкоза и α -манноза — эпимеры, β -глюкоза и β -манноза — эпимеры, α - и β -глюкоза — аномеры, α - и β -манноза — аномеры.

19.3. ОЛИГОСАХАРИДЫ. ДИСАХАРИДЫ

В зависимости от числа молекул моносахаридов, образующихся при гидролизе олигосахаридов, последние подразделяют на дисахариды, трисахариды и т.д. Особенно хорошо известны дисахариды, которые являются природными веществами. В основном они состоят из гексоз, поэтому общая формула дисахаридов — $C_{12}H_{22}O_{11}$. При гидролизе молекула дисахарида образует две одинаковые или различные молекулы моносахаридов:



В состав дисахаридов, как и полисахаридов, входят моносахариды, находящиеся в циклических формах:

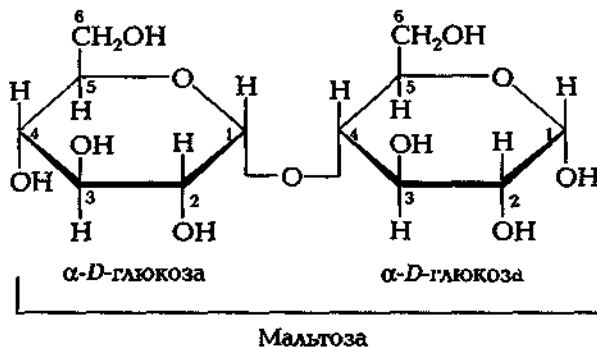
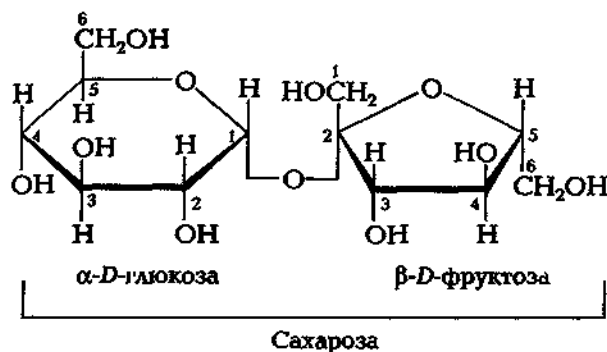


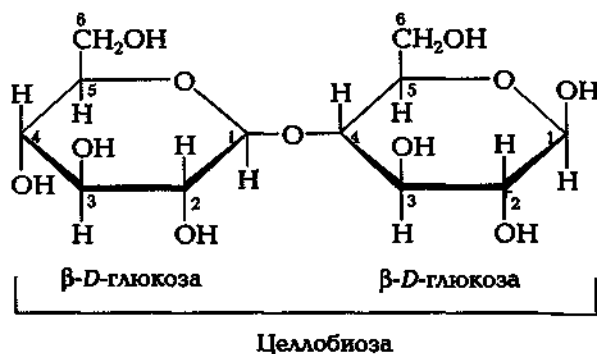
Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Связь между двумя молекулами моносахаридов устанавливается с помощью двух гидроксигрупп — по одной от каждой молекулы монозы. Однако характер этих гидроксидов может быть различным.

Если для связи используется полуацетальный (гликозидный) гидроксил только от одной молекулы, то в возникшем дисахариде вторая полуацетальная (гликозидная) группа будет сохранена. При химических превращениях эта группа может переходить в альдегидную форму и тогда дисахарид вступает в реакции, характерные для альдегидов. Такой дисахарид обладает восстанавливающими свойствами и называется *восстанавливающим*.

Однако молекула дисахаридов может образоваться при участии сразу двух полуацетальных гидроксидов. В этом случае гидроксил, способный переходить в альдегидную группу, отсутствует, и молекула дисахаридов не будет проявлять восстанавливающих свойств. Такие дисахариды называют *невосстанавливающими*.

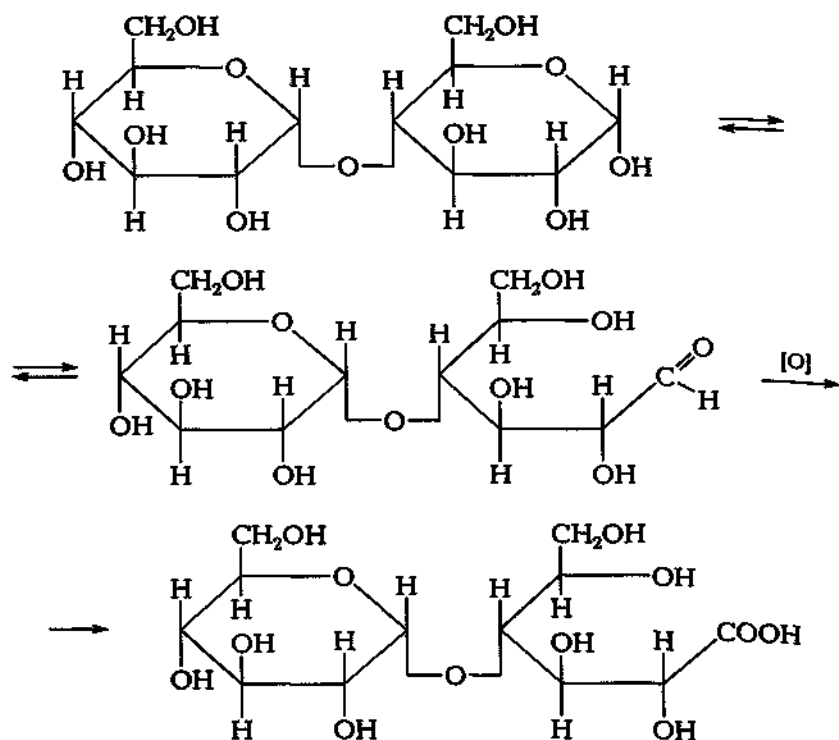
К невосстанавливающим дисахаридам относится сахароза, а к восстанавливающим дисахаридам относятся мальтоза, лактоза и целлобиоза:



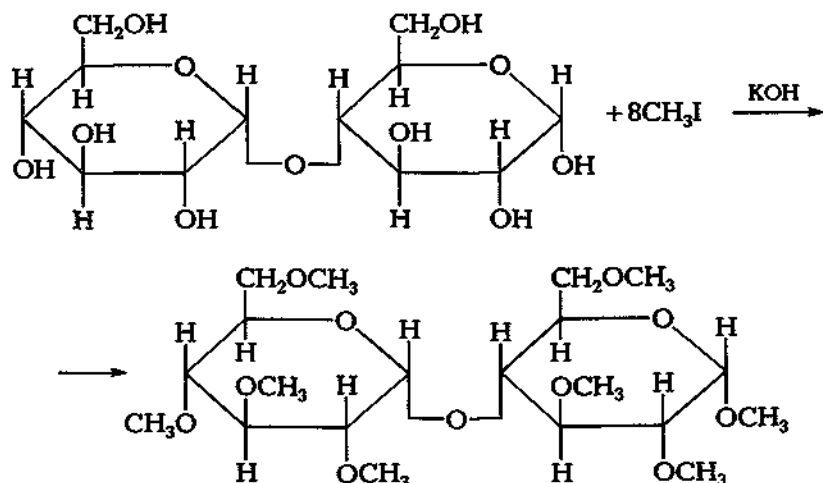


Химические свойства восстанавливающих дисахаридов. Рассмотрим эти свойства на примере мальтозы:

1) окисление (окислители — бромная вода, гидроксид меди(II))



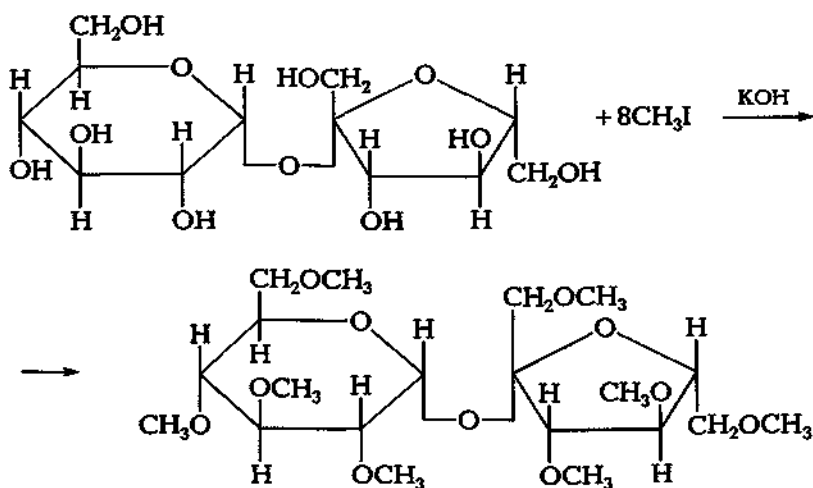
2) образование простых эфиров



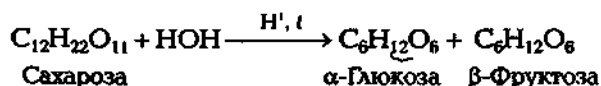
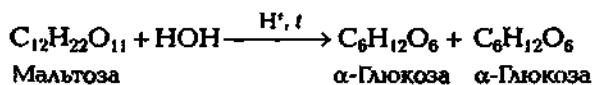
Химические свойства невосстанавливающих дисахаридов. Продемонстрируем эти свойства на примере сахарозы:

1) окисление — сахароза не имеет открытой формы, поэтому не взаимодействует с такими окислителями, как гидроксид меди(II), бромная вода;

2) образование простых эфиров:

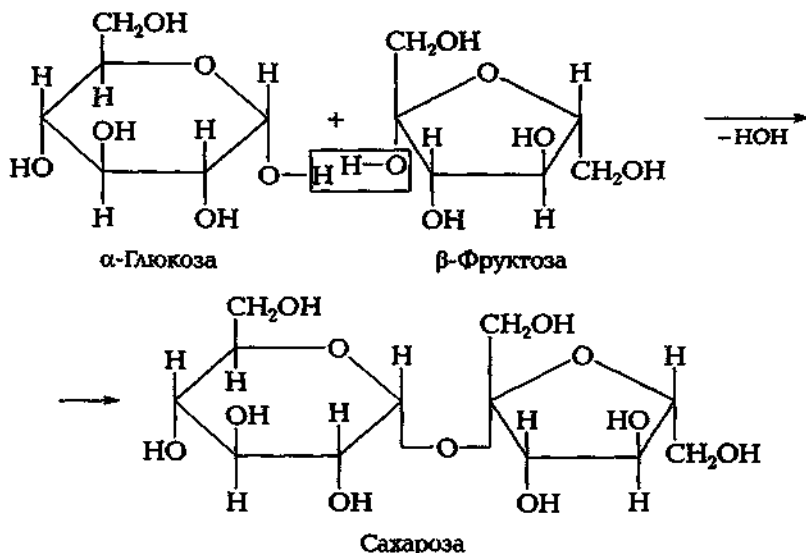


3) гидролиз дисахаридов характерен для восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов:



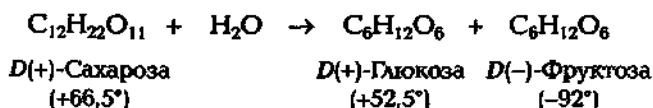
Некоторые представители дисахаридов. *Сахароза* — широко распространенный в природе дисахарид. Получают из сахарной свеклы или сахарного тростника.

Молекула сахарозы состоит из остатков двух различных моносахаридов — α-*D*-глюкозы и β-*D*-фруктозы, которые связаны между собой α-(1,4')-гликозид-гликозидной связью:



Сахароза не имеет таутомерных форм и не обладает восстанавливающими свойствами.

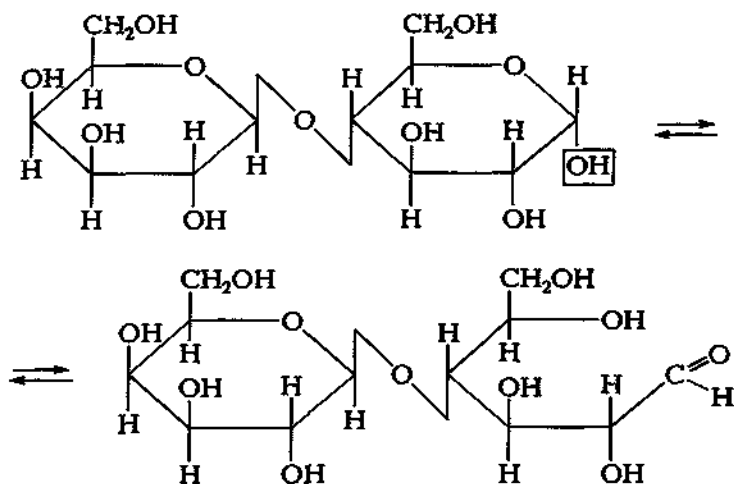
При гидролизе (кислотном или ферментативном) молекула сахарозы расщепляется на две молекулы — глюкозу и фруктозу:



Изменение угла вращения под влиянием гидролиза называют *инверсией*, а смесь глюкозы и фруктозы, полученной при этом, — *инвертным сахаром* (или искусственным мёдом). Реакция известна под названием «инверсия тростникового сахара».

Сахароза является важным продуктом питания. Некоторые производные сахарозы, например ее простые и сложные эфиры, нашли промышленное применение. Так, октаацетат сахарозы применяют в качестве прослойки при изготовлении стекла «триплекс», а ее бензоат используют для уменьшения вязкости различных полимерных материалов. Сложные эфиры сахарозы и высших жирных кислот, обладая высокой моющей способностью, могут использоваться в качестве детергентов. Так, стеарат сахарозы применяют как эмульгатор и стабилизатор лекарственных веществ, а также как компонент шампуней и моющих средств. Некоторые простые эфиры сахарозы, например октаметилсахарозу, применяют в качестве пластификаторов в производстве пластмасс.

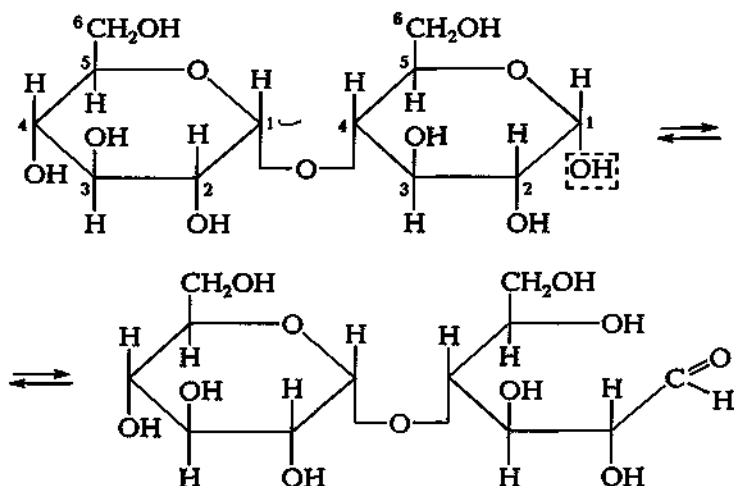
Лактоза (молочный сахар) — важнейшее питательное вещество, содержащееся в молоке. При гидролизе лактоза распадается на α -D-глюкозу и β -D-галактозу. В молекуле лактозы присутствует полуацетальный гидроксил, поэтому лактоза существует в двух таутомерных формах, одна из которых альдегидная:



Лактоза — восстанавливающий дисахарид. Связь между остатками моносахаридов в лактозе β -(1,4')-гликозид-гликозного типа. Лактоза менее сладкая, чем сахароза.

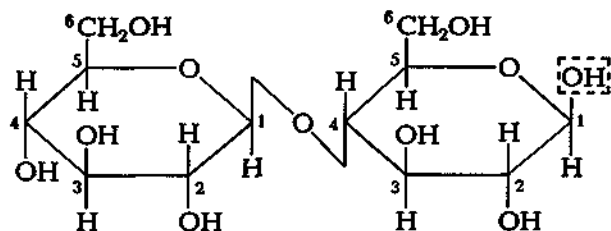
Мальтоза (солодовый сахар) — продукт неполного гидролиза крахмала, происходящего под влиянием ферментов, содержащихся в солоде (проросших зернах ячменя). При гидролизе молекула мальтозы распадается на две молекулы α -D-глюкозы. Этот дисахарид существует в двух таутомерных формах, так как при его образовании один из полуацетальных гидроксидов сохраняется. Поэтому мальто-

за — восстанавливающий дисахарид. Остатки двух циклических форм α -D-глюкозы связаны между собой α -(1,4')-гликозид-гликозной связью:



Мальтоза также уступает по сладости сахарозе.

Целлобиоза — промежуточный продукт гидролиза целлюлозы. Относится к восстанавливающим дисахаридам, так как может существовать в двух таутомерных формах. Основное отличие от мальтозы — наличие β -(1,4')-гликозид-гликозной связи между остатками глюкозы:



19.4. ПОЛИСАХАРИДЫ

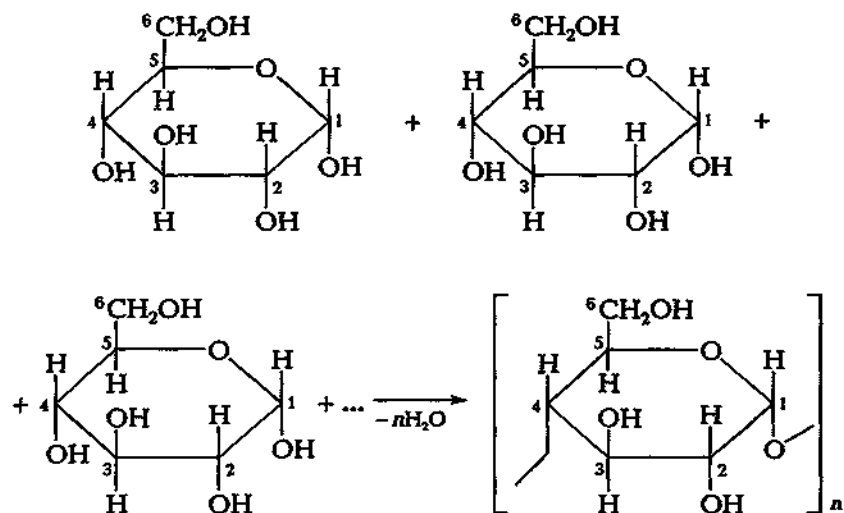
Молекулы полисахаридов можно рассматривать как продукты конденсации большого числа молекул моносахаридов друг с другом. Состав их выражается формулой $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$; молекулярные массы природных полисахаридов составляют от нескольких тысяч до не-

скольких миллионов. Важнейшие из полисахаридов — крахмал и целлюлоза.

Крахмал. Это — самый распространенный в природе полисахарид. Он образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в корнях, клубнях и семенах. Зерна риса, пшеницы, ржи и других злаков содержат 60—80 % крахмала, клубни картофеля — 15—25 %. В животном мире важную роль играет родственный крахмалу полисахарид гликоген, откладывающийся в основном в печени. Внешний вид крахмала хорошо известен: это — белое вещество, состоящее из мелких зерен. Крахмал нерастворим в холодной воде, набухает и постепенно растворяется в горячей. Образующиеся вязкие растворы при понижении температуры превращаются в студневидную массу — клейстер.

В технике крахмал получают в основном из картофеля. В состав крахмала входят два полисахарида — амилоза (20—30 %) и амилопектин (70—80 %). Эти полисахариды построены из остатков α -D-глюкозы, связанных между собой α -(1,4')-гликозид-гликозидными связями.

Схематично можно представить образование крахмала как реакцию поликонденсации α -D-глюкозы:



Имея одинаковый химический состав, амилоза и амилопектин различаются пространственным строением. Молекулы амилозы построены линейно (нитеобразно), а молекулы амилопектина имеют боковые ответвления (это полимер разветвленного строения) (рис. 19.1).



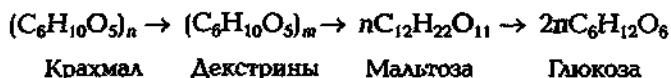
Рис 191. Схематичное строение составных частей крахмала.

а — амилоза, б — амилопектин

Различаются эти полисахариды и по молекулярной массе: молекулярная масса амилозы достигает 200 000, амилопектина — более 1 000 000.

Амилоза не образует при набухании клейстера, с иодом дает характерное темно-синее окрашивание; амилопектин же ответствен за образование клейстера, а с иодом дает лишь слабое фиолетовое окрашивание.

При гидролизе крахмала (при нагревании в присутствии минеральных кислот или при действии ферментов) образуются различные промежуточные продукты:



Крахмал является невосстанавливающим полисахаридом. Качественная реакция на крахмал — появление синего окрашивания при добавлении к нему раствора иода.

Декстрины — менее сложные, чем крахмал, полисахариды. Они являются продуктами неполного гидролиза амилопектина. В отличие от крахмала декстрины — восстанавливающие полисахариды. Промышленный способ получения декстринов — нагревание крахмала до 180—200 °С. Например, процесс хлебопечения как раз и состоит в превращении крахмала в декстрины. Блестящая поверхность накрахмаленного белья после глажения также объясняется образованием декстринов.

Ферментативный гидролиз крахмала имеет промышленное значение в производстве этилового спирта из зерна или картофеля. Процесс начинается с превращения крахмала в глюкозу, которую затем сбраживают. Используя специальные культуры дрожжей и изменяя условия, можно направить брожение и в сторону получения бутилового спирта, ацетона, молочной, лимонной, глюконовой кислот и др.

Подвергая крахмал гидролизу кислотами, можно получить глюкозу в виде чистого кристаллического препарата либо в виде патоки — окрашенного некристаллизующегося сиропа.

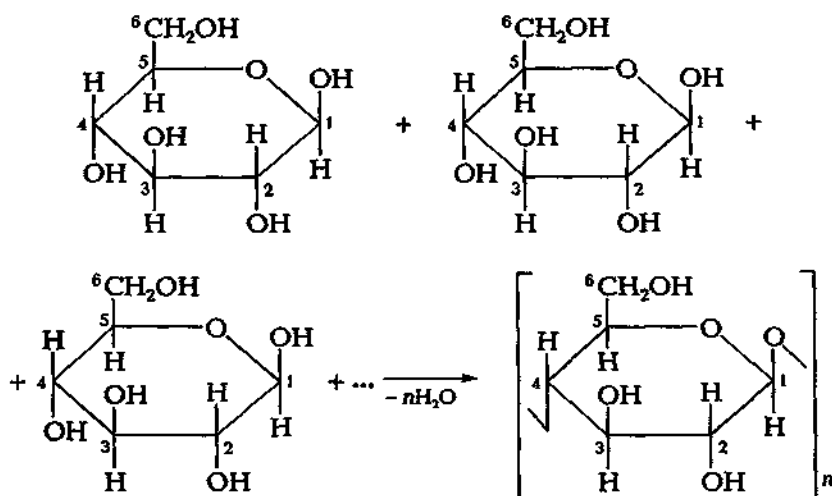
Наибольшее значение крахмал имеет в качестве пищевого продукта: в виде хлеба, картофеля, круп. Кроме того, чистый крахмал применяют в пищевой промышленности в производстве кондитерских и кулинарных изделий, колбас. Значительное количество крахмала употребляют для проклеивания (шлахтования) тканей, склеивания бумаги и картона, производства канцелярского декстринового клея.

В аналитической химии крахмал служит индикатором в методе иодометрического титрования.

Целлюлоза. Это — главный «строительный материал» растений; из целлюлозы состоят стенки растительных клеток. Например, волокна хлопчатника, известные всем в виде ваты, на 98 % состоят из целлюлозы. Целлюлоза не плавится и не переходит в парообразное состояние; при нагревании примерно до 350 °С она разлагается — обугливается. Она нерастворима в воде и большинстве других неорганических и органических растворителей.

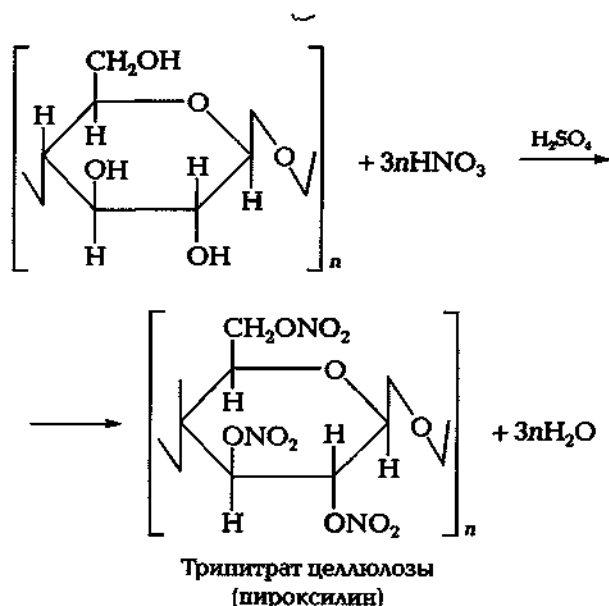
Целлюлоза (клетчатка) представляет собой полисахарид, построенный из глюкозных звеньев. Ее строение напоминает строение амилозы, т. е. она тоже имеет линейное строение, но остатки глюкозы связаны между собой β -гликозидными связями, а не α -гликозидными, как в амилозе.

Схематично можно представить образование целлюлозы как реакцию поликонденсации β -D-глюкозы:



Эти цепи вытянуты и уложены пучками, в которых они удерживаются друг около друга за счет множественных межмолекулярных водородных связей с участием гидроксигрупп. Целлюлоза имеет линейную структуру.

В зависимости от числа гидроксигрупп, вступивших в реакцию этерификации, образуются различные эфиры — мононитрат, динитрат и тринитрат целлюлозы (пироксилин):



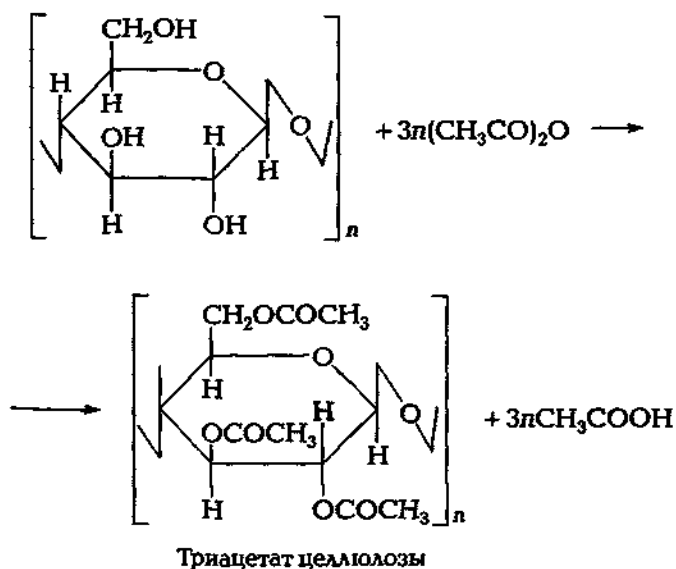
Смесь моно- и динитрата целлюлозы называют коллоксилином. Он применяется для синтеза нитролака, для изготовления нитролинолеума, нитрокрасок и эмалей.

При обработке коллоксилина спиртом и камфорой можно получить целлулоид (первая синтезированная пластмасса, 1869 г.). Нитрат целлюлозы используют для получения замазки для строительных целей.

При нанесении динитратов целлюлозы на ткани получают дерматин — искусственную кожу для обивки мебели, а также лидерин для переплета книг.

Тринитрат целлюлозы используют для производства бездымного пороха.

При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты) или уксусным ангидридом образуется сложный эфир — ацетат целлюлозы или триацетат целлюлозы:



Ацетаты целлюлозы применяют в производстве ацетатного волокна, пластмасс, негорючей киноплёнки, лаков (по дереву, металлу, бумаге и ткани), изоляционной плёнки и др. Сложные эфиры целлюлозы — ацетобутираты и ацетопропионаты используют в производстве пластмасс и лаков. Эфироселлюлозные пластмассы применяют для изготовления приборных щитков в автомобиле-, самолето-, корабле- и вагостроении. Используют для изготовления деталей телевизоров, радиоприемников, телефонов и др. Из целлюлозы в щелочной среде путем продавливания продукта через фильеры получают вискозное волокно. Вискозное волокно идет на изготовление тканей. Из высокопрочного волокна получают вискозный корд (для автомобильных покрышек) и искусственную кожу (кирза). Из вискозы получают целлофан. Целлофан применяют в качестве упаковочного материала, а также при производстве железобетонных изделий в качестве разделительного слоя.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. В чем различие строения а) между глюкозой и фруктозой б) глюкозой и маннозой?
2. Постройте все возможные структурные формулы тетроз и пентоз. Изобразите стереоизомеры проекционными формулами.

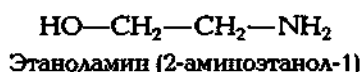
- 3 Напишите структурные формулы циклических форм тетроз и пентоз. Как изменится число возможных стереоизомеров по сравнению с их числом для альдегидных форм?
- 4 Напишите проекционные формулы а) α -D-оксимасляной кислоты; б) L-2-окси-3-метилбутановой кислоты
5. Дайте обозначения согласно R,S-номенклатуре следующим кислотам а) α -D-оксимасляная; б) L-2-окси-3-метилбутановая, в) (+)-винная; г) мезовинная
6. С помощью каких химических реакций можно различить сахарозу и мальтозу?
- 7 В чем заключается сходство крахмала и целлюлозы? Чем они отличаются?

АМИНОСПИРТЫ. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

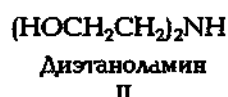
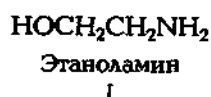
20.1. АМИНОСПИРТЫ

Аминоспирты — производные углеводов, в молекулах которых содержатся одновременно amino- и гидроксигруппы.

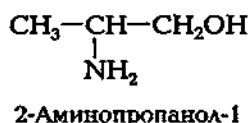
Например:



Аминоспирты можно рассматривать как аминопроизводные соответствующих спиртов. Аминоспирты могут быть первичными (I), вторичными (II) и третичными (III); например:

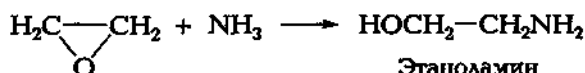


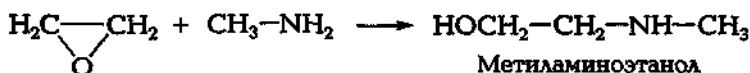
Номенклатура. Согласно систематической номенклатуре аминоспирты называют как производные спиртов:



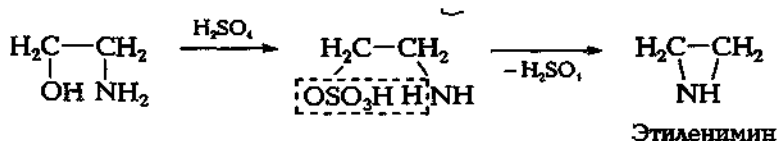
Изомерия этих соединений связана с взаимным расположением аминогрупп и гидроксигрупп в углеродной цепи.

Способы получения. Одним из основных способов получения аминоспиртов является присоединение аммиака или аминов к оксиду этилена:





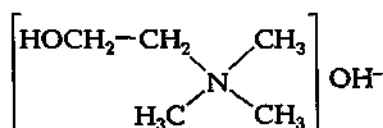
Химические свойства. Аминоспирты обладают свойствами спиртов и аминов. α -Аминоспирты, теряя воду (в присутствии серной кислоты), превращаются в этиленимины:



Некоторые представители. *Этаноламин* $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (*холамин*) — густая маслянистая жидкость ($t_{\text{кип}} = 171^\circ\text{C}$); смешивается с водой в любых соотношениях. Обладает сильными основными свойствами.

Этаноламины широко используют в технике в качестве эмульгаторов и поверхностно-активных веществ, а также в различных процессах газоочистки (для поглощения кислых газов).

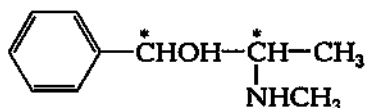
Холин (гидроксид β -гидроксиэтилтриметиламмония) —



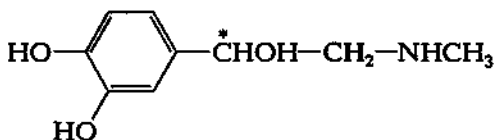
Холин $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{—N}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{OH}]^-$ — это четвертичное аммониевое основание, входящее в состав фосфатидов. Обладает основными свойствами, с кислотами образует соли. Входит в состав лецитинов — природных жироподобных веществ, содержащих фосфор, находящихся в мозговой и нервной тканях.

Синтетический холин используют в животноводстве и птицеводстве как добавку к кормам. При дегидратации холина, в частности при гниении белков, образуется ядовитый непредельный амин — нейрин $[\text{CH}_2=\text{CH—N}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{OH}]^-$.

Эфедрин входит в состав некоторых видов растений; применяется как лекарственное средство, возбуждающее центральную нервную систему и сужающее сосуды. В его молекуле имеются два асимметрических атома углерода, поэтому он существует в виде четырех (2^2) пространственных изомеров. В природе встречается левовращающий изомер:



Эфедрин



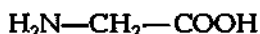
Адреналин

Адреналин играет роль гормона в организме животных и человека, регулирует важные жизненные процессы (обмен углеводов, сердечную деятельность). По строению он сходен с эфедрином, но у него имеются гидроксигруппы и в ядре. Природный адреналин представляет собой левовращающий изомер. Его правовращающий антипод в 15 раз слабее по физиологическому действию.

20.2. АМИНОКИСЛОТЫ

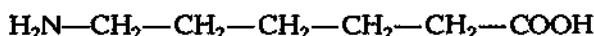
Аминокислоты — органические соединения, содержащие две функциональные группы — карбоксильную —COOH и аминогруппу —NH₂.

Простейшей аминокислотой является аминокусусная кислота (глицин):



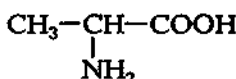
В молекулах аминокислот может содержаться несколько аминок и карбоксильных групп. Встречаются аминокислоты, содержащие в молекуле гидроксигруппы (—OH) и тиольные группы (—SH). В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе различают α-, β- и γ-аминокислоты.

Номенклатура. Аминокислоты имеют тривиальные названия (например, аминокусусную кислоту называют гликоколом или глицином, аминопропионовую кислоту — аланином и т. д.). Название аминокислоты согласно систематической номенклатуре складывается из названия соответствующей карбоновой кислоты с добавлением в качестве приставки «амино-». Положение аминогруппы в цепи указывают цифрами:

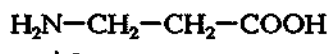


6-Аминогексановая кислота

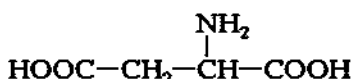
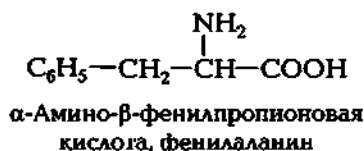
Изомерия. В случае аминокислот изомерия зависит от изомерии углеродной цепи и от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу (α -, β -, γ -аминокислоты и т. д.):



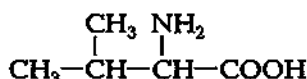
1-Аминопропановая кислота,
 α -аминопропионовая кислота,
 α -аланин



2-Амипропановая кислота,
 β -аминопропионовая кислота,
 β -аланин

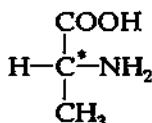


α -Аминоянтарная кислота,
аспарагиновая кислота

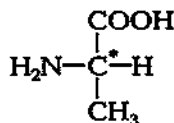


α -Аминоизовалериановая
кислота, валин

Все аминокислоты, кроме аминокислоты, содержат асимметрические атомы углерода, поэтому у них есть оптические изомеры (антиподы). Различают *D*- и *L*-ряды аминокислот:



D(-)-Аланин

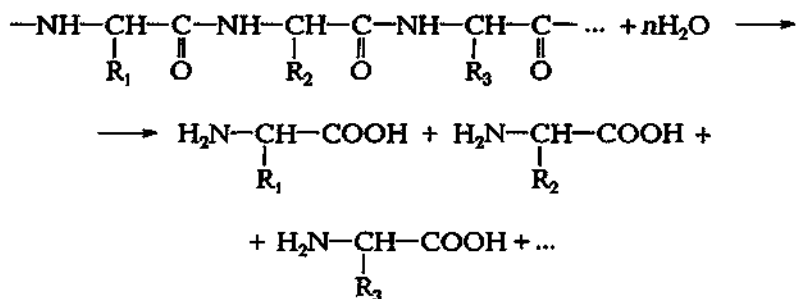


L(+)-Аланин

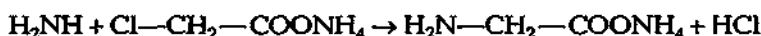
Следует отметить, что все аминокислоты, входящие в состав белков, относятся к *L*-ряду.

В состав белков могут входить аминокислоты различных групп (рис. 20.1).

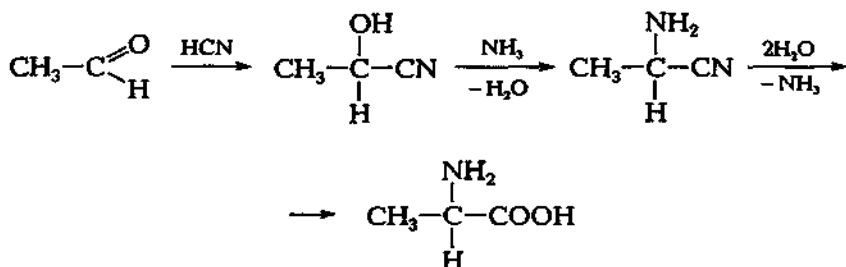
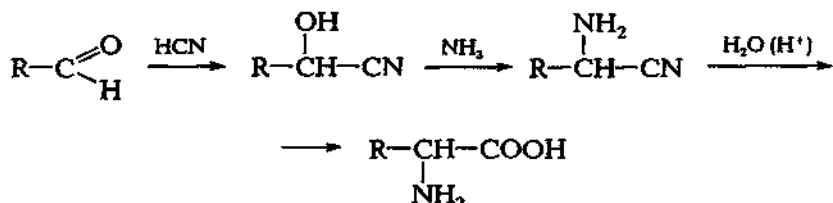
Получение аминокислот. 1. Гидролиз белковых веществ — при этом образуется смесь различных α -аминокислот, из которой можно выделить отдельные аминокислоты в чистом виде:



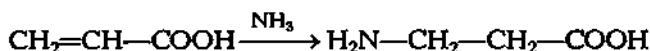
2. Действие аммиака на аммониевые соли галогенозамещенных карбоновых кислот:



3. Действие дианида аммония (HCN , NH_3) на альдегиды и кетоны (синтез Н. Д. Зелинского). Процесс идет через образование циангидрина, затем — аминонитрила, образующего при гидролизе α -аминокислоту:

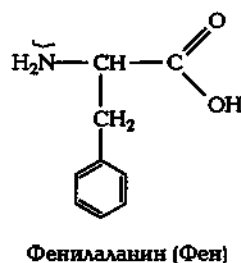
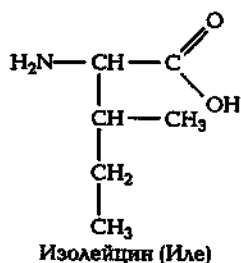
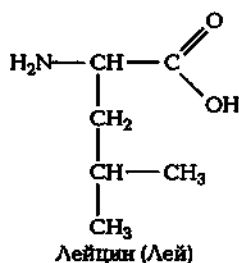
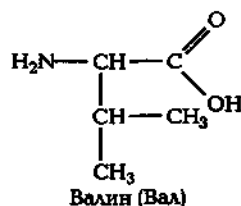
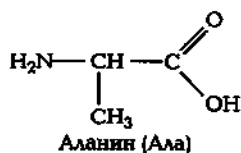
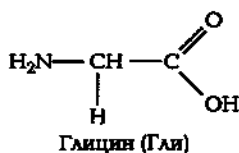


4. Присоединение аммиака к непредельным кислотам:

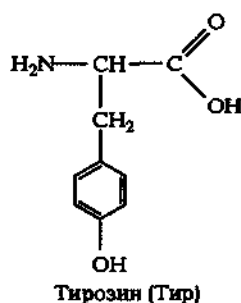
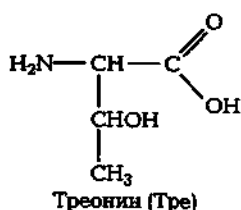
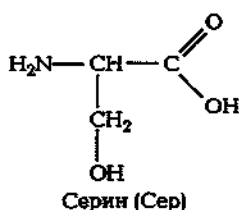


Такое присоединение идет против правила Марковникова, но в соответствии с теорией взаимного влияния атомов.

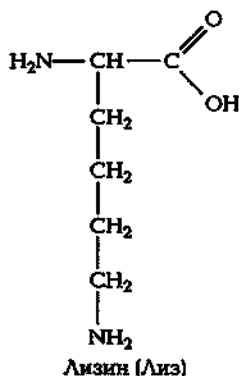
МОНОАМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



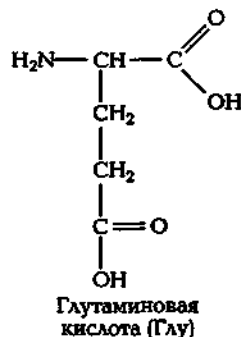
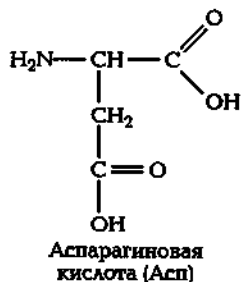
ГИДРОКСИАМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



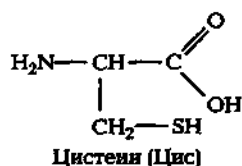
ДИАМИНО-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



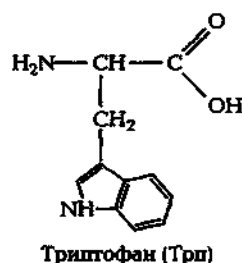
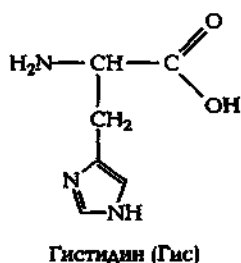
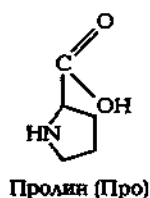
МОНОАМИНОДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



АМИНОКИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРУ



ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ



АМИДЫ

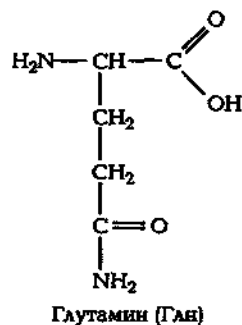
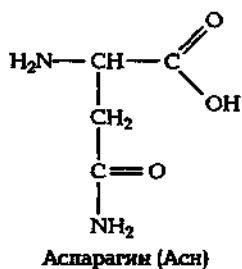
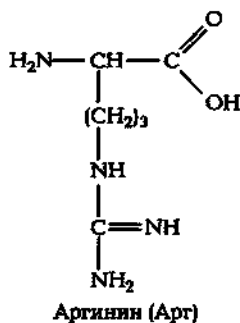
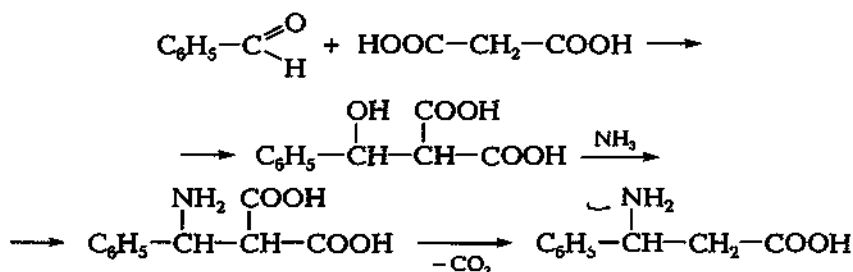
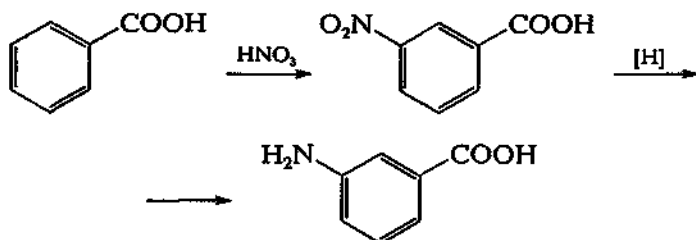


Рис 20.1 Аминокислоты, входящие в состав белков (в скобках приведены сокращенные обозначения аминокислот)

5. Действие альдегидов и аммиака на малоновую кислоту (синтез β -аминокислот по В. М. Родионову). Реакция начинается с альдольной конденсации, затем гидроксигруппа замещается на аминогруппу, образовавшийся продукт декарбоксилируется:



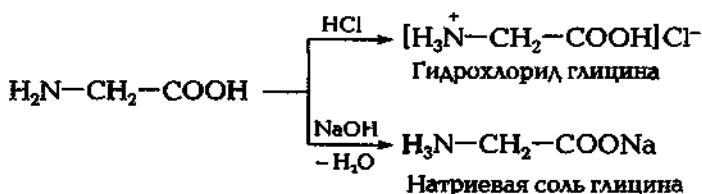
6. Восстановление нитрозамещенных кислот — этот способ важен для синтеза ароматических аминокислот:



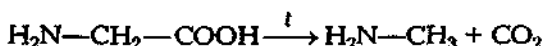
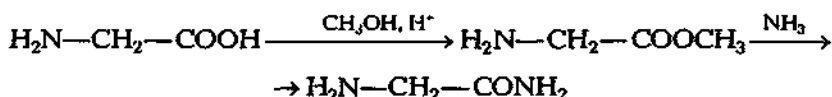
7. Микробиологический синтез: в настоящее время некоторые аминокислоты получают с помощью микроорганизмов, вырабатывающих в процессе своей жизнедеятельности определенные аминокислоты. Так, например, получают пищевой лизин.

Химические свойства. Аминокислоты проявляют свойства, характерные для карбоновых кислот и для аминов. Также они обладают специфическими свойствами как соединения, содержащие две различные по природе функциональные группы.

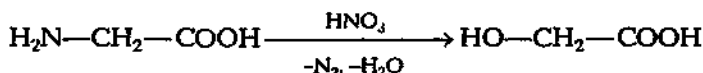
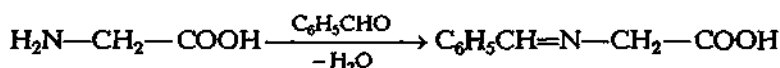
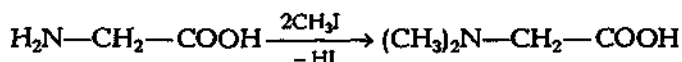
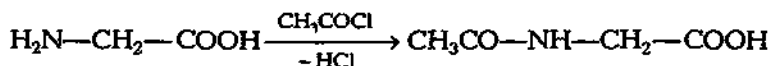
Образование солей. Аминокислоты образуют соли как с кислотами, так и с щелочами:



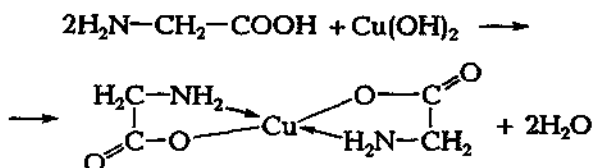
Реакции по карбоксильной группе. Такие реакции демонстрируют следующие уравнения:



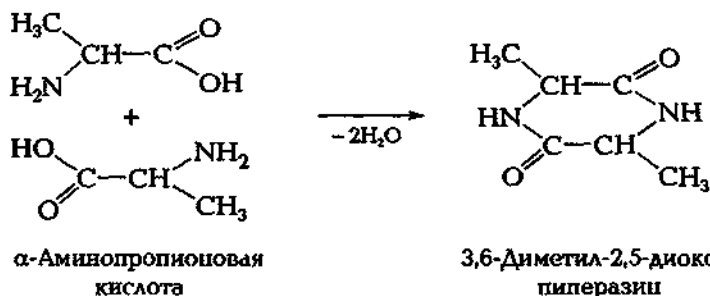
Реакции по аминогруппе. В качестве примера приведем следующие уравнения:



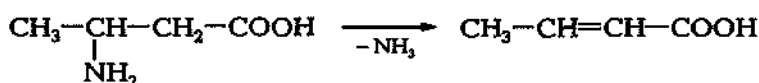
Образование внутримолекулярных солей α -аминокислот. В этих солях ион меди(II) связан семиполярными связями с атомами азота:



Поведение аминокислот при нагревании. α -Аминокислоты образуют циклические амиды — диоксопиперазины:



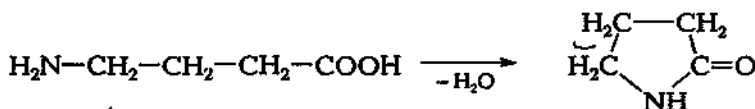
β -Аминокислоты легче других аминокислот теряют молекулу аммиака и превращаются в непредельные кислоты:



β -Аминомасляная кислота

Кротоновая кислота

γ -Аминокислоты образуют внутримолекулярные циклические амиды — лактамы:



γ -Аминомасляная кислота

Лактам γ -аминомасляной кислоты

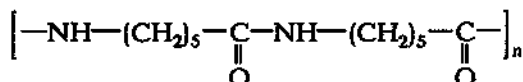
Некоторые представители. Аминоуксусная кислота (глицин) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 292^\circ\text{C}$), хорошо растворимое в воде. Получают гидролизом желатина или синтезируют из хлоруксусной кислоты. В живом организме принимает участие в процессе детоксикации (обезвреживания).

α -Аминопропионовая кислота (α -аланин) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 297^\circ\text{C}$). Хорошо растворимо в воде. Получают из ацетальдегида. Входит в состав всех белков.

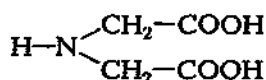
Аспарагиновая $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (α -аминоянтарная) кислота — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$). Частично растворима в воде. Образуется при гидролизе белков. Водный раствор имеет кислую реакцию на лакмус.

ε -Аминокапроновая $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ (6-аминогексановая) кислота — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 202-203^\circ\text{C}$). Легко растворяется в воде; в природе не встречается. Синтезируют для производства капролактама. Обладает кровеостанавливающим действием.

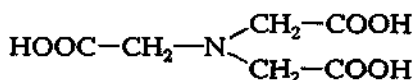
ε -Капролактam (лактam ε -аминокапроновой кислоты) — кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 68-70^\circ\text{C}$). Хорошо растворяется в воде и органических растворителях. При полимеризации капролактама образуется высокомолекулярное соединение — полиамид-6, из которого изготовляют волокно капрон:



Комплексоны — это особая группа α -аминокислот, содержащих два или три кислотных остатка, которые связаны с атомом азота. Наиболее простыми являются иминодиуксусная и нитрилотриуксусная кислоты:

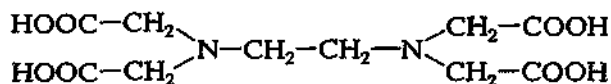


Иминодиуксусная кислота



Нитрилотриуксусная кислота
(трилон А)

Наиболее эффективным комплексоном является этилендиаминтетрауксусная кислота, диатриевая соль которой известна под названием «трилон Б»:

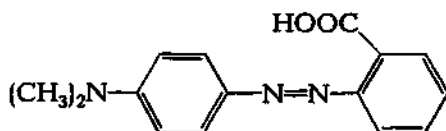


Этилендиаминтетрауксусная кислота

Важное свойство комплексонов — способность образовывать растворимые соли с ионами кальция, магния, бария и др. Это позволяет использовать комплексоны не только для анализа, но и в химическом и фармацевтическом производствах для устранения следов катионов и умягчения воды. Применяются они и в качестве экстрагентов для извлечения и очистки редкоземельных металлов.

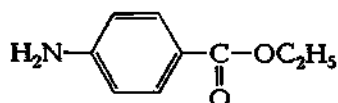
Аминобензойные кислоты: из трех изомерных кислот наибольшее значение имеют *о*-аминобензойная (антраниловая) и *п*-аминобензойная кислоты.

Из антраниловой кислоты получают азокраситель метиловый красный, который используют как индикатор:

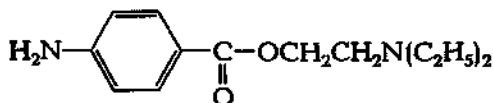


В кислой среде он имеет красный цвет, в нейтральной и щелочной — желтый.

Среди производных *п*-аминобензойной кислоты имеются важные лекарственные препараты:



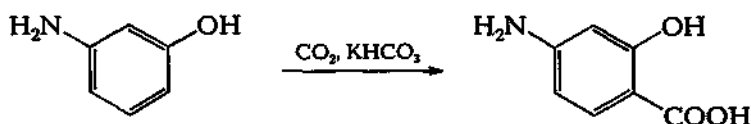
Анестезин



Новокаин

Оба вещества обладают местным анестезирующим действием. Они заменяют природный алкалоид кокаин, применение которого опасно из-за развивающегося болезненного привыкания к его употреблению.

p-Аминосалициловая кислота — противотуберкулезный лекарственный препарат. Ее получают из *m*-аминофенола и диоксида углерода:



20.3. БЕЛКИ

Белки — это природные высокомолекулярные органические вещества, макромолекулы которых построены из огромного числа остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

Из всех известных аминокислот только около 20 входят в состав белковых веществ.

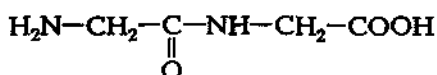
Белки являются основой всего живого на Земле. Ф. Энгельс писал, что жизнь есть способ существования белковых тел. Физическое состояние белков может быть столь же разнообразным, как и функции, которые они выполняют в организме.

Белок куриного яйца, мышцы, части скелета и суставов, кожа, волосистой покров, рога, копыта — это все различные виды белков. Белки содержатся в крови, в том числе гемоглобин, обеспечивающий перенос кислорода. В молоке содержится большая группа белков, в том числе белок казеин. Многочисленные ферменты — катализаторы обмена веществ в живых организмах — относятся к белковым веществам.

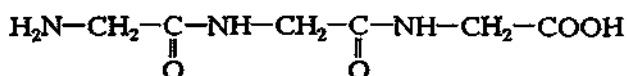
У растений белки не выполняют структурных функций; основу растительной клетки образует целлюлоза, тем не менее и в растениях белки выполняют жизненно важные функции, находясь в основном в семенах.

Состав и строение белков. Молекулы аминокислот связаны в белках пептидной связью —C(=O)—NH— . Соединения, образованные не-

сколькими молекулами α -аминокислот, называют пептидами:



Дипептид (глицилглицин)



Трипептид (глицилглицилглицин)

Белки представляют собой биополимеры α -аминокислот с очень высокой молекулярной массой (от 5 000 до нескольких миллионов). Системы, состоящие из множества соединенных между собой пептидных звеньев, называют полипептидами.

Структура белков. Различают четыре структуры белков — первичную, вторичную, третичную и четвертичную.

Первичная структура белка — последовательное чередование остатков α -аминокислот в молекуле. Чтобы выяснить первичную структуру гормона инсулина английскому биохимику Ф. Сэнджеру потребовалось 10 лет. В основе лежало гидролитическое расщепление белка на небольшие фрагменты и определение аминокислотной последовательности в них. Ф. Сэнджер установил, что молекулу инсулина образуют две полипептидные цепи (21 и 30 аминокислотных остатков), связанные друг с другом дисульфидными мостиками (—S—S—), которые образуются между остатками аминокислоты, содержащей серу.

Вслед за инсулином была расшифрована структура рибонуклеазы — фермента, в молекуле которого 124 аминокислотных остатка (рис. 20.2).

Вторичная структура белка — расположение полипептидной цепи в пространстве в виде спирали. Одной из моделей вторичной структуры белка является α -спираль, в которой полипептидную цепь следует представить себе в виде нити, как бы обвивающей поверхность цилиндра. Устойчивость α -спирали обеспечивается водородными связями между группами —NH и —C(=O)— . Другая структура —

β -форма, представляет собой «жгут» связанных водородными связями вытянутых полипептидных цепей (рис. 20.3).

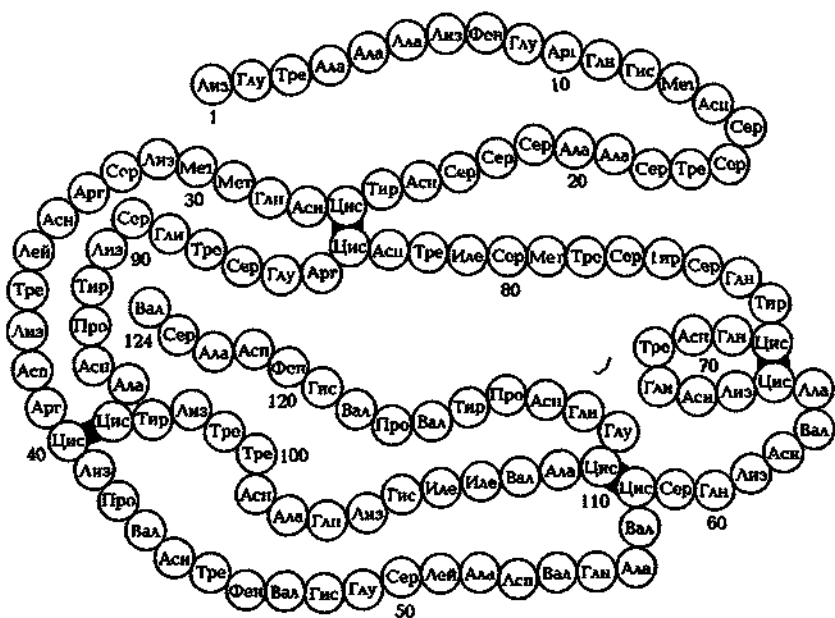


Рис 20.2 Аминокислотная последовательность (первичная структура) рибонуклеазы [темные участки — дисульфидные мостики]

Третичная структура белка — закручивание спирали в виде «глобулы», клубка. При этом могут возникать взаимодействия разных типов, в частности образование дисульфидных мостиков между цистеиновыми остатками, находящимися в разных местах одной и той же полипептидной цепи. Отдельные участки полипептидной цепи оказываются сближенными и скрепленными друг с другом. Кроме дисульфидных мостиков в образовании третичной структуры принимают участие ионные взаимодействия противоположно заряженных групп и гидрофобные взаимодействия — стремление белковой молекулы свернуться так, чтобы внутри глобулы были сближены друг с другом углеводородные остатки, а внешний слой составляли функциональные группы, взаимодействующие с полярными молекулами воды, т. е. группы, обладающие гидрофильными свойствами (рис. 20.4).

Четвертичная структура белка — расположение глобул в пространстве относительно друг друга. Четвертичная структура характерна для нескольких молекул, складывающихся друг с другом с образованием более крупных агрегатов.

Свойства белков. Денатурация. Это — разрушение вторичной, третичной и четвертичной структуры белка с сохранением первичной структуры. Денатурация возможна при повышении температуры, действии УФ излучения или радиации, под влиянием кислот, щелочей, растворителей и других реагентов, а также при энергичном

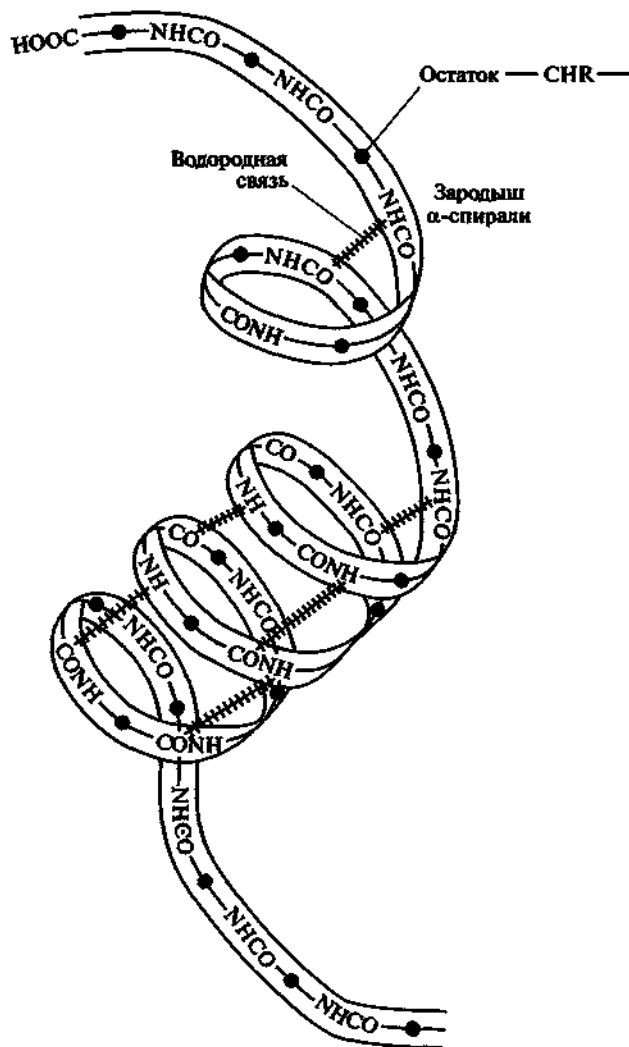


Рис. 203 Белковая α -спираль [вторичная структура белка]

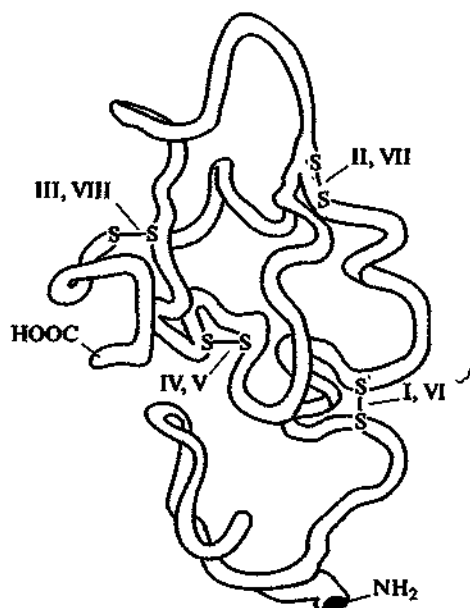
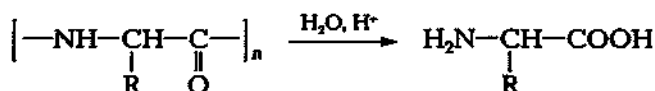


Рис 204. Третичная структура рибонуклеазы (I—VIII — остатки цистеина, образующие связи —S—S—)

встряхивании. Происходят изменения физико-химических свойств белков, при этом теряется их биологическая активность. Денатурацию в настоящее время связывают с изменениями конформации белковых молекул. Чаще всего, денатурация — процесс необратимый (сваренный вкрутую белок куриного яйца в жидкий не превратить).

Гидролиз. При гидролизе белки распадаются на более простые соединения и, в конечном счете, — на аминокислоты. Такой процесс протекает ступенчато:



Пептоны — высокомолекулярные вещества, напоминающие по свойствам белки. **Полипептиды** — вещества, близкие к пептонам, но менее сложные по структуре.

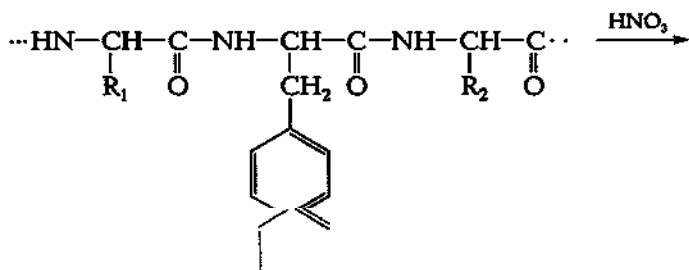
Белки, дающие при гидролизе исключительно аминокислоты, называют *протеинами*. В зависимости от свойств и биологических функций белки подразделяют в биохимии на множество групп (например, альбумины, глобулины, протамины, глутелины).

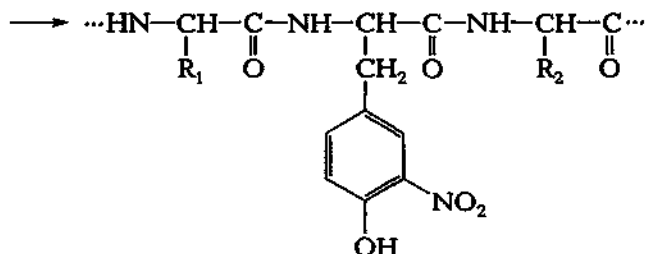
Сложные белки (протеиды) являются соединениями белков с небелковой частью. В зависимости от природы небелковой части различают следующие группы протеидов:

- *фосфопротеиды* — содержат фосфор; наиболее важный представитель этой группы — казеин, входящий в состав молока;
- *липопротеиды* — соединения белков с веществами, родственными жирам: фосфатидами, сфингомиелинами, а также с полиеновыми пигментами типа каротина; к белкам этого типа относится, например, зрительный пурпур сетчатки глаза;
- *гликопротеиды, мукопротеиды* — соединения белков с углеводами; к протеидам этого типа относятся альбумины и глобулины сыворотки крови, гиалуроновая кислота стекловидной жидкости глаза;
- *металлопротеиды* — сложные белки, содержащие комплексно-связанный металл; белками такого типа являются: гемоглобин — содержащий железо пигмент крови млекопитающих; гемоцианины — содержащие комплексно-связанную медь пигменты крови моллюсков, улиток, крабов и др.;
- *нуклеопротеиды* — соединения белка с нуклеиновыми кислотами (рибонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты).

Цветные реакции белков. 1. *Биуретовая реакция* — с щелочными растворами солей меди(II), точнее — с гидроксидом меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, белки дают фиолетовое окрашивание (качественная реакция на пептидную связь).

2. *Ксантопротеиновая реакция* — с концентрированной азотной кислотой белки дают желтое окрашивание, при нагревании переходящее в оранжевое (качественная реакция на ароматические радикалы):





3. Цистеиновая реакция — с ацетатом свинца $Pb(CH_3COO)_2$ белки образуют черный осадок вследствие образования сульфида PbS (качественная реакция на серу):

4. **Азотнортутная реакция** — при взаимодействии с нитратом ртути $Hg(NO_3)_2$ при нагревании раствор белка приобретает красное окрашивание (качественная реакция на фенольный гидроксил).

Применение белков. Роль в природе. Растения способны синтезировать аминокислоты и белки, используя в качестве источника азота неорганические соединения. Животные же для нормального существования должны получать белки с пищей. В процессе пищеварения белки расщепляются на низкомолекулярные пептиды или аминокислоты, которые всасываются кишечником и разносятся током крови. Они и служат строительным материалом, из которого организм создает белки своего тела. Ряд аминокислот организм синтезировать не в состоянии, их нужно вводить в готовом виде, с белковой пищей. Это — незаменимые аминокислоты, к ним относят: лизин, триптофан, фенилаланин, валин, метионин, треонин, лейцин, изолейцин, гистидин, аргинин.

Для повышения питательной ценности рациона сельскохозяйственных животных к их пище добавляют наиболее «дефицитные» аминокислоты. Для этой цели организовано крупное промышленное производство лизина, глутаминовой кислоты, метионина.

Недостаток лизина в пище вызывает анемию, головную боль, повышенную раздражительность. Синтетический лизин вводят в пищу детей для повышения аппетита, при лечении тяжелых отравлений.

Глутаминовую кислоту добавляют для улучшения вкуса в консервы и пищевые концентраты.

Другие составные части пищи также могут быть получены синтетическим путем. Компоненты жиров — глицерин и жирные кислоты — производят из нефтяного сырья. Возможно получение жиров из этих компонентов. Витамины — необходимую составную часть полноценной пищи — получают в настоящее время синтетически в промышленном масштабе.

Белки имеют не только пищевое, но и промышленное значение. Наиболее крупная отрасль, занятая переработкой белкового сырья, — кожевенная промышленность. Белковыми веществами являются также натуральный шелк и шерсть. Белок казеин, выделяемый из молока, используют для приготовления клея; ранее большое значение имела пластмасса, получаемая из казеина (галалит); делались попытки получать из казеина и искусственное волокно. К белковым веществам относится желатин, используемый в производстве фотоматериалов и в пищевой промышленности.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Предложите пути синтеза трех изомерных аминокислот исходя из бензола
- 2 Напишите уравнения реакций *l*-аминокислоты с гидроксидом натрия и соляной кислотой.
- 3 В чем заключается денатурация белков? Какие факторы ее вызывают?
- 4 Напишите схемы синтеза следующих трипептидов. а) аланил-аланилфенилаланин; б) валилфенилаланилглицин, в) глицил-аланилвалин
- 5 Какие цветные реакции с участием белков вы знаете? Какие атомы и группы атомов они позволяют определить?

V

РАЗДЕЛ

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические соединения, циклы которых образованы не только атомами углерода, но и атомами других элементов (кислорода, азота, серы и др.) — гетероатомами, называют *гетероциклическими*.

Высокомолекулярные соединения — это органические соединения с большой молекулярной массой, обладающие особыми свойствами.

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ И ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

21.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Некоторые циклические соединения, содержащие в циклах атомы различных элементов: оксид этилена, лактоны, лактамы, циклические формы сахаридов и некоторые другие — были рассмотрены в предыдущих главах. Однако эти соединения из-за их относительной неустойчивости не считают строго гетероциклическими. Они легко образуются из соединений с открытой цепью и так же легко, размыкая цикл, превращаются в исходные вещества. Гетероциклические соединения, в отличие от этих веществ, являются довольно прочными.

Наибольшее значение имеют гетероциклические соединения, содержащие атомы азота, кислорода и серы. Валентные углы между связями с участием гетероатомов мало отличаются от валентных углов между связями с участием атома углерода в состоянии sp^3 -, sp^2 -гибридизации. Поэтому включение гетероатомов в цикл мало влияет на устойчивость образовавшегося гетероциклического соединения. Сравнительная легкость такого включения объясняется соизмеримостью размера гетероатомов с размером группы CH_2 .

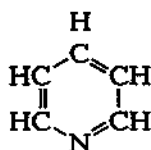
Гетероциклические соединения играют важную роль в биологии, медицине, сельском хозяйстве и т. д. Они входят в состав витаминов, антибиотиков, алкалоидов, пигментов, многих животных и растительных клеток. Такие соединения находят применение во многих областях промышленности: при производстве красителей и лекарственных веществ, полимерных и других материалов.

Гетероциклические соединения классифицируют по природе гетероатома, числу гетероатомов, числу звеньев в цикле и другим признакам.

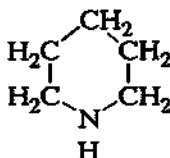
Наибольшее значение имеют гетероциклические соединения, в которых атомы азота, кислорода или серы входят в состав шести-

и пятичленных циклов. Эти соединения по строению могут быть аналогами циклоалканов, но гораздо важнее соединения, являющиеся аналогами ароматических соединений.

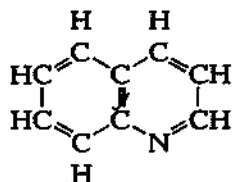
В гетероциклических соединениях нумерацию атомов всегда начинают с гетероатома. Иногда атомы обозначают греческими буквами: соседние с гетероатомами — α , более удаленные — β , γ .



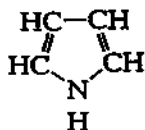
Пиридин



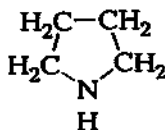
Пиперидин



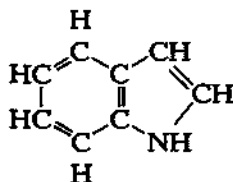
Хинолин



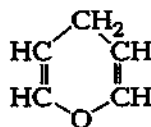
Пиррол



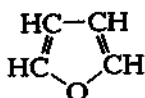
Пирролидин



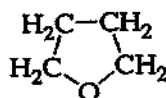
Индол



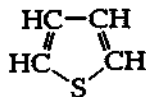
γ -Пиран



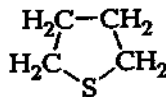
Фуран



Тетрагидрофуран



Тиофен

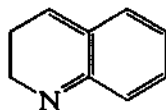


Тиофан

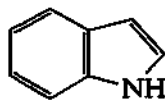
Гетероциклические ядра обычно изображают не полными формулами, а условными схемами, подобно тому как это принято для ароматических соединений:



Фуран



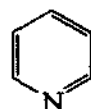
Хинолин



Индол

Если гетероциклические соединения не имеют в цикле сопряженных двойных связей, то они напоминают соответствующие ациклические соединения. Если в цикле имеется сопряженная система двойных связей, то такие соединения похожи на соединения ароматического ряда. Поэтому их называют ароматическими гетероциклическими соединениями.

Пяти- и шестичленные ароматические гетероциклические соединения содержат замкнутую систему из шести электронов. Для пятичленных соединений эта система состоит из четырех электронов двух двойных связей цикла и одной электронной пары гетероатома. В шестичленных соединениях в сопряжении участвует шесть электронов трех π -связей (по одному от каждого из пяти атомов углерода и один — от гетероатома):



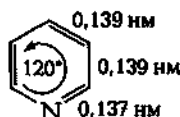
где $X = \text{NH}, \text{O}, \text{S}$.

21.2

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

21.2.1. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом

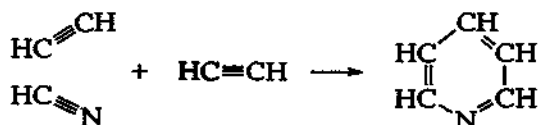
Пиридин — важнейший представитель гетероциклических соединений с одним гетероатомом. Его можно рассматривать как производное бензола, в котором вместо группы $=\text{CH}-$ включен трехвалентный азот:



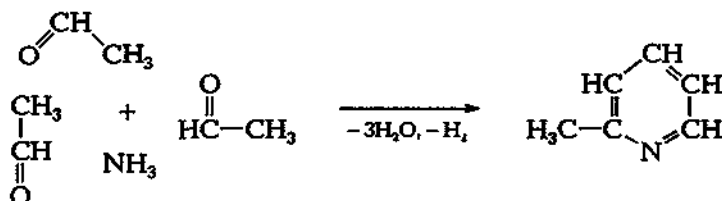
Пиридин — бесцветная жидкость, обладающая сильным неприятным запахом ($t_{\text{кип}} = 115,6^\circ\text{C}$).

Способы получения. 1. Основным источником пиридина и его гомологов служит каменноугольная смола, в которой они содержатся в небольшом (менее 0,1 %) количестве.

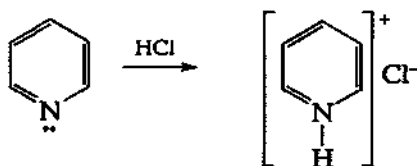
2. Синтез пиридина из ацетилена и синильной кислоты:



3. Синтез гомологов пиридина конденсацией альдегидов с аммиаком (А. Е. Чичибабин). Так, из ацетальдегида был получен α -метилпиридин:

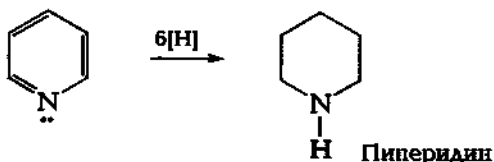


Химические свойства. Свойства по гетероатому. Неподделенная электронная пара атома азота обуславливает основные свойства пиридина. Неподделенная электронная пара атома азота пиридина не принимает участия в образовании ароматической системы (она находится за пределами кольца). Поэтому с кислотами пиридин и его гомологи легко образуют соли, которые в водных растворах сильно гидролизуются:

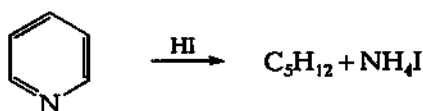


Хлорид пиридина

Пиридин и его гомологи называют пиридиновыми основаниями, так как они проявляют основные свойства. Пиридин гидрируется легче бензола. При его восстановлении (восстановитель — натрий в спирте) образуется пиперидин, обладающий более сильными основными свойствами, чем пиридин:



Пиридиновый цикл способен раскрываться и превращаться в предельный углеводород (н-пентан) при нагревании с иодоводородной кислотой:



Свойства по ароматическому кольцу. Пиридин — ароматическое соединение, имеющее, как и бензол, замкнутую электронную систему из шести электронов.

Реакции электрофильного замещения с участием пиридина протекают труднее, чем для бензола. При этом электрофильные реагенты взаимодействуют с пиридином по-разному. Если эти реагенты практически не диссоциируют на ионы, то вначале они взаимодей-

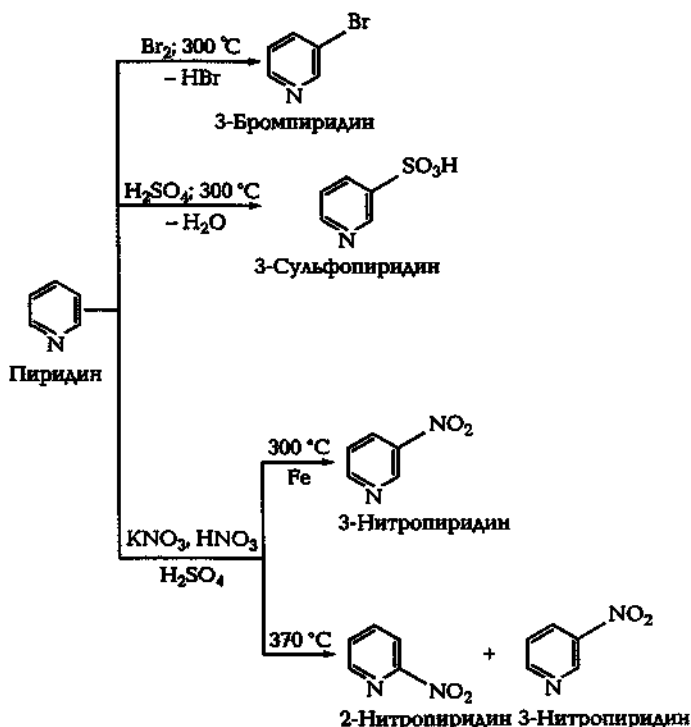
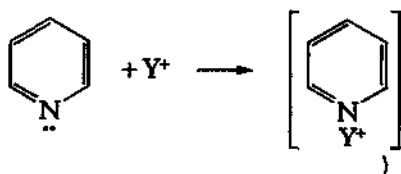


Рис. 21.1. Реакции электрофильного замещения (S_E) с участием пиридина

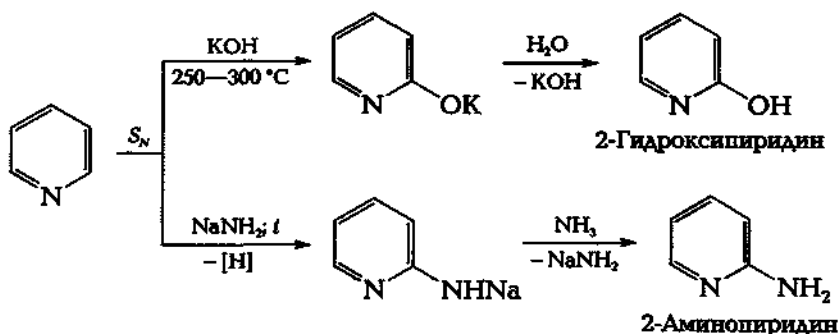
ствуют с неподеленной парой электронов атома азота, на котором возникает положительный заряд:



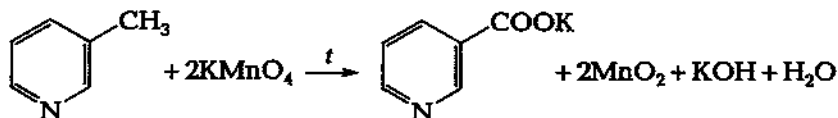
Образовавшийся ион (ион пиридиния) затем вступает в реакцию электрофильного замещения.

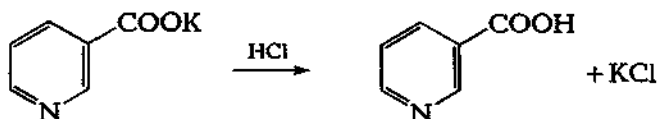
Если же электрофильные реагенты носят ионный характер, то они сразу атакуют атомы углерода в цикле. Замещение водорода происходит преимущественно в β -положении цикла. Это связано с устойчивостью образующегося при этом σ -комплекса. Для введения электрофильного реагента в кольцо необходимы довольно жесткие условия (рис. 21.1).

В то же время пиридин вступает в реакции нуклеофильного замещения. Взаимодействие пиридина с амидом натрия или калия при нагревании в инертном углеводородном растворителе (керосине, ксилоле) протекает в положении α и γ (реакция Чичибабина):



Пиридин устойчив к действию окислителей. При действии окислителей на гомологи пиридина затрагивается только боковая цепь соединения: она превращается в карбоксильную группу:

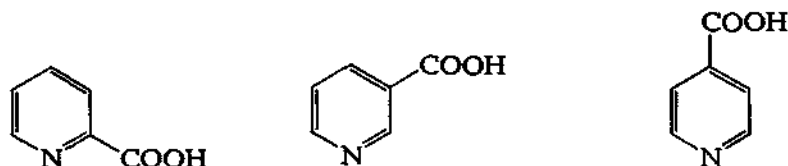




Применение. Пиридин используют в качестве растворителя (в том числе для солей AgBr , HgCl_2 и др.), для денатурации этилового спирта, как катализатор при некоторых органических синтезах.

Пиридин имеет производные: монометилпиридины, диметилпиридины и триметилпиридины.

Пиридинкарбоновые кислоты существуют в виде трех изомеров:



α -Пиридинкарбоновая
(пиколиновая)
кислота

β -Пиридинкарбоновая
(никотиновая)
кислота

γ -Пиридинкарбоновая
(изоникотиновая)
кислота

Эти кислоты обладают амфотерными свойствами. Подобно ароматическим кислотам они образуют эфиры, амиды, галогенангидриды.

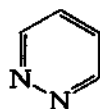
Хинолин (α -, β -бензопиридин) и изохинолин:



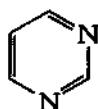
выделяют из каменноугольной смолы. Хинолин по химическим свойствам близок к пиридину. При реакциях электрофильного замещения заместители вступают в бензольное кольцо (в положения 5 и 8). Нуклеофильные реагенты вступают в α -положения пиридиновой составляющей. Некоторые производные хинолина используют как противомаларийные препараты.

21.2.2. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами

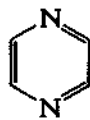
Гетероциклические соединения, содержащие в цикле два атома азота, называют *гуазинами* (I—III), атомы азота и кислорода — оксазинами (IV), атомы азота и серы — тиазинами (V):



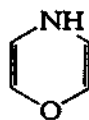
Пиридазин
I



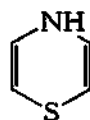
Пиримидин
II



Пиразин
III



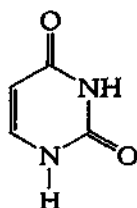
Оксазин
IV



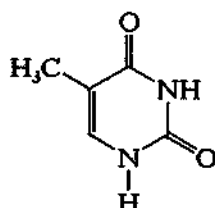
Тиазин
V

Эти соединения имеют общее название — **азины**.

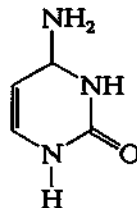
Из диазинов особенно важны пиримидин и его производные. Пиримидиновое кольцо входит в состав многих биологически важных веществ (нуклеиновых кислот, некоторых витаминов, лекарственных веществ и т. д.). Кислородные производные пиримидина — урацил, тимин и цитозин известны под общим названием **пиримидиновые основания**, которые входят в состав нуклеиновых кислот — рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой (ДНК) — и образуются при их гидролизе:



Урацил

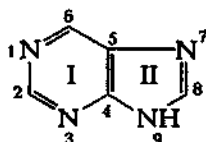


Тимин

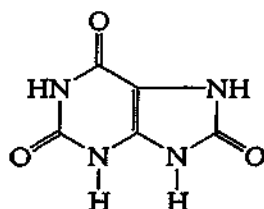


Цитозин

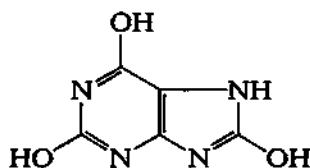
Конденсированные системы из гетероциклических соединений. Такие системы относятся к группе пурина. Систему, состоящую из двух конденсированных циклов — пиримидина (I) и имидазола (II), называют **ядром пурина**:



Пуриновая группировка является фрагментом многих соединений, прежде всего нуклеиновых кислот; в последние она входит в виде пуриновых оснований: аденина (6-аминопурина) и гуанина (2-амино-6-гидроксипурина). К кислородным производным пурина относится мочевая кислота:



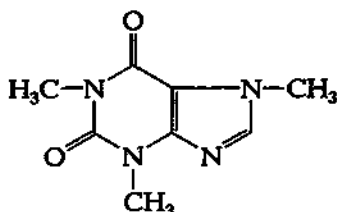
Мочевая кислота



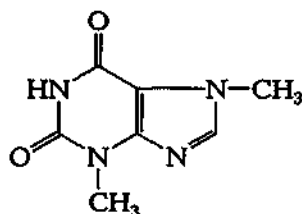
2,6,8-Тригидроксипурин

Мочевая кислота обладает слабыми кислотными свойствами. Она может быть выделена из мочи или получена синтетически.

Из производных пурина следует отметить такие алкалоиды, как кофеин (содержится в кофе и чае) и теобромин (входит в состав какао):



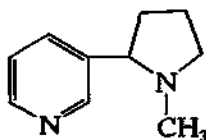
Кофеин



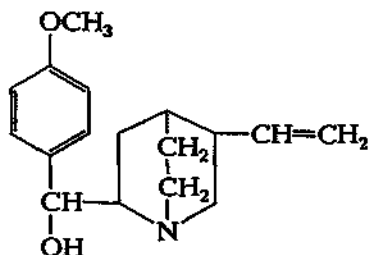
Теобромин

Понятие об алкалоидах. Алкалоиды — довольно многочисленная группа азотсодержащих веществ, обладающих основными свойствами. Они содержатся чаще всего в растениях, иногда в животных организмах. Алкалоиды обладают высокой физиологической активностью. Алкалоиды имеют в своем составе гетероциклические системы.

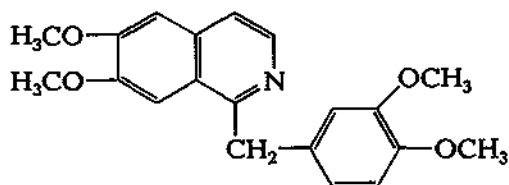
Наиболее известные алкалоиды: никотин, хинин, папаверин, кофеин, теобромин:



Никотин



Хинин



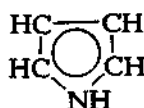
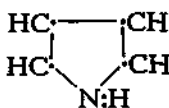
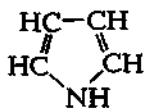
Папаверин

Хинин применяют при лечении малярии, папаверин — как сосудорасширяющее средство.

21.3 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

21.3.1. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом

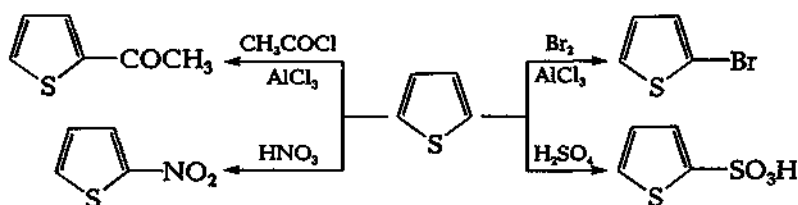
Простейшие пятичленные гетероциклические соединения — пиррол, фуран и тиофен. Все они проявляют ароматические свойства. Причина ароматичности — наличие секстета подвижных электронов. По одному электрону вносит каждый из атомов углерода, еще два электрона — свободная электронная пара гетероатома. Например, строение пиррола схематично можно представить следующим образом:



Свободная электронная пара атома азота пиррола участвует в образовании электронного секстета. Поэтому пиррольный атом азота почти лишен свойств основания. Однако при действии сильных минеральных кислот пиррол превращается в неустойчивое неопределенное соединение, которое тут же полимеризуется (осмоляется). Аналогично ведет себя и фуран. Тиофен кислотами не разрушается.

Ароматические свойства пятичленных гетероциклических соединений проявляются в их склонности к реакциям электрофильного замещения — галогенированию, нитрованию, сульфированию, алкилированию и ацилированию.

Проще всего эти реакции осуществить с тиафеном, поскольку он не разрушается под действием кислот:



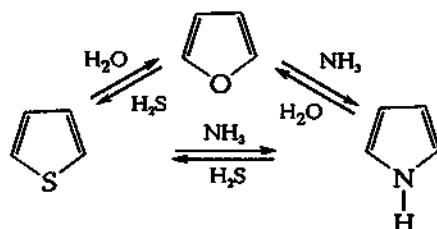
Под действием кислот фуран и пиррол разрушаются. В целях сохранения цикла применяют «методы защиты». Для этого при сульфировании, например, в качестве реагента используют триоксид серы, связанный в комплексное соединение с диоксаном или пиридином:



Заместители вступают преимущественно в α -положение по отношению к гетероатому.

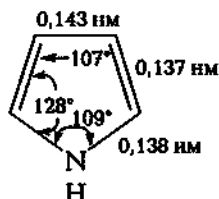
Для пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом характерны реакции взаимного обмена гетероатомами.

При пропускании паров соответствующего гетероциклического соединения в смеси с сероводородом H_2S , аммиаком NH_3 или водой H_2O над катализатором — оксидом алюминия Al_2O_3 при температуре 450°C происходит взаимное превращение циклов (реакция Ю. К. Юрьева):

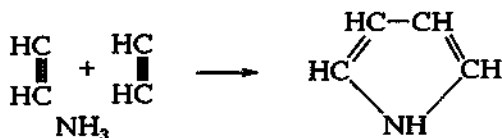


Пиррол и его производные

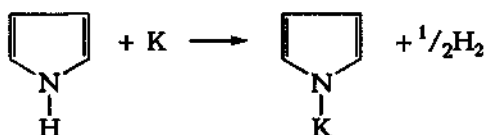
Пиррол — бесцветная жидкость ($t_{\text{кип}} = 130^\circ\text{C}$), быстро темнеющая на воздухе в результате окисления:



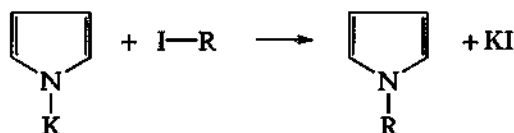
Пиррол содержится в каменноугольной смоле, из которой может быть выделен фракционной перегонкой. В промышленности пиррол получают из фурана и аммиака по реакции Юрьева или конденсацией ацетилена с аммиаком:



Несмотря на формальное сходство с вторичным амином (наличие группы $-\text{NH}-$), основные свойства пиррола выражены очень слабо. Это объясняется участием 2 электронов азота в образовании единой π -электронной системы кольца. Пиррол — амфотерное соединение. Он даже проявляет слабокислые свойства ($\text{p}K_a = 16,5$): реагируя с калием, пиррол образует соль — пирролкалий:



Эта соль при взаимодействии с алкилгалогенидами дает N-замещенные производные пиррола:



Ароматические свойства пиррола проявляются в реакциях электрофильного замещения (рис. 21.2). При этом заместители также занимают α -положение.

Пиррол чрезвычайно чувствителен к действию кислот. Например, азотная или серная кислота полностью его разрушает.

При восстановлении пиррола водородом в момент выделения образуется пирролин, а при каталитическом гидрировании — пирролидин:

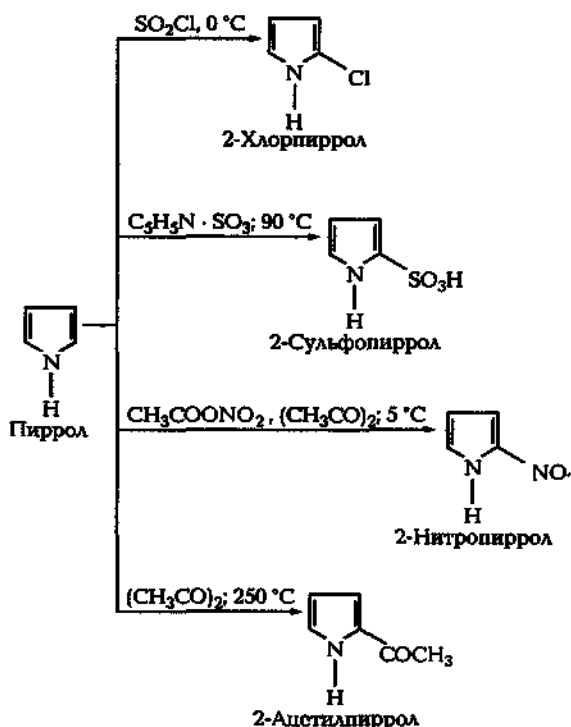
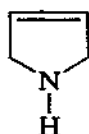
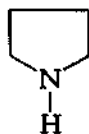
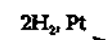
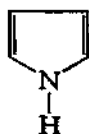
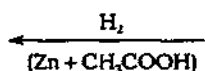


Рис 21.2. Реакции электрофильного замещения (S_E) с участием пиррола



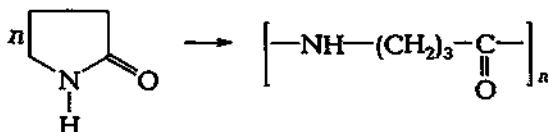
Пирролин



Пирролидин

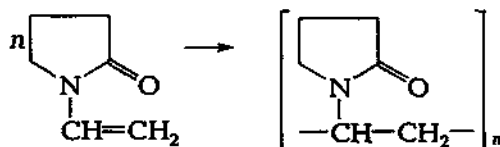
Пирролин и пирролидин — сильные основания, образуют соли с кислотами.

Пирролидон (лактам 7-аминомасляной кислоты) в присутствии щелочного катализатора образует линейный полимер (найлон-4):



Пирролидон

N-Винилпирролидон — производное пирролидона, при полимеризации превращается в поливинилпирролидон:

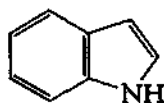


N-Винилпирролидон

Этот полимер применяют как клеящий и связующий материал в строительстве, а также используют в качестве заменителя плазмы крови (синтетическая плазма).

N-Метилпирролидон применяют как растворитель природных и синтетических полимеров, красителей, лаков, масел. Его используют для снятия старых красок. Он хорошо растворяет ацетилен (служит для выделения ацетилена из смеси газообразных углеводородов).

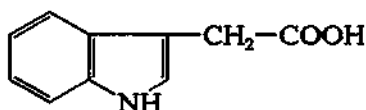
Индол представляет собой конденсированную систему, состоящую из бензольного и пиррольного ядер:



Соединения ряда пиррола и индола часто встречаются в природе. Многие синтетические препараты на их основе обладают высокой

физиологической активностью, применяются как лекарства, регуляторы роста растений и др. Так, ядра пиррола входят в состав важнейших природных веществ: зеленого красящего вещества растений — хлорофилла и красного красителя крови — гемоглобина. Хлорофилл играет решающую роль в фотосинтезе, гемоглобин — в дыхании животных.

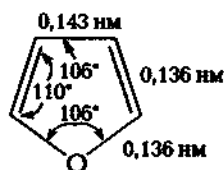
Индолилуксусная кислота (гетероауксин) — обладает способностью ускорять рост растений, способствует черенкованию:



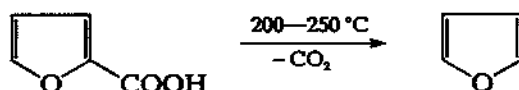
Краситель индиго также является производным индола. В течение многих веков его добывали из растений. В прошлом столетии удалось установить формулу индиго, после чего был освоен его промышленный синтез.

Фуран и его производные

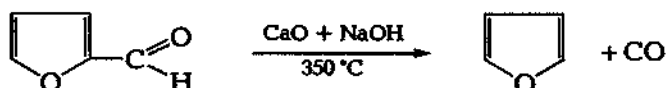
Фуран — бесцветная легкоподвижная жидкость ($t_{\text{кип}} = 32^\circ\text{C}$), малорастворимая в воде:



Получают фуран сухой перегонкой пиролизисовой (2-фуранкарбоновой) кислоты:



Для получения фурана можно использовать фурановый альдегид — фурфурол (2-фуральдегид):



Ароматические свойства фурана выражены в меньшей степени, чем в случае пиррола и тиафена. Атом кислорода более электроотрицателен по сравнению с атомами азота и серы, равномерность распределения π -электронной плотности в фурановом кольце уменьшается. Однако все реакции электрофильного замещения с участием фурана протекают сравнительно легко. Заместители занимают α -положение (рис. 21.3).

Фуран неустойчив к действию минеральных кислот. Под влиянием серной кислоты он осмоляется; азотная кислота окисляет фуран в малеиновую кислоту. Поэтому для сульфирования и нитрования подбирают «методы защиты». При сульфировании используют комплексы пиридина или диоксана с SO_3 — пиридин- или диоксансульфотриоксида;

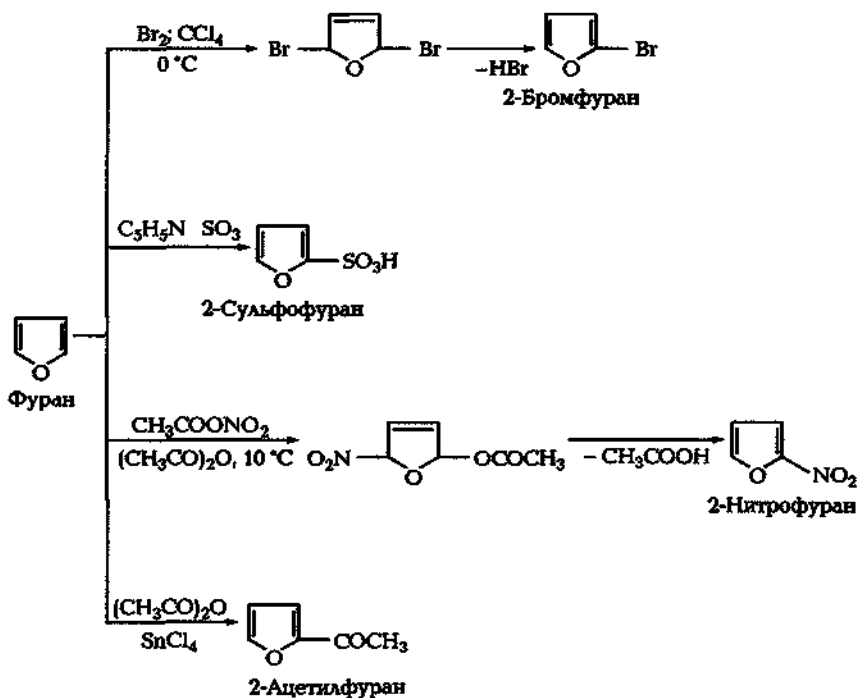
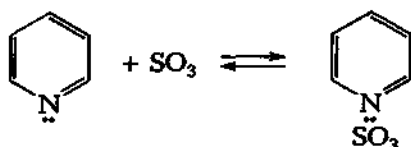


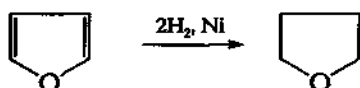
Рис 21.3 Реакции электрофильного замещения (S_E) с участием фурана



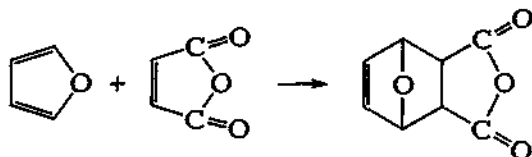
а при нитровании — ацетилнитрат. В то же время к действию щелочей фурановый цикл достаточно устойчив.

Взаимодействие фурана с галогенами и ацетилнитратом в присутствии пиридина протекает через образование промежуточных продуктов, которые затем превращаются в 2-галогенфураны и 2-нитрофураны.

Фуран легче, чем тиофен и пиррол, вступает в реакции присоединения. Например, при каталитическом гидрировании фуран превращается в тетрагидрофуран:

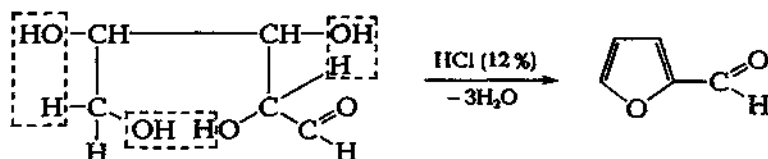


Подобно бутадиену фуран легко присоединяется к малеиновому ангидриду (диеновый синтез):



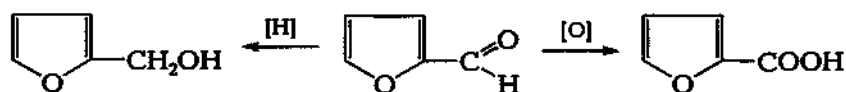
Таким образом, фуран обладает свойствами, промежуточными между свойствами ароматических соединений и обычного диена.

Фурфурол — производное фурана, содержащее альдегидную группу. Образуется при нагревании с разбавленными кислотами пентозансодержащих веществ (соломы, отрубей, подсолнечной лузги, кукурузных кочерыжек, древесных опилок и т. д.):

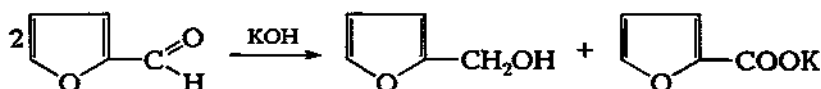


Фурфурол — бледно-желтая жидкость ($t_{\text{кип}} = 162^\circ\text{C}$), имеющая запах свежее испеченного ржаного хлеба. Он быстро темнеет и осмоляется под действием воздуха, повышенной температуры и света.

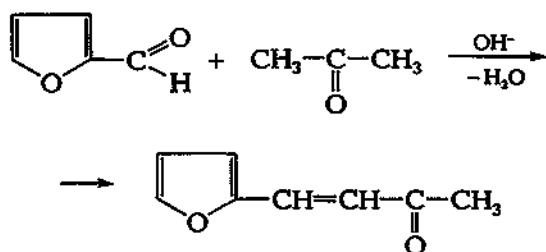
Для фурфурола характерны реакции ароматических альдегидов. При окислении он превращается в пироксилизовую кислоту, а при восстановлении — в фуриловый спирт:



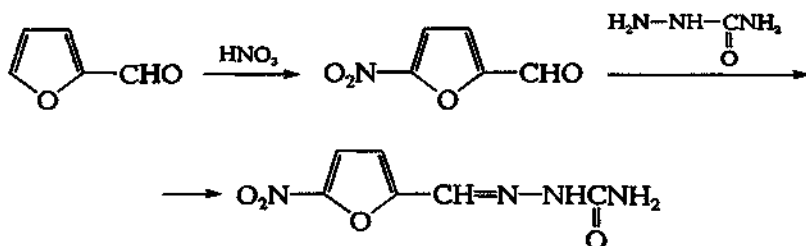
По реакции Канниццаро фурфурол образует соль пироксилизовой кислоты и фуриловый спирт:



Фурфурол вступает в реакции кротоновой конденсации. Под влиянием разбавленных растворов щелочей фурфурол с ацетоном образует фурфуриленацетон:

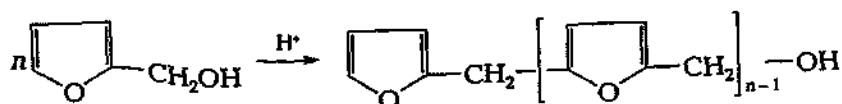


При нитровании фурфурола получают 5-нитрофурфурол и далее его семикарбазон:



Семикарбазон 5-нитрофурфурола под названием фурацилин (желтые кристаллы, $t_{пл} = 227 - 232^\circ\text{C}$) применяют как наружное дезинфицирующее средство и при лечении дизентерии.

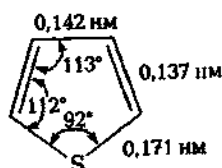
В производстве фурановых полимеров применяют также фуриловый спирт:



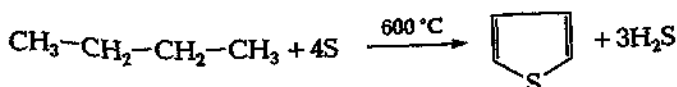
Образующийся полимерный продукт применяют для получения слоистых пластиков, антикоррозионных замазок.

Тиофен и его производные

Тиофен — бесцветная жидкость ($t_{кип} = 84^\circ\text{C}$), содержится в каменистой смоле:

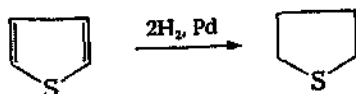


В промышленности тиофен получают из бутана (бутадиена или бутена) и паров SO_2 в присутствии катализатора (Cr_2O_3):



Тиофен — типичное ароматическое соединение, напоминающее бензол. Его ароматические свойства выражены гораздо сильнее, чем в случае фурана и пиррола. Тиофен — достаточно устойчивое соединение. Он легко нитруется, сульфuriруется, галогенируется, алкилируется и ацилируется в α -положение (рис. 21.4).

Тиофен довольно устойчив к действию окислителей и восстановителей. Он труднее гидрируется, чем фуран, но при каталитическом восстановлении образует тетрагидротиофен (тиофан):



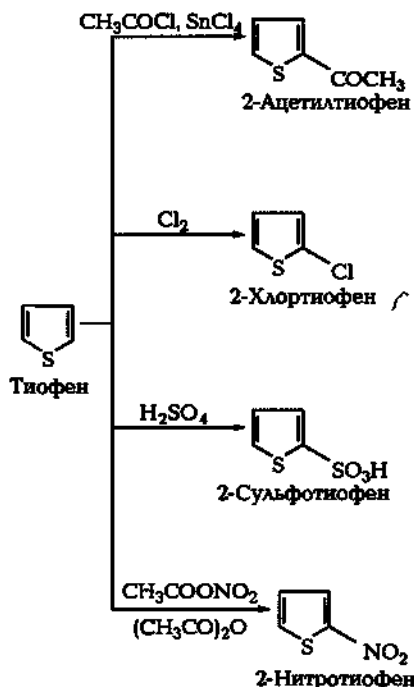
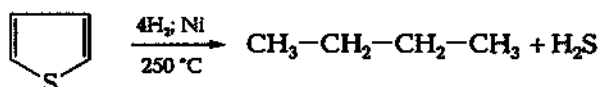


Рис 21.4 Реакции электрофильного замещения (S_E) с участием тиофена

Тиофен и его производные содержатся в нефти и бензоле. Если их не удалить при переработке, то при сгорании топлива будет образовываться диоксид серы, который вызывает сильную коррозию оборудования. Для их удаления проводят обработку бензола концентрированной серной кислотой. В промышленности нефть «обессеривают» методом каталитического гидрирования, при котором тиофеновые производные превращаются в парафиновые углеводороды:



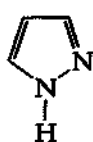
21.3.2. Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами

Из пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами рассмотрим те, у которых из двух гетероатомов два или

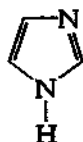
один — атом азота. Эти соединения называют *азолами*. Важнейшие из них — тиазол, пиразол, имидазол и оксазол:



Тиазол



Пиразол



Имидазол



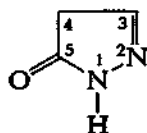
Оксазол

Эти гетероциклические соединения входят в состав некоторых красителей, лекарственных веществ, витаминов и антибиотиков.

Азолы обладают слабоосновными свойствами.

Тиазол — довольно устойчивое соединение. Входит в состав многих природных веществ (пенициллина, витамина В₁) и лекарственных препаратов (норсульфазола и сульфазола). Полимеры, содержащие в цепи полибензтиазолы, применяют для получения прочных и термостойких пленок, стойких к УФ излучению.

Пиразол — слабое основание, обладающее свойствами ароматических соединений. Он легко галогенируется, сульфuriруется и нитруется в положение 4. Из производных пиразола наибольший интерес представляет пиразолон-5:



Некоторые производные пиразолона-5 применяют в медицинской практике (антипирин, амидопирин, анальгин и др.), а пиразолоновые красители — в цветной фотографии.

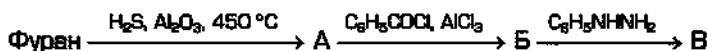
Имидазол в отличие от пиррола обладает основными свойствами и даже более сильными, чем пиразол. С кислотами образует прочные соли, не теряя при этом ароматических свойств.

Имидазольное кольцо содержится в некоторых алкалоидах, являясь составной частью ядра пурина. Полимеры, содержащие в основной макроцепи полибензимидазолы, используют для изготовления клеев, лаков, пленок, волокон, связующих для стеклопластиков.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Напишите структурные формулы гомологов тиофена, имеющих состав C₆H₈S. Дайте им названия.

2. Сколько существует изомерных диметилпиридинов? Напишите их структурные формулы.
3. Какие соединения образуются при осуществлении синтеза пиридиновых оснований по реакции Чичибабина, если исходным веществом служит пропионовый альдегид?
4. Приведите примеры реакций электрофильного и нуклеофильного замещения для пиридина и α -метилпиридина
5. Сколько изомеров может существовать у производных фурана, если они содержат: а) один заместитель; б) два одинаковых заместителя, в) два разных заместителя?
6. Расшифруйте схему превращений:



ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

22.1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

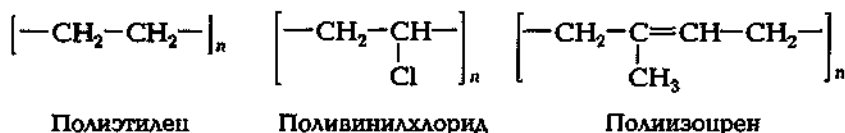
Высокомолекулярные соединения часто называют *полимерами* (греч. *polu* — много, *meros* — часть).

В зависимости от массы молекулы можно выделить три большие группы органических веществ:

- низкомолекулярные (молекулярная масса менее 500 а. е. м.);
- олигомеры (молекулярная масса 500—5 000 а. е. м.);
- высокомолекулярные, или полимеры (молекулярная масса более 5 000 а. е. м.).

Макромолекулы большинства полимеров построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — элементарных (мономерных) звеньев, связанных между собой.

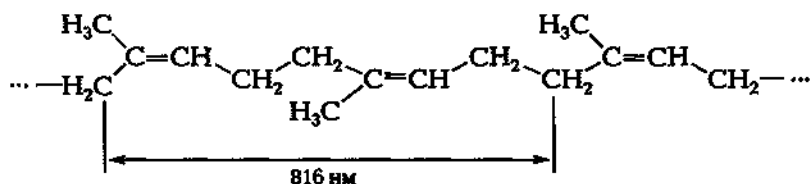
Это позволяет для изображения полимеров использовать формулы вида:



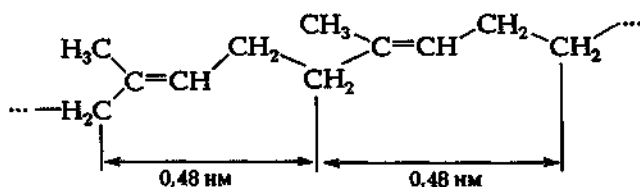
Число элементарных звеньев n в макромолекуле называют *степенью полимеризации*. Между степенью полимеризации n и молекулярной массой M полимера имеется следующая связь: $n = M/m$, где m — молекулярная масса элементарного звена. Тогда молекулярная масса полимера равна $M = nm$. Полимеры с высокой степенью полимеризации называют высокополимерами, с небольшой — олигомерами.

Иногда элементарные звенья, имея одинаковый химический состав, различаются своим расположением в пространстве.

Примером таких высокомолекулярных соединений являются натуральный каучук и гуттаперча. Пространственное строение элементарных звеньев этих полимерных соединений различно: каучук имеет *цис*-расположение групп $\text{—CH}_2\text{—}$ элементарного звена относительно двойной связи, а гуттаперча — *транс*-расположение:



Изопrenoвый каучук



Гуттаперча

По форме молекул различают два основных типа полимеров: линейные (нитевидные) и трехмерные (объемные, глобулярные). Существует много полимеров, занимающих промежуточные положения между этими типами.

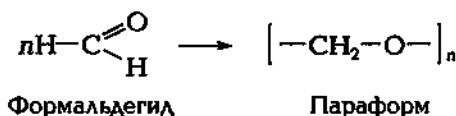
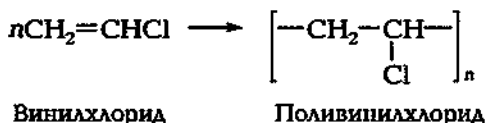
Характерные особенности линейных полимеров — это способность образовывать прочные волокна и пленки, значительная эластичность, способность растворяться, а при повышении температуры — плавиться. Типичные представители — каучук натуральный и каучук синтетический, полиамидные волокна.

Трехмерные полимеры не плавятся, нерастворимы, гораздо менее эластичны, чем линейные полимеры, часто даже хрупки. В таких полимерах утрачивают свой смысл понятия «молекула» и «молекулярная масса»: каждый предмет из трехмерного полимера — это одна гигантская молекула. Употребляемое иногда для них название «сшитые» напоминает о том, что линейные полимеры можно превратить в трехмерные, «сшивая» цепные макромолекулы в пространственную сетку. Именно такой процесс происходит при вулканизации каучука. Другие типичные представители трехмерных полимеров — это фенолоформальдегидные и глифталевые смолы.

22.2. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

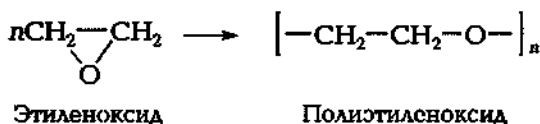
Полимеризация — это соединение молекул мономера, протекающее за счет разрыва кратных связей и не сопровождающееся выделением побочных низкомолекулярных продуктов, т. е. не приводящее к изменению элементного состава мономера.

В реакцию полимеризации вступают в основном ненасыщенные мономеры, двойная связь в молекулах которых находится между атомами углерода:



В первом случае образуются карбоцепные полимеры, во втором — гетероцепные.

Возможна полимеризация и предельных соединений циклического строения с гетероатомом в цикле. Их полимеризация происходит с размыканием цикла:

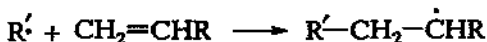


Как и любая химическая реакция, полимеризация начинается с разрыва одних химических связей и возникновения других. Такой разрыв может происходить либо по гетеролитическому, либо по гомолитическому механизму. В первом случае образуются ионы, во втором — свободные радикалы. Полимеризация, протекающая с образованием ионов, называется *ионной полимеризацией*, а полимеризация, протекающая с участием свободных радикалов, — *радикальной*.

Радикальная и ионная полимеризация протекают по цепному механизму.

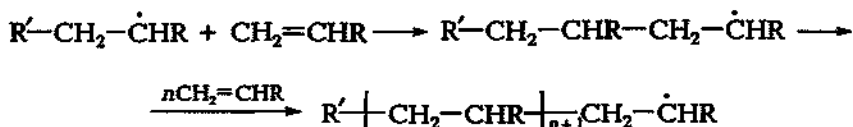
Радикальная полимеризация. Это — один из распространенных способов синтеза полимеров. Радикальная полимеризация протекает в три стадии.

1. *Иницирование (образование активного центра)*. На этой стадии происходит образование свободного радикала $R'\cdot$ — инициатора, который легко взаимодействует с различными непредельными соединениями — мономерами:



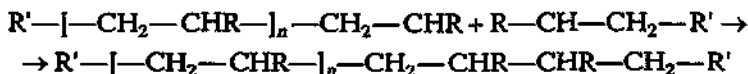
В зависимости от способа образования свободных радикалов различают несколько видов полимеризации: термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную.

2. *Рост цепи*. Молекулы мономера многократно присоединяются к усложняющемуся каждый раз радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущей макромолекулы. Таким образом, растущая макромолекулярная цепь должна оставаться свободным макрорадикалом:



В результате таких последовательных реакций присоединения двойная связь мономера превращается в простую, что сопровождается выделением энергии за счет разности энергий σ - и π -связей.

3. *Обрыв цепи*. Окончание роста цепи связано с исчезновением свободного электрона у последнего звена макромолекулы. Чаще всего это происходит в результате соединения между собой двух радикалов, что приводит к возникновению цепи, которая не способна к дальнейшему росту:



Ионная полимеризация. Если в радикальной полимеризации активным центром является радикал, то в ионной — ионы. Полимеризация, при которой заряд иона передается последовательно по макромолекулярной цепи при ее росте, называется *ионной полимеризацией*.

Ионная полимеризация — цепной процесс. Растущая макромолекула при ионной полимеризации представляет собой ион — катион или анион. В зависимости от этого различают катионную (карбониевую) и анионную (карбанионную) полимеризацию.

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализатора, способствующего образованию ионов. Однако в отличие от иници-

атора катализатор не входит в состав полимера, т. е. не расходуется в процессе полимеризации. Ионную полимеризацию называют также каталитической полимеризацией.

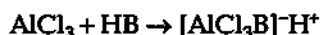
Особенность ионной полимеризации — ее очень высокая скорость при низких (от -50 до -70°C) температурах. Скорость процесса зависит от полярности среды, в которой протекает полимеризация.

Ионная полимеризация, как и радикальная, протекает в три стадии.

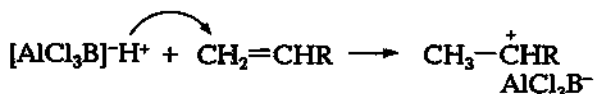
Катионная (карбониевая) полимеризация. Этот тип полимеризации связан с образованием катионов. В этом случае используют катализаторы, обладающие электроноакцепторными свойствами. Присоединяя молекулу мономера, они образуют катион — ион карбония. В качестве веществ, катализирующих катионную полимеризацию, могут выступать кислоты и катализаторы Фриделя—Крафтса (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 и др.). Катионную полимеризацию можно ускорить с помощью добавок — сокатализаторов (вода, кислоты и другие вещества, являющиеся донорами протонов), которые способны взаимодействовать с катализаторами. Сокатализаторы существенно влияют на активность катализатора.

Катионная полимеризация протекает в три стадии.

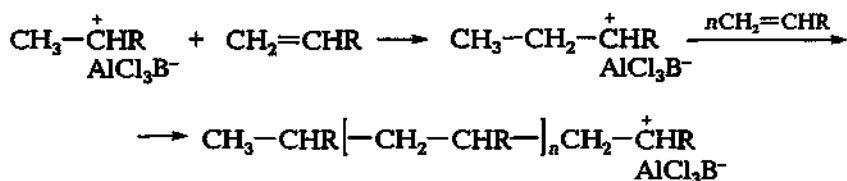
1. Иницирование. На этой стадии происходит взаимодействие катализатора (AlCl_3) и сокатализатора (НВ) с образованием комплексного соединения, которое проявляет свойства сильной кислоты:



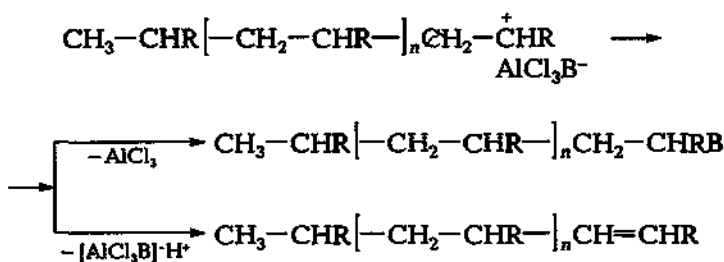
Эта кислота, отдавая протон молекуле мономера, превращает его в карбониевый ион, взаимодействующий с комплексным противоионом:



2. Рост цепи. В процессе роста цепи молекулы мономера присоединяются к растущему иону, внедряясь между макрокарбокатионом и противоионом (AlCl_3B^-):



3. Обрыв цепи. Рост цепи прекращается в результате отщепления от растущего иона комплексной кислоты или катализатора:

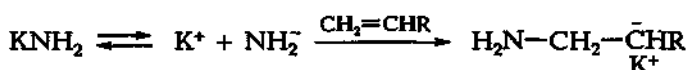


В результате обрыва цепи катализатор снова выделяется в свободном виде.

Анионная (карбанионная) полимеризация. Этот тип полимеризации протекает через стадию образования карбаниона. Катализаторами служат электронодонорные вещества — основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения (бутиллитий, бутилнатрий, трифенилметилнатрий, триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и его комплексы и др.), гидриды металлов (LiH , NaH), амид калия KNH_2 .

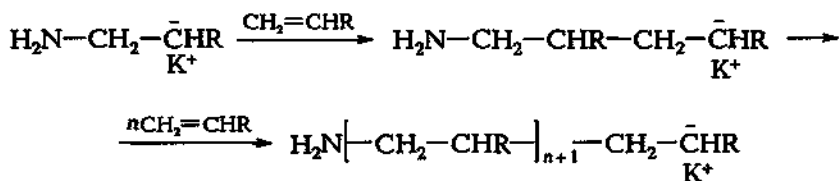
Рассмотрим механизм анионной полимеризации в присутствии катализатора (KNH_2) в среде жидкого аммиака.

1. Иницирование. Электроноакцепторные заместители R в молекуле мономера способствуют присоединению аниона:

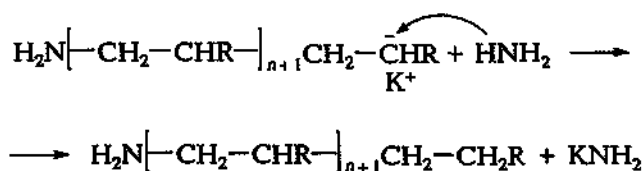


Оттягивая электронную плотность, они создают дефицит электронов на конце молекулы, к которому присоединяется отрицательно заряженная группа (NH_2^- или R^-). Поэтому в реакции анионной полимеризации могут активно участвовать метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил и др.

2. Рост цепи. В результате этого процесса мономер занимает место между макрокарбанионом и противоионом:



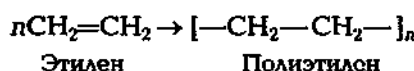
3. О б р ы в ц е п и. Реакция передачи цепи на растворитель или на мономер может вызвать прекращение роста макромолекулярной цепи:



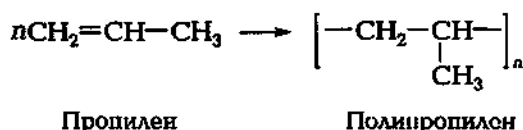
22.3. ПОЛИАЛКЕНЫ

Рассмотрим полимеры, полученные по реакции полимеризации:

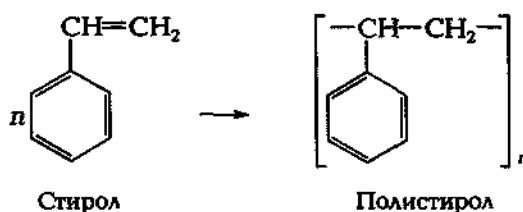
■ полиэтилен



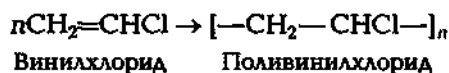
■ полипропилен



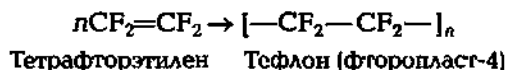
■ полистирол



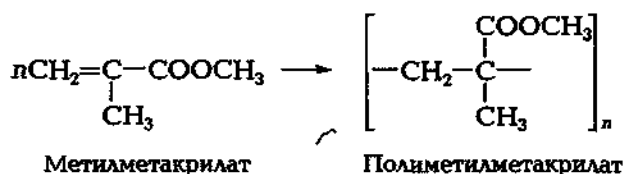
■ поливинилхлорид



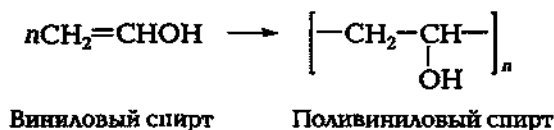
■ тефлон



■ **полиметилметакрилат**



■ **поливиниловый спирт**



Полиэтилен $[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}]_n$ — продукт полимеризации этилена. В зависимости от способа получения различают полиэтилен высокого давления и полиэтилен низкого давления. Полиэтилен низкого давления, получаемый методом ионной полимеризации в присутствии катализаторов Циглера—Натта ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$), имеет линейную структуру и характеризуется высокой степенью кристалличности, что придает ему большую плотность. Средняя молекулярная масса такого полиэтилена составляет 50—800 тыс. а. е. м. Это отличает его от полиэтилена высокого давления, который образуется при радикальной полимеризации и имеет меньшую устойчивость к повышению температуры и незначительную твердость. Полиэтилен находит широкое применение в промышленности и быту. Полиэтиленовая пленка используется при строительстве оросительных каналов в качестве облицовочного материала вместо бетона. Эта же пленка, пропускающая более 90 % УФ излучения, используется при сооружении теплиц. Из полиэтилена изготавливают трубопроводы для воды и агрессивных жидкостей (кислот, щелочей и т. д.), оболочки кабелей, шланги, а также различные декоративные плитки и покрытия в целях защиты от атмосферных воздействий и коррозии. Изделия из полиэтилена находят широкое применение в качестве упаковочных материалов.

Полипропилен $[\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—}]_n$ получают ионной полимеризацией пропилена, используя в качестве катализатора комплекс Циглера—Натта. Средняя молекулярная масса полипропилена 300—700 тыс. а. е. м. В химическом отношении полипропилен аналогичен полиэтилену, но отличается значительно большей механической прочностью, что позволяет применять его для изготовления водопроводных труб различного диаметра, а также в качестве облицовочного материала с антикоррозионными и декоративными целями.

Порошок полипропилена добавляют в асфальты, что значительно улучшает свойства последних, повышает стойкость к старению и воздействию высоких температур.

Полиизобутилен $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$ представляет собой эластичный каучукоподобный материал, стойкий к агрессивным средам и воде. Получают ионной полимеризацией изобутилена, используя катализаторы $AlCl_3$, BF_3 , $AlBr_3$. Средняя молекулярная масса полиизобутилена 70—225 тыс. а. е. м. Полиизобутилен применяют в строительстве в качестве гидроизоляционных пленок, прокладочных материалов при сооружении фундаментов и для гидроизоляции при постройке автомобильных дорог.

Полистирол $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$ синтезируют радикальной полимеризацией стирола с использованием инициаторов. Полистирол, имеющий среднюю молекулярную массу 60—200 тыс. а. е. м., характеризуется высокой чистотой и пропускает до 90 % излучения видимой части спектра. Полистирол применяют для остекления зданий, изготовления декоративных стекол и цветных плиток для облицовки стен.

Пенообразный полистирол служит для устройства стен и потолков холодильных камер, облицовки в системах кондиционирования воздуха, изоляции холодильных установок. Пористый полистирол применяют в строительстве в качестве звуко- и теплоизоляционного материала. Изготавливают упаковочные материалы, посуду одноразового применения.

Поливинилхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$ получают радикальной полимеризацией хлорвинила. Средняя молекулярная масса поливинилхлорида 62—155 тыс. а. е. м. Поливинилхлорид — один из самых распространенных полимеров. Из него изготавливают линолеум, гидро- и газоизоляционные пленки и листы, идущие на облицовку резервуаров, плавательных бассейнов и других технических емкостей, моющиеся обои, вентиляционные короба, трубы и водосточные желоба, не боящиеся коррозии. Изделия из поливинилхлорида находят широкое применение в быту: современные окна, изделия из искусственной кожи, упаковочные материалы и т. д.

Поливинилацетат $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$ можно получить радикальной полимеризацией винилацетата. В зависимости от условий получения средняя молекулярная масса поливинилацетата составляет 500—1 600 тыс. а. е. м. Растворы поливинилацетата в органических растворителях, а также его водные дисперсии используют в качестве клеев для склеивания бумаги, пластмасс, древесины, тканей, кожи, металлов. Применяют в различных отраслях промышленности, строительстве.

Поливиниловый спирт $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ получают кислотным или щелочным омылением поливинилацетата. Средняя молекулярная масса полимера 5—1 000 тыс. а. е. м. Поливиниловый спирт образует с водой и щелочами вязкие растворы, из которых формуют волокна и пленки. После обработки поливинилового спирта альдегидами образуются нерастворимые ацетали, из которых производят высококачественные изоляционные лаки, прочные, прозрачные и гибкие пленки для склеивания силикатных стекол (трехслойного безосколочного стекла «триплекс»).

Полиметилметакрилат («органическое стекло», или **плексиглас**) $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$ получают радикальной полимеризацией метилметакрилата. Средняя молекулярная масса полимера достигает $\sim 10^6$ а. е. м. Обладает способностью пропускать 73,5 % УФ излучения (для сравнения: кварцевое стекло пропускает 100 %, зеркальное силикатное — 3 %, обычное силикатное — 0,6 %). По сравнению с обычным стеклом полиметилметакрилатное обладает явным преимуществом: оно более устойчиво к механическим нагрузкам, менее хрупко и легко обрабатывается. Можно применять для изготовления потолков со скрытым освещением, для остекления зданий и особенно теплиц. Органические стекла окрашиваются во все цвета, поэтому могут использоваться в виде листов для декоративных ограждений и специальных плиток. Полиметилметакрилат применяют в производстве моющихся обоев и в виде дисперсии для красок и грунтовок.

Полиакрилаты $[-CH_2-CH(COOH)-]_n$ (полимеры акриловой кислоты) имеют меньшее практическое значение. На основе акриловых полимеров можно изготавливать гидроизоляционные пленки. Благодаря совместимости этих полимеров с нитро- и ацетицеллюлозой их вводят в состав целлюлозных лаков для увеличения адгезии, водо- и атмосферостойкости.

22.4. КАУЧУК

Каучук делят на натуральный (полученный из природных мономеров) и синтетические (полученные из синтезированных мономеров).

В свою очередь синтетические каучуки классифицируют по способам получения:

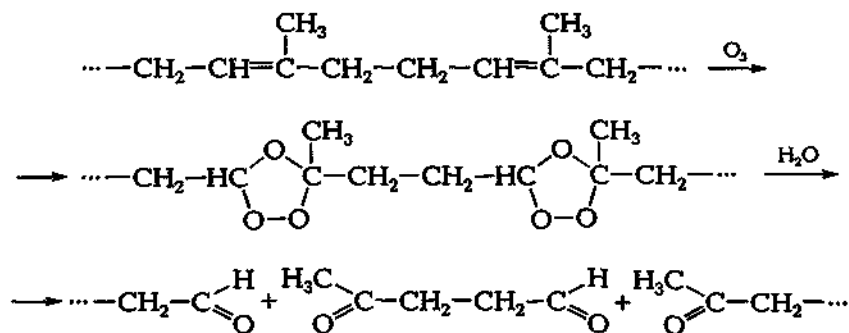
- 1) каучуки, получаемые по реакции полимеризации (дивиниловый, изопреновый, хлоропреновый);
- 2) каучуки, получаемые по реакции сополимеризации (бутилкаучук, бутадиеннитрильный, бутадиенстирольный);

3) каучуки, получаемые по реакции поликонденсации (полисилоксановый).

Натуральный каучук. Каучук натуральный представляет собой упругую аморфную массу, получаемую из млечного сока растений-каучуконосов. Этот сок называют латексом. Наиболее известный каучуконос — дерево гевея, родина которого — тропические леса Бразилии. Меньшее количество латекса содержится в ряде других растений, преимущественно тропических: гваюла, кок-сагыз, тош-сагыз, некоторых видах лиан, а также в широко распространенном растении — одуванчике.

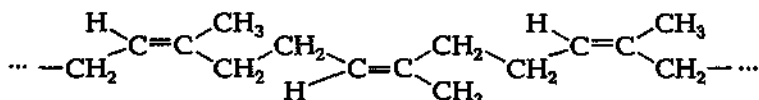
Основу современных представлений о строении каучука заложил Гарриес в 1909—1912 гг., применивший реакцию озонирования. С тех пор эту реакцию часто используют для исследования непредельных соединений.

При озонировании каучука Гарриес получил левулиновый альдегид $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$. Это доказывает, что каучук — линейный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения:

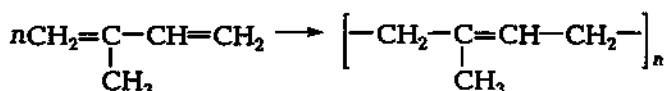


Натуральный каучук является смесью полимергомологов — молекул с разными молекулярными массами — от 50 тыс. до 3 млн а. е. м. Основную долю составляют фракции с молекулярной массой более 1 млн а. е. м.

Натуральный каучук — линейный полимер изопрена, обладающий не только строго регулярным строением, но и определенной конфигурацией у двойной связи. Каучук имеет строение 1,4-полиизопрена с *цис*-конфигурацией полимерной цепи:

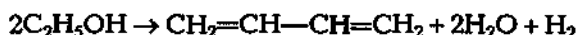


Реакцию полимеризации изопрена можно записать следующим образом:

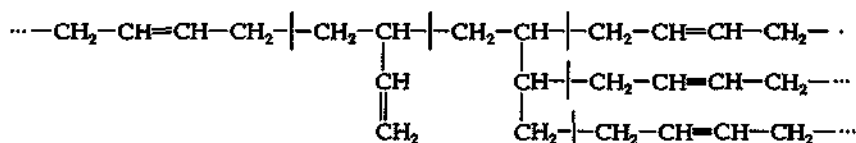


Синтетический каучук. В СССР первые исследования по изучению полимеризации диеновых углеводородов связаны с именем С. В. Лебедева. Предложенный им метод был положен в основу проектирования первого в мире крупного производства синтетического каучука. Уже в 1931 г. на опытном заводе были получены первые 260 кг синтетического каучука, а через год вступили в строй два завода синтетического каучука (г. Ярославль и г. Ефремов Воронежской области).

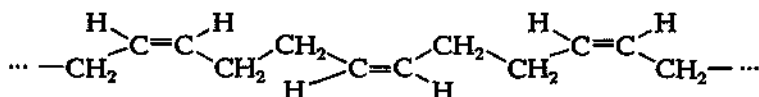
Сырьем для получения синтетического каучука по Лебедеву служит этиловый спирт (первоначально его получали из пшеницы и картофеля). Под действием разработанного С. В. Лебедевым катализатора (смесь оксидов алюминия, цинка и некоторых других металлов) происходят одновременно дегидратация и дегидрирование этилового спирта с образованием бутадиена-1,4:



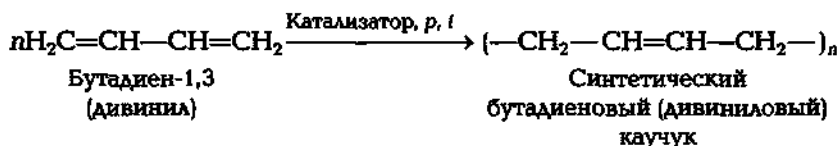
Бутадиен-1,4 очищают от побочных продуктов и подвергают полимеризации под действием металлического натрия. Полимеризация идет не только в положения 1, 4, но и в положения 1,2; поэтому получается не строго линейная, а разветвленная макромолекула (чертой отделены друг от друга мономерные звенья):



Лишь в 1950-е гг. научились проводить стереоспецифическую (т.е. строго регулярную) 1,4-полимеризацию бутадиена-1,4 под действием катализаторов (алюминийалкилов в смеси с солями титана, циркония и другими добавками). Это позволило существенно улучшить качество синтетического бутадиенового каучука. Стереорегулярный бутадиеновый каучук имеет, подобно натуральному изопреновому, полимерную цепь *цис*-конфигурации:

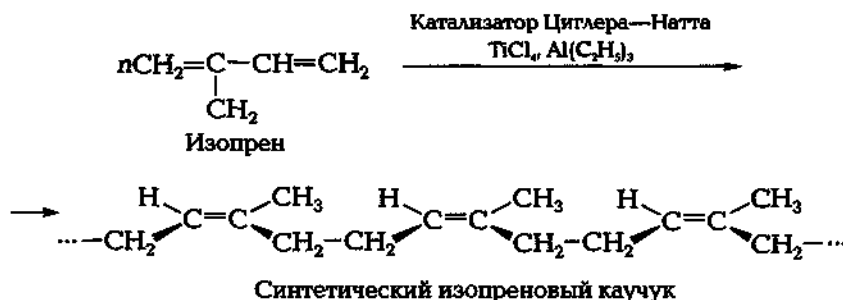


Реакцию полимеризации бутадиена можно записать следующим образом:

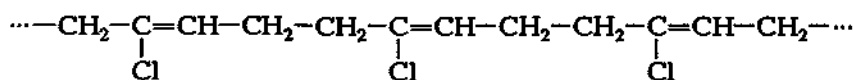


В настоящее время исходный этиловый спирт получают не из пищевого сырья, а из этилена или продуктов гидролиза древесины. Все шире используют газы крекинга нефти для получения бутадиена путем дегидрирования. Синтетический бутадиеновый (дивиниловый) каучук не потерял значения и в настоящее время, особенно в виде стереорегулярного полимера. Наряду с ним производят и другие виды синтетического каучука: сополимеры бутадиена с другими мономерами (стиролом, акрилонитрилом, винилметилпиридином). Быстро развивается производство стереорегулярного изопренового каучука, по строению и свойствам полностью воспроизводящего натуральный. Необходимый для этого изопрен получают каталитическим дегидрированием изопентана и другими способами.

Получены несколько видов изопренового каучука методом полимеризации изопрена по механизму 1,2- и 1,4-присоединения. Синтетический изопреновый каучук, полученный по механизму 1,4-присоединения, имеющий *цис*-конфигурацию, аналогичен натуральному каучуку:



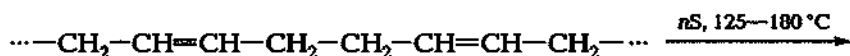
Промышленное значение имеет хлоропреновый синтетический каучук, сырьем для которого служит ацетилен. Полимеризация хлоропрена в положения 1, 4 дает полимер наирит:



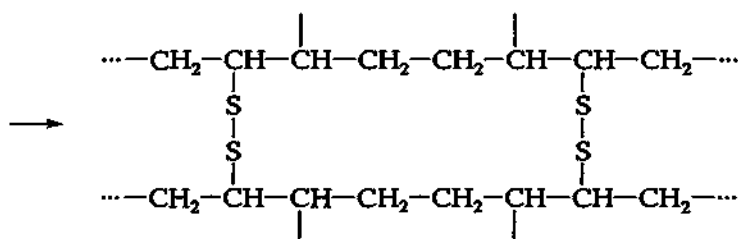
Структурное звено наирита: $[-\text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 -]_n$.

Молекулярная масса хлоропренового каучука более 100 тыс. а. е. м. Изделия из этого материала превосходят натуральный каучук по свето- и термостойкости, по сопротивлению действию нефтяных продуктов. Кроме того, хлоропреновый каучук негорюч (так как он содержит около 40 % хлора).

В настоящее время производят разные виды синтетического каучука. После переработки каучука (вулканизации) в эластомеры (преимущественно в резину) они находят применение в определенных областях промышленности:



Синтетический бутадиеновый каучук

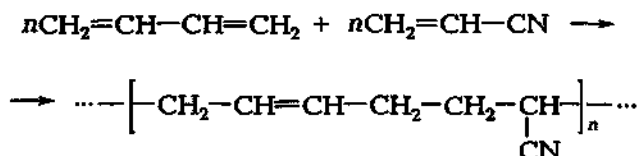


Резина

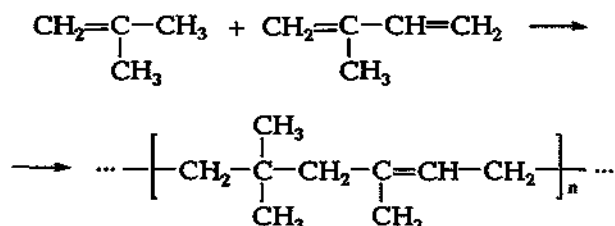
Например, бутадиенстирольный каучук благодаря высокой износостойкости (прочности при истирании) особенно пригоден для изготовления автомобильных шин; малая газопроницаемость бутилкаучука делает его особо пригодным для изготовления автомобильных камер. Хлоропреновый каучук стоек к маслам, растворителям; этиленпропиленовый каучук устойчив к действию озона. Силоксановые каучуки можно использовать при высоких температурах, они сохраняют эластичность и при низких температурах.

Сополимеризация — процесс образования сополимеров совместной полимеризацией двух или нескольких различных по природе мономеров. Этим методом получают высокомолекулярные соединения с широким диапазоном физических и химических свойств. Например, в результате сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом образуется бутадиеннитрильный каучук, обладающий высокой стойкостью к маслам и бензинам. Из него изготовляют уплотнитель-

ные прокладки для деталей, соприкасающихся с маслами и растворителями:



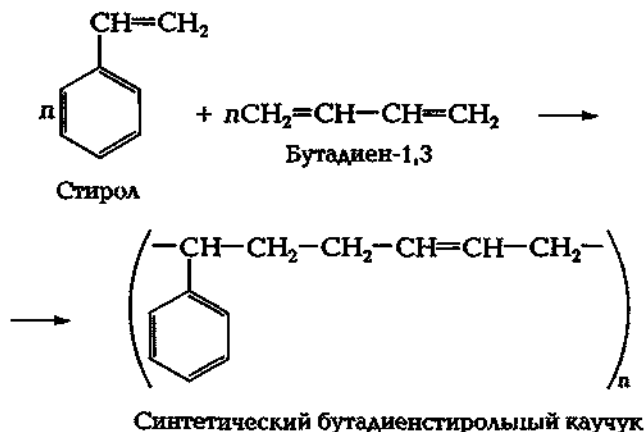
Сополимеризацией изобутилена с изопреном получают бутилкаучук с высокой газонепроницаемостью:



Бутилкаучук находит применение в производстве автомобильных камер.

При сополимеризации мономеров могут вести себя несколько иначе, чем при их раздельной полимеризации. В этом случае проявляется взаимное влияние различных мономеров, в результате чего реакционная способность одного из них сильно зависит от природы второго. Процесс сополимеризации еще более усложняется, если в реакции принимают участие несколько мономеров.

При сополимеризации бутадиена-1,3 со стиролом получают бутадиенстирольный каучук:

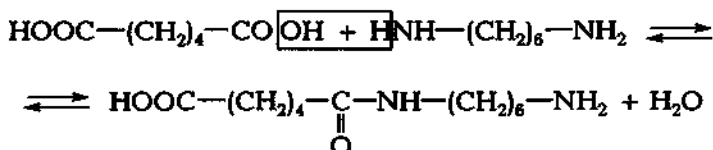


Бутадиенстирольный каучук обладает высокой износостойкостью, поэтому его применяют в производстве автомобильных шин.

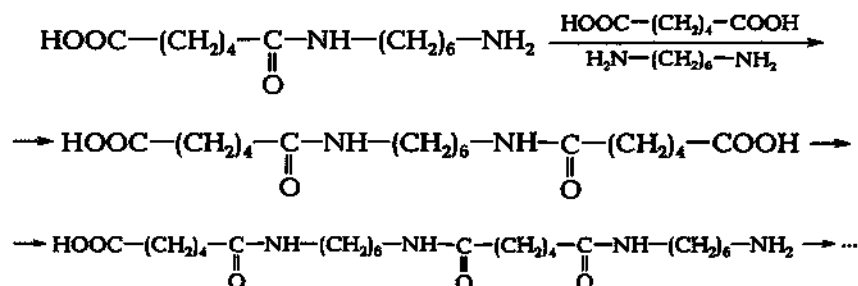
22.5. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсация — процесс образования полимеров в результате химического взаимодействия молекул мономеров, сопровождающегося выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлороводорода, аммиака, спирта и др.).

При поликонденсации происходит взаимодействие между функциональными группами, входящими в состав мономеров ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ и др.). Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны быть не менее чем бифункциональными. Например, при реакции адипиновой кислоты с гексаметилендиамином на первой стадии образуется соединение с той же функциональностью:

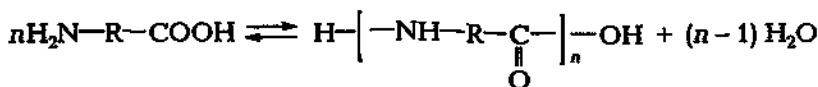


Процесс поликонденсации идет ступенчато: одна молекула присоединяется за другой. В процессе поликонденсации молекулярная масса полимера постепенно растет:



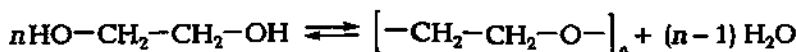
В результате реакции поликонденсации образуется полиамид. Побочным низкомолекулярным продуктом является вода.

Аминокислоты, реагируя друг с другом, также образуют полиамиды:

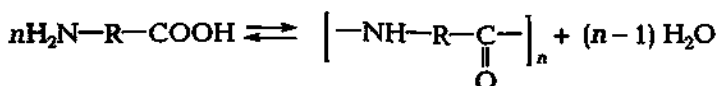


По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, мономеры классифицируют следующим образом:

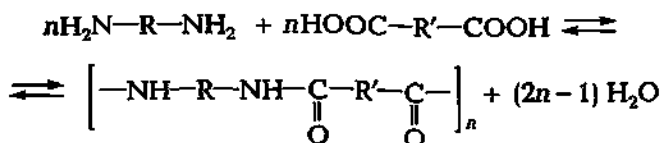
1) мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группами:



2) мономеры с взаимодействующими разнородными функциональными группами:

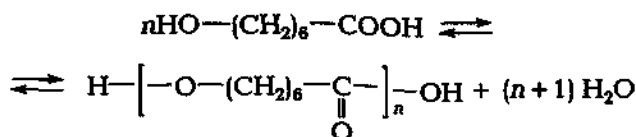


3) мономеры с не взаимодействующими однородными функциональными группами:

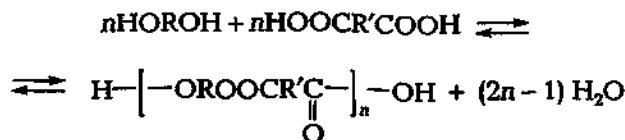


4) мономеры с не взаимодействующими разнородными функциональными группами: например $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{OH}$ (аминоспирт).

Если в поликонденсации участвуют однотипные мономеры, то такой процесс называют *гомополиконденсацией*:



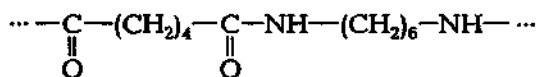
В случае разнотипных мономеров имеет место *гетерополиконденсация*:



22.6. ПОЛИАМИДЫ. ПОЛИЭФИРЫ

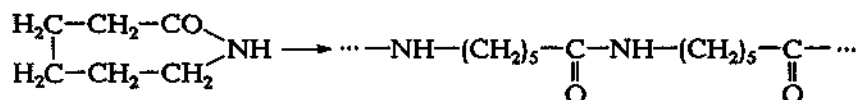
Полиамиды. Важную группу синтетических материалов образуют полиамиды — высокомолекулярные соединения, в которых мономерные звенья соединены группами $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—NH—}$. Главная область

применения полиамидов — изготовление синтетических волокон. Эти полимеры получают путем поликонденсации. Из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина получают полимер:

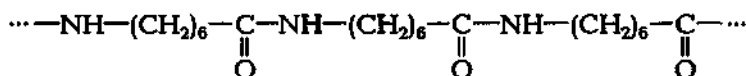


Продавливая расплав этого полимера при температуре 280 °С через фильеры, получают волокно анид.

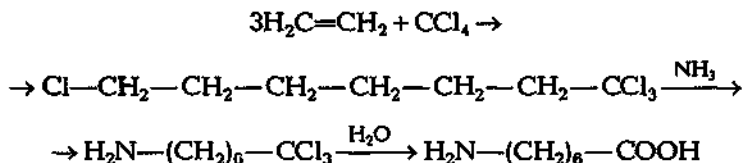
Исходным веществом для получения полиамидного волокна капроном служит капролактam:



Родственное волокно — энант получают при поликонденсации ω-аминоэнантовой кислоты; оно имеет строение:



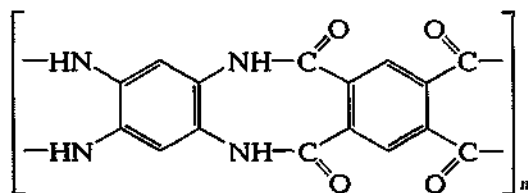
Исходную мономерную кислоту синтезируют из этилена и тетрахлорметана:



Особо ценные свойства имеют полиамиды, получаемые на основе ароматических соединений. Так, при поликонденсации м-фенилендиамина и хлорангидрида изофталевой кислоты образуется полиамид, известный в нашей стране под названием фенилон. Это волокно можно использовать при температуре до 300 °С.

Еще более высокой термостойкостью обладают «лестничные» полиамиды, получаемые при поликонденсации ароматических тетра-

аминов с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот, например:

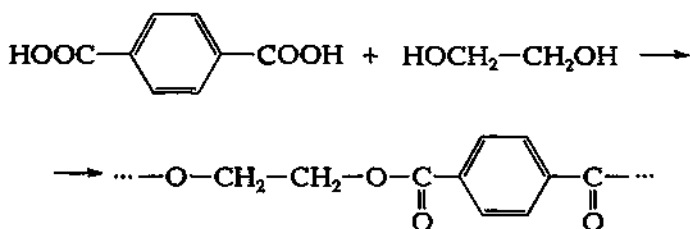


Полиамидные волокна отличаются высокой прочностью, упругостью, устойчивостью к действию многих химических реагентов и микроорганизмов.

Полиамидные волокна имеют также важное техническое применение: из них изготавливают парашюты, каркасы высокопрочных шин для автомашин и самолетов, транспортные ленты, рыболовные сети, фильтровальные ткани. Эти волокна хорошо окрашиваются, поэтому из них производят и бытовые ткани.

Для большей устойчивости к действию света и кислорода воздуха полиамидные волокна стабилизируют добавлением солей некоторых металлов, ароматических аминов. Для повышения белизны вводят оптические отбеливатели — вещества, поглощающие УФ свет и преобразующие его в голубой.

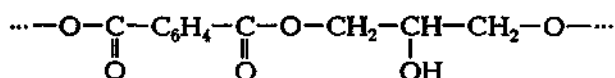
Полиэфиры. Путем поликонденсации дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами получают высокомолекулярные материалы полиэфирного типа; например, полиэтилентерефталат — высокомолекулярный сложный эфир этиленгликоля и терефталевой кислоты:



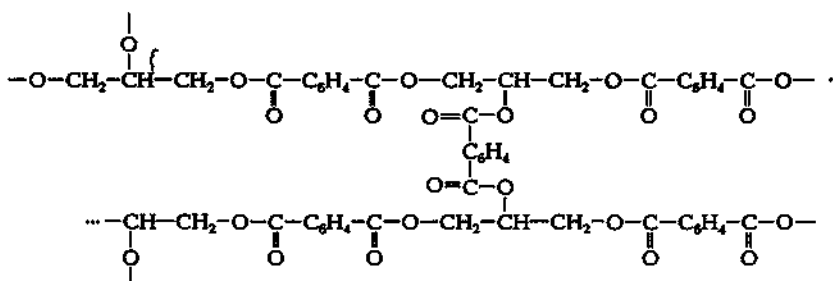
Вместо терефталевой кислоты можно использовать ее диметиловый эфир.

Полиэтилентерефталат используют для изготовления пленок и волокон. Его торговое название — лавсан (дакрон). В смеси с хлопком, шерстью и другими волокнами лавсан используют для изготовления тканей, трикотажных изделий.

В строительстве применяют полиэфирные полимеры на основе фталевого ангидрида и глицерина — глифталевые полимеры. В зависимости от соотношения исходных продуктов может образоваться линейный полиглицерофталат:



или полиэферы пространственного строения (при избытке фтале-
вого ангидрида):



Глифталевые полимеры используют при изготовлении лаков, эмалей, клеев, грунтовок, мастик, для производства линолеума, замазок, отделочных материалов.

22.7. ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

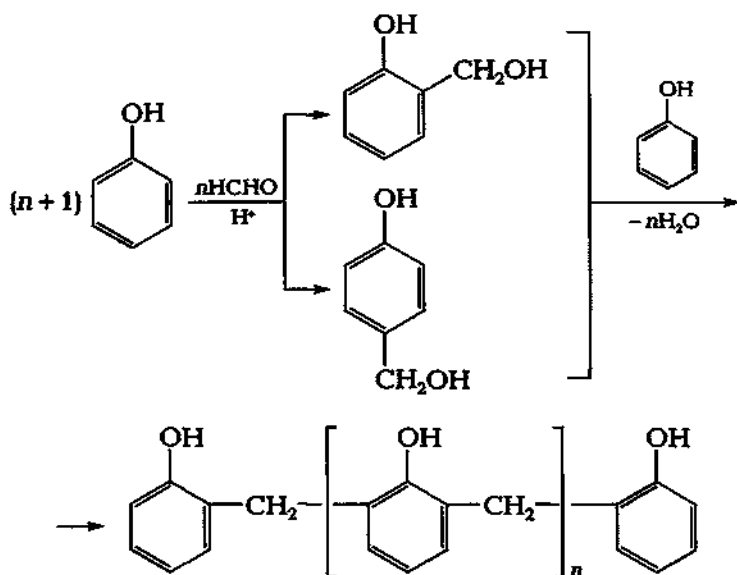
Фенолоформальдегидные смолы — это частный случай фенолоальдегидных полимеров.

Фенолоформальдегидные полимеры широко применяют в строительстве. Их используют для производства клеев, спиртовых лаков, эмалей, красок и политуры, твердых древесноволокнистых и древесностружечных плит, для изготовления сотовых пласт и стеклотекстолита, а также крупногабаритных панелей и плит для стен и перекрытий зданий, сборных конструкций складов, гаражей и т.д.

В зависимости от типа наполнителя материалы, получаемые из фенолоформальдегидных полимеров, известны под названием фолит (на основе асбеста), стекловолокнит (на основе стеклянного волокна), арзамит (на основе графита), гетинакс (на основе бумаги), текстолит (на основе тканых и нетканых волокнистых полотен).

Фенолоальдегидные полимеры получают поликонденсацией фенолов с альдегидами в кислой или щелочной среде. Наибольшее значение для практики имеют фенолоформальдегидные полимеры, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом.

Если реакцию фенола с формальдегидом проводить в кислой среде, взяв фенол в избытке, то сначала образуются метилолпроизводные фенола, которые затем вступают в реакцию поликонденсации с реакционноспособными атомами водорода молекулы фенола или с другой молекулой фенолоспирта с образованием линейного полимера:

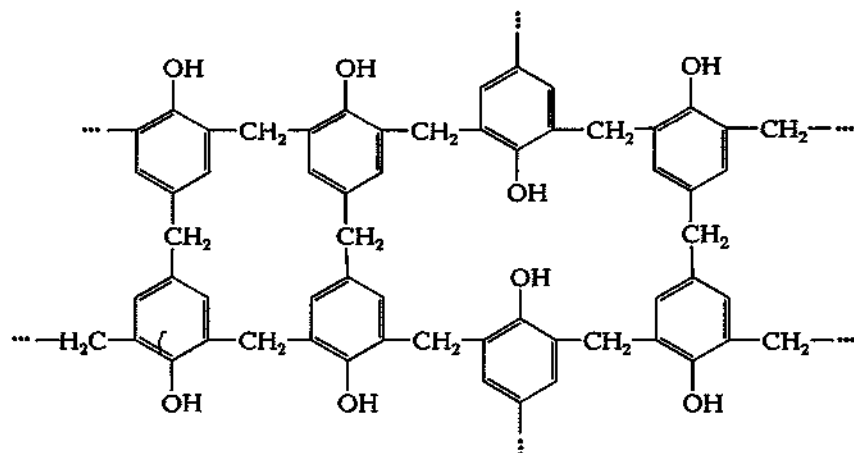


Такие полимеры называют новолачными; они являются *термопластичными* (плавкими и растворимыми). При введении отвердителя (например, уротропина) они переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

При поликонденсации фенола с избытком формальдегида в щелочной среде образуются *термореактивные* полимеры. Они имеют разветвленное строение и называются резолами.

Резолы — нестабильные продукты, переходящие при нагревании через промежуточную стадию — резитол (эластичное, резиноподобное соединение, способное набухать в органических растворителях или размягчаться при нагревании) в конечное неплавкое и нерас-

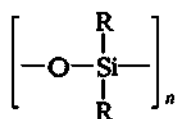
творимое состояние — резит, имеющий пространственное строение:



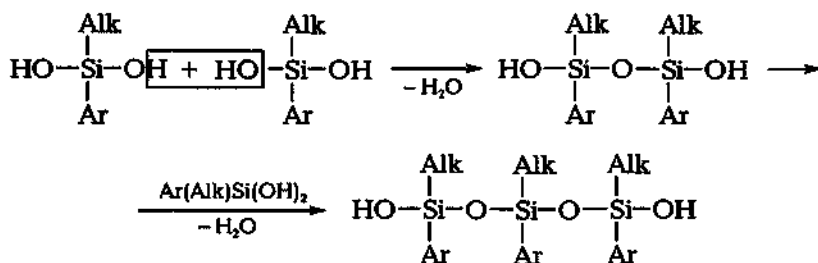
22.8 КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Полиорганосилоксаны получают поликонденсацией органических производных ортокремниевой кислоты, у которой одна или две гидроксигруппы замещены на алкильные (Alk) или арильные (Ar) группы.

Общая формула полиорганосилоксанов:



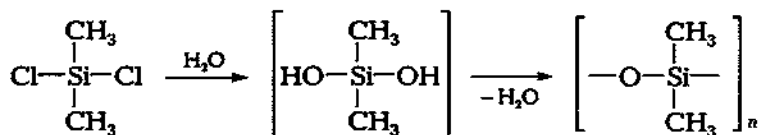
Реакция получения в общем случае имеет вид



Поскольку основная цепь этих полимеров построена из атомов кремния и кислорода, они обладают удивительными свойствами, сочетая эластичность органических полимеров с твердостью и теплоустойчивостью неорганических веществ.

Кремнийорганические полимеры применяют при создании лаков и клеев, эмалей, обладающих жаростойкими и атмосферостойкими свойствами, а также при изготовлении стеклотекстолита, пенопласта и других материалов. Также их применяют как гидрофобные соединения, при добавлении которых в бетоны достигается полная водостойкость.

Наибольшее распространение получили кремнийорганические полимеры с цепями, состоящими из атомов кремния и кислорода, — полисилоксаны. Их получают гидролизом диалкилдихлорсиланов. Первоначальные продукты гидролиза — силандиолы конденсируются с отщеплением молекул воды, превращаясь в полимерные силоксаны:



По такой схеме получают метилсилоксановый каучук, особенно ценным свойством которого является термостойкость. Резина, полученная на основе кремнийорганического каучука, сохраняет эластичность в интервале температуры от -90 до 300°C . Она обладает высокими электроизоляционными свойствами, хорошей устойчивостью к действию химических реагентов. Жидкие полисилоксаны применяют в качестве термостойких смазок. Пропитывая полисилоксанами ткань, бумагу или дерево, повышают их водоотталкивающие свойства.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 В чем различие между реакциями полимеризации и реакциями поликонденсации? Приведите примеры таких реакций
- 2 Сколько изопреновых звеньев должна содержать макромолекула натурального каучука при молекулярной массе, равной 10^6 а. е. м?
- 3 Напишите схему строения синтетического каучука, полученного из 2,3-диметилбутадиена-1,3, считая, что он представляет собой продукт 1,4-полимеризации.

4. Какое вещество образуется при озонировании 1,4-полибутадиена?
5. Изобразите схему строения бутадиенстирольного каучука, принимая, что он представляет собой регулярный полимер, в котором на одно стирольное звено приходится три бутадиеновых, и что бутадиен реагирует только в положения 1, 4
6. Изобразите схему строения сополимера стирола с акрилонитрилом, считая, что образуется полимер с регулярным чередованием мономерных звеньев (соотношение мономеров 1.1)
7. В чем отличие реакций поликонденсации от реакций полимеризации?
8. Какие полимеры относятся к полиэфирным?
9. Напишите формулы веществ, являющихся мономерами для получения волокон капрон и энант
10. Какие фенолоформальдегидные полимеры вы знаете? Чем термoplastичные полимеры отличаются от терморезактивных?
11. Напишите схему образования продуктов поликонденсации а) фенола с уксусным альдегидом, б) анилина с формальдегидом, в) мочевины с уксусным альдегидом
12. Напишите схему образования полисилоксанового каучука из диэтилдихлорсилана

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артеменко А. И. Органическая химия / А. И. Артеменко — М. : Высш. шк., 2000.
- Габриелян О. С. Настольная книга учителя химии : 10 класс. / О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов. — М. : Блик и К°, 2001.
- Габриелян О. С. Органическая химия : задачи и упражнения / О. С. Габриелян, С. Ю. Пономарев, А. А. Карцова. — М. : Просвещение, 2006.
- Карцова А. А. Органическая химия : иллюстрированный курс : 10 (11) кл. / А. А. Карцова, А. Н. Левкин. — М. : Просвещение, 2005.
- Потапов В. М. Задачи и упражнения по органической химии / В. М. Потапов, С. Н. Татаринчик, А. В. Аверина — М. : Химия, 1989.
- Потапов В. М. Органическая химия / В. М. Потапов, С. Н. Татаринчик. — М. : Химия, 1989.
- Терней А. Современная органическая химия : в 2 т. / А. Терней. — М. : Мир, 1981.
- Фримантл М. Химия в действии : в 2 т. / М. Фримантл. — М. : Мир, 1991.
- Химия . 10 класс / [О. С. Габриелян и др.] ; под ред. В. И. Теренина — М. : Дрофа, 2005.
- Химия : руководство для подготовки к вступительным экзаменам / [сост. К. К. Власенко и др.] ; под ред. А. Ф. Воробьева, Л. С. Красавиной. — М. : РИЦ «Альфа», 2001.

Введение	3
----------------	---

РАЗДЕЛ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 1. Элементный анализ органических веществ	5
1.1. Методы выделения и очистки органических веществ	5
1.2. Принципы качественного и количественного элементного анализа органических веществ	7
1.3. Установление формулы органического вещества	9
Глава 2. Теория химического строения органических соединений . . .	12
2.1 Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова . . .	12
2.2. Природа связей в молекулах органических соединений	13
2.2.1. Гибридизация и ее типы . . .	13
2.2.2. Природа и типы химической связи	15
2.2.3. Характеристики ковалентных связей . . .	18
2.3 Реакции в органической химии	19
2.3.1 Структурные формулы органических соединений ..	19
2.3.2. Типы реакций в органической химии и их механизмы . .	20
2.3.3. Взаимное влияние атомов в молекуле	23
2.4. Классификация органических соединений ..	24

РАЗДЕЛ II. УГЛЕВОДОРОДЫ

Глава 3. Алканы (насыщенные углеводороды)	29
3.1 Гомологический ряд, строение, изомерия алканов .	29
3.2 Конформации алканов . . .	32
3.3. Номенклатура алканов	34
3.4 Способы получения алканов	35
3.5 Физические свойства алканов	37
3.6. Химические свойства алканов . . .	38
3.7. Нахождение в природе и применение алканов	43
Глава 4. Циклоалканы (циклические насыщенные углеводороды)	45
4.1. Строение, номенклатура, изомерия циклоалканов	45
4.2 Способы получения циклоалканов	47
4.3 Физические свойства циклоалканов ..	47
4.4 Химические свойства циклоалканов . . .	48

4.5. Нахождение в природе и применение циклоалканов ..	51
Глава 5. Алкены (ненасыщенные углеводороды ряда этилена) ..	53
5.1. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура алкенов	53
5.2. Строение молекулы этилена	55
5.3. Способы получения алкенов	56
5.4. Физические свойства алкенов	59
5.5. Химические свойства алкенов	59
5.6. Некоторые представители алкенов.	66
Глава 6. Алкины (ненасыщенные углеводороды ряда ацетиленов) ..	69
6.1. Строение, изомерия и номенклатура алкинов ..	69
6.2. Способы получения алкинов	70
6.3. Физические свойства алкинов ..	71
6.4. Химические свойства алкинов	72
6.5. Ацетилен как представитель алкинов	75
Глава 7. Алкадиены (алкадиеновые углеводороды) .	78
7.1. Изомерия, номенклатура, классификация алкадиенов	78
7.2. Строение алкадиенов с сопряженными двойными связями ..	79
7.3. Физические свойства алкадиенов.	80
7.4. Способы получения алкадиенов ..	81
7.5. Химические свойства алкадиенов ..	83
7.6. Некоторые представители алкадиенов	86
Глава 8. Арены (ароматические углеводороды)	88
8.1. Строение бензола	88
8.2. Изомерия производных бензола. Гомологи бензола. Номенклатура аренов	90
8.3. Способы получения бензола и его гомологов ..	93
8.4. Физические свойства бензола и его гомологов	95
8.5. Химические свойства бензола и его гомологов	95
8.6. Ориентация при электрофильном замещении в бензольном кольце ..	100
8.7. Некоторые представители ароматических углеводородов ...	103
8.8. Многоядерные ароматические углеводороды ..	104
8.8.1. Многоядерные ароматические углеводороды с изолированными бензольными кольцами	104
8.8.2. Многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными бензольными кольцами	106
8.9. Камешный уголь — источник ароматических углеводородов.	112
8.10. Нефть. Продукты переработки нефти ..	112
РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНОРОДНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	
Глава 9. Галогенопроизводные углеводородов	117
9.1. Классификация, изомерия, номенклатура галогенопроизводных углеводородов	117

9.2.	Способы получения галогенопроизводных углеводородов	119
9.3.	Физические свойства галогенопроизводных углеводородов	121
9.4.	Химические свойства галогенопроизводных углеводородов	123
9.4.1.	Реакции нуклеофильного замещения (S_N)	123
9.4.2.	Реакции элиминирования (E)	127
9.4.3.	Реакции восстановления и синтеза металлоорганических соединений	128
9.5.	Некоторые представители галогенопроизводных углеводородов	129
Глава 10.	Гидроксильные соединения и их производные	132
10.1.	Спирты. Общая характеристика	132
10.2.	Насыщенные одноатомные спирты	133
10.2.1	Изомерия и номенклатура насыщенных одноатомных спиртов	133
10.2.2.	Способы получения насыщенных одноатомных спиртов	134
10.2.3.	Физические свойства насыщенных одноатомных спиртов	136
10.2.4.	Химические свойства насыщенных одноатомных спиртов	139
10.2.5.	Некоторые представители одноатомных спиртов	143
10.3.	Многоатомные спирты	146
10.3.1.	Классификация, номенклатура многоатомных спиртов	146
10.3.2.	Способы получения многоатомных спиртов	146
10.3.3.	Химические свойства многоатомных спиртов	148
10.3.4.	Некоторые представители многоатомных спиртов	151
10.4.	Фенолы	152
10.4.1.	Изомерия и физические свойства фенолов	152
10.4.2.	Способы получения фенолов	154
10.4.3.	Химические свойства фенолов	155
10.4.4.	Некоторые представители фенолов	160
10.5.	Простые эфиры	161
10.5.1.	Номенклатура, изомерия, физические свойства простых эфиров	161
10.5.2	Способы получения простых эфиров	162
10.5.3.	Химические свойства простых эфиров	163
10.5.4.	Некоторые представители простых эфиров	164
Глава 11.	Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)	166
11.1.	Общая характеристика	166
11.2.	Номенклатура и изомерия карбонильных соединений	167
11.3.	Способы получения карбонильных соединений	169
11.4.	Физические свойства карбонильных соединений	172
11.5	Химические свойства карбонильных соединений	174

11.6. Ненасыщенные карбонильные соединения.....	185
11.7. Дикарбонильные соединения	188
11.8. Некоторые представители карбонильных соединений	189

Глава 12. Карбоксильные соединения (карбоновые кислоты и их производные).....

и их производные).....	193
12.1. Общая характеристика.....	193
12.2. Насыщенные одноосновные карбоновые кислоты	193
12.2.1. Номенклатура, изомерия насыщенных одноосновных карбоновых кислот ..	193
12.2.2. Способы получения насыщенных одноосновных карбоновых кислот.	195
12.2.3. Физические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот.....	197
12.2.4. Химические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот.....	199
12.2.5. Некоторые представители насыщенных одноосновных карбоновых кислот .	203
12.3. Ненасыщенные одноосновные карбоновые кислоты ...	205
12.3.1. Изомерия, номенклатура, способы получения, химические свойства ненасыщенных одноосновных кислот	205
12.3.2. Некоторые представители ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот	208
12.3.3. Высшие насыщенные и ненасыщенные карбоновые кислоты Мыла	209
12.4. Двухосновные карбоновые кислоты.....	211
12.4.1. Номенклатура, способы получения, химические свойства двухосновных карбоновых кислот	211
12.4.2. Некоторые представители двухосновных карбоновых кислот.....	214
12.5. Галогенангидриды карбоновых кислот	216
12.6. Ангидриды карбоновых кислот ...	218
12.7. Сложные эфиры карбоновых кислот	221
12.7.1. Номенклатура, физические свойства сложных эфиров карбоновых кислот	221
12.7.2. Способы получения сложных эфиров карбоновых кислот.....	222
12.7.3. Химические свойства сложных эфиров.	224
12.7.4. Жиры, воски .	225
12.8. Амиды карбоновых кислот	227
12.9. Нитрилы карбоновых кислот	231

Глава 13. Органические соединения, содержащие серу

13.1. Классификация органических соединений, содержащих серу.....	236
13.2. Тиолы и тиозифры	237

13.3. Сульфокислоты. Сульфониалхлориды	240
Глава 14. Нитросоединения	244
14.1. Строение, номенклатура нитросоединений	244
14.2. Способы получения нитросоединений	245
14.3. Физические свойства нитросоединений	247
14.4. Химические свойства нитросоединений	248
14.5. Некоторые представители нитросоединений	250
Глава 15. Амины	252
15.1. Классификация, изомерия, номенклатура аминов	252
15.2. Способы получения аминов	254
15.3. Физические свойства аминов	255
15.4. Химические свойства аминов	256
15.5. Некоторые представители аминов	261
Глава 16. Диазосоединения	263
16.1. Строение, номенклатура диазосоединений	263
16.2. Способы получения диазосоединений	263
16.3. Химические свойства диазосоединений	265
16.4. Азосоединения и азокрасители	267
Глава 17. Элементоорганические соединения	271
17.1. Общая характеристика	271
17.2. Кремнийорганические соединения	274
17.3. Некоторые представители органических соединений переходных металлов	277
17.4. Магнийорганические соединения	278
17.5. Фосфорорганические соединения	280
 РАЗДЕЛ IV. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	
Глава 18. Галогенозамещенные кислоты. Гидроксикислоты. Альдегидо- и кетокислоты	283
18.1. Галогенозамещенные кислоты	283
18.2. Гидроксикислоты	285
18.3. Оптическая изомерия	288
18.4. Альдегидо- и кетокислоты	294
Глава 19. Углеводы	300
19.1. Общая характеристика	300
19.2. Моносахариды	302
19.3. Олигосахариды. Дисахариды	312
19.4. Полисахариды	318
Глава 20. Аминоспирты. Аминокислоты. Белки	325

20.1 Аминоспирты.. .. .	325
20.2 Аминокислоты	327
20.3 Белки.	336

РАЗДЕЛ V. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 21. Шестичленные и пятичленные гетероциклические соединения.	345
21.1. Общая характеристика	345
21.2. Шестичленные гетероциклические соединения	347
21.2.1. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом.. .. .	347
21.2.2 Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами	351
21.3. Пятичленные гетероциклические соединения	354
21.3.1. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом	354
21.3.2. Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами	364
Глава 22. Высокомолекулярные соединения.	367
22.1. Общая характеристика	367
22.2. Реакции полимеризации.....	369
22.3. Полиалкены.....	373
22.4. Каучук	376
22.5. Реакции поликонденсации	382
22.6. Полиамиды Полиэфиры	384
22.7. Фенолоформальдегидные смолы	386
22.8 Кремнийорганические полимеры	388
Список литературы	391