

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Шпаргалка

МОСКВА
РИОР

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я73

О64

О64 **Органическая химия: Шпаргалка.** — М.: РИОР, 2010. — 76 с.

ISBN 978-5-369-00530-9

В шпаргалке в краткой и удобной форме приведены ответы на все основные вопросы, предусмотренные государственным образовательным стандартом и учебной программой по дисциплине «Органическая химия».

Рекомендуется всем изучающим и сдающим дисциплину «Органическая химия».

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я73

ISBN 978-5-369-00530-9

© РИОР

Справочное издание

Оригинал-макет подготовлен в Издательском Центре РИОР

Идентификационный номер 220509

Формат 60×88/16. Печать офсетная. Бумага типографская.

Гарнитура «Pragmatica». Усл. печ. л. 4,9. Уч.-изд. л. 13,05.

Тираж 5000 экз. Заказ

Цена свободная

Издательский Центр РИОР

127282, г. Москва, ул. Полярная, д. 31в

E-mail: info@rior.ru

www.rior.ru

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ПРЕДМЕТ ИЗУЧЕНИЯ, ЗНАЧЕНИЕ, ОСНОВНЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ВЕХИ

Органическая химия — большой самостоятельный раздел химии, **предметом** которого является химия **соединений углерода**: их строение, свойства, методы получения, возможности практического использования.

Значение:

- производство каучука, резины, смол, пластмасс, волокон, лаков, красок, синтетических полимеров;
- переработка нефтепродуктов;
- синтез лекарственных препаратов;
- синтез некоторых веществ, используемых в пищу;
- синтез ядохимикатов для сельского хозяйства.

Основные исторические вехи.

С древних времен было известно о спиртовом и уксусном брожении, использовались растительные краски. В Средние века впервые была произведена попытка классифицировать вещества на минеральные, растительные и животные. В XVI в. появилась ятрохимия; ученые пытались выделить вещества, обладающие лечебным действием.

Аптекарь **Карл Вильгельм Шееле** получил глицерин, открыл винную, щавелевую, молочную кислоты и др.

Фридрих Велер получил из дициана щавелевую кислоту (1824), а из циановокислого аммония — мочевины (1828).

Пьер Бертло синтезировал жиры (1854).

Юстус Либих (1832) разрабатывал теорию радикалов (радикалы — неизменные «кирпичики», из которых состоят все органические вещества; радикалы не были выделены в свободном состоянии); получил хлороформ (1831) и уксусный альдегид (1835), открыл

гиппуровую и др. карбоновые кислоты; усовершенствовал методику определения углерода и водорода в органических соединениях (1831–1833); выдвинул химическую теорию брожения и гниения (1839); высказал теорию минерального питания растений, способствовавшую широкому внедрению минеральных удобрений в земледелии (1840).

Шарль Жерар, Ж. Дюма (1851) создали новую теорию строения органических веществ — «теорию типов», в соответствии с которой органические соединения выводились из типических неорганических или органических молекул (H_2 , HCl , H_2O , NH_3 , CH_4) путем замены в них атомов водорода на органические радикалы.

Э. Франкланд (1852) ввел в практику понятие валентности элементов, определяющее число атомов, с которым может быть связан тот или иной элемент.

Фридрих Август Кекуле (совместно с Кольбе) выявил, что углерод — четырехвалентный элемент, способный образовывать цепочки атомов (это открытие он сделал одновременно с Арчибалдом Скоттом Купером в 1858 г.); предложил циклическую формулу строения бензола с чередующимися простыми и двойными связями (1865); объяснил строение азо- и диазосоединений.

Я.Х. Вант-Гофф и Ж.А. Ле Бель (1874) высказали идею о том, что четыре валентности углерода имеют четкую пространственную ориентацию и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода; это положение легло в основу стереохимии.

Луи де Бройль (1924) обосновал дуалистический взгляд на природу электрона (сочетание свойств частицы и волны).

2. СТРОЕНИЕ АТОМА УГЛЕРОДА. ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Строение атома углерода. Атом имеет четыре валентных электрона. Атомы углерода образуют с другими атомами, а также друг с другом общие электронные пары. При этом на внешнем уровне каждого атома углерода будет восемь электронов (октет), четыре из которых одновременно принадлежат другим атомам.

«Противоречия» органической химии:

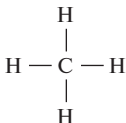
- Многообразие веществ образовано небольшим числом элементов.
- Кажущееся несоответствие валентности в органических веществах; валентность углерода во всех органических соединениях равна четырем, а степень окисления его в каждом соединении разная.
- Различие физических и химических свойств соединений, имеющих одинаковую молекулярную формулу.

Характерные особенности органических веществ:

- Атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя цепи и кольца, это одна из причин многообразия органических соединений.
- Ковалентная связь в молекулах неполярна, поэтому большинство органических веществ относится к неэлектролитам.
- Низкая реакционная способность молекул. Если ионные (неорганические) соединения легко диссоциируют в воде на ионы и реакции между ними протекают весьма быстро, то органические вещества, содержащие простые (одинарные) $C-C$ и $C-H$ связи, взаимодействуют между собой с большим трудом или вообще не взаимодействуют.

- При нагревании в пределах 400—600 °С органические соединения полностью разлагаются и обугливаются, а в присутствии кислорода сгорают (причина — сравнительно небольшая прочность связи между атомами углерода).
- Преобладает сводно-радикальный распад молекул.
- Характерна необратимость химических реакций на связях С–С, С–Н, С-элемент.
- Велика роль взаимного влияния атомов-«заместителей».
- Среди органических соединений широко распространено явление изомерии.

В органической химии широко пользуются структурными формулами, которые показывают химическое строение, т.е. порядок связывания атомов. В структурных формулах ковалентная связь обозначается черточкой, каждая черточка означает общую электронную пару, связывающую атомы в молекулы. Используются также эмпирические и электронные формулы. В органической химии вместо понятия степени окисления применяют понятие валентности. Валентность атома углерода в возбужденном состоянии всегда равна четырем: он образует четыре ковалентные связи.



Структурная
формула метана



Электронная
формула метана

3. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА А. М. БУТЛЕРОВА

Александр Михайлович Бутлеров. Синтезировал сахаристые вещества (1861). Разработал теорию химического строения веществ (доклад в Шпейере «О химическом строении вещества», 1861). Ввел термин «химическое строение» (последовательность, в которой атомы соединены друг с другом в молекуле); показал, что, зная структурную формулу соединения, можно предсказать его свойства, и наоборот. Согласно теории строения атомы углерода могут быть связаны в цепочки и циклы не только простыми (ординарными), но и кратными связями — двойными и тройными. Впервые объяснил явление изомерии тем, что изомеры — соединения, обладающие одинаковым элементарным составом, но различным химическим строением; отметил, что зависимость свойств органических соединений от их химического строения объясняется существованием в них передающегося вдоль связей «взаимного влияния атомов», в результате которого атомы в зависимости от их структурного окружения приобретают различное «химическое значение». Доказал существование позиционной и скелетной изомерии; получив третичный бутиловый спирт, сумел расшифровать его строение и доказал наличие у него изомеров. Начал исследование полимеризации.

Теория химического строения вещества А.М. Бутлерова (1961) заложила научные основы органической химии и объяснила ее важнейшие закономерности.

Основные положения:

1. Атомы в молекулах соединены в определенной последовательности химическими связями в соответствии с их валентностью и химически взаимодействуют

между собой. «Этот порядок взаимодействия можно назвать химическим строением частицы» (А.М. Бутлеров).

2. Физические и химические свойства веществ зависят от их состава (качественного и количественного) и химического строения (порядка и характера связи атомов).

3. Атомы и группы атомов, входящие в состав молекул вещества, оказывают взаимное влияние друг на друга. Взаимное влияние атомов может быть непосредственное и опосредованное; первое проявляет себя более активно. Взаимное влияние атомов обуславливает химические свойства соединений.

4. Химическое строение соединения можно установить химическими методами (с помощью химических реакций) и, наоборот, по установленному химическому строению соединения можно судить о его химических свойствах.

5. Химическому строению соединения соответствует одна структурная формула, которая отражает все его химические свойства.

6. Молекулы органических соединений, находясь в постоянном движении, обладают определенным запасом энергии, который изменяется в процессе реакций.

А.М. Бутлеров показал, что строение молекулы можно установить опытным путем, изучая химические превращения вещества. И наоборот, зная строение молекулы, можно вывести химические свойства соединения. Теория объясняет существование изомеров.

4. ЯВЛЕНИЕ ИЗОМЕРИИ

Изомерия — явление, обусловленное существованием молекул, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различающихся по химическим и физическим свойствам вследствие неодинакового расположения атомов (или атомных группировок) в молекуле или их ориентации в пространстве.

Вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами, называются **изомерами**.

А.М. Бутлеровым было предсказано, что появление изомеров возможно во всех углеводородах, начиная с бутана, так как если число атомов углерода больше 4, то возможен различный порядок соединения атомов в молекулах.

Структурная изомерия (изомерия строения).

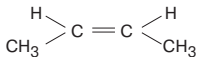
Изомерами являются этиловый спирт и диметиловый эфир: их состав выражается одной эмпирической формулой C_2H_6O , но свойства и строение молекул различны.

В молекуле этилового спирта один атом водорода связан с углеродом через кислород, а поэтому этот атом водорода более подвижен, чем атомы водорода, связанные с углеродом. В молекуле диметилового эфира все атомы водорода одинаково связаны с атомами углерода.

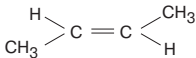
Число структурных изомеров резко возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле: бутан (C_4H_{10}) имеет 2 изомера; пентан (C_5H_{12}) — 3 изомера; гексан (C_6H_{14}) — 5 изомеров; гептан (C_7H_{16}) — 9 изомеров; декан ($C_{10}H_{22}$) — 75 изомеров; триадекан ($C_{13}H_{28}$) — 802 изомера.

5. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ

Пространственная изомерия (стереоизомерия) возникает в результате различного расположения отдельных частей молекулы в пространстве относительно двойной углерод-углеродной связи:



цис-изомер



транс-изомер

Выделяют конфигурационные и конформационные стереоизомеры. **Конфигурационные стереоизомеры** обладают конфигурационной устойчивостью, они будут обладать набором физических и химических свойств, отличных от других стереоизомеров. **Конформационные стереоизомеры** существуют в виде единого множества геометрических форм молекулы с различным взаимным расположением в пространстве атомов и атомных групп.

По симметрии все стереоизомеры разделяют на **энантиомеры** и **диастереомеры**. Энантиомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, а различаются знаком оптической активности. **Диастереомеры** — это оптические изомеры, у которых конфигурация одной части асимметричных атомов одинакова, а конфигурация другой части противоположная. В виде диастереомеров могут существовать соединения, молекулы которых имеют два и более центра хиральности. **Хиральность** — понятие в химии, характеризующее свойство объекта быть несовместимым со своим отображением в идеальном плоском зеркале.

6. ПОНЯТИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ

Функциональные производные — производные углеводородов, содержащие функциональные группы.

Функциональные группы — атомы или группы атомов, определяющие физико-химические свойства соединения и его принадлежность к определенному классу. Соединения, имеющие одну функциональную группу, называют **монофункциональными**; несколько одинаковых групп — **полифункциональными**; различные функциональные группы — **гетерофункциональными**.

Функциональные группы и классы органических соединений

Функциональная группа		Класс	
Формула	Название	Пример	Название
-F, -Cl, -Br, -I	галогенно-	CH_3Cl	хлорметан
—OH	гидроксил	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$	этиловый спирт
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O—} \end{array}$	сложно-эфирная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$	этиловый эфир
—O—	оксидная, если в цикле, то оксо-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CH}_3$	уксусной кислоты метил-этиловый эфир

—SH	сульфгид- рильная (меркапто)	$\text{CH}_3 \text{—SH}$	метантиол
—NH_2	амино-	$\text{CH}_3 \text{—NH}_2$	метиламин
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_{2-n} \end{array}$	амид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H—C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	формаамид
$n = 0 - 2$			
—NO_2	нитро-	$\text{CH}_3 \text{—NO}_2$	нитрометан
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$	кето- (карбо- нильная)	R—CO—R'	кетоны
HCO—	формил-	R—COH	альдегиды
—COOH	карбо- ксовая	R—COOH	карбоновые кислоты
$\text{CH}_3\text{CO—}$	ацетил-		
$\text{—SO}_3\text{H}$	сульфо-	$\text{R—SO}_3\text{H}$	сульфоно- вые кислоты

7. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные принципы классификации органических соединений:

- строение углеродного скелета молекулы;
- наличие в молекуле функциональных групп.

Классификация органических соединений.

1. Ациклические (алифатические):

- насыщенные (предельные);
- ненасыщенные (непредельные).

2. Циклические:

- карбоциклические (алициклические и ароматические);
- гетероциклические.

Ациклические соединения могут иметь разветвленную и неразветвленную атомную углеродную цепь; связи между атомами углерода могут быть насыщенными (алканы) и ненасыщенными (алкены, алкины, алкадиены).

Циклические соединения имеют замкнутую цепь. **Карбоциклические** соединения содержат цепь только из атомов углерода.

Алициклические соединения (циклоалканы) — насыщенные углеводороды, имеющие замкнутую цепь атомов углерода.

Соединение ароматично, если оно имеет плоский циклический π -скелет, сопряженную замкнутую p -электронную систему, охватывающую атомы цикла и содержащую $4n + 2$ p -электронов, где $n = 0, 1, 2, 3$ и т.д. (**правило Хюккеля**).

Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, атомы других элементов — гетероатомы (кислород, азот, серу и др.).

8. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Номенклатура — это система терминов, обозначающих строение веществ и пространственное расположение атомов в их молекулах.

Виды номенклатур.

Исторически первыми были **тривиальные** названия веществ, которые указывали на источник выделения (мочевина, кофеин) или на свойства вещества (глюкоза от греч. *glykys* — сладкий).

По номенклатуре **ИЮПАК** соединения — сложное слово, состоящее из корня (родоначального названия), префикса (числовой приставки) и суффикса (характеристической группы).

Этапы построения названия органического соединения по систематической номенклатуре:

- Определяют старшую функциональную (характеристическую) группу; она определяет класс органического соединения; ее название отражается суффиксом.
- Выбирают главную углеродную цепь или основную циклическую систему, которая должна включать максимальное число старших групп.
- Нумеруют атомы углеродной цепи так, чтобы старшая группа получила наименьший из возможных номеров.
- Называют структуру и старшую характеристическую группу.
- Определяют и называют заместители. Заместители выписывают либо по старшинству, либо по алфавиту.
- Объединяют отдельные части названия, цифры от названия отделяют дефисами, между цифрами — запятые.

9. НОМЕНКЛАТУРА АЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Первые четыре представителя насыщенных ациклических углеводородов (**алканов**) имеют тривиальные названия — метан, этан, пропан, бутан. Названия последующих гомологических членов строятся из корня греческого числительного и суффикса **-а**.

Названия предельных углеводородов

Формула	Название	Формула	Название	Формула	Название
CH_4	Метан	C_8H_{18}	Октан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Эйкозан
C_2H_6	Этан	C_9H_{20}	Нонан	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	Генэйко- зан
C_3H_8	Пропан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	Тетрако- зан
C_4H_{10}	Бутан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Ундекан	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	Октако- зан
C_5H_{12}	Пентан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Додекан	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}$	Триакон- тан
C_6H_{14}	Гексан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Тридекан	$\text{C}_{33}\text{H}_{68}$	Тритриа- контан
C_7H_{16}	Гептан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Пента- декан	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	Тетра- контан

Одновалентные радикалы называют, заменяя суффикс **-ан** на **-ил**. Двухвалентные — заменяя суффикс **-ан** на **-илен** или на **-илиден**.

Название ненасыщенных углеводородов, содержащих одну двойную связь (**алкенов**), образуется заменой суффикса **-ан** на **-ен**. Если присутствуют две и более двойные связи, используют суффиксы **-адиен**, **-атриен**. Название углеводородов, содержащих тройную связь (**алкинов**), образуется заменой суффикса **-ан** на **-ин**.

10. НОМЕНКЛАТУРА ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для образования названий циклоалканов используют приставку **цикло-**, которую добавляют к названию соответствующего алкана. Положение заместителей в циклических соединениях указывают наименьшими цифрами, направление нумерации не имеет значения (только для предельных циклоалканов). Если же циклический углеводород ненасыщенный, суффикс **-ан** заменяют на **-ен**, **-ин**, **-адиен** и положение кратных связей указывают меньшими цифрами, т.е. непредельные циклические углеводороды нумеруются таким образом, чтобы атомы углерода при кратных связях имели наименьший порядковый номер.

Многие ароматические углеводороды (**арены**) имеют тривиальные названия.

Положение заместителей указывают наименьшими цифрами.

Для дизамещенных соединений используют обозначения: 1,2-орто- (о-), 1,3-мета- (м-), 1,4-пара- (п-) положения.

Названия **галогенпроизводных углеводородов** образуют добавлением **галогено-** (фторо-, хлоро-, бромо-, йодо-).

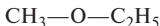
11. НОМЕНКЛАТУРА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Спирты, фенолы.

Наличие гидроксильной группы обозначается суффиксом **-ол**. Цифрой указывается положение гидроксильной группы. Название солей спиртов и фенолов получают указанием аниона (замена суффикса **-ол** на **-олят**) и катиона.

Простые эфиры ROR'.

В качестве основного углеводорода выбирают старший компонент. Названия строятся добавлением префикса, обозначающего радикал $R'O-$, к названию углеводорода, соответствующего радикалу R . Другой способ: названия образуются из названий радикалов R и R' (перечисляются в алфавитном порядке) и слова **эфир**.



метоксипропан

метилэтиловый эфир

Названия эфиров полигидроксильных соединений строятся аналогично, но перед суффиксом **-ол** указывают число гидроксильных групп.

Альдегиды, кетоны.

Название альдегида образуется путем присоединения суффикса **-аль** к названию соответствующего

углеводорода, если альдегидная группа $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$

находится в главной цепи; наличие двух альдегидных групп выражается суффиксом **-диаль**. Если альдегидная группа находится не в главной цепи, то ее наличие показывают приставкой **формил-**. Название циклического альдегида образуется добавлением

суффикса **-карбальдегид** к названию цикла. Для некоторых соединений сохраняются тривиальные названия.

Название кетона образуется присоединением суффикса **-он** к названию соответствующего углеводорода, если карбонильная группа >C=O находится в главной цепи. Если карбонильная группа находится не в главной цепи, то ее наличие показывают приставкой **оксо-**, а номер — цифрой в соответствии с нумерацией цепи. Дикетоны ароматических соединений называют, добавляя суффикс **-хинон** к названию соединения. Для некоторых соединений сохраняются тривиальные названия.

Тиолы содержат группу —SH , связанную с атомом углерода. В названиях соединений добавляется суффикс **-тиол**, если группа —SH является старшей; если группа —SH не старшая, то добавляется приставка **меркапто-**; в тривиальных названиях встречается приставка **тио-**.

Сульфиды (формула RSR') называют, используя приставку **алкилтио-** или **арилтио-**, где алкил — название углеводорода; циклические сульфиды — приставку **тиа-**.

Сульфоксиды (формула R—SO—R') и **сульфоны** (формула $\text{R—SO}_2\text{—R'}$). В названиях перечисляются радикалы в алфавитном порядке и добавляются слова **-сульфоксид** и **-сульфон**:

Сульфогруппа $\text{—SO}_3\text{H}$ выражается суффиксом **-сульфоновая кислота**, при наличии более старшей группы приставкой **сульфо-**.

12. НОМЕНКЛАТУРА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Амины (формулы RNH_2 , $\text{RR}'\text{NH}$, $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$). Названия первичных аминов образуются добавлением слова **амин** после названия радикалов, связанных с азотом, или названия соединения. Если группа —NH_2 является старшей, она обозначается приставкой **амино-**. Некоторые амины сохраняют тривиальные названия.

Имины (формула $\text{RR}'\text{C=NH}$). Названия иминов образуются добавлением слова **имин** после названия радикалов, связанных с азотом, или названия соединения.

Названия **нитро-** (формула R—NO_2) и **нитрозосоединений** (формула R—N=O) образуются с применением приставок **нитро-** и **нитрозо-**.

Азосоединения (формула $\text{R—N=N—R}'$). Названия образуются добавлением приставки **азо-** к названию соединения, если азогруппа —N=N— связывает одинаковые радикалы; частицу **азо-** помещают между названиями отдельных молекул, если радикалы различны.

Аминокислоты — соединения, молекулы которых содержат одновременно аминогруппу —NH_2 и карбоксильную группу —COOH . Выбирается углеродная цепь с обеими функциональными группами, и атомы углерода нумеруются буквами греческого алфавита, начиная с ближайшего к карбоксильной группе атому углерода. С учетом этого представители алифатического ряда аминокислот делятся на β -, γ -, δ -аминокислоты и т.д., β -аминокислоты наиболее биологически значимы. Буквы греческого алфавита не употребляются в заместительной номенклатуре **ИЮПАК**. По этой номенклатуре атомы углерода нумеруются со стороны карбоксильной группы (номер 1 присваивается атому углерода карбоксильной группы). Часто используются тривиальные названия.

13. НОМЕНКЛАТУРА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Карбоновые кислоты — это соединения, в которых функциональной группой является карбоксильная группа. Алифатические карбоновые кислоты образуют прибавлением суффикса **-овая кислота** к названию родоначального углеводорода. Названия карбоновых кислот, в которых группа -COOH выступает как заместитель, обозначаются добавлением **-карбоновая кислота** к названию углеводорода.

Названия дикарбоновых кислот включают суффикс **-диовая**. Для некоторых соединений сохраняются тривиальные названия.

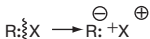
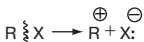
Название солей карбоновых кислот состоит из названия аниона кислоты и катиона. Название аниона образуется заменой **-овая** на суффикс **-ат**; **-карбоновая кислота** на суффикс **-карбоксилат**. Соли уксусной кислоты называются ацетатами.

14. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

1. В гомолитических (**радикальных**) реакциях при разрыве связи образуются фрагменты, каждый из которых несет по одному электрону (радикалы). Такие реакции характерны для неполярных органических соединений (алканов).



2. В гетеролитических (**ионных**) реакциях при разрыве связи оба электрона остаются на одном из фрагментов, в результате возникают положительные и отрицательные ионы.



3. В согласованных (**синхронных**) реакциях разрыв старых связей и образование новых происходят без участия радикалов или ионов, электроны движутся по замкнутому кольцу. Реакции с механизмом такого типа называют перекисными.

15. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ АТАКУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

1. Электрофильные реакции: атакующий агент выискивает участок субстрата, в котором электроны особенно легко доступны (атакующие агенты называют электрофильными реагентами, или электрофилами).

Электрофильные реагенты (E или E^+) — катионы или молекулы, имеющие центр с пониженной электронной плотностью или содержащие атом со свободной орбиталью. Они образуют новые ковалентные связи за счет пары электронов партнера.

2. Нуклеофильные реакции: атакующий нуклеофильный реагент ищет участок, в котором заряд атомного ядра не полностью скомпенсирован орбитальными электронами и способен к присоединению к субстрату.

Нуклеофильные реагенты или нуклеофилы ($:Nu$ или Nu^-) — анионы или молекулы, имеющие атомы со свободной парой электронов. Они образуют новые ковалентные связи со своим партнером за счет своей свободной пары электронов.

Электрофильные и нуклеофильные реакции можно рассматривать как частный случай **теории Льюиса**, согласно которой **кислоты** — соединения, способные принимать электронные пары, а **основания** — компоненты, способные отдавать такие пары.

Кислоты Льюиса



Основания Льюиса



вода спирты аммиак тиолы амины

16. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ХАРАКТЕРУ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ: РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ, ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ОТЩЕПЛЕНИЯ

Реакции замещения (**S** от англ. *substitution*) в зависимости от природы атакующего реагента выделяют:

- радикальное замещение S_R ;
- электрофильное замещение S_E ;
- нуклеофильное замещение S_N .

Реакции присоединения (**Ad** от англ. *addition*); присоединение к кратным связям может происходить по четырем механизмам:

- радикальное присоединение Ad_R ;
- электрофильное присоединение Ad_E .

Здесь δ^+ и δ^- — соответственно частично положительный и частично отрицательные заряды на атомах, возникающие в результате смещения электронной плотности в частицах;

- нуклеофильное присоединение Ad_N .

Реакции отщепления, или элиминирование (**E** от англ. *elimination*) могут происходить как по гетеролитическому (α - и β -элиминирование), так и по перциклическому механизму (γ -элиминирование). Реакции β -элиминирования (отщепление от соседних атомов углерода).

Реакция α -элиминирования (атом водорода и галоген отщепляются от одного и того же атома углерода) приводит к образованию радикала — дигалогенкарбена.

Реакция γ -элиминирования (2 атома галогена находятся в 1,3-положении друг относительно друга) проходит с циклизацией.

17. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ХАРАКТЕРУ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ: РЕАКЦИИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ, ПЕРЕЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакции перегруппировки. Происходит переход (миграция) атомов или групп атомов от одного атома к другому. Наиболее распространенный вид перегруппировок — 1,2-перегруппировки, когда мигрирующая группа переходит к соседнему атому. Различают три типа перегруппировок:

- свободно радикальная перегруппировка (миграция с одним электроном);
- нуклеофильная перегруппировка (миграция с электронной парой);
- электрофильная перегруппировка (миграция без электронной пары).

Перециклические реакции. Образование связей в молекулах происходит согласованно с перераспределением р-связей внутри циклического переходного состояния:

- циклоприсоединение происходит между двумя ненасыщенными молекулами с образованием циклического производного, в котором имеет место общее уменьшение кратных связей. Пример — **реакция Дильса—Альдера** (1950 г. Нобелевская премия);
- в электроциклических реакциях образуются σ -связи между концами сопряженной линейной П-электронной системы.

18. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ХАРАКТЕРУ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

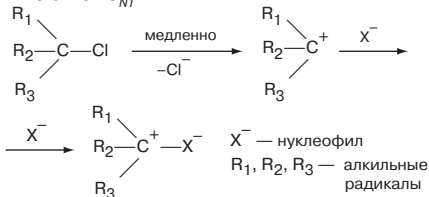
Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются изменением степени окисления атома углерода. **Процесс окисления** — процесс удаления водорода с образованием кратной связи или новой связи между атомом углерода и гетероатомом, более электроотрицательным, чем водород. **Восстановление** — процесс, обратный окислению.

Молекулярность — количество молекул, принимающих участие в стадии, определяющей скорость реакции. Выделяют:

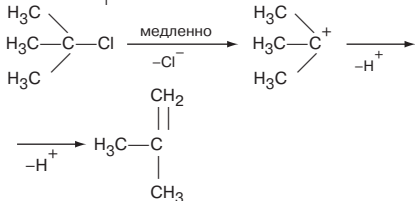
- мономолекулярные процессы — в стадии, определяющей скорость реакции, участвует одна частица;
- бимолекулярные — в стадии, определяющей скорость реакции, участвуют две частицы;
- тримолекулярные — встречаются редко.

Мономолекулярные реакции

Механизм S_{N1} :

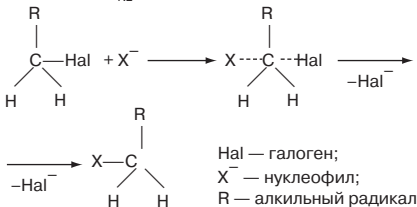


Механизм E_1 :

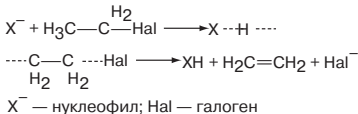


Бимолекулярные реакции

Механизм S_{N2} :



Механизм E_2 :



19. МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ

Механизм реакции — способ разрыва старых валентных связей и образования новых; совокупность состояний, через которые проходят реагирующие вещества.

Можно изучить особенности протекания каждой из стадий процесса, процесс разрыва старых и образование новых связей, состав и строение промежуточных частиц (интермедиантов), влияние растворителя на протекание реакции.

Термодинамические условия реакции.

Термодинамически процесс реакции характеризуется изменением **энтальпии ΔH , энтропии ΔS и свободной энергией ΔG** . Связь между параметрами описывает уравнение:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

где T — температура.

Величины ΔH , ΔS и ΔG не зависят от механизма реакции, они служат критерием возможности протекания данной реакции и характеристиками химического процесса. Любая система стремится к устойчивому состоянию, поэтому термодинамически **более выгодна реакция, протекающая с уменьшением свободной энергии ($\Delta G < 0$)**. Для обратимых реакций свободная энергия связана с константой равновесия реакции K_p уравнением:

$$\Delta G = -R T \ln K_p,$$

где ΔG — свободная энергия, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, $\ln K_p$ — натуральный логарифм константы равновесия. K_p — отношение произведения концентраций продуктов реак-

ции к произведению концентраций исходных веществ. Для реакции: $A + B \rightarrow C + D$ $K_p = [C] [D]/[A] [B]$.

Если $\Delta G = 0$, то $K_p = 1$, исходные вещества превращаются в продукты на 50%. При $\Delta G < 0$ и $K_p > 1$ равновесие сдвинуто в сторону продуктов на 99,9%. Чем сильнее уменьшается ΔG при переходе к продуктам реакции, тем выше равновесная концентрация продуктов реакции.

ΔH определяют экспериментально (калориметрически) или вычисляют по **закону Гесса** с использованием стандартных энтальпий образования ΔH° :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{прод}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{исх}}$$

где ΔS характеризует разупорядоченность системы. Чем менее упорядочена система, тем больше ее энтропия.

$A + B \rightarrow C + D$ (энтропия системы не изменяется);

$A \rightarrow B + C$ (возрастание энтропии, особенно если один из продуктов — газообразное вещество).

20. КИНЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Стадия, протекающая с минимальной скоростью, определяет скорость химической реакции. Если стадии протекают параллельно, то скорость реакции определяет самая быстрая.

Скорость химической реакции зависит от:

- концентрации реагирующих веществ;
- температуры;
- давления;
- природы реагентов;
- природы растворителя.

Измерение скорости химической реакции: наблюдают за исчезновением исходных веществ во времени или образованием продуктов реакции с помощью кислотно-основного титрования, хроматографических или спектральных методов (инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса, электронно-протонного резонанса).

Формула, выражающая скорость одностадийной реакции $A + B = C$:

$$x = k [A] [B],$$

где $[A]$ и $[B]$ — молярные концентрации реагирующих веществ; k — константа скорости реакции (зависит от температуры и природы растворителя).

Энергетический барьер и энергия активации.

Условие $\Delta G < 0$ является необходимым, но недостаточным для самопроизвольного протекания реакции. Зачастую система должна получить извне энергию, необходимую для преодоления энергетического барьера. **Энергетический барьер** — переходное состояние, отвечающее максимуму энергии, который система должна преодолеть при переходе от исход-

ных веществ к продуктам реакции. Переходное состояние существует короткий промежуток времени и характеризуется определенной геометрией и определенным распределением зарядов. Всю систему в этот момент называют **активированным комплексом**. Минимальное количество энергии, необходимое для осуществления реакции, называется **энергией активации** E_a .

Высота энергетического максимума определяет скорость реакции. Константа скорости реакции k связана энергией активации E_a **уравнением Аррениуса**:

$$\ln k = \ln A - E_a/(RT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Чем меньше E_a реакции, тем выше скорость реакции. С повышением температуры скорость реакции экспоненциально увеличивается.

В теории переходного комплекса считается, что исходные вещества и активированный комплекс находятся в равновесии с константой равновесия $K^\ddagger$. Активированные комплексы превращаются в продукт с одинаковой скоростью, константа скорости зависит от величины $K^\ddagger$, которая связана со свободной энергией активации $\Delta G^\ddagger$ уравнением:

$$\Delta G^\ddagger = -2,3 R T \ln K^\ddagger,$$

где $\Delta G^\ddagger$ — свободная энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, $K^\ddagger$ — константа равновесия исходного вещества и активированного комплекса.

21. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

Идентификация продуктов. Идентифицируют все возможные продукты реакции, определяют главные и побочные продукты и их относительное содержание. Для доказательства механизма экспериментально выделяют интермединт. Если выделить интермединт невозможно из-за высокой реакционной способности и малой стабильности, то его можно зафиксировать спектральными методами или получить независимым способом. Введение интермединта в реакцию в тех же условиях должно приводить к тем же продуктам.

Использование изотопно-меченых соединений. Применение меченых атомов дает сведения о принадлежности отдельных групп атомов к определенным веществам и о разрыве связи с участием меченого атома на стадии, лимитирующей скорость реакции.

Масс-спектрометрически доказано, что при гидролизе сложных эфиров образуется кислота, содержащая ^{18}O , т.е. расщепление идет по механизму (а). Широко используется замена атома водорода на дейтерий или тритий. За возможным расщеплением связей следят с помощью инфракрасной спектроскопии, протонно-магнитно-резонансной спектроскопии.

Изучение катализа. Можно исследовать, какие вещества катализируют процесс, какие замедляют, какие не оказывают влияния. Роль катализатора — обеспечение альтернативного пути реакции, при котором величина $\Delta G^\ddagger$ меньше, чем в отсутствие катализатора.

Сtereoхимический контроль реакции. Если исходные вещества и (или) продукты реакции способны

существовать в виде стереоизомеров, то изучение пространственной направленности реакции дает ценную информацию о ее механизме.

Кинетический метод. Скорость гомогенной реакции определяется скоростью расходования исходных реагентов или скоростью образования продукта реакции. Если скорость реакции x пропорциональна изменению концентрации только одного реагента **A**, то закон скорости имеет вид $v = k [A]$, где k — константа скорости реакции.

Экспериментально определяют изменение во времени концентрации исходного реагента или продукта реакции, находящегося не в избытке, с помощью физико-химических методов (спектральных, хроматографических, калориметрических).

22. КАТАЛИЗ

Катализ — явление ускорения реакций в присутствии веществ — катализаторов, которые вступают в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами, но не входят в состав продуктов реакции. Катализатор ускоряет как прямую, так и обратную реакции; его концентрация в процессе реакции практически не изменяется, так как в ходе реакции он регенерируется.

Разновидности катализаторов:

- **Гомогенный катализатор** и реагирующие вещества образуют единую фазу, чаще всего жидкую, в которой протекает каталитическая реакция.
- **Гетерогенно-каталитические** реакции протекают на границе раздела фаз. Наиболее часто используют твердые катализаторы, например, жидкофазное гидрирование непредельных соединений на переходных металлах (Ni, Pd), нанесенных на силикогель.

Разновидности каталитических реакций:

- **Гомолитический катализ** сопровождается разрывом одних и образованием других электронных пар. По такому механизму осуществляется синтез аммиака, спиртов из CO и H_2 , гидрирования кратных связей бензола, фенола, анилина, окисление метанола в формальдегид. Катализаторами таких процессов являются переходные металлы.
- **Гетеролитический катализ** протекает без разрушения и образования электронных пар. По такому механизму протекают реакции крекинга углеводородов, дегидратации спиртов, гидратация олефинов.

Характеристики катализатора.

Каталитическая реакция включает взаимодействие активного центра с молекулой реагента, образование

промежуточного соединения и распад промежуточного соединения с образованием продуктов реакции и «свободного» активного центра.

Число оборотов катализатора — число циклов, совершающихся за единицу времени на одном активном центре (мера каталитической активности). **Селективность** — свойство катализатора ускорять химическое превращение лишь в одном из нескольких возможных направлений.

Активность и селективность можно изменить путем **модификации катализатора**. В объем твердого гетерогенного катализатора вводят вещества, не обладающие каталитическим действием, но повышающие активность катализатора, — **промоторы**, например Cs.

Вещества, снижающие каталитическую активность или полностью ее подавляющие, называют **каталитическими ядами**. Встречаются случаи, когда одна и та же добавка к катализатору является при одних концентрациях промотором, а при других — каталитическим ядом.

23. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Перегонка используется в основном для выделения жидких компонентов из смесей и для очистки индивидуальных жидких веществ. **Фракционная перегонка (ректификация)** может быть выполнена при атмосферном давлении, при этом отбирают фракции, кипящие в определенных интервалах температур. Отдельные фракции перегоняют несколько раз для получения чистого вещества с необходимыми узкими пределами температур кипения (от долей градуса до нескольких градусов). Если вещество имеет низкую термическую устойчивость, то перегонку проводят в вакууме (под уменьшенным давлением), создаваемом водоструйными или масляными насосами, причем чем сильнее понижается давление при перегонке, тем ниже температура кипения данного соединения.

2. Метод кристаллизации используется для выделения отдельных компонентов из смеси твердых веществ. Основан на различной растворимости компонентов смеси. Обычно смеси нагревают с растворителем (или их смесью), который лучше растворяет целевые соединения, чем другие компоненты. После фильтрования и охлаждения фильтрата искомое твердое вещество выпадает в осадок.

3. Возгонка — процесс перевода вещества из твердого состояния в газообразное и последующее осаждение его в твердой форме (минуя жидкую фазу). К выделению возгонкой прибегают, если разделяемые компоненты трудно плавятся или трудно растворимы и поэтому не могут быть разделены перегонкой или кристаллизацией.

4. Экстракция — метод выделения органических соединений из водных растворов с помощью растворителей, не смешивающихся с водой (например, эфиром, предельными углеводородами, метиленхлоридом, хлороформом, бензолом). После отделения органического слоя и отгонки растворителя получают целевой продукт.

5. Хроматография — физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную. Метод открыт в 1903 г. **Михаилом Семеновичем Цветом**.

Чистоту соединений обычно определяют по физическим константам: для твердых веществ — температура плавления; для жидких веществ — температура кипения, показатель преломления, плотность, хроматографические методы. Температуру кипения определяют в установках для перегонки (при атмосферном давлении или в вакууме), температуру плавления — в специальных приборах. Для определения показателя преломления используют рефрактометры. Плотность жидких веществ находят, сравнивая массы этих веществ в пикнометре определенного объема с массой воды в том же пикнометре.

24. РАЗНОВИДНОСТИ ХРОМАТОГРАФИИ

Адсорбционная хроматография основана на различной адсорбционной способности компонентов смесей на сорбентах. Через колонку, наполненную сорбентом, пропускают раствор разделяемой смеси в растворителе или в смеси растворителей. Компоненты смеси, удерживающиеся на сорбенте, вымываются из колонки с различной скоростью.

Тонкослойная хроматография: сорбентом покрывают стеклянную пластинку; около ее края наносят раствор исследуемой смеси в растворителе; после этого на пластинку подается растворитель (элюент), который самопроизвольно поднимается от края, где находится введенный раствор смеси, до определенного уровня. Пластику высушивают и проявляют (обычно парами йода): появляются пятна на разных расстояниях от точки внесения растворенной смеси, соответствующие пробегу каждого из компонентов.

Газовая хроматография — метод разделения летучих соединений. Подвижная фаза — инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу. В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают **газотвердофазную** (неподвижная фаза — твердый носитель) и **газожидкостную** (неподвижная фаза — жидкость, нанесенная на инертный носитель). Процесс разделения основан на различии в летучести (или адсорбируемости) и растворимости разделяемых компонентов.

Жидкостная хроматография — метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость.

Распределительная (жидкостно-жидкостная) хроматография основана на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Жид-

кую неподвижную фазу наносят на пористый инертный сорбент и заполняют им разделительную колонку. Жидкую подвижную фазу пропускают через колонку, смесь разделяется на компоненты за счет их различной растворимости в жидкой неподвижной фазе.

Ионообменная хроматография основана на динамическом процессе замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку. Цель — разделение органических или неорганических ионов с зарядом одного и того же знака. Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака. **Катионообменники** — полимерные нерастворимые в воде вещества, содержащие в своей структуре группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, **анионообменники** содержат в своей структуре группы основного характера: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $=\text{NH}_2$, $=\text{NH}^+$. В качестве неподвижных фаз используют ионообменные материалы. В качестве подвижной фазы чаще используют воду.

Эксклюзионная (молекулярно-ситовая) хроматография — разновидность жидкостной хроматографии; разделение компонентов основано на распределении молекул в соответствии с их размерами между растворителем, находящимся в порах сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами. Небольшие молекулы попадают в сетку полимера, в порах которой растворитель служит неподвижной фазой, и удерживаются там, большие молекулы не могут проникнуть в полимерную сетку и вымываются из колонки подвижной фазой.

25. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМА

Согласно квантово-механической теории строения атома (*Луи де Бройль*, 1924) электрон должен обладать свойствами как частицы, так и волны, т.е. природу химической связи можно качественно объяснить только с учетом того, что движение электрона представляет собой также и распространение волны. С помощью соответствующих математических расчетов химическая связь может быть охарактеризована и количественно. Точно определить положение электрона в пространстве в любой момент времени невозможно, можно лишь оценить вероятность нахождения электрона в некоторой части пространства. Состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами (главное, орбитальное, магнитное, спиновое).

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

Орбитальное (азимутальное) квантовое число l характеризует расщепление энергетических уровней на подуровни. Принято для обозначения орбитального квантового числа использовать буквы s , p , d , f . Электроны, находящиеся на разных подуровнях, отличаются характером распределения вероятности их нахождения в пространстве, т.е. имеют различные формы электронных облаков.

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

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

26. ТИПЫ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

1. Ионная связь. Образуется между атомами, значительно отличающимися по электроотрицательности. Не характерна для органических соединений.

2. Водородная связь. Если атом водорода связан с сильно электроотрицательным элементом (O, N, F), то в результате существенного смещения электронов связи к электроотрицательному элементу первый приобретает частично положительный заряд и может электростатически взаимодействовать с обогащенным электронами центром.

3. Ковалентная связь наиболее характерна для органических соединений.

Механизм образования ковалентной связи. Образование связи между атомами с одинаковой или близкой по значению электроотрицательностью происходит в результате перекрывания двух атомных орбиталей с образованием **связывающей** молекулярной орбитали, на которой и располагаются оба электрона от связанных атомов. Энергия связывающей молекулярной орбитали ниже энергии атомных орбиталей, из которых она построена. Образуется электронная пара, принадлежащая обоим атомам. В соответствии с принципом квантовой механики при смешении n атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей. Таким образом, появляется еще одна молекулярная орбиталь — **разрыхляющая (антисвязывающая)**.

Разновидности ковалентной связи.

Связь может возникать за счет перекрывания двух s -орбиталей, s - и p -орбиталей, а также p - и p -орбиталей. **σ -связь** — это одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании атомных орбиталей (АО) по прямой, соединяющей ядра двух связываемых атомов с максимальным перекрыванием на этой прямой (рис. 1).



Рис. 1. Схема образования σ -связей путем перекрывания двух s -АО (а), s - и p -АО (б) и двух p -АО (в)

π -связь — это связь, образованная при боковом перекрывании негибридизованных p -АО с максимальным перекрыванием над и под плоскостью σ -связей. Электронная плотность π -связи концентрируется выше и ниже плоскости σ -связей (рис. 2).



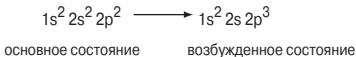
Рис. 2. Схема образования π -связей путем перекрывания двух p -АО (а), p - и d -АО (б) и двух d -АО (в)

Гибридизация — процесс перестройки неравноценных по форме и энергии электронных облаков, приводящих к образованию гибридных облаков, одинаковых по форме и энергии. Виды гибридизации: sp (BeX_2 , ZnX_2 , HgX_2 , X — галоген), sp^2 (BF_3 , бензол, этилен), sp^3 (метан).

4. Координационная связь образуется, если один из взаимодействующих атомов имеет неподеленную электронную пару, а второй — вакантную орбиталь, способную принять эти электроны. Атом, представляющий электронную пару для образования связи, называют **донором**, а атом, принимающий ее, — **акцептором**. Поэтому такую связь часто называют **донорно-акцепторной**, а атом, представляющий свою неподеленную электронную пару, — n -донором.

27. ОБРАЗОВАНИЕ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ АТОМА УГЛЕРОДА

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



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

Для атома углерода в возбужденном состоянии комбинация одной s - и трех p -орбиталей приводит к четырем одинаковым орбиталям; за счет них атом углерода образует четыре ковалентные связи (например, с атомами водорода в CH_4), направленные под углом $109^\circ 28'$ друг к другу, что соответствует тетраэдрической форме молекулы CH_4 .

Атом углерода в таком состоянии называют **sp^3 -гибридизованным**. Для атома углерода возможна гибридизация s -орбитали не только с тремя, но с одной или с двумя p -орбиталями. При этом число образующихся гибридных орбиталей равно числу участвующих в ком-

бинации s - и p -орбиталей, а форма и энергия орбиталей аналогичны форме и энергии sp^3 -орбитали.

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

Тройная углерод-углеродная связь (на примере молекулы ацетилена). В образовании тройной связи участвуют атомы углерода, находящиеся в состоянии sp -гибридизации. Две гибридные sp -орбитали (образовавшиеся из одной s - и одной p -орбитали) каждого атома углерода участвуют в образовании двух π -связей, направленных под углом 180° друг к другу. При этом две p -орбитали у каждого атома углерода остаются негибридизованными. Эти четыре негибридизованные орбитали попарно перекрываются (по типу перекрывания в этилене), образуя две π -связи, находящиеся в плоскостях, перпендикулярных друг другу.

28. СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Длина связи — расстояние между центрами связанных ядер. Оно зависит от вида связанных атомов, а также от типа связи (простая, двойная или тройная) между атомами.

Валентный угол (угол между связями) определяется прежде всего типом электронных орбиталей, образующих связь. В зависимости от типа гибридизации атома углерода углы между связями равны **$109^{\circ}28'$ (sp^3), 120° (sp^2) или 180° (sp)**. Реальные валентные углы несколько отличаются от теоретически рассчитанных.

Энергия связи — энергия, необходимая для разрушения одной ковалентной связи в молекуле в газообразном состоянии. Показатель отражает прочность связи. Примеры энергии углерод-углеродных связей: $C-C$ 335 кДж/моль, $C=C$ 628 кДж/моль, $C\equiv C$ 837 кДж/моль. **Энергия диссоциации** — энергия, необходимая для гомолитического расщепления отдельной связи на составляющие атомы. Энергия диссоциации отличается от энергии связи тем, что расщепление обязательно идет до атомов, а при определении энергии связи молекул, содержащих более 2 атомов, в результате расщепления связи не может образоваться 2 атомов, образуются многоатомные частицы. Для двухатомных молекул энергия диссоциации равна энергии связи. **Полярность связи** характеризует смещение электронной пары, образующей связь, в сторону одного из связанных атомов (поляризацию). Такое смещение обусловлено неодинаковой электроотрицательностью (электроноакцепторностью, т.е. способностью притягивать электроны) различных атомов. В результате у атома, к которому направлено

смещение электронной плотности, появляется частичный отрицательный заряд, а у соседнего — частичный положительный.

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

Смещение электронной плотности полярной σ -связи обозначают прямой стрелкой, совпадающей с валентной чертой, смещение полярной кратной связи — изогнутой стрелкой:



Поляризуемость связи — смещение электронного облака по отношению к ядрам под влиянием внешнего электромагнитного поля. Поляризуемость определяется легкостью смещения электронов связи. По поляризуемости p -связь значительно превосходит σ -связь. Полярность связей и поляризуемость определяет реакционную способность и механизм реакций органических соединений.

Неравномерное распределение электронной плотности ковалентной связи создает разделение зарядов, которое характеризуется **дипольным моментом** m . Суммарный дипольный момент молекулы является векторной суммой связей, определяют экспериментально. Дипольный момент отдельной связи можно непосредственно измерить только для двухатомных молекул. В симметрично построенных молекулах дипольный момент равен нулю. На основании значений дипольных моментов молекул можно получить информацию об их строении.

29. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ (РАДИКАЛЫ, КАРБКАТИОНЫ, КАРБАНИОНЫ)

В процессе химической реакции происходят разрыв химических связей в реагирующих молекулах и образование новых. Если в результате разрыва связи у каждого из атомов останется по одному электрону из пары, такой разрыв называют **гомолитическим**, а образующиеся незаряженные частицы с неспаренными электронами — **радикалами**. Разрыв связи может произойти и таким образом, что электронная пара связи окажется у одного из атомов, который тем самым получит лишний электрон и с ним отрицательный заряд. Такой разрыв связи называют **гетеролитическим**, а образующиеся частицы — **катионом** и **анионом**. Если положительный заряд возник на атоме углерода, то такой катион называют **карбкатионом**, а отрицательный — **карбанионом**.

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

На стабильность, устойчивость промежуточных частиц оказывает влияние строение молекулы в целом.

Превращение карбкатионов в стабильные продукты происходит по двум основным путям: взаимодействие с частицами, имеющими электронную пару; отщепление протона от соседнего атома.

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

30. ИНДУКЦИОННЫЙ И МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ. ЭФФЕКТ ГИПЕРКОНЬЮГАЦИИ

Электронное облако симметрично относительно середины связи только в том случае, если с обоих концов связи находятся атомы (группы атомов) с одинаковой электроноакцепторностью. Если ковалентная связь соединяет два атома (группы атомов) с различной электроноакцепторностью, то чем она больше, тем сильнее смещено электронное облако в сторону более электроотрицательного атома, вследствие чего на атомах появляются **частичные положительные и отрицательные заряды**.

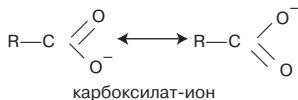
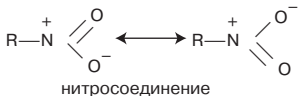
Индукционный эффект (I -эффект) — это передача электронного влияния заместителей по цепи σ -связи. Если атом или группа атомов оттягивает на себя электроны связи, то считают, что атом или группа обладает **отрицательным** индукционным эффектом ($-I$), если отталкивает от себя электроны, то **положительным** индукционным эффектом ($+I$).

Нарушение равномерного распределения электронной плотности в молекуле, смещение электронной плотности могут быть следствием **мезомерного эффекта (эффект сопряжения)**. Он характерен для соединений, содержащих кратные связи или атомы с неподеленными электронными парами. Такой мезомерный эффект называют **положительным**. Карбонильная группа может служить примером, в котором проявляется **отрицательный** мезомерный эффект ($-M$).

Эффект гиперконъюгации — эффект u , p -сопряжения, при котором происходит перекрывание орбитали связи $C-H$ и p -орбитали.

31. ТЕОРИЯ РЕЗОНАНСА

Теорию резонанса (*Л. Полинг*, 1928) применяют для описания химической связи молекул, строение которых невозможно представить однозначно с помощью символики структурных формул. Согласно ей, если для соединения можно написать несколько возможных структур (**канонические формы**), отличающихся только распределением электронов, в которых положение атомов одинаково, то реальная молекула представляется как гибрид этих структур. Сами канонические формы не существуют, а строение реальной молекулы является чем-то средним между этими структурами. На схемах такие структуры связывают стрелкой с двумя остриями ($\longleftrightarrow$). Например, структуру органических нитросоединений и анионов карбоновых кислот описывают с помощью резонансных структур. Обе связи N—O, как и обе связи C—O, имеют одинаковые межатомные расстояния и включают одинаковое число электронов.



Энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из отдельных резонансных структур.

32. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Предельные углеводороды (алканы, парафины) — соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода, в которых все атомы связаны простыми связями, т.е. σ -связями. Простейшим предельным углеводородом является метан CH_4 . Каждый последующий углеводород этого ряда отличается от предыдущего на группу $-\text{CH}_2$ (**гомологическая разность**). Подобные ряды называются **гомологическими**. Представители гомологических рядов — **гомологи**. Общая формула для предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Строение. Атом углерода в предельных углеводородах находится в sp^3 -гибридизированном состоянии, за счет четырех одинаковых sp^3 -гибридных орбиталей образует четыре простые связи (σ -связи) с соседними атомами углерода или водорода. Атом углерода находится в вершине правильного тетраэдра, и валентные углы равны $109^\circ 28'$.

Физические свойства. В гомологическом ряду наблюдается постепенное изменение физических свойств углеводородов: повышаются температуры кипения и плавления, повышается плотность. Алканы нормального строения кипят при более высокой температуре, чем алканы разветвленного. При обычных условиях CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} — газы, с C_5H_{12} до $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — жидкости, а с $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ — твердые вещества.

33. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

Изомерия: для алканов присуща только изомерия углеродного скелета. Например, существуют формулы пяти возможных изомеров гексана C_6H_{14} .

Номенклатура.

Международная номенклатура (ИЮПАК). Четыре первых представителя — CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} — имеют соответственно названия **метан**, **этан**, **пропан**, **бутан**. Остальные алканы называют с помощью корня соответствующего греческого числительного с добавлением суффикса **-ан** (C_5H_{12} -пентан, C_8H_{18} -октан и др.).

Одновалентные радикалы, производимые от насыщенных неразветвленных ациклических углеводородов, называют путем замены окончания **-ан** в исходном алкане на **-ил**. Атом углерода со свободной валентностью получает номер 1. При названии углеводородов с разветвленной цепью углеродных атомов руководствуются следующими правилами:

- Выбирают наиболее длинную (главную) цепь.
- Наиболее длинная цепь нумеруется таким образом, чтобы сумма номеров, указывающих положение боковых цепей, была наименьшей.
- Построение названия: сначала указывается цифра, означающая номер атома углерода в главной цепи, у которого имеется радикал (начиная с простейшего), затем — название радикала и название главной цепи. Если содержатся несколько одинаковых радикалов, то перед их названием указывают греческую числовую приставку, а номера разделяют запятыми. Название пишется слитно.

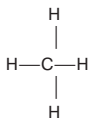
При наличии двух (и более) боковых цепей различной природы они перечисляются в алфавитном по-

рядке. Вначале устанавливается алфавитный порядок названий простых радикалов, а затем вносятся префиксы-множители.

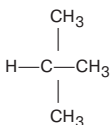
В том случае, когда названия сложных радикалов начинаются на одну букву, предпочтение при перечислении дается тому радикалу, который находится в положении с меньшим номером. Если две (и более) боковые цепи находятся в равноценных положениях, то более низкий номер приписывают той из них, которая в названии перечисляется первой.

Цифры от слов в названии отделяются дефисом со всех сторон.

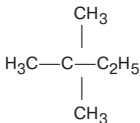
Рациональная номенклатура. Углеводороды рассматриваются как производные метана, у которого один или несколько атомов водорода замещены на радикал.



метан



триметилметан



триметилэтилметан

34. ВАЖНЕЙШИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ

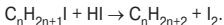
1. Выделение из природных источников (природного и попутного газов, нефти, каменного угля). В природном газе содержится примерно 75% метана, 15% этана, 5% пропана и 5% высокомолекулярных алканов. Метан также содержится в болотном и рудничном газе. В промышленности алканы получают в основном из каменного и бурого угля, сланцев.

2. Декарбоксилирование натриевых солей карбоновых кислот (реакция Дюма). При сплавлении солей карбоновых кислот с едкими щелочами образуются алканы, содержащие на один атом углерода меньше, чем в исходной кислоте:

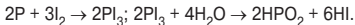


3. Восстановление.

- Гидрирование ненасыщенных углеводородов в присутствии катализаторов (Pd, Pt, Ni).
- Алкилгалогениды хорошо восстанавливаются с помощью амальгамы натрия, Na и спирта, Zn и HCl, а также HI (впервые предложена в качестве **восстановителя Бертло**):



Восстановительное действие HI можно усилить добавлением красного фосфора:



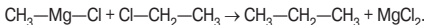
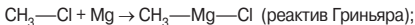
4. Из галогеналканов. Галогеналканы можно восстановить до углеводородов действием водорода в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni).

Алканы с удвоенным числом атомов углерода по сравнению с исходным галогенопроизводным обра-

зуются при его обработке металлическим натрием (**реакция Вюрца**):



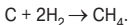
Ее модификация — **реакция Вюрца—Гриньяра**:



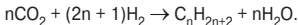
5. Электролиз по Кольбе:



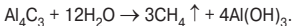
6. Газификация твердого топлива:



7. Синтез из CO и H₂:



8. Разложение карбида алюминия водой:



35. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Предельные углеводороды или парафины (от лат. *parum affinis* — «не имеющий родства») в обычных условиях являются химически инертными веществами. Причина: в алканах имеются только простые у-связи С—С и С—Н с высокой энергией. Для алканов наиболее характерны реакции замещения, протекающие по радикальному механизму. При высоких температурах алканы могут окисляться и разлагаться.

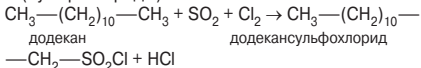
Химические свойства:

1. Галогенирование. Хлорирование — хлор взаимодействует с метаном при действии ультрафиолетового света или при высоких (400 °С) температурах.

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

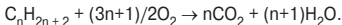
2. Нитрование (впервые осуществлено **М.И. Коноваловым** в конце XIX в.). Алкан нагревают с разбавленной азотной кислотой при 130–140 °С под давлением; в результате образуются нитропроизводные; если происходит разрыв углеродной цепи, образуется смесь продуктов реакции.

3. Сульфохлорирование: действие смеси диоксида серы и хлора на алканы, содержащие 10–18 атомов углерода, и при действии ультрафиолетовым светом образуются хлорангидриды алкансульфоокислот (сульфохлориды):

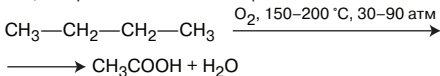


4. Окисление. При комнатной температуре даже сильные окислители $KMnO_4$, K_2CrO_7 не реагируют с алканами.

а) При высоких температурах в присутствии избытка кислорода алканы претерпевают полное окисление:

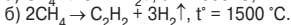
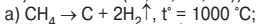


б) Окисление алканов при недостатке окислителя протекает с расщеплением углерод-углеродных связей, с образованием смеси карбоновых кислот:

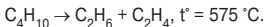


(окисление по цепному радикальному механизму)

5. Дегидрирование (отщепление водорода) — обратимый высокотемпературный каталитический процесс (катализаторы — оксиды металлов (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO) и металлы (Ni , Pt , Pd , Fe)).

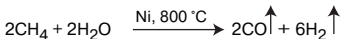


Дегидрирование алканов происходит и при **крекинге**. При температурах $600-700\text{ }^\circ C$ (термический крекинг) или в присутствии некоторых катализаторов при $350-500\text{ }^\circ C$ (каталитический крекинг) в алканах происходит расщепление $C-C$ связей с образованием низкомолекулярных алканов и алкенов:



6. Конверсия метана.

Каталитическое разложение метана водяным паром при высоких температурах с образованием смеси водорода и оксида углерода (II), так называемого синтез-газа



36. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Циклоалканы — предельные углеводороды, содержащие замкнутые цепи (циклы) из атомов углерода. Имеют общую формулу C_nH_{2n} . Атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации и связаны между собой одной σ -связью. В природе находятся в составе нефти, эфирных масел.

Для циклоалканов характерны **три типа изомерии**:

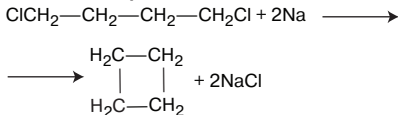
- а) изомерия углеродного скелета;
- б) изомерия классов соединения C_4H_8 ;
- в) пространственная изомерия (для малых циклов).

Номенклатура. Названия насыщенных моноциклических углеводородов образуют добавлением префикса **-цикло** к названию ациклического насыщенного неразветвленного углеводорода (алкана) с тем же числом углеродных атомов. При наличии в цикле заместителей нумерацию атомов углерода в кольце проводят так, чтобы ответвления получили возможно меньшие номера.

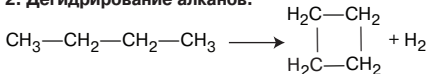
Физические свойства. C_3H_8 и C_4H_8 — газы, с C_5H_{10} до $C_{10}H_{20}$ — жидкости, с $C_{11}H_{22}$ — твердые, плохо растворимые в воде, легко — в органических растворителях. Температуры кипения и плавления выше, чем у соответствующих алканов. Циклопропан — бесцветный газ, обладает сильным обезболивающим действием, нетоксичен, но огнеопасен.

37. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

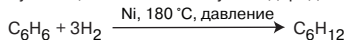
1. Реакция Вюрца:



2. Дегидрирование алканов:



3. Гидрированием бензола или его производных получают циклогексановые углеводороды:

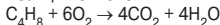


4. Выделение из природных источников. При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы с $\text{C}_5\text{—C}_7$.

Химические свойства подобны алканам, только **реакции присоединения** для малых неустойчивых циклов ($\text{C} = 3,4$) происходят с разрывом цикла; у больших циклов ($\text{C} = 5,6$) идет реакция замещения в цикле.

Реакция дегидрогенизации циклогексана с образованием бензола.

Реакция окисления:



38. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Этиленовые углеводороды (алкены, олефины) — углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь $C=C$. Общая формула C_nH_{2n} .

Изомерия алкенов:

- а) изомерия углеродного скелета;
- б) изомерия положения кратной связи;
- в) пространственная изомерия (обусловлена различным расположением заместителей относительно плоскости p -связи).

Номенклатура. Названия образуются заменой суффикса ациклического насыщенного неразветвленного углеводорода **-ан** на **-ен**. Двойная связь входит в родоначальную структуру, цепь нумеруют со стороны двойной связи.

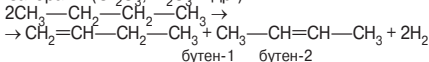
Строение. Атом углерода в этиленовых углеводородах находится в sp^2 -гибридизированном состоянии. Три гибридные sp^2 -орбитали каждого атома углерода (состоящие из одной s - и двух p -орбиталей) участвуют в образовании трех σ -связей: одной с соседним атомом углерода и двух с атомами водорода. Все σ -связи расположены в одной плоскости под углом 120° по отношению друг к другу. При этом у каждого атома углерода остается по одному свободному негибридному p -электрону. Негибридизованные p -орбитали перекрываются в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связи. Связь, образованную за счет такого перекрывания, называют p -связью.

Физические свойства. Первые три члена гомологического ряда алкенов — газы, углеводороды от C_4 до C_{16} — жидкости, высшие алкены — твердые вещества.

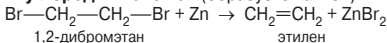
39. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ

1. Крекинг нефти (промышленный метод): углеводные цепи алканов разрываются, в результате последующего перераспределения водорода между образовавшимися радикалами получается смесь алканов и алкенов. Может быть термическим (нагревание до 600–750 °C) и каталитическим (катализаторы — природные или искусственные алюмосиликаты, хлорид алюминия и др. при 350–500 °C).

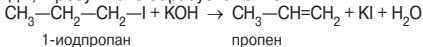
2. Дегидрирование предельных углеводородов (в результате отщепления атомов водорода образуются алкены). Реакция идет при 400–600 °C над катализаторами (Cr_2O_3 , Al_2O_3 и др.):



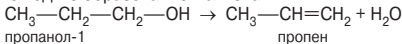
3. Отщепление двух атомов галогена от соседних углеродных атомов (образуется алкен):

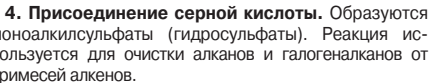


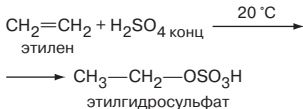
4. Дегидрогалогенирование: отщепление атомов галогена и водорода от алкилгалогенидов при действии спиртового раствора щелочи на алкилгалогениды, в результате образуется алкен:



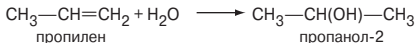
5. Реакция дегидратации. При действии на одноатомные спирты (у соседних атомов углерода гидроксильная группа и атом водорода) водоотнимающих средств (H_2SO_4 конц., ZnCl_2 и др.) происходит отщепление воды с образованием алкена:





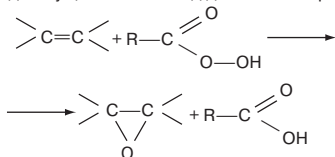


5. Реакция гидратации (присоединение воды в присутствии кислых катализаторов с образованием спиртов). В случае несимметрично построенных алкенов реакция протекает по правилу Марковникова:

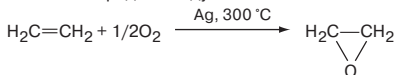


41. ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

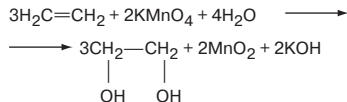
1. Эпоксидирование. Окисление алкенов в эпоксиды осуществляется под действием пероксикислот:



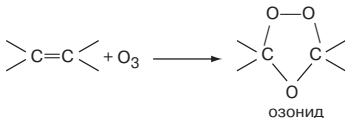
Этиленоксид получают каталитическим окислением этилена кислородом воздуха:



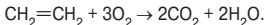
2. Гидроксילирование. Взаимодействие алкенов и разбавленных водных растворов KMnO_4 при $\text{pH} > 7$ и комнатной температуре идет с образованием двухатомных спиртов — диолов (мягкое окисление **по Вагнеру**):



3. Озонолиз (окисление озоном). Озон пропускают в раствор алкена в инертном растворителе — дихлорметане, тетрахлорметане, образующиеся озониды выделяют после упаривания растворителя:



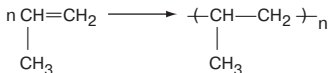
4. Жесткое окисление. При высоких температурах под действием кислорода алкены полностью окисляются (сгорают):



5. Двойные углерод-углеродные связи расщепляются под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr_2O_3 , HNO_3) при нагревании.

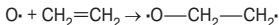
42. РАДИКАЛЬНАЯ И КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ

Полимеризация алкенов. Алкены проявляют большую склонность к реакции полимеризации — образованию макромолекул в результате последовательного связывания малых молекул, называемых мономерами. Макромолекула полимера представляет собой, как правило, длинную цепь с повторяющимися структурными единицами:

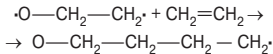


В зависимости от природы инициатора процесса активации молекулы мономера различают радикальный, ионный (катионный, анионный) и координационный тип реакций полимеризации.

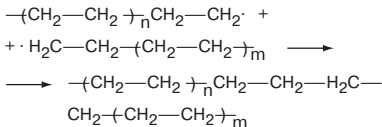
Радикальная полимеризация. Инициаторы процесса: ультрафиолетовый свет, высокая температура, катализатор. Например, получение полиэтилена при давлении 1000 атм, 200 °С, инициатор — кислород. Реакция начинается с образования свободных радикалов: $\text{O—O} \rightarrow 2\text{O}\cdot$. Далее радикал присоединяется к двойной связи мономера. При этом образуется высокомолекулярный радикал (инициирование цепи):



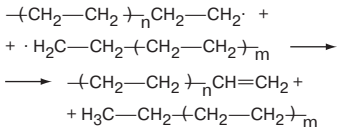
Высокомолекулярный радикал присоединяется к следующей молекуле мономера. Происходит рост цепи:



Обрыв цепной реакции вызывается рекомбинацией (соединением двух радикалов):



или диспропорционированием (цепь превращается в смесь алкена и алкана при переносе атома водорода от одного радикала к другому):



Катионная полимеризация. Инициирование мономерных алкенов происходит протонными кислотами или кислотами Льюиса (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3) в присутствии воды. Реакция протекает как электрофильное присоединение по двойной связи. Катионная полимеризация характерна для винильных соединений с электронодонорными заместителями при кратной связи (изобутилен, бутилвиниловый эфир).

43. АНИОННАЯ И КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Анионная полимеризация. Иницирование мономерных алкенов происходит амид-ионами, алкоксид-ионами, литий- и натрийорганическими соединениями. Реакция протекает как нуклеофильное присоединение по двойной связи. Анионная полимеризация характерна для ненасыщенных соединений с электроноакцепторными заместителями при кратной связи (виниловые мономеры).

Координационная полимеризация. Иницирование происходит под действием металлоорганических катализаторов (комплекс хлорида титана (IV) и триэтилалюминия), открытых **К. Циглером** и **Дж. Натта** в 1953 г. (1963 г. — Нобелевская премия). Механизм реакции до конца не изучен. Предположительно, молекула винилового мономера координируется с катализатором Циглера—Натта по центральному атому комплекса — титану, а затем включается в растущую полимерную цепь. Катализатор выполняет роль матрицы, на которой формируются стереорегулярные полимеры.

Полиэтилен, получаемый на катализаторах Циглера—Натта, имеет большую молекулярную массу, содержит неразветвленные цепи, имеет высокую температуру плавления, высокую степень кристалличности и хорошие механические свойства. А полиэтилен, получаемый радикальной полимеризацией при высоком давлении (1300–2500 атм) и высокой температуре (100 °C), сильно разветвлен и имеет низкую степень кристалличности.

Использование металлоорганических катализаторов позволило осуществлять стереохимический контроль над процессом полимеризации.

44. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАДИЕНОВ

Диеновые углеводороды (алкадиены, диены) — углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи $C=C$. Общая формула C_nH_{2n-2} . Первый член гомологического ряда — углеводород состава C_3H_4 , структурная формула: $CH_2=C=CH_2$. Алкадиены можно разделить на три типа:

1) две двойные связи расположены рядом — **кумулены** или углеводороды с кумулированными двойными связями;

2) две двойные связи разделены одной простой связью — **сопряженные диены**;

3) двойные связи разделены двумя и более простыми связями — **изолированные диены**.

Изомерия обусловлена положением двойных связей. У соединений, содержащих 4 атома углерода, возможны кумулированный или сопряженный типы. У диенов с C_5 осуществляются все три типа расположения двойных связей. Возможна межклассовая изомерия с непредельными углеводородами, имеющими тройную связь.

Номенклатура. Названия образуются заменой суффикса ациклического насыщенного неразветвленного углеводорода **-ан** на **-адиен**, показывающего наличие двух и более двойных связей.

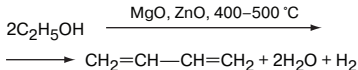
Строение. В сопряженных диенах вследствие близкого взаимного расположения электронных облаков двух p -связей становится возможным их взаимоперекрывание (p , p -сопряжение). В бутадиене-1,3 длина центральной связи равна 0,146 нм. Концевые двойные связи имеют длину 0,135 нм, т.е. несколько

длиннее обычных двойных связей. Эти данные свидетельствуют о том, что три связи, соединяющие атомы углерода в молекуле 1,3-диена, не являются ни истинно двойными, ни истинно простыми, а носят промежуточный характер. В кумулированных орбитали двух p -связей расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, центральный атом углерода находится в состоянии sp -гибридизации. Кумулированные диены менее стабильны относительно других типов диенов, при нагревании в щелочной среде переходят в алкины.

Физические свойства. Бутадиен-1,3 — бесцветный газ с характерным запахом ($t_{\text{кип}} = -4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Изопрен — летучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 34,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) с приятным запахом.

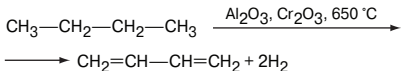
45. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАДИЕНОВ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАДИЕНОВ

1. Промышленный метод получения бутадиена-1,3 (С.В. Лебедев, 1932): одновременная дегидратация и дегидрирование этанола на смешанных катализаторах:



Выход продукта невысокий.

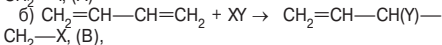
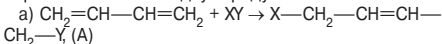
2. Дегидрирование бутана с использованием фракции, получаемой при крекинге нефти:



Аналогично получают изопрен из изопентана.

Реакции, присущие алкадиенам.

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

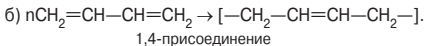
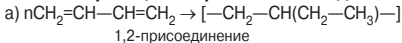


где $\text{X}=\text{Y}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}.$

Путь **A** называют 1,4-присоединением, путь **B** — 1,2-присоединением. Причина образования в реакции присоединения смеси двух продуктов заключа-

ется в том, что сопряженные двойные связи ведут себя как единая p -электронная система.

2. Полимеризация сопряженных алкадиенов:



3. Сопряженным диенам свойственна **реакция циклоприсоединения**, в которую алкены не вступают. Реакция диенового синтеза (**реакция Дильса—Альдера**) имеет большую синтетическую ценность для получения соединений, содержащих шестичленные циклы. Реакция протекает легко с высокими выходами.

46. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Алкины — углеводородные соединения, которые содержат в составе атомы углерода, связанные между собой тройной связью. Общая формула — C_nH_{2n-2} .

Изомерия обусловлена как разветвлением углеводного скелета, так и положением тройной связи; межклассовая изомерия с алкадиенами.

Номенклатура. Простейший представитель имеет тривиальное название **ацетилен** или **этин**. По ИЮПАК названия остальных представителей образуются заменой у соответствующего предельного углеводорода суффикса **-ан** на **-ин**. Тройная связь входит в родоначальную структуру, цепь нумеруют со стороны тройной связи.

Строение и физические свойства алкинов. Атом углерода в ацетиленовых углеводородах находится в *sp*-гибридизованном состоянии. Две гибридные *sp*-орбитали каждого атома углерода (состоящие из одной *s*- и одной *p*-орбиталей) участвуют в образовании двух *у*-связей: с соседними атомами углерода и водорода. Две *у*-связи расположены в одной плоскости под углом **180°** по отношению друг к другу. При этом у каждого атома углерода остается по два свободных негибридных *p*-электрона. Негибридизованные *p*-орбитали перекрываются в плоскостях, перпендикулярных плоскости *у*-связи. Связи, образованные за счет такого перекрывания, являются *p*-связями.

Физические свойства. Этин и пропин — газы, другие гомологи — жидкости, высшие алкины — твердые вещества. Температуры их кипения, плавления и их плотности несколько выше, чем у алканов и алкенов.

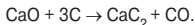
47. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИНОВ

1. Действие воды на карбид кальция при 25 °С:

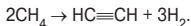


карбид кальция

Карбид кальция образуется при нагревании смеси оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса до 2500 °С:



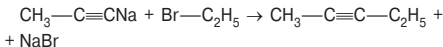
2. Крекинг метана при высоких температурах:



метан

3. Дегидрогалогенирование дигалогенопроизводных — последовательное отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогенозамещенных углеводородов, у которых оба атома галогена находятся у одного и того же атома углерода или у соседних атомов.

4. Удлинение цепи (алкилирование ацетиленидов) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами:



48. РЕАКЦИИ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ АЛКИНОВ

1. Реакции присоединения галогенов: сначала идет присоединение по месту одной p -связи с образованием производных алкенов, а затем по месту второй p -связи с образованием производных алканов.

2. Гидрирование (присоединение водорода в присутствии катализатора (платины, никеля) и при нагревании). Реакция идет в две стадии.

3. Присоединение галогенводорода (хлороводорода в присутствии катализатора хлорида ртути (II)).

Присоединение галогенводородов к гомологам ацетилена осуществляется по **правилу Марковникова**.

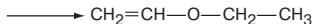
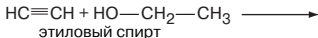
4. Реакция гидратации (присоединение воды в присутствии солей ртути (II) — HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$).

Промежуточный продукт — неопределенный спирт, у которого группа OH находится при углероде с двойной связью. Такие спирты неустойчивы: водород гидроксильной группы переходит к соседнему углероду, в результате образуется устойчивое соединение — альдегид.

Реакция открыта **Кучеровым** (1881); служит в промышленности для получения из ацетилена уксусного альдегида, а из него при восстановлении — этилового спирта, а при окислении — уксусной кислоты.

5. Образование хлорвинилдихлорарсина (люисит — отравляющее вещество) — пропускание ацетилена через хлорид мышьяка в присутствии катализатора (AlCl_3).

6. Присоединение спиртов к ацетилену в присутствии KOH ; в результате образуются простые виниловые эфиры (**А.Е. Фаворский, М.Ф. Шостаковский**):



винилэтиловый эфир

7. Присоединение уксусной кислоты к ацетилену в присутствии сульфата ртути Hg_2SO_4 , в результате образуется виниловый эфир уксусной кислоты (винилацетат).

8. Присоединение синильной кислоты с образованием акрилонитрила:



9. Образование ацетиленидов. При пропускании ацетилена через растворы гидроксидов серебра или меди (I), при действии сильных оснований атом водорода вытесняется из молекулы.

10. Алкины с концевой тройной связью реагируют с **реактивами Гриньяра**, образуя магнийорганические производные (**реактивы Иоцича**).

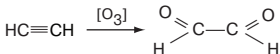
49. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

1. Горение. С воздухом ацетилен образует чрезвычайно взрывоопасные смеси.

2. Жесткое окисление. Алкины легко окисляются KMnO_4 в кислой или щелочной среде (качественная реакция на тройную связь — обесцвечивается раствор), дихроматом калия в кислой среде с расщеплением тройной связи и образованием смеси карбоновых кислот.

3. Мягкое окисление KMnO_4 в нейтральной среде или диоксидом селена; в результате получают 1,2-дикетоны (β -дикетоны).

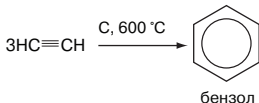
4. Окисление озоном:



Полимеризация алкинов. Ацетилен димеризуется в вилацетилен (катализаторы $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$):



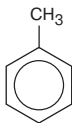
Получение бензола (**Н.Д. Зелинский и Б.А. Казанский**) при пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C :



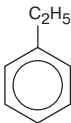
50. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АРЕНОВ

Традиционное название этой группы органических соединений — ароматические (некоторые соединения обладают приятным запахом). **Аренами** называются соединения, в молекуле которых имеется циклическая группа из 6 атомов с особым характером связи — бензольное ядро. Простейший и самый важный представитель аренов — **бензол** C_6H_6 .

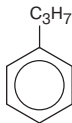
Бензол образует гомологический ряд (общая формула C_nH_{2n-6}), члены которого могут рассматриваться как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на различные углеводородные радикалы.



метилбензол



этилбензол



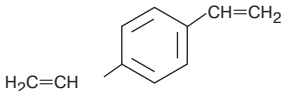
пропилбензол

По числу бензольных колец в молекуле арены делятся на моноядерные и многоядерные (бензольные кольца могут быть конденсированными или изолированными).

Моноядерные арены



бензол

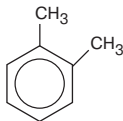


1,4-дивинилбензол

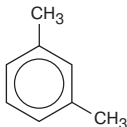
51. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АРЕНОВ

Изомерия обусловлена:

а) положением заместителей



1,2-диметилбензол
о-диметилбензол,
орто-ксилол

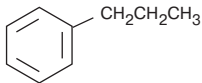


1,3-диметилбензол
м-диметилбензол,
мета-ксилол

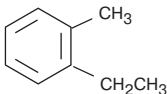


1,4-диметилбензол
п-диметилбензол,
пара-ксилол

б) строением углеродного скелета



пропилбензол



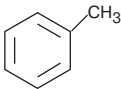
1-метил-2-этилбензол

Номенклатура. При наименовании веществ, в молекулах которых с бензольным ядром соединены несколько углеводородных радикалов, атомы углерода нумеруются. Положение заместителей указывают на-

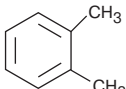
именьшими цифрами (направление нумерации не имеет значения), для дизамещенных соединений используют следующие обозначения: 1,2- орто- (*o*-), 1,3- мета- (*m*-), 1,4 пара- (*p*-) положение.



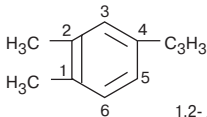
бензол



толуол



ксилол



1,2- диметил-4-этилбензол

52. СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛА. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРЕНОВ

Бензол содержит шесть атомов углерода и шесть водорода. **Ф. Кекуле** выдвинул гипотезу (1865), что бензол является равновесным гибридом двух альтернативных структур гексатриена-1,3,5:



Противоречия гипотезы Кекуле:

- Согласно формуле Кекуле, для бензола, содержащего три двойные связи, должны быть характерны реакции присоединения. Но бензол не обесцвечивал бромную воду и разбавленный щелочной водный раствор перманганата калия.
- **Формула Кекуле** предполагает существование двух изомеров для 1,2-дизамещенных бензолов, содержащих заместители у соседних атомов углерода в кольце.

Современная теория строения бензола:

- все атомы углерода и водорода в молекуле бензола лежат в одной плоскости;
- $C-C$ связи кольца имеют одинаковую длину 0,139 нм;
- углы между связями $C-C$ и $C-H$ равны 120° .

В бензоле каждый атом углерода связан с тремя другими (с двумя атомами углерода и атомом водорода), следовательно, находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Все эти связи являются σ -связями. После образования связей с двумя атомами углерода и одним атомом водорода у каждого атома углерода

остается по электрону на негибридизованной p -орбитали, состоящей из двух одинаковых частей, расположенных над и под плоскостью кольца. Негибридизованная p -орбиталь каждого атома углерода перекрывается с p -орбиталями двух соседних атомов углерода. В результате образуется единое электронное облако, плотность которого равномерно распределена по всему бензольному кольцу (**делокализация электронов**).

Правило Хюккеля: к ароматическим системам относят моноциклические карбоциклы, имеющие плоское строение и содержащие в замкнутой системе сопряжения $(4n + 2)$ электронов. Так, для бензола $n = 1$, и он содержит шесть p -электронов, которые называют ароматическим секстетом.

Физические свойства.

Ароматические углеводороды — жидкие или твердые вещества, плотность которых меньше плотности воды, нерастворимы в воде, сами являются хорошими растворителями для многих органических соединений.

Бензол — легкокипящая, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. При охлаждении он легко застывает в белую кристаллическую массу с температурой плавления $5,5^{\circ}\text{C}$. Пары бензола с воздухом образуют взрывчатую смесь. Жидкий бензол и пары бензола ядовиты.

53. ПОЛУЧЕНИЕ АРЕНОВ

1. Из продуктов сухой перегонки (коксования) каменного угля.

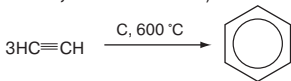
2. Из нефти — как при первичной ее обработке, так и в результате ароматизации.

3. **Дегидрирование шестичленных алициклических углеводородов:** пропускание паров алициклических углеводородов над катализаторами (Mo_2O_3 , Al_2O_3 или Pd) при высоких температурах ($500\text{—}600^\circ\text{C}$) и давлении ($2\text{—}3$ МПа) (**Н.Д. Зелинский**).

4. **Дегидроциклизация алканов и алкенов**, содержащих не менее шести атомов углерода (условия — катализаторы (платинированный уголь, оксид хрома), температура $300\text{—}500^\circ\text{C}$), **Б.А. Казанский, В.Л. Молдавский, А.Ф. Платэ**.

5. **Синтез Вюрца—Фиттига** — получение производных бензола (обработка смеси алифатического и ароматических галогенпроизводных металлическим натрием).

6. **Получение бензола из ацетилена** (**Н.Д. Зелинский, Б.А. Казанский**).

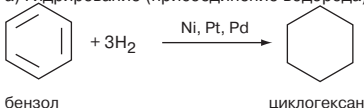


54. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРЕНОВ: РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

По химическим свойствам арены занимают промежуточное место между предельными и непредельными углеводородами.

1. Реакции присоединения.

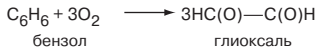
а) Гидрирование (присоединение водорода):



б) Присоединение хлора или брома по радикальному механизму (при освещении ультрафиолетовыми лучами).

2. Реакция окисления.

а) Озонирование:



б) При длительном нагревании толуола с KMnO_4 все же происходит обесцвечивание раствора, но в этом случае происходит окисление метильной группы, а не разрушение бензольного кольца:



в) Как все углеводороды, бензол горит коптящим пламенем.

55. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ КОЛЬЦЕ. ОРИЕНТАЦИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Механизм реакций электрофильного замещения в ароматическом кольце.

Электронная плотность p -сопряженной системы бензольного кольца атакуется электрофильными реагентами, и большинство реакций протекает по механизму электрофильного замещения S_E .

При атаке электрофильного реагента образуется сначала p -комплекс (быстрая и обратимая стадия).

Следующая стадия — образование y -комплекса: электрофил образует ковалентную связь с атомом углерода за счет двух электронов p -системы кольца; оставшиеся четыре p -электрона распределяются между пятью атомами углерода кольца, и молекула превращается в карбкатион — бензолониевый ион.

От y -комплекса отщепляется протон, молекула возвращается в ароматическое состояние.

Ориентация в ароматическом ряду.

Заместители в бензольном кольце нарушают равномерность распределения p -электронного облака и оказывают направляющее действие: либо увеличивают электронную плотность в кольце и стабилизируют y -комплекс — активирующие заместители (электронодонорные), либо уменьшают электронную плотность в кольце и дестабилизируют y -комплекс — дезактивирующие заместители (электроноакцепторные).

Все заместители по направлению и силе ориентирующего действия делят на **ориентанты I рода** — заместители, обладающие $+I$ -эффектом или $+M$ -эффектом, способствуют электрофильному замещению в

орто- и паразамещения бензольного кольца. Они делятся на:

1) активирующие орто-, паразаместители, которые увеличивают электронную плотность по всем положениям по сравнению с бензолом, но в большей степени в о- и п-положениях;

2) дезактивирующие орто-, паразаместители, которые дезактивируют все положения бензольного ядра, но в меньшей степени дезактивация происходит в о- и п-положениях,

Активирующие орто-, паразаместители		Дезактивирующие орто-, паразаместители
$-\text{CH}_3$	$-\text{OH}, -\text{NH}_2,$ $-\text{NHR}, -\text{NR}_2$	$-\text{Cl}, -\text{F}, -\text{Br}, -\text{I}$
+I	+M, -I	+M, -I

и **ориентанты II рода** — заместители, обладающие —I-эффектом или —M-эффектом, способствуют электрофильному замещению в метаположения бензольного кольца. Они дезактивируют все положения бензольного ядра, но в меньшей степени м-положения.

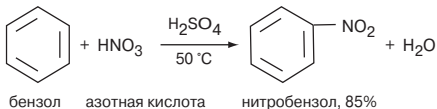
$-\text{CCl}_3, -\text{CF}_3,$ $-\text{NR}_3^+$	$-\text{NO}_2,$ $-\text{N}_2^+$	$-\text{COOH}, -\text{CH}=\text{O},$ $-\text{SO}_3\text{H}, -\text{C}\equiv\text{N}$
-I	-M, -I	-M

56. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРЕНОВ: РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

1. Хлорирование и бромирование бензола в ядро можно осуществить только в присутствии **кислот Льюиса** (AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , ZnCl_2). Роль катализатора — образование сильнополяризованного комплекса при взаимодействии с галогеном.

2. Реакция нитрования.

Общий вид реакции:



3. Сульфирование. Для введения сульфогруппы в бензольное кольцо используют дымящую серную кислоту, т.е. содержащую избыток серного ангидрида (SO_3). Электрофильным реагентом в этой реакции является серный ангидрид.

4. Алкилирование. Введение алкильных заместителей в бензольное кольцо по **реакции Фриделя—Крафтса**: взаимодействие ароматического соединения с алкилгалогенидами в присутствии безводного AlCl_3 . При взаимодействии алкилгалогенидов с AlCl_3 образуется комплекс, в котором связь углерод — галоген сильно поляризована.

Этот комплекс при реакции с бензольным кольцом образует промежуточный продукт, который теряет протон и превращается в продукт алкилирования.

5. Ацилирование по **Фриделю—Крафтсу** осуществляется с участием катализаторов — **кислот Льюиса**. Реакцию проводят в малополярных органических

растворителях — сероуглероде, нитробензоле, тетра-хлорметане, хлорбензоле. Ацилирующие реагенты — хлорангидриды RCOCl или ангидриды кислот $(\text{RCO})_2\text{O}$.

6. В ароматическое кольцо можно ввести альдегидную группу (**формилирование по Гаттерману—Коху**).

7. Гомологи бензола способны вступать в реакции замещения атомов водорода боковой цепи.

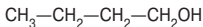
57. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Спирты — это органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп ($-\text{OH}$), соединенных с углеводородным радикалом.

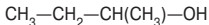
По числу гидроксильных групп спирты делятся на **одноатомные** ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ — этанол) и **многоатомные** ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ — этиленгликоль).

Спирты подразделяются на первичные, вторичные и третичные в зависимости от того, с каким числом атомов углерода связана гидроксильная группа. Спирты образуют гомологический ряд, так как они по составу молекул отличаются друг от друга на гомологическую разность. Общая формула гомологического ряда — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, или ROH , где R — углеводородный радикал.

Изомерия углеродного скелета; положения гидроксильной группы; межклассовая изомерия.



первичный бутиловый спирт (бутанол)

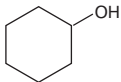
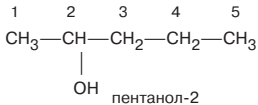


вторичный бутиловый спирт (бутанол-2)

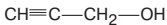
Номенклатура. Названия спиртов образуются с помощью добавления суффикса **-ол** после названия соответствующего углеводорода с указанием номера атома, связанного с гидроксильной группой. Нумерация идет с конца, ближайшего к функциональной группе.



метанол

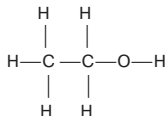


циклогексанол



пропин-2-ол-1

58. СТРОЕНИЕ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ



Структурная формула
молекулы этанола

Характер связи в молекуле, как и в молекулах углеводородов (ковалентные у-связи), но распределение электронной плотности в молекуле спирта не такое равномерное. Связь O—H — полярная, так как наибольшая электронная плотность ее оказывается смещенной к атому кислорода. Атом водорода оказывается более подвижным по сравнению с другими атомами водорода. Атом кислорода образует ковалентные связи с другими атомами под некоторым углом друг к другу, а не по прямой линии.

Оси этих электронных облаков взаимно перпендикулярны. В направлении их образуются ковалентные связи атома кислорода с другими атомами.

Другие спирты имеют аналогичное строение. Количественное содержание кислорода в молекулах спирта резко уменьшается, а содержание углерода увеличивается при переходе от низших членов гомологического ряда к высшим, поэтому метиловый и этиловый спирты горят бесцветным, а высшие спирты — коптящим пламенем.

59. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Низшие спирты — жидкости; высшие, с числом углеродных атомов более 12 — твердые вещества. Все спирты легче воды. Растворимость их в воде уменьшается с ростом молекулярной массы.

Вследствие неравномерного распределения электронной плотности в молекуле спирта и наличия неподеленных электронных пар у атома кислорода наблюдается возникновение довольно высокого дипольного момента ($m_{\text{этанола}} = 1,7$). Дипольный момент воды $m = 1,87$. Полярный характер молекул приводит к взаимному притяжению. Молекулы спирта ассоциированы вследствие возникновения между ними водородных связей подобно молекулам воды. Прочность водородных связей значительно меньше прочности обычной ковалентной связи примерно в 10 раз. Для разрыва водородной связи следует затратить определенную энергию, этим объясняются высокие температуры кипения спиртов по сравнению с соответствующими углеводородами. Образование водородных связей между молекулами спирта и воды обуславливается хорошая растворимость спиртов в воде, в отличие от соответствующих углеводородов, которые не дают водородных связей с водой и поэтому не растворяются в ней. В углеводородах связи C—H очень мало поляризованы, и положительный заряд на атоме водорода недостаточен для образования таких связей.

Понижение растворимости спиртов в воде с ростом молекулярной массы объясняется тем, что чем больше углеводородный радикал в молекуле спирта, тем труднее гидроксильной группе удержать такую молекулу в растворе за счет образования водородных связей.

60. ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

1. Гидролиз галогенпроизводных углеводов в присутствии водных растворов щелочей:



бромметан

метанол

По легкости отщепления галогены располагаются в следующей последовательности: хлориды < бромиды < иодиды.

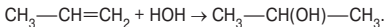
2. Гидролиз этиленовых углеводов (при нагревании в присутствии катализаторов: H_2SO_4 , ZnCl_2 и др.):



этилен

метанол

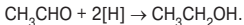
Из этилена получают первичный спирт, гомологи этилена образуют вторичные и третичные спирты, причем присоединение молекулы воды идет по **правилу Марковникова**: атом водорода становится к наиболее гидрогенизированному атому углерода:



пропен

пропанол-2

3. Восстановление альдегидов и кетонов. Альдегиды превращаются в первичные, а кетоны — во вторичные спирты:



уксусный

пропанол-1

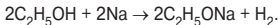
альдегид

4. Получение этанола из растительного сырья, содержащего крахмал, а также из непищевого сырья.

61. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

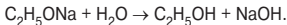
Спирты незначительно диссоциируют на ионы; ни сами спирты, ни их водные растворы не проводят электрический ток в заметной степени.

1. Кислотно-основные свойства спиртов. Спирты взаимодействуют со щелочными металлами, в результате образуются алкоголяты:



этилат натрия

В присутствии следов влаги алкоголяты разлагаются:



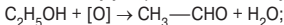
Это проявление кислотных свойств — отщепление водорода в виде протона. Однако к классу кислот спирты не могут быть причислены, поскольку их степень диссоциации крайне незначительна, даже меньше, чем у воды, их растворы не изменяют окраски индикаторов.

Степень диссоциации спиртов можно повысить, если в молекулу ввести заместитель, притягивающий к себе электроны химической связи.

2. Дегидратация — отщепление воды (ионное расщепление ковалентной связи $\text{C}-\text{O}$) при нагревании с катализатором ($\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Реакции окисления:

а) спирты сравнительно легко окисляются такими окислителями, как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислородом воздуха в присутствии катализаторов (Pt , Cu). Сказывается влияние гидроксильной группы: кислород присоединяется к атому углерода, связанному с группой OH :



б) спирты горят: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

62. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Многоатомные спирты содержат в молекуле несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом. Важнейшие представители — этиленгликоль и глицерин.

Изомерия:

- углеводородного скелета;
- положения гидроксильной группы;
- стереоизомерия.

Классификация диолов по взаимному расположению гидроксильных групп:

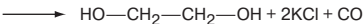
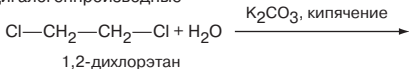
- гем-диолы — гидроксильные группы находятся у одного атома углерода, т.е. занимают геминальное положение;
- виц-диолы — гидроксильные группы находятся у соседних атомов углерода.

Номенклатура. Наличие двух и трех гидроксильных групп обозначается прибавлением соответствующих суффиксов **-диол** и **-триол** к названию углеводорода. Нумерацию цепи начинают с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа.

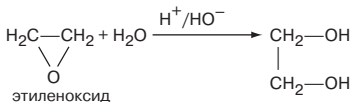
Физические свойства. Этиленгликоль и глицерин — бесцветные сиропообразные жидкости сладковатого вкуса, хорошо растворимые в воде. Имеют более высокие температуры кипения, чем одноатомные спирты, так как молекулы ассоциированы больше.

63. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

1. Из соответствующих углеводородов через дигалогенпроизводные



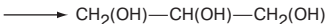
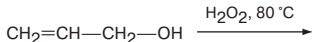
2. Гидролиз эпоксидов — промышленный метод получения диолов:



3. Глицерин получают расщеплением жиров (*К. Шееле*, 1779).

4. Синтетический способ получения глицерина из пропилена, образующегося при крекинге нефтепродуктов.

5. Окисление аллилового спирта (гидроксилирование):



64. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ. ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Кислотные свойства выражены сильнее, чем у одноатомных, благодаря взаимному влиянию гидроксильных групп. Реакция с натрием с участием первой ОН-группы в этиленгликоле протекает легко, далее в жестких условиях из-за электродонорного влияния анионного центра.

Образование ярко-синего раствора при взаимодействии с гидроксидом меди (II) — **качественная реакция на многоатомные спирты**.

Многоатомные спирты проявляют **основные свойства** при взаимодействии с карбоновыми или минеральными кислотами с образованием полных и неполных эфиров.

Замещение гидроксильной группы при действии галогеноводородных кислот. Наиболее легко протекает замещение одной гидроксильной группы с образованием галогеногидридов.

Реакции отщепления — дегидратация:

а) внутримолекулярная дегидратация происходит при нагревании спиртов в присутствии минеральных кислот или кислот Льюиса с образованием альдегидов или кетонов.

Диолы, содержащие обе гидроксильные группы у третичных атомов углерода (пинаконы), подвергаются под действием кислот **пинаколиновой перегруппировке**. 1,2- и 1,3-диолы подвергаются дегидратации с образованием сопряженных диенов; при дегидратации 1,4-диолов образуются циклические соединения; б) межмолекулярная дегидратация.

65. ОКИСЛЕНИЕ И АЛКИЛИРОВАНИЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

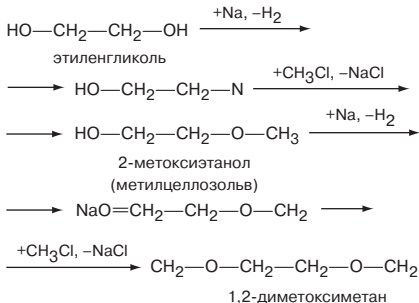
Окисление:

а) с сохранением С—С связей с помощью азотной кислоты, перекиси водорода, триоксида хрома;

б) с разрывом С—С связи.

Гликольное расщепление — реакция окисления йодной кислотой HIO_4 и тетраацететом свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ вицинальных диолов и триолов. Продуктом окисления являются альдегиды и кетоны.

Алкилирование многоатомных спиртов происходит ступенчато с образованием моно- и диэфиров (**синтез Вильямсона**):



66. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ФЕНОЛОВ

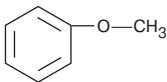
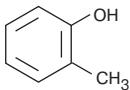
Подобно углеводородам с открытой цепью атомов у ароматических углеводородов также существуют гидроксильные производные. В этих соединениях гидроксильные атомы могут находиться у атомов углерода боковых цепей или быть непосредственно связанными с атомами углерода бензольного ядра.

Гидроксильные производные ароматических углеводородов, содержащие функциональные группы в боковой цепи, называются **ароматическими спиртами**. По свойствам ароматические спирты аналогичны обычным спиртам.

Гидроксильные производные ароматических углеводородов, в молекулах которых функциональные группы связаны с бензольным ядром, в отличие от спиртов называются фенолами. По числу гидроксильных групп в ароматическом кольце различают одно- и многоатомные фенолы.

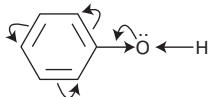
Изомерия фенолов:

- а) изомерия углеродного скелета;
- б) изомерия положения гидроксильной группы;
- в) межклассовая изомерия:



67. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ

Молекула фенола имеет два реакционных центра — гидроксильную группу и ароматическое кольцо, которые взаимно влияют друг на друга. Фенольная гидроксильная группа за счет p, p -сопряжения с кольцом является электронодонором.



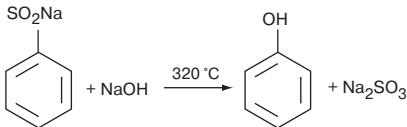
Дефицит электронной плотности на атоме кислорода обуславливает большую подвижность атома водорода в гидроксильной группе и вследствие этого увеличение кислотных свойств по сравнению со спиртами. Причиной возрастания кислотных свойств у фенола по сравнению с предельными спиртами является влияние фенильного радикала C_6H_5 на подвижность атома водорода в феноле. Сущность этого влияния состоит в том, что бензольное ядро оттягивает к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы, вследствие чего электронная плотность связи $O-H$ в большей степени смещается от водорода к кислороду, связь становится более полярной. Электроны кислорода, притягиваясь к бензольному ядру, повышают в нем электронную плотность, особенно в положениях 2, 4, 6.

Физические свойства. Фенол — кристаллическое бесцветное вещество с характерным запахом. Вследствие частичного окисления на воздухе он часто бывает розового цвета.

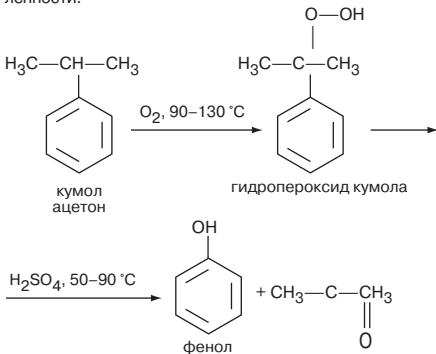
68. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОВ

Выделение из каменноугольной смолы.

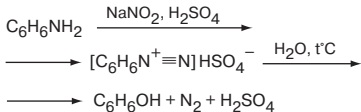
1. Метод щелочного плава. Натриевые или калиевые соли ароматических сульфоновых кислот сплавляют с твердыми щелочами при 300—350 °С.



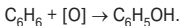
2. Кумольный метод (П.Г. Сергеев, Б.Д. Кружалов и Р.Ю. Удрисом, 1942). Используется в промышленности.



3. Разложение солей диазония — лабораторный способ синтеза замещенных фенолов, свободных от изомеров (выход 50—60%):

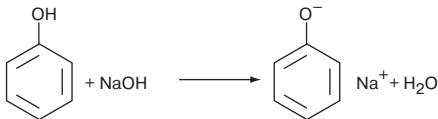


4. Прямое окисление бензола не имеет практического значения, так как фенол окисляется легче самого бензола, выходы фенолов менее 60%, реакция сопровождается образованием побочных продуктов. В качестве окислителей используют пероксиды, трифторнадуксусную кислоту; катализаторы — трифторид бора, соли железа (II), меди (II), титана (III):



69. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ

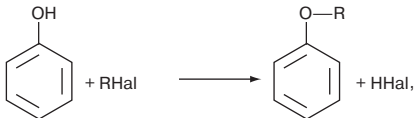
1. Взаимодействие с металлическим Na; выделяется водород, образуется фенолят натрия. В отличие от алкоголятов фенолят образуется и в случае взаимодействия с раствором щелочи:



Степень диссоциации фенола больше, чем у воды и предельных спиртов, поэтому его даже называют **карболовой кислотой**.

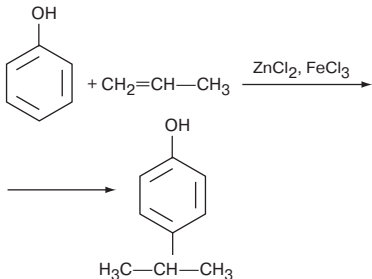
2. Алкилирование.

а) О-алкилирование — по атому кислорода (полярный растворитель):

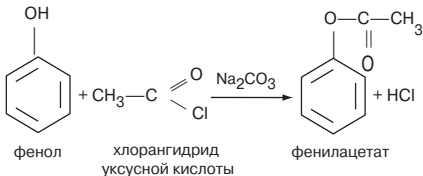


где RHal — галогеналканы;

б) С-алкилирование — по атому углерода (неполярный растворитель):



3. Ацилирование под действием хлорангидридов или ангидридов карбоновых кислот:



3. Окисление. При стоянии на воздухе фенол розовеет (продукты окисления). При действии сильными окислителями образуется смесь продуктов, в том числе и п-бензохинон.

4. Восстановление (гидрирование). Получаются циклогексанолаы.

70. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ: РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции замещения:

а) галогенирование протекает при комнатной температуре без катализатора при действии бромной или хлорной воды;

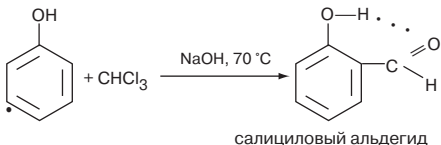
б) нитрование: при действии 20%-й HNO_3 образуется смесь о- и п-нитрофенолов в соотношении 3:1;

в) нитрозирование (взаимодействие растворимых фенолятов с азотистой кислотой) протекает в паре-положении к гидроксильной группе. Азотистая кислота — источник электрофильной частицы нитрозил-катиона $\text{N}^+=\text{O}$. Нитрозил-катион генерируется при действии на нитриты сильными кислотами (например, серной кислоты).

Паранитрозоненол в растворе существует в таутомерном равновесии с оксимом п-бензохинона.

г) формилирование по *Раймеру—Тиману* — прямой метод введения альдегидной группы в кольцо фенолов (выход 50%);

д) карбоксилирование:



71. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Функциональной группой этого типа соединений является карбонильная группа — $C=O$. Группу $C=O$ называют также оксогруппой, а альдегиды и кетоны — оксосоединениями. Общая формула альдегидов и кетонов — $C_n H_{2n} O$.

Соединения, в молекулах которых карбонильная группа связана с одним органическим радикалом и с атомом водорода, называются альдегидами, а группа — альдегидной группой.

Соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами, называются **кетонами**, а группа $C=O$ — **кетогруппой**.

По международной номенклатуре названия альдегидам дают от названий соответствующих углеводов, прибавляя к ним окончание **-аль**. Атом углерода альдегидной группы определяет начало нумерации.

Номенклатура кетонов: по рациональной номенклатуре название кетона образуется из названий радикалов, связанных с карбонильной группой, и окончания **-кетон**. По международной номенклатуре кетонная группа обозначается окончанием **-он** и цифрой, указывающей номер атома углерода карбонильной группы. Нумерацию начинают от ближайшего к кетонной группе конца цепи.

Изомерия:

- изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала;
- изомерия кетонов обусловлена строением радикалов и положением кетонной группы, которая может занимать различные места внутри углеродной цепи;
- межклассовая изомерия между кетонами и альдегидами.

72. СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Электронное строение двойной связи карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ характеризуется одной δ - и одной p -связью. Двойная связь карбонильной группы существенно отличается от двойной связи этиленовых углеводородов вследствие большей электроотрицательности кислорода по сравнению с углеродом. Связь $\text{C}=\text{O}$ сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π -связи к кислороду.

Полярность карбонильной группы сказывается на физических свойствах альдегидов и кетонов. Многие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде. Низшие (формальдегид, ацетальдегид, ацетон) смешиваются с водой в любых соотношениях.

Полярность карбонильной группы определяет и ее реакционную способность. Для карбонильной группы характерны:

- 1) реакции присоединения по двойной связи карбонильной группы;
- 2) реакции замещения карбонильного кислорода различными азотсодержащими группировками;
- 3) реакции конденсации.

Физические свойства.

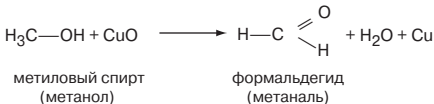
Формальдегид при обычных условиях — газообразное вещество. Уксусный альдегид — жидкость. Последующие представители также жидкости. Высшие альдегиды — твердые вещества.

Ацетон — жидкость. Последующие представители также являются жидкостями. Высшие кетоны — твердые вещества.

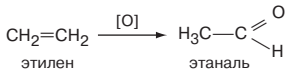
Температура кипения низших членов ряда альдегидов и кетонов выше, чем у соответствующих углеводородов, но ниже, чем у соответствующих спиртов. Низшие альдегиды обладают резким запахом. Многие высшие альдегиды и кетоны имеют приятный запах, вследствие чего применяются в парфюмерии.

73. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

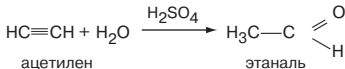
1. Окисление спиртов: при окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных спиртов — кетоны. Например:



2. Окисление алканов и алкенов:



3. Каталитическая гидратация алкинов (реакция Кучерова):



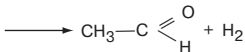
4. Гидролиз геминальных дигалогеналканов (при геминальном положении заместители находятся у одного атома углерода, а при вицинальном — у соседних атомов углерода).

5. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот и самих кислот. Соли одноосновных кислот дают кетоны с открытой цепью, а соли двухосновных кислот — циклические кетоны.

6. Дегидрирование первичных и вторичных спир-
тов:



этанол



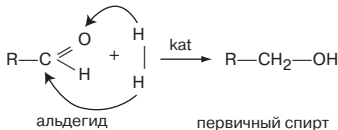
этаналь

74. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ: РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

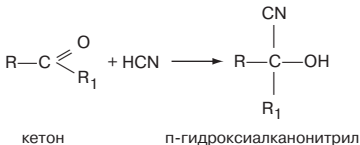
Реакционная способность альдегидов и кетонов в реакциях нуклеофильного присоединения зависит от величины δ^+ на углероде карбонильной группы. Чем больше частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода, тем легче он атакуется нуклеофильной частицей.

Электроноакцепторные заместители повышают реакционную способность альдегидов и кетонов, а **электронодонорные** (алкилы, арилы) снижают. У первых представителей гомологического ряда частичный положительный заряд больше.

1. Гидрирование. Из альдегидов получают первичные спирты, из кетонов — вторичные, например:

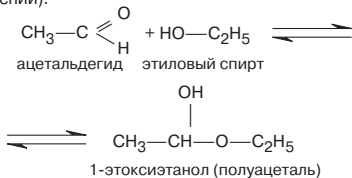


2. Присоединение синильной кислоты к альдегидам и кетонам дает оксинитрилы, или циангидрины:



3. Присоединение спиртов.

Спирты обратимо присоединяются к альдегидам с образованием полуацеталей (неустойчивых соединений):



4. Присоединение аммиака. При взаимодействии формальдегида с аммиаком образуется гексаметилентетрамин (уротропин).

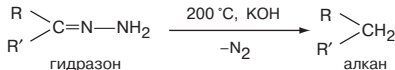
5. Присоединения гидросульфита натрия — качественная реакция на альдегиды, метилкетоны и циклические кетоны. Ее используют для выделения из смеси и очистки карбонильных соединений.

75. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ: РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции замещения. Для альдегидов и кетонов характерны реакции с веществами, содержащими в молекуле группу $-\text{NH}_2$. В результате выделяется вода и образуются производные, содержащие группировку $-\text{C}=\text{N}-\text{X}$.

1. Реакции с гидразином (в результате получают гидразоны).

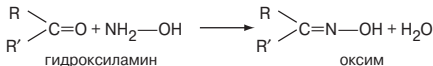
При нагревании гидразоны в присутствии сильных оснований в среде высококипящих растворителей разлагаются, что позволяет перейти от карбонильных соединений к углеводородам (реакция **Кижнера—Вольфа**):



где R — алкильный радикал, R' — водород или алкильный радикал.

2. Реакции с фенилгидразином.

3. Реакция с гидроксиламином:



где R — алкильный радикал, R' — водород или алкильный радикал.

4. Галогенирование алкильных групп. Скорость реакции возрастает в кислой или щелочной среде.

76. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ: РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакции конденсации. В молекулах альдегидов и кетонов водородные атомы у атома углерода в α -положении под влиянием карбонильной группы приобретают частично положительный заряд и вследствие этого способность отщепляться в виде протона. Альдегид и кетон превращаются при этом в карбанион.

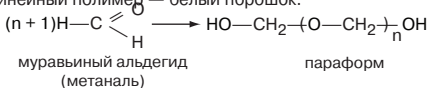
Алколят-ион отрывает протон от воды, образуя альдол-альдегидспирт (альдольная конденсация).

При нагревании альдол способен терять воду и превращаться в кротоновый альдегид.

Реакция конденсации с отщеплением воды и образованием непредельного карбонильного соединения получила название **кратоновой конденсации**.

Полимеризация — свойственна только альдегидам, процесс протекает в кислой среде.

При стоянии муравьиного альдегида образуется линейный полимер — белый порошок:

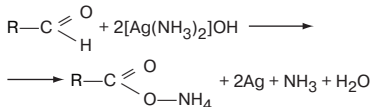


77. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ: РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

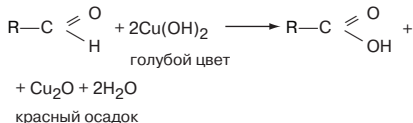
Реакции окисления.

1. Альдегиды окисляются слабыми окислителями.

Реакция «серебряного зеркала»:



2. Реакция восстановления фелинговой жидкости:

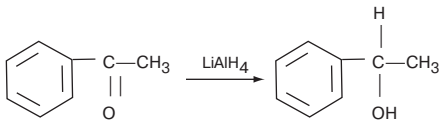


Кетоны этих реакций не дают. Альдегиды окисляются кислородом воздуха с образованием кислот. Кетоны окисляются только сильными окислителями.

Реакции восстановления.

1. **Каталитическое гидрирование.** Альдегиды восстанавливаются водородом в присутствии металлов-катализаторов (Ni, Co, Pt, Pd) в первичные спирты, кетоны — во вторичные.

2. **Восстановление комплексными гидридами металлов** (алюмогидрид лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, борогидрид натрия $\text{Na}[\text{BH}_4]$ и др.)

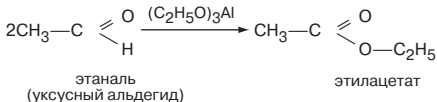


ацетофенон

1-фенилэтанол

3. При восстановлении кетонов щелочным металлом в спиртовом растворе образуются пинаконы (двутретичные гликоли) и вторичные спирты.

4. Реакция Тищенко. Альдегиды превращаются в сложные эфиры в присутствии алкоголятов алюминия в безводной среде:



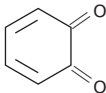
этаналь

(уксусный альдегид)

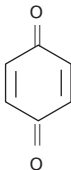
этилацетат

78. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА ХИНОНОВ. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

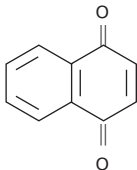
Хиноны — циклические дикетоны, обе карбонильные ($C=O$) группы которых входят в систему сопряженных двойных связей. Ядро хинона не является ароматическим. Хиноны — циклические β , γ — непредельные кетоны. Содержатся в коре хинного дерева, в зернах кофе. Хиноны участвуют в процессах биологического окисления:



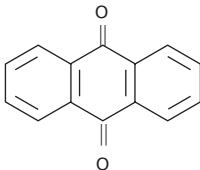
1,2-бензохинон
о-бензохинон
красный



1,4-бензохинон
п-бензохинон
желтый



1,4-нафтохинон
желтый



9,10-антрахинон
красный

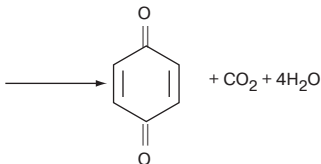
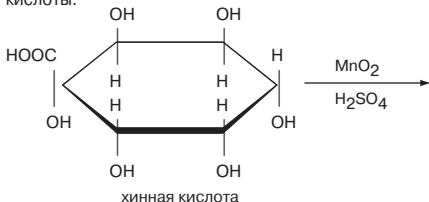
Номенклатура. Название дикетона образуется добавлением суффикса **-хинон** к названию ароматического соединения; сохраняются тривиальные названия.

Строение и физические свойства.

Хиноны — кристаллические вещества с высокими температурами плавления, окрашены, так как молекула имеет протяженную цепь сопряжения. Молекула хинона многоцентровая, поэтому для хинонов характерны реакции по карбонильной группе; по сопряженной системе связи ($C=C-C=O$); по двойной связи ($C=C$); легкого восстановления.

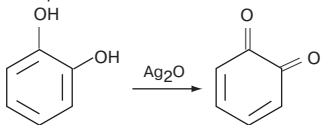
79. ПОЛУЧЕНИЕ ХИНОНОВ

1. Метод **Либиха** — получение хинона из хинной кислоты:



парабензохинон (1,4-бензохинон)

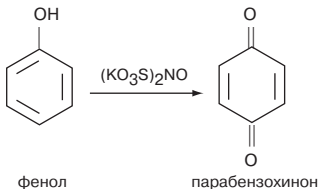
2. Способ **Вильштеттера** (1904) — получение хинона из пирокатехина:



пирокатехин

о-бензохинон
(1,2-бензохинон)

3. Окисление ароматических соединений — фенолов, ароматических аминов, аминфенолов — нитрозодисульфатом калия (*соль Фреми*):



4. Хиноны получают окислением конденсированных углеводов.

80. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИНОНОВ

Хиноны вступают в реакции, характерные как для кетонов, так и для ненасыщенных соединений.

1. Реакции по карбонильной группе ($C=O$) идут под действием очень сильных нуклеофильных реагентов:

а) S_N — реакции нуклеофильного присоединения;

б) A_N — реакции нуклеофильного замещения.

2. По сопряженной системе связей ($C=C—C=O$) — реакция 1,4-присоединения. Неароматический первичный продукт присоединения перегруппировывается в замещенный гидрохинон, в результате возникает термодинамически более выгодный ароматический продукт.

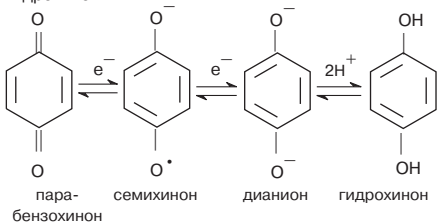
Аналогично идет присоединение RON , RNH_2 .

1,4-хиноны вступают в типичные реакции 1,2-присоединения по карбонильной группе и с гидроксилмином дают моно- и диоксимины.

3. По двойной связи ($C=C$). В этом случае хиноны вступают в реакции с диенами и образуют циклопропаны.

81. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХИНОНОВ

Восстановление хинонов сопровождается переносом одного электрона. Присоединение одного электрона к молекуле хинона приводит к образованию семихинона (анион-радикала), после присоединения еще одного электрона образуется дианион двухатомного фенола, конечный продукт восстановления — гидрохинон:



В процессе восстановления хинонов образуется окрашенный в темно-зеленый цвет промежуточный комплекс с переносом заряда — хингидрон, в котором молекула гидрохинона выступает в качестве донора электронов, а молекула хинона — акцептора. Комплекс стабилизируется за счет двух водородных связей.

Восстановление хинонов до двухатомных фенолов проводят с помощью разнообразных восстановителей, среди которых в лабораторных условиях предпочтение отдается дитиониту натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в щелочной среде.

82. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие в молекуле карбоксильную функциональную группу $\text{—C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$. Эта группа является производным от двух составляющих ее групп — карбонильной >C=O и гидроксильной —OH .

По числу карбоксильных групп различают одноосновные, двухосновные и многоосновные кислоты.

По характеру радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты могут быть предельными, непредельными и ароматическими.

Общая формула гомологического ряда предельных одноосновных кислот — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, непредельных — $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$.

Изомерия обусловлена строением углеводородного радикала, у непредельных кислот — изомерией углеродного скелета и положением двойной связи по отношению к карбоксилу. Также возможна цис-транс-изомерия.

Номенклатура. Для низших членов ряда карбоновых кислот употребляются тривиальные названия: муравьиная, уксусная, масляная и т.д.

По рациональной номенклатуре сложная кислота рассматривается как производное уксусной или другой менее сложной кислоты.

По международной номенклатуре название кислоты составляется из названия углеводорода с добавлением окончания **-овая** и слова «**кислота**». Углеродный атом карбоксильной группы определяет начало нуме-

рации и входит в счет атомов главной углеродной цепи. Для непредельных кислот название составляется так же, как и для предельных, только «**ан**» меняется на «**ен**», а затем указывается порядковый номер атома углерода, при котором имеется двойная связь.

Одновалентный остаток $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \end{smallmatrix}$, образующийся из молекулы кислоты при удалении гидроксильной группы, называется ацилом.

Название солей производят от названий ацилов с заменой окончания **-ил** на **-ат**, например формил → формиат, ацетил → ацетат и т.д.

83. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Гидроксильная группа кислот легче отщепляет протон, чем гидроксильная группа спиртов. Причина усиления кислотности — **влияние полярной карбонильной группы**. Карбонильный атом углерода, несущий положительный заряд, стремится погасить дефицит электронов, притягивая электронные пары не только связей $R-C$ и $C=O$, но и свободные электронные пары кислорода гидроксильной группы. Поэтому гидроксильный кислород сильнее оттягивает электронную пару связи $O-H$, усиливая положительный заряд на водороде.

На силу кислот, т.е. на легкость отщепления протона, также оказывает **влияние радикал**, связанный с карбоксильной группой. Наиболее сильной является муравьиная кислота, ее гомологи слабее. Это объясняется тем, что алкильные группы (+I-эффект), обладая электроноотталкивающими свойствами, уменьшают заряд на атоме углерода карбоксильной группы, оказывая тем самым влияние на группу OH .

Введение в радикал, особенно в α -положении, электронопритягивающих (электроноакцепторных) групп (галогены: -I-эффект) усиливает кислотные свойства. Наличие двойной связи в α , β -положениях повышает силу карбоновых кислот (кислотность непредельных кислот выше, чем у соответствующих предельных).

Карбоновые кислоты имеют аномально высокие температуры кипения и плавления, что объясняется наличием водородных связей. Водородные связи в кислотах прочнее, чем в спиртах, так как связь $O-H$ в молекулах кислот более поляризована. Не только в

твердом и жидком состояниях, но даже в газообразном большая часть кислот находится в виде димеров:



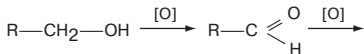
С увеличением углеводородного радикала происходит плавное возрастание температур кипения. У кислот с нормальной цепью температуры кипения выше, чем у их изомеров с разветвленной цепью.

Низшие кислоты обладают острым кислым запахом, средние ($\text{C}_4\text{—C}_8$) — прогорклым запахом. Высшие (от C_8) и ароматические кислоты запаха не имеют.

Низшие кислоты хорошо растворяются в воде. С увеличением углеводородного остатка растворимость в воде уменьшается.

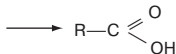
84. ПОЛУЧЕНИЕ ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. Реакции окисления:



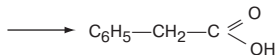
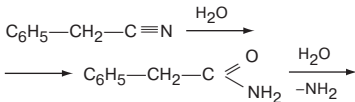
спирт

альдегид

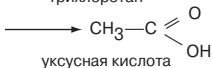
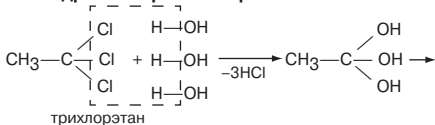


карбоновая кислота

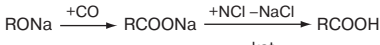
2. Гидролиз нитрилов:



3. Гидролиз первичных тригалогеналканов:



4. Реакции карбонилирования:



5. Гидролиз функциональных производных карбоновых кислот:

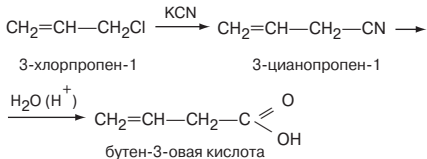


где Z = OR' (эфиры), NH₂ (амиды), Hal (галогенангидриды).

Получение непредельных кислот.

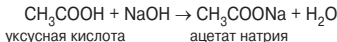
1. Дегидрогалогенирование галогензамещенных кислот.

2. Из галогенсодержащих непредельных соединений синтезом через нитрилы:

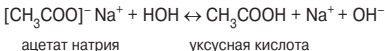


85. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. Кислотные свойства: образование солей при действии основных оксидов, гидроксидов, активных металлов, солей слабых кислот, например:



Соли карбоновых кислот легко гидролизуются:



2. Образование функциональных производных карбоновых кислот за счет замещения H, OH или

а) замещение гидроксила в карбоксиле кислоты на галоген;

б) замещение гидроксила в карбоксиле остатком кислоты приводит к образованию ангидридов;

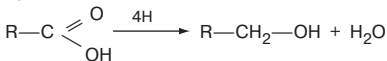
в) образование сложных эфиров — реакция этерификации; сложные эфиры можно также получить при взаимодействии хлорангидридов кислот и алкоголятов щелочных металлов;

г) образование амидов: при нагревании аммониевых солей карбоновых кислот.

При взаимодействии карбоновых кислот с первичными или вторичными аминами образуются соответственно моно- и дизамещенные амиды.

86. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

Реакции восстановления. Кислоты трудно восстанавливаются, например, под действием диборана B_2H_6 они восстанавливаются до первичных спиртов:



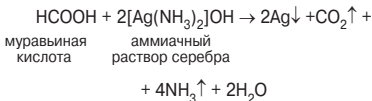
карбоновая кислота

спирт

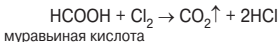
Реакции окисления. Насыщенные кислоты с нормальной углеродной цепью окисляются трудно. Кислоты с третичным атомом углерода дают при окислении оксикислоты. Непредельные кислоты окисляются легко.

При энергичном окислении происходит разрыв молекулы по месту двойной связи и образуется смесь разных продуктов, по которым можно установить место двойной связи.

Муравьиная кислота отличается рядом особенностей, так как в ее составе есть альдегидная группа, поэтому муравьиная кислота является сильным восстановителем и легко окисляется до углекислого газа. Дает реакцию «серебряного зеркала»:



Муравьиная кислота окисляется хлором:



87. ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ. СВОЙСТВА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Декарбоксилирование. В процессе декарбоксилирования карбоновые кислоты отщепляют оксид углерода (IV) и превращаются в соединения разных классов:

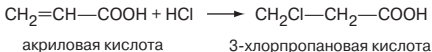
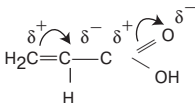
а) алифатические кислоты при пропускании их паров над оксидами тория (IV) или марганца (IV) превращаются в кетоны;

б) при сплавлении соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью образуется углеводород и карбонат щелочного металла.

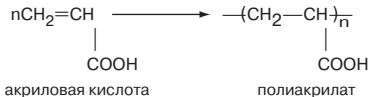
Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения:

а) при действии галогенов на непредельные карбоновые кислоты в присутствии красного фосфора образуются галогензамещенные кислоты;

б) присоединение галогеноводородов и воды протекает против правила Марковникова в результате электроноакцепторного действия карбоксильной группы:



Непредельные карбоновые кислоты и их производные способны к реакциям **полимеризации**:



88. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Простейшим представителем этого ряда кислот является **щавелевая кислота** HOOC—COOH ; ближайший ее гомолог — **малоновая кислота** $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$. Удлиняя последовательно цепь на группу CH_2 , можно получить ряд двухосновных кислот.

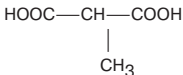
Номенклатура. По международной номенклатуре двухосновные кислоты получают окончание **-диовая** или **дикарбоновая кислота**.

Физические свойства. Двухосновные кислоты — кристаллические вещества. Низшие члены ряда растворимы в воде. С увеличением числа атомов углерода в молекуле растворимость уменьшается, но у соединений с нечетным числом атомов углерода растворимость выше. Температуры плавления у соединений с четным числом атомов углерода выше, чем у соседей с нечетным числом атомов углерода.

Изомерия. Характерна изомерия углеводородного скелета:

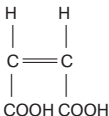


бутандиовая кислота

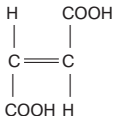


2-метил-пропандиовая кислота

А также геометрическая изомерия (для непредельных дикарбоновых кислот):



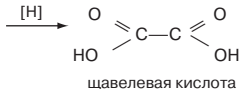
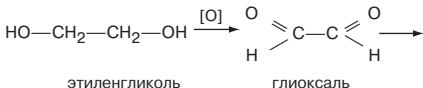
малеиновая кислота



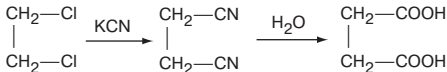
фумаровая кислота

Получение двухосновных карбоновых кислот.

1. Окисление двухпервичных гликолей:



2. Действие KCN на дигалогенпроизводные с последующим гидролизом динитрилов:



1,2-дихлорэтан динитрил
янтарной кислоты

янтарная кислота

89. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

I. Свойства, общие с монокарбоновыми кислотами: образуют соли, сложные эфиры, хлорангидриды и др. В зависимости от того, вступает в реакцию одна карбоксильная группа или две, получаются кислые или средние соли, кислые и средние сложные эфиры, полные и неполные хлорангидриды и др.

II. Специфические свойства.

При близком расположении карбоксильных групп возможность их взаимодействия увеличивается. Если карбоксильные группы разделены цепью из шести и более атомов углерода, их взаимное влияние сказывается мало.

1. Отношение к нагреванию. Щавелевая кислота при быстром нагревании декарбоксилируется, образуя муравьиную кислоту и оксид углерода (IV). Если нагревание вести в присутствии концентрированной кислоты, то разлагается и муравьиная кислота.

2. Малоновая и другие кислоты, в молекулах которых карбоксильные группы находятся в положении 1,3, **легко декарбоксилируются.**

Близость карбоксильных групп обуславливает термическую неустойчивость соединений.

3. Дегидрирование — при нагревании янтарной и глutarовой кислот (карбоксильная группа в положениях 1,4 и 1,5) образуются **внутренние циклические ангидриды** с пяти- и шестичленными циклами.

Так же ведет себя и ароматическая о-дикарбоновая кислота — **фталевая.**

90. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Функциональными производными называют производные карбоновых кислот, у которых OH-группа замещена нуклеофильной частицей Z ($\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Z} \end{array}$).

Нуклеофильными реагентами бывают нейтральные молекулы, имеющие в своем составе гетероатом с неподеленной парой электронов.

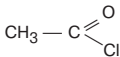
Функциональные производные карбоновых кислот могут вступать в реакции ацилирования, приводящие к образованию других функциональных производных карбоновых кислот. Реакционная способность зависит от природы частицы Z. Наибольшей ацилирующей способностью обладают галогенангидриды и ангидриды, сложные эфиры и амиды проявляют более низкую ацилирующую способность, так как алкоксид- и амид-анионы — нестабильные анионы. Реакции ацилирования протекают по тетраэдрическому механизму, включающему две стадии. Первая — медленная — стадия состоит в присоединении нуклеофила по двойной связи $\text{C}=\text{O}$ и образовании тетраэдрического интермедианта. На второй стадии происходит отщепление группы. Реакции ацилирования катализируются кислотами или основаниями.

91. ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ

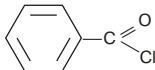
Галогенангидриды — функциональные производные

карбоновых кислот общей формулой: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{Hal} \end{array}$

Номенклатура. Название **галогенангидрида** состоит из названия радикала аниона карбоновой кислоты и галогена (фторид, хлорид, бромид, йодид).



ацетилхлорид



бензоилхлорид

Физические свойства: жидкости или твердые вещества с резким запахом, сильно раздражают кожу и слизистые оболочки.

Получение:

а) действие галогенидов фосфора (PCl_5 , PCl_3 , PBr_5 , PBr_3) на карбоновые кислоты;

б) действие тионилхлорида SOCl_2 на карбоновые кислоты;

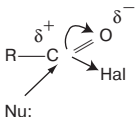
в) действие других хлорангидридов на карбоновые кислоты (реакция идет при ультрафиолетовом облучении);

г) действие тионилхлорида на соли карбоновых кислот.

92. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ:

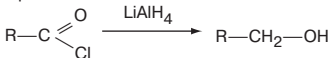
Химические свойства галогенангидридов.

1. Реакции ацилирования. Галогенангидриды являются наиболее активными ацилирующими агентами. Для них характерна большая подвижность атомов галогенов. Легко взаимодействуют с нуклеофильными реагентами, так как на атоме углерода карбоксильной группы имеется большой дефицит электронов:



При взаимодействии галогенангидридов с водой образуются карбоновые кислоты; со спиртами — сложные эфиры; с аммиаком — амиды; с солями карбоновых кислот — ангидриды; с пероксидами — пероксид ангидрида.

2. Реакции восстановления. Галогенангидриды восстанавливаются гидридами металлов в первичные спирты:



93. АНГИДРИДЫ

Ангидриды — функциональные производные карбоновых кислот с общей формулой

$$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{R}' \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$$

Физические свойства: жидкости или твердые вещества с раздражающим запахом.

Получение ангидридов:

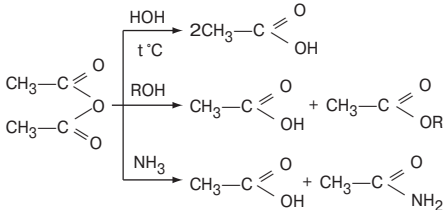
а) под действием водоотнимающего средства оксида фосфора (V) карбоновые кислоты превращаются в ангидриды;

б) при нагревании дикарбоновых кислот. Важно, чтобы образующийся циклический ангидрид содержал пяти- или шестичленный цикл;

в) взаимодействие галогенангидридов с натриевыми, калиевыми, серебряными, талиевыми солями карбоновых кислот (соль берется в виде суспензии в эфире), реакция ведется при нагревании.

Химические свойства ангидридов.

Реакции ацилирования. В результате получают функциональные производные карбоновых кислот. Например, при взаимодействии уксусного ангидрида с водой образуется уксусная кислота, при взаимодействии со спиртом — ацетат, при взаимодействии с аммиаком — ацетамид. Низшие ангидриды реагируют энергичнее, чем высшие.



94. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

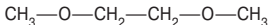
Простые эфиры — это соединения общей формулы $R-O-R'$, в которых функциональная оксигруппа $-O-$ связана с углеводородными радикалами.

Простые эфиры делятся на соединения алифатического, ароматического и смешанного алифатическо-ароматического рядов. Известны циклические эфиры, а также ди- и полиэфиры, в циклической или ациклической структуре которых содержатся две и более оксигруппы. **Краун-полиэфиры** — макроциклические полиэфиры, содержащие несколько атомов кислорода в цикле. В названиях краун-эфиров первая цифра указывает на размер цикла, а вторая определяет число атомов кислорода в цикле.

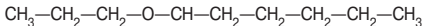
Согласно **рациональной** номенклатуре простые эфиры называют по радикалам, связанным с атомом кислорода, добавляя слово «эфир»:

- $(CH_3)_2-CH-O-C_2H_5$ изопропилэтиловый эфир;
- $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ н-бутилметил-
вый эфир;
- $(CH_3)_2-CH-O-CH-(CH_3)_2$ диизопропиловый
эфир.

По номенклатуре **ИЮПАК** эфиры рассматривают как алкоксиалканы. Корень слова определяет самая длинная алкильная группа:



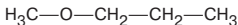
1,2-диметоксиэтан



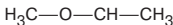
3-пропоксигексан

Физические свойства. Простые эфиры — бесцветные жидкости с характерным приятным запахом. Только диарилловые эфиры — твердые вещества. Простые эфиры легче воды и плохо в ней растворимы. В простых эфирах растворяются многие органические соединения и не растворяются неорганические. Температуры кипения простых эфиров близки к температурам кипения соответствующих алканов с такой же молекулярной массой.

Изомерия. Характерна изомерия углеводородного скелета:

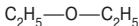


метилпропиловый
эфир



изопропилметилловый

А также характерна межклассовая изомерия:



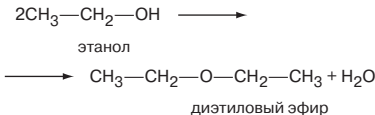
диэтиловый эфир



бутиловый спирт

95. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

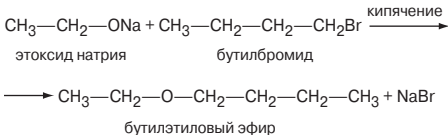
1. Межмолекулярная дегидратация спиртов — получение симметричных простых эфиров из неразветвленных первичных спиртов (катализатор $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$, температура 140°C).



Вторичные и третичные спирты в этих условиях образуют алкены в результате внутримолекулярной дегидратации. В промышленности этим способом получают диэтиловый, дибутиловый и ряд других простейших эфиров.

2. Присоединение спиртов к алкенам, алкинам (промышленный способ) протекает **по правилу Марковникова** по механизму электрофильного присоединения (A_E).

3. Синтез простых эфиров по Вильямсону — взаимодействие алкилгалогенидов с алкоголятами щелочных металлов (эта реакция — пример $\text{S}_{\text{N}}2$ замещения у насыщенного атома углерода):



Так можно получать и симметричные, и несимметричные эфиры, а также краун-эфиры.

Другие краун-полиэфиры получают при конденсации дигалогенидов или дисульфонов с дианионами диолов в водно-щелочной среде (выход 18-краун-6 — 40—60%).

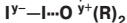
96. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ: ОСНОВНЫЕ И РАСЩЕПЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДАМИ

1. Основные свойства:

а) простые эфиры растворяются в холодной $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ с образованием солей оксония;

б) образование комплексов (эфиратов) с **кислотами Льюиса**.

Как основания Льюиса простые эфиры образуют комплексы с галогенами, в которых эфир играет роль донора, а галоген — акцептора. Раствор йода в эфире окрашен в коричневый цвет, в отличие от фиолетовой окраски йода в водных растворах крахмала.



Триалкилоксониевые соли. Соли триалкилоксония являются самыми сильными алкилирующими агентами и превосходят галогеналканы и диалкилсульфаты. Их получают при взаимодействии галогеналканов с эфиратами трифторида бора или пентахлорида сурьмы.

2. Расщепление простых эфиров галогеноводородами при нагревании до 120—150 °С с концентрированными кислотами. Диалкиловые эфиры расщепляются на галогеноалкан и спирт, при избытке галогеноводородной кислоты — на два галогеноалкана.

Однако эфиры, содержащие третичную алкильную группу, расщепляются очень легко (H_2O , 10 °С):



97. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ: σ -ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ. АВТООКИСЛЕНИЕ И РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВАНИЯ КРУН-ЭФИРОВ

σ -Галогенирование — реакции радикального замещения, в σ -положении по отношению к атому кислорода.

Атом галогена в β -галогензамещенных эфирах легко замещается под действием различных нуклеофилов.

Автоокисление происходит по цепному радикальному механизму в присутствии кислорода воздуха с образованием перекисей. Процесс начинается с отщепления любым свободным радикалом $X\cdot$ атома водорода от β -атома углерода; затем происходит зарождение цепи и т.д.

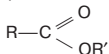
Автоокисление эфиров опасно, так как гидроперекиси могут детонировать при слабом нагреве. Поэтому перед перегонкой простые эфиры необходимо проверить на присутствие пероксидов (выделение йода из раствора йодида калия при взбалтывании его с пробой эфира).

Реакции комплексования краун-эфиров.

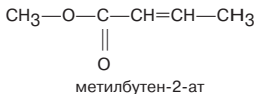
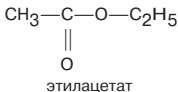
Краун-полиэфиры образуют стабильные комплексы с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Стабильность этих комплексов зависит от соответствия диаметра катиона размеру полости кольца, а также от координационного числа катиона металла.

98. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры — функциональные производные карбоновых кислот, имеющие общую формулу:



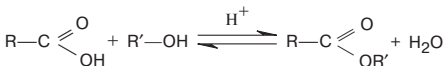
Номенклатура. Названия сложных эфиров производятся от названия углеводородного радикала и названия кислоты, в котором вместо окончания **-овая кислота** используют суффикс **-ат**:



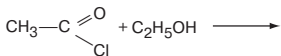
Физические свойства. Сложные эфиры низших спиртов и карбоновых кислот — летучие жидкости с приятным запахом, плохо растворимые в воде и хорошо — в органических растворителях.

Получение сложных эфиров:

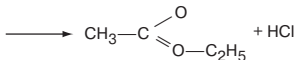
1. Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов (реакция этерификации):



2. Взаимодействие хлорангидридов и ангидридов со спиртами:

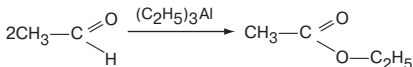


ацетилхлорид этанол



этилацетат

3. Образование сложных эфиров из альдегидов в присутствии алкоголятов алюминия (**реакция Тищенко**):



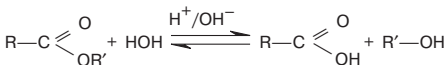
уксусный альдегид

этилацетат

99. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Химические свойства сложных эфиров.

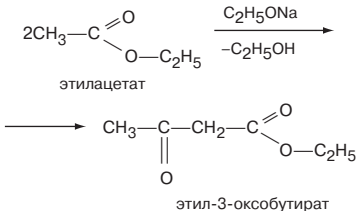
1. Гидролиз как в кислой, так и в щелочной среде протекает с образованием спирта и карбоновой кислоты:



2. Переэтерификация — взаимодействие сложного эфира одной и той же кислоты со спиртом.

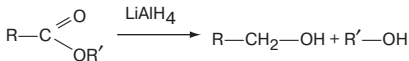


3. Сложноэфирная конденсация двух молекул сложного эфира в присутствии основного катализатора; образуются эфиры в-оксокислот:

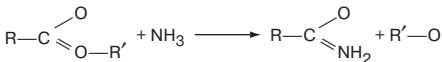


4. Взаимодействие с магнийорганическими соединениями с образованием третичных спиртов.

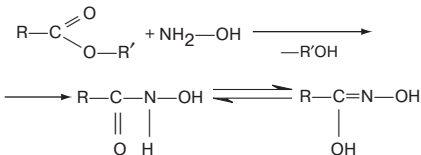
5. Восстановление гидридами металлов в первичные спирты:



6. Взаимодействуют с аммиаком с образованием амидов:



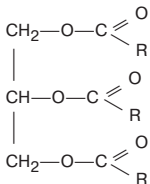
с гидроксиламином с образованием гидроксамовых кислот:



таутомерные формы гидроксамовых кислот

100. ЖИРЫ

Жиры — сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших или средних жирных карбоновых кислот:



В жирах наиболее часто встречаются следующие жирные кислоты:

Предельные кислоты

масляная	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
капроновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
каприловая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
каприновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ и т.д.

Непредельные кислоты

олеиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
линолевая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ и т.д.

101. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИРОВ

1. Гидрирогенизация жиров. Ненасыщенные жиры могут быть превращены гидрированием в насыщенные. Гидрирование ведут при небольшом давлении водорода, в качестве катализатора используют никель, распределяемый в мелкодисперсном виде в жире.

2. Гидролиз жиров под действием воды или щелочи (омыление). Гидролиз проводят в автоклаве при 170 °С и 6—8 атм, в качестве катализатора применяют оксид цинка или известь. Мыла — щелочные соли высших жирных кислот. В промышленности в качестве исходных веществ для их получения используют животные жиры (сало), пальмовое, кокосовое, хлопковое масла. При нагревании их с едким натром образуется раствор («мыльный клей»), затем к горячей жидкости прибавляют поваренную соль и высаливают натриевое мыло. Натриевые мыла называют ядровыми мылами, они представляют собой твердую массу. Калиевые мыла — мягкие, жидкие мыла.

3. Окисление жиров. При хранении, особенно при доступе света и воздуха, большинство жиров прогоркает. Этот процесс удалось изучить на солях чистых жирных кислот. Процесс окисления очень сложен, имеет радикальный механизм и состоит из множества стадий. В результате кислоты превращаются в кетоны. Эти кетоны неприятно пахнут и являются причиной прогорклого запаха.

102. АМИДЫ

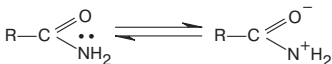
Амиды — функциональные производные карбоновых кислот с общей формулой $\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

Известны вторичные и третичные амиды.

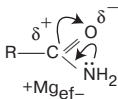
Номенклатура. Названия амидов образуются добавлением слова «**амид**» после названия радикалов, связанных с азотом, или названия соединения. Сохранились полусистематические названия, в которых суффикс **-амид** соединен с основой латинского названия карбоновой кислоты (формамид, ацетамид), сохранились некоторые тривиальные названия (анилиды — ацилированные анилины или толуидиды — ацилированные толуидины).

Строение амидов. Амиды обладают слабыми как кислотными, так и основными свойствами.

Схема делокализации электронной плотности в амидной группе:



Свободная пара электронов атома азота аминной группы вступает в сопряжение с p -электронами карбонильной группы. Проявляется положительный мезомерный эффект:



Незамещенные и N-замещенные амиды проявляют слабые NH-кислотные свойства, сравнимые с кислотностью спиртов, и отщепляют протон только в реакциях с сильными основаниями.

Физические свойства.

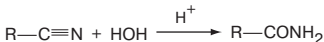
Амиды — кристаллические вещества с высокими температурами плавления. Амиды муравьиной кислоты — формамид и N,N-диметилформамид — апротонные диполярные растворители. Апротонные растворители не образуют водородных связей и не способны к отщеплению протона, растворение происходит в результате сольватирования катионной части и освобождения анионной части растворяемого вещества. Низшие амиды хорошо растворимы в воде, высшие — почти нерастворимы.

103. ПОЛУЧЕНИЕ АМИДОВ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИДОВ

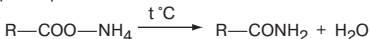
Получение амидов.

1. Реакция ацилирования аммиака и аминов галогенангидридами экзотермична и проводится при охлаждении.

2. Омыление нитрилов минеральной кислотой:

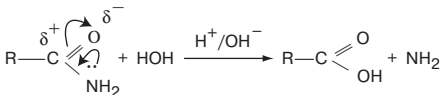


3. Дегидратация аммониевых солей жирных кислот при нагревании:

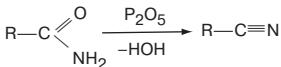


Химические свойства амидов.

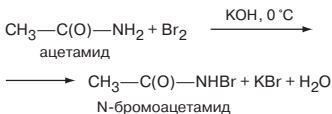
1. Гидролиз амидов:



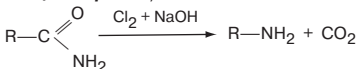
2. Дегидратация. Незамещенные амиды под действием POCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 превращаются в нитрилы:



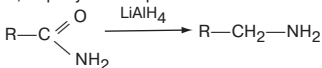
3. Атом водорода в аминогруппе первичных и вторичных амидов замещается на галоген при действии галогенов или гипогалогенитов:



Галогенирование амидов в избытке щелочи сопровождается расщеплением амидов и приводит к образованию первичных аминов, имеющих в молекуле на один атом углерода меньше, чем в исходном амине (**реакция Гофмана**):



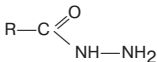
4. Восстановление при действии алюмогидрида лития; образуются первичные амины:



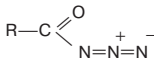
5. Алкилирование амидов можно осуществить по атомам азота (N-алкилирование) и кислорода (O-алкилирование), образуются замещенный амид и иминоэфир соответственно.

6. Взаимодействие с азотистой кислотой. Амиды под действием нитрозирующих агентов превращаются в соответствующие карбоновые кислоты, реакция сопровождается выделением азота.

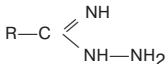
104. ГИДРАЗИДЫ, ГИДРАЗИДИНЫ, АЗИДЫ КИСЛОТ



гидразиды



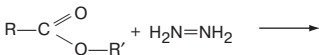
азиды



гидразидины

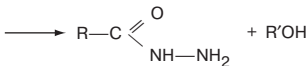
Получение.

1. Гидразиды кислот получают действием гидразина на эфиры, ангидриды или галогенангидриды карбоновых кислот (**Курциус**), например:

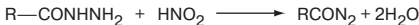


сложный эфир

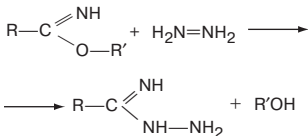
гидразин



2. Азиды кислот получают при взаимодействии гидразидов с азотистой кислотой:

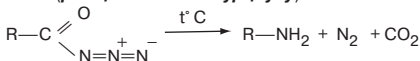


3. Гидразидины образуются из иминоэфиров и гидразина:



Свойства. Гидразиды кислот — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Азиды кислот — кристаллические вещества, легко разлагаются, некоторые из них вспыхивают при внесении в пламя. Гидразиды проявляют основные свойства, восстанавливают фелингову жидкость и аммиачный раствор нитрата серебра.

При нагревании азидов происходит образование аминов (**расщепление по Курциусу**):

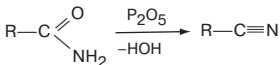


105. НИТРИЛЫ

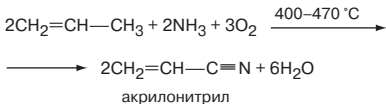
Нитрилы (цианиды) — соединения с общей формулой $R-C\equiv N$.

Получение.

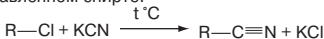
1. Дегидратация амидов:



2. Окислительный аммонолиз пропилена — получение акрилонитрила (катализатор — молибдат висмута, оксиды сурьмы, урана):



3. Взаимодействие алкилгалогенидов с солями циановодородной кислоты при нагревании в разбавленном спирте:



Физические свойства. Низшие нитрилы — жидкости с неприятным запахом, высшие — твердые кристаллические вещества. Все нитрилы ядовиты.

Химические свойства.

1. Гидролиз. При действии кислот или щелочей нитрилы легко омыляются до карбоновых кислот:



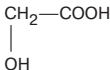
2. Восстановление. При воздействии натрия и спирта нитрилы восстанавливаются до аминов (**реакция Мендиуса**):



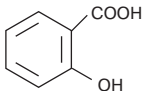
106. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА, СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИКИСЛОТ

Гидроксикислоты — гетерофункциональные соединения, в молекуле которых содержатся гидроксильная и карбоксильная группы. Функциональные группы могут быть присоединены к алифатическому радикалу или ароматическому кольцу.

Номенклатура гидроксикислот. По международной номенклатуре **ИЮПАК** название кислоты составляется из названия углеводорода с добавлением окончания **-овая** и слова «**кислота**», номера положения гидроксильной группы и приставки **гидрокси-**. Углеродный атом карбоксильной группы определяет начало нумерации и входит в счет атомов главной углеродной цепи. По взаимному расположению гидроксильной группы различают α -, β -, γ -, δ -гидроксикислоты (отсчет ведется от ближайшего к карбоксильной группе атома углерода, т.е. от атома C-2). Тривиальные названия для ряда кислот являются предпочтительнее:



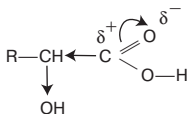
гидроксиэтановая
(гликолевая) кислота



2-гидроксibenзойная
(салициловая) кислота

Строение и физические свойства гидроксикислот. Свойства гидроксикислот обусловлены взаимным влиянием функциональных групп. Кислотность гидроксикислот выше, чем у соответствующих карбо-

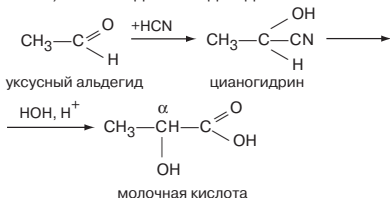
новых: чем ближе расположена ОН-группа к карбоксильной, тем сильнее кислота, проявляется $-I_{\text{эф}}$ гидроксильной группы:



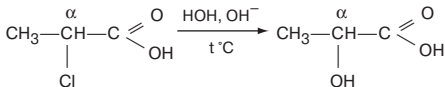
Гидроксикислоты — жидкие или кристаллические вещества, растворимые в воде.

107. ПОЛУЧЕНИЕ α -ГИДРОКСИКИСЛОТ

1. Цианогидринный метод. Цианогидрин, получаемый в результате присоединения циановодорода к альдегиду, подвергают гидролизу, образуется гидроксикислота, содержащая на один атом углерода больше, чем исходный альдегид:

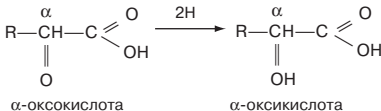


2. Щелочной гидролиз галогенокислот:

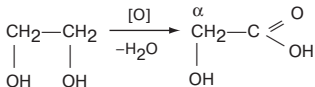


α -хлор-пропановая кислота

3. Восстановление α -оксокислот (α-кетоникислот):



4. Окисление α , β -гликолей:



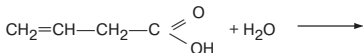
этиленгликоль

гликолевая кислота

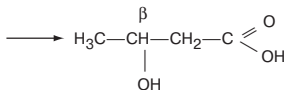
где α , β -гликоли — двухатомные спирты, у которых OH-группа находится у 1-го и 2-го атома углерода.

108. ПОЛУЧЕНИЕ β -ГИДРОКСИКИСЛОТ

1. Гидратация β,γ -ненасыщенных кислот, присоединение молекулы воды происходит по **правилу Марковникова**:

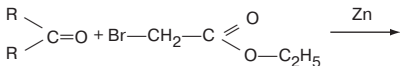


β,γ -бутендиовая кислота

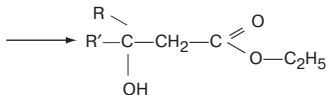


β -оксибутановая кислота

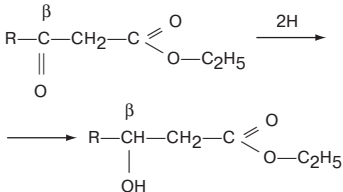
2. **Реакция Реформатского** (1887). Сложные эфиры β -галогенокислот взаимодействуют с карбонильными соединениями в присутствии цинка:



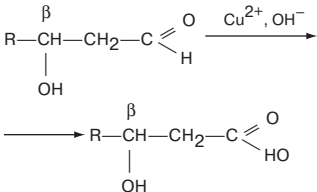
β -бромэтилацетат



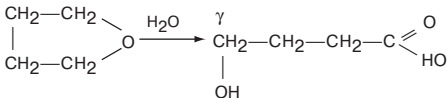
3. Восстановление β -оксикислот:



4. Окисление β -оксиальдегидов под действием мягкого окислителя (**жидкости Фелинга**):



Получение γ -гидроксикислот гидролизом лактонов:

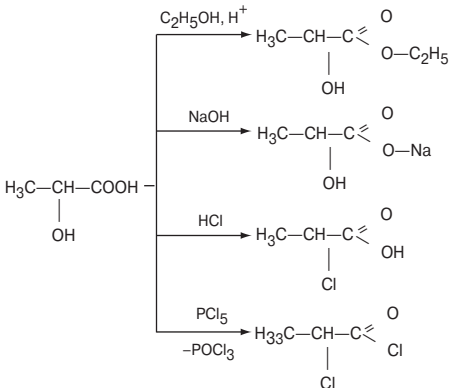


бутиролактон

γ -оксимасляная кислота

109. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИКИСЛОТ

1. Взаимодействие по гидроксильной и карбоксильной группам:



2. Расщепление α -кислот при нагревании с разбавленными кислотами.

3. Дегидратация:

а) **α -кислоты** при нагревании в результате межмолекулярной этерификации образуют устойчивый шестичленный циклический диэфир — лактид;

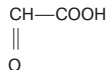
б) **β -кислоты** при нагревании или под действием минеральных кислот подвергаются дегидратации с образованием ненасыщенных кислот;

в) γ - и δ -гидроксикислоты при нагревании в кислой среде или при стоянии в растворе подвергаются внутримолекулярной этерификации с образованием пяти- и шестичленных лактонов (сложных эфиров гидроксикислот).

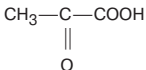
110. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И НОМЕНКЛАТУРА ОКСОКИСЛОТ

Оксокислоты — гетерофункциональные соединения, в молекуле которых содержатся оксо- (карбонильная) и карбоксильная группы. Оксокислоты могут содержать одну, две или несколько карбоксильных групп. По взаимному расположению функциональных групп различают α -, β -, γ -, δ -оксокарбоновые кислоты. Буквы определяют положение оксогруппы относительно карбоксильной группы.

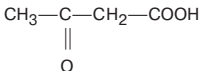
Номенклатура оксокислот. По международной номенклатуре **ИЮПАК** название кислоты составляется из названия углеводорода с добавлением окончания **-овая** и слова «**кислота**», номера положения оксогруппы и приставки **оксо-**. Углеродный атом карбоксильной группы определяет начало нумерации и входит в счет атомов главной углеродной цепи. Тривиальные названия для ряда кислот предпочтительнее:



оксоэтановая
(глиоксалева)
кислота



2-оксопропановая
(пировиноградная)
кислота



3-оксобутановая
(ацетоуксусная) кислота

111. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОКИСЛОТ

Строение оксокислот. Молекула оксокислоты содержит карбонильную и карбоксильную группы:



карбонильная
(оксогруппа)



карбоксильная

Карбоксильная и гидроксильная группы влияют друг на друга: при близком их расположении наблюдаются усиление электрофильных свойств атомов углерода функциональных групп и усиление их реакционной способности при взаимодействии с нуклеофилами. Оксокислоты обладают более сильными кислотными свойствами, чем карбоновые одноосновные, за счет —I и —T эффектов карбонильной группы.

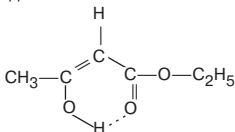
Физические свойства. **Пировиноградная кислота** — жидкость с резким запахом. **Ацетоуксусная кислота** получается в виде кристаллов ($t_{\text{пл}} = 36\text{—}37\text{ }^{\circ}\text{C}$), легко разлагается с выделением углекислого газа и превращением в ацетон. Более устойчив этиловый эфир ацетоуксусной кислоты — **ацетоуксусный эфир** ($\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$) — бесцветная приятно пахнущая жидкость. **Левулиновая кислота** — кристаллическое соединение ($t_{\text{пл}} = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$), перегоняется без разложения и без выделения углекислого газа. **Щавелевоуксусная кислота** — твердое кристаллическое вещество.

112. КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Кето-енольная таутомерия свойственна β -оксо-кислотам и их сложным эфирам, 1,3-дикетонам и соединениям других классов, содержащим карбонильную группу. **Таутомерия** (*К. Лааром*, 1885) — способность химических соединения существовать в виде двух или нескольких находящихся в равновесии структурных изомеров.

Часто таутомерные превращения сопровождаются переносом протона от одного атома к другому (**прототропная** таутомерия). Протон от α -СН кислотного центра переносится к атому кислорода карбонильной группы как к основному центру.

Енольная форма в 1,3-дикарбонильных соединениях стабилизирована за счет сопряжения $C=C$ связи с p -электронами $C=O$ связи (p , p -сопряженная система), за счет образования внутримолекулярной водородной связи:



Факторы, оказывающие влияние на таутомерное равновесие:

- **Температура.** Кетонную форму выделяют при охлаждении ацетоуксусного эфира до -78°C . При перегонке в вакууме ацетоуксусного эфира из кварцевой посуды получают енольную форму.
- **Строение карбонильного соединения:** алифатические альдегиды и кетоны, не содержащие элект-

роноакцепторных заместителей, существуют практически только в кетоформе.

- **Природа растворителя:** полярные растворители стабилизируют кетонную форму за счет сольватации, неполярные — енольную.

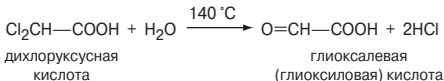
Соотношение енольной и кетонной форм выражает константа таутомерного равновесия:

$$K_T = \frac{C_E}{C_K},$$

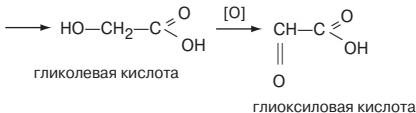
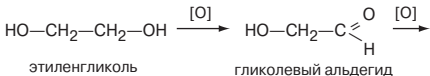
где C_E и C_K — концентрация енольной и кетонной форм соответственно.

113. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОКИСЛОТ

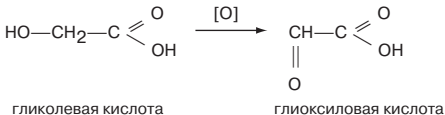
1. Гидролиз α, α' -дигалогенкарбоновых кислот:



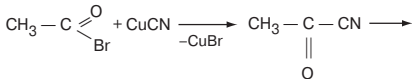
2. Окислением гликолей при действии азотной кислоты или триоксида хрома:



3. Окисление гидроксикислот при действии азотной кислоты:

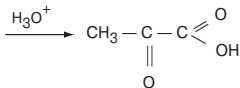


4. Гидролиз α -оксонитрилов:



ацетилбромид

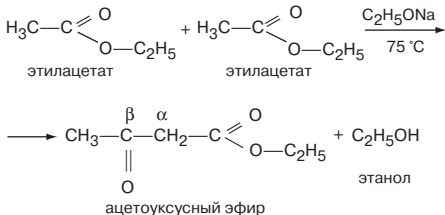
пирувонитрил



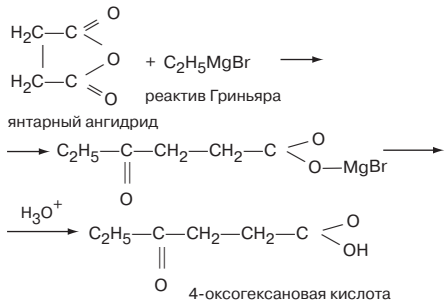
пировиноградная
кислота

114. ПОЛУЧЕНИЕ β -ОКСОКИСЛОТ И γ -ОКСОКИСЛОТ

Получение β -оксокислот — сложноэфирная конденсация:



Получение γ -оксокислот — синтез из янтарного ангидрида и магнийорганических соединений:



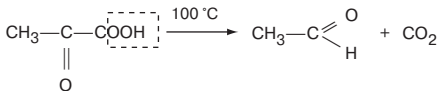
115. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

α -ОКСОКИСЛОТ

Характерны реакции карбоновых кислот, альдегидов и кетонов.

Специфические свойства.

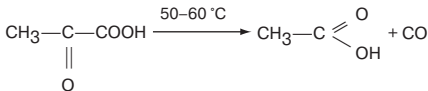
1. Декарбоксилирование под действием минеральных кислот (H_2SO_4) и при нагревании с выделением углекислого газа:



пировиноградная кислота

уксусный альдегид

При более низкой температуре декарбоксилирование происходит с выделением угарного газа:



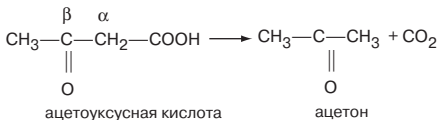
пировиноградная кислота

уксусная кислота

2. Альдольная конденсация. При длительном стоянии пировиноградная кислота превращается в альдоль, затем отщепляется молекула воды, образуется лактон.

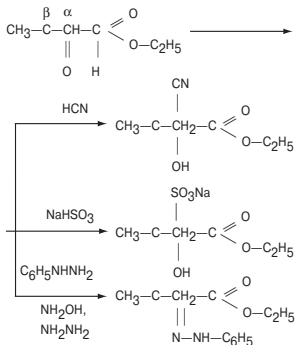
116. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β-ОКСОКИСЛОТ

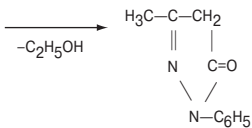
1. При стоянии самопроизвольно **переходят в кетоны** с выделением углекислого газа:



2. Ацетоуксусный эфир проявляет двойственную реакцию, может вступать в реакции как в кетонной, так и в альдегидной форме.

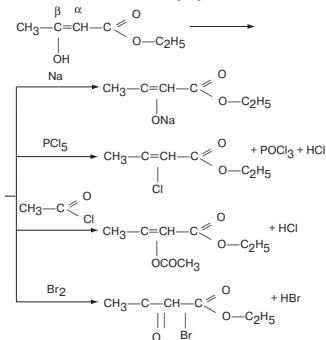
Реакции кетонной формы:





фенилметилпиразолон

Реакции енольной формы:

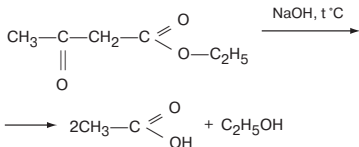


117. КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ЕНОЛЬНОЙ ФОРМЫ

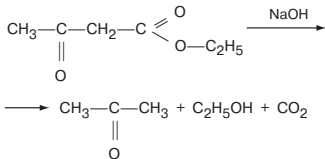
Качественная реакция для обнаружения енольной формы ацетоуксусного эфира — реакция с хлоридом железа (III), раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет за счет образования комплексного соединения.

Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира:

а) кислотное расщепление при нагревании с концентрированной щелочью, образуются карбоновая кислота и спирт:



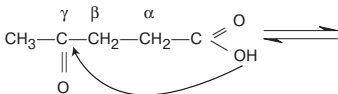
б) кетонное расщепление при действии разбавленной щелочи (образуются кетоны):



γ - и δ -ОКСОКИСЛОТЫ

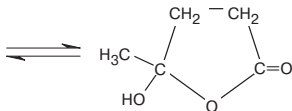
Для γ - и δ -оксокислот характерна кольчато-цепная таутомерия: гидроксильная группа обратимо присоединяется к кетонной:

Открытая форма



4-оксопентановая
(левулиновая) кислота

Циклическая форма



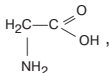
4-гидрокси-4-пентанолид,
гидроксилактон

Гидроксилактон, с одной стороны, циклический полуацеталь, а с другой — сложный эфир.

118. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И НОМЕНКЛАТУРА АМИНОКИСЛОТ

Аминокислоты — соединения, содержащие в молекуле amino- и карбоксильную группы. В зависимости от взаимного положения обеих функциональных групп различают α , β и γ -аминокислоты. Моноаминомонокарбоновые кислоты содержат одну аминогруппу и одну карбоксильную группы. **Диаминокарбоновые** кислоты содержат две аминогруппы и одну карбоксильную группу; **аминодикарбоновые** кислоты — одну аминогруппу и две карбоксильные группы и т.д.

Номенклатура. Многие аминокислоты имеют тривиальные названия. Так, аминокислота



производная уксусной кислоты, называется гликоколом: она обладает сладким вкусом и впервые была выделена из «животного клея» (от греч. *glykos* — сладкий и *kolla* — клей). По рациональной номенклатуре аминокислоты называют по тем кислотам, производными которых они являются, с приставкой слова

«амино-»; $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ — производное пропио-

новой кислоты, называется α -аминопропионовой кислотой.

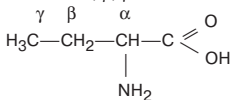
По международной номенклатуре названия составляются от названия соответствующей кислоты и приставки «амино-» с указанием положения группы NH_2 .

119. ИЗОМЕРИЯ АМИНОКИСЛОТ

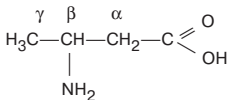
Изомерия аминокислот связана с:

- 1) разветвленной углеродной цепью;
- 2) указанием положения аминогруппы в цепи.

В зависимости от положения аминогруппы в цепи различают α , β , γ -аминокислоты и т.д., например:



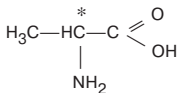
α -аминокислота



β -аминокислота

В природных условиях, как правило, встречаются **α -аминокислоты**, реже — β -аминокислоты;

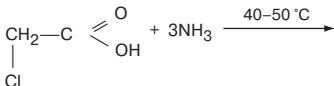
3) у аминокислот существует оптическая изомерия. Почти все аминокислоты, получаемые из природных источников, обладают оптической активностью. Одной из простейших оптически активных аминокислот является α -аминопропионовая кислота, или аланин:



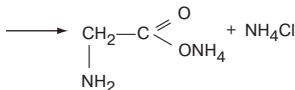
120. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ. ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

1. Гидролиз белковых веществ. Обычно получают сложные смеси аминокислот, но был разработан ряд методов, позволяющих из этих смесей получать отдельные чистые аминокислоты.

2. Действие аммиака на галогенокислоты (Э. Фишер):



α -хлоруксусная кислота



2-аминоацетат аммония

3. Действие цианистого аммония на альдегиды и кетоны — получение α -аминокислот (**синтез Н.Д. Зелинского**). Процесс проходит через промежуточное образование циангидрина, который затем превращается в аминонитрил, дающий при гидролизе α -аминокислоту.

4. Присоединение аммиака к α,β -непредельным кислотам (α — положение связи у первого атома углерода после атома углерода карбоксильной группы; β — положение у второго атома углерода): образуются β -аминокислоты.

5. Восстановление нитрозамещенных кислот
(синтез ароматических кислот).

Одновременное присутствие в молекуле аминокислоты кислотной и основной групп приводит к внутримолекулярной нейтрализации. Учитывая это, сводные аминокислоты правильнее представлять в виде внут-

ренних солей типа $\text{H}_2\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array}$

Это сказывается и на физических свойствах аминокислот: подобно неорганическим солям, аминокислоты представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Они плавятся при высоких температурах и обычно при этом разлагаются. Переходить в парообразное состояние аминокислоты не способны.

121. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

Своеобразие аминокислот заключается в том, что в их состав входят две функциональные группы противоположного химического характера: аминогруппа со свойствами основания и карбоксильная группа с кислотными свойствами.

1. Образование солей.

2. Образование сложных эфиров (катализатор — сухая HCl).

3. Образование ангидридов (для α - и γ -аминокислот получаются различные ангидриды).

Из двух молекул α -аминокислот может выделяться либо одна молекула воды с образованием неполного ангидрида, либо две молекулы воды с образованием полного ангидрида — **дикетопиперазина** (шести-членное гетероциклическое соединение, производное пиперазина).

γ -аминокислоты, легко отщепляя воду при нагревании до 200 °С, дают циклические соединения — **лактамы**.

4. Образование пептидов. Продукт реакции, содержащий два остатка аминокислот, называется дипептидом и т.д. Вещества, построенные из многих остатков аминокислот, — полипептиды.

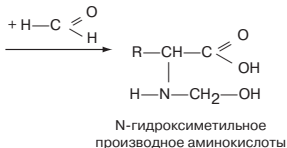
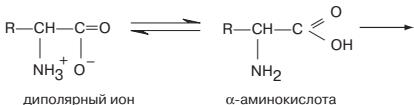
5. Дезаминирование. β -аминокислоты при нагревании до 200 °С превращаются в α , β -непредельные кислоты.

6. Образование оксокислот при действии азотистой кислоты.

Количественно определяют аминокислоты по объему выделившегося азота (**метод Ван Слайка**).

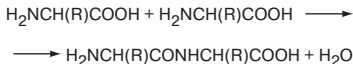
7. Действие формальдегида.

Метод Серенсена (метод формольного титрования) основан на оттитровывании N-гидроксиметильного производного аминокислоты щелочью, применяется в количественном анализе аминокислот.



122. ПЕПТИДЫ. СИНТЕЗ ПОЛИПЕПТИДОВ

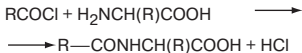
Полиамиды, состоящие из остатков б-аминокислот, называют пептидами или полипептидами. Принцип образования пептидов ясен из схемы:



В таких полимерах **амидную связь** —NH—CO— называют **пептидной**.

Строение: все атомы, расположенные непосредственно около нее, лежат в одной плоскости (объяснение — теория резонанса). Связь между карбонильным атомом углерода и атомом азота имеет частично характер двойной связи, а следовательно, вращение вокруг пептидной связи затруднено.

1. При конденсации двух аминокислот в дипептид, чтобы избежать появления нежелательных побочных продуктов реакций, в одной аминокислоте обычно ацилируют аминогруппу:

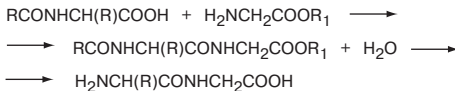


В молекуле другой аминокислоты карбоксильную группу обычно этерифицируют:



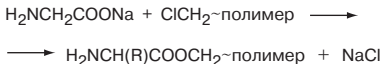
Взаимодействие между этими производными аминокислот проводят в присутствии мощных водоотнимающих средств, например дициклогесилкарбоди-

мида. На последней стадии гидролизом освобождают амино- и карбоксильные группы (снимают «защиту»):



Способ крайне трудоемкий.

2. Твердофазный синтез пептидов (Р. Мерри-филд, 1960). На первой стадии аминокислота за счет карбоксильной группы «закрепляется» на полимере:



Затем вводят в реакцию следующую аминокислоту, у которой защищена аминогруппа, снимают защиту и проводят нейтрализацию щелочью.

Преимущества метода: ни на одной стадии не требуется выделения и очистки образующихся полипептидов; процесс может быть полностью автоматизирован (аминокислоты по специальной программе в необходимой последовательности вводятся в реакцию, автоматически вводятся также необходимые растворители для удаления побочных продуктов). По такой методике синтезирован инсулин.

123. БЕЛКИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ, СОСТАВ, КЛАССИФИКАЦИЯ

Белки — биополимеры, состоящие из остатков α -аминокислот, соединенных пептидными связями, имеющие сложную пространственную структуру.

Элементный состав: все белки содержат углерод, водород, кислород и азот. Большинство белков, кроме того, включают серу и фосфор.

Белки входят в состав всех животных и растительных организмов. В животных организмах белки содержатся во всех тканях (мышцах, хрящах, крови, чешуе рыб, перьях и т.д.). В организме под влиянием ферментов поступившие с пищей белки расщепляются до α -аминокислот, которые используются для синтеза необходимых ему (специфических) белков. Для нормального функционирования организма необходимо поступление с пищей **незаменимых** аминокислот.

Классификация белков.

Различают простые и сложные белки. **Простые** состоят только из аминокислот. **Сложные** имеют дополнительный компонент, который называется «простетическая» или «добавочная группа». В зависимости от строения белки делят на несколько **групп**:

- гликопротеины — содержат в качестве простетической группы углеводы;
- липопротеины — липиды;
- фосфопротеины — остатки фосфорной кислоты;
- металлопротеины — атомы или ионы металла;
- нуклеопротеины — нуклеиновая кислота.

Классификация белков **на основе биологической функции**:

- ферментативная — каталитические белки;

- структурная — входят в состав клеточных структур;
- транспортная;
- сократительная (белки-актины, миозин);
- регуляторная (белки-гормоны, например инсулин);
- запасные (например, в семенах растений);
- токсины (у ядовитых растений и животных);
- защитные белки.

Классификация в **зависимости от формы молекул**:

- фибриллярные (отношение длины к ширине больше 10) — кератин, фиброин;
- глобулярные (отношение длины к ширине меньше 10) — альбумины, глобулины.

124. СТРУКТУРА БЕЛКА

По существующей классификации различают простые белки — **протеины**, состоящие только из остатков α -аминокислот, и сложные белки — **протеиды**, кроме остатков α -аминокислот включающие остатки соединений других классов.

Первичная структура белка — это последовательность, в которой соединены остатки различных α -аминокислот в макромолекуле белка. Последовательность остатков α -аминокислот в макромолекуле строго индивидуальна для каждого белка организма. На одном конце полипептидной цепи белка имеется остаток аминокислоты с незамещенной аминогруппой (N-концевая аминокислота); на другом — остаток аминокислоты, содержащий свободную карбоксильную группу (С-концевая аминокислота).

Вторичная структура белка обусловлена внутри- и межмолекулярными водородными связями. Образование водородных цепей приводит к скручиванию полипептидных цепей в спирали.

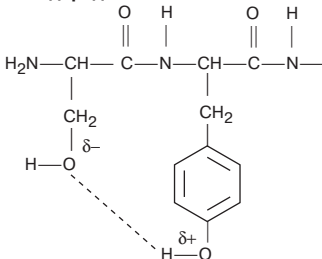
Наиболее устойчива правовращающая α -**спираль** (описана **Л. Полингом** в 1951 г.). Водородные связи образуются между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода амидной группы одной и той же молекулы, разделенными тремя аминокислотными остатками. Ось спирали параллельна водородным связям. Размеры полипептидной спирали постоянны. Шаг спирали составляет 0,15 нм. Один виток спирали включает 3,6 аминокислотных остатка.

Другой тип пространственной организации полипептидной цепи (складчатая β -**структура**) определяется образованием водородных связей между соседними полипептидными цепями.

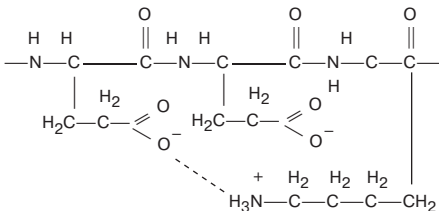
Третичная структура — результат взаимодействий дальних аминокислот (тогда как вторичная — ближних). В зависимости от формы третичной структуры различают **глобулярные** (пептидные цепи в виде клубка) и **фибриллярные** белки (полипептидные цепи уложены в пучки нитей).

125. ТИПЫ СВЯЗЕЙ, УЧАСТВУЮЩИХ В ФОРМИРОВАНИИ ТРЕТИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

1. Водородные связи:



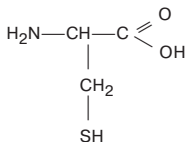
2. Ионная связь — солевые связи образуются между заряженными группами радикалов:



фрагмент молекулы гемоглобина

3. Гидрофобные, или неполярные, взаимодействия — образуются между углеводородными радикалами.

4. Ковалентная связь — дисульфидные связи — образуются между двумя остатками цистеина — S—S:



цистеин

Четвертичная структура — это совокупность нескольких полипептидных цепей, выполняющих одну функцию. Например, **гемоглобин** состоит из четырех субъединиц: 2 α - и 2 β -цепей. Между субъединицами существуют нековалентные связи. Каждая субъединица по отдельности не способна выполнять функции целого белка.

126. СВОЙСТВА БЕЛКОВ

Белки существуют в различных **агрегатных состояниях**. Известны твердые, аморфные или кристаллические, а также белки вазелино- или маслоподобного вида.

Растворимость. В чистой воде растворимы немногие белки, но большинство хорошо растворяются в растворах солей, кислот, спиртов.

При растворении белки образуют коллоидные растворы. Частицы белка, взвешенные в жидкости, имеют большую общую поверхность. Крупные частицы белка не способны проходить через полупроницаемые барьеры, этим свойством пользуются при очистке белков путем диализа: очищаемый белок помещают в мешочек из целлофана и погружают в проточную воду. Минеральные вещества и органические соединения с небольшими размерами молекул удаляются с текущей водой, а молекулы белка, не способные пройти через поры, остаются в целлофановой трубке.

Способность к кристаллизации. В настоящее время многие белки получены в кристаллическом состоянии. При определенных условиях жидкие растворы белков — золи (**золь** — коллоидная система, состоящая из частиц высокораздробленного твердого тела, мелких капель жидкости или пузырьков газа, равномерно распределенных в какой-либо среде) способны переходить в гели (приготовление желе из желатина).

Осаждение белков. Вызвать осаждение белков можно прибавлением солей, кислот, спирта; нагреванием. Кипячение приводит к глубоким изменениям: свернувшийся при кипячении белок при обычных условиях уже более не растворяется.

Денатурация — разрушение хрупких связей, обуславливающих вторичную, третичную и четвертичную структуры под влиянием различных воздействий. Денатурация может происходить при повышении температуры, изменении pH среды, облучении ультрафиолетовым излучением, добавлении некоторых растворителей и растворов минеральных солей. Денатурация может быть обратимой (т.е. после снятия воздействия структура восстанавливается) или необратимой.

Оптические свойства. Растворы белков в проходящем свете кажутся прозрачными, а в отраженном — мутными, голубоватыми (опалесцируют). Поглощают свет в ультрафиолетовой части спектра.

Кислотно-основные свойства. Все белковые вещества **амфотерны**. Кислые или основные свойства белков обусловлены соотношением в молекуле аминокислот с кислыми свойствами (двухосновные аминокислоты) и аминокислот с основными свойствами (диаминокислоты). Фиброин и кератин обладают кислотными свойствами.

Если преобладают карбоксильные группы, то заряд молекулы отрицательный, если аминогруппы — то положительный. В кислой среде молекула приобретает положительный заряд, в щелочной — отрицательный. Значение pH, при котором число разноименных зарядов в белковой молекуле одинаково, называется **изоэлектрической точкой** данного белка.

127. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА БЕЛКИ

1. Биуретовая реакция обуславливает **наличие пептидных связей**. При добавлении CuSO_4 к сильно щелочному раствору белка образуется комплексное соединение меди с пептидными группировками, окрашенное в фиолетовый цвет.

2. Нингидриновая реакция открывает **α -аминокислоты** в молекуле белка. В ходе реакции N-концевая α -аминокислота окисляется кислородом нингидрина и распадается с образованием NH_3 , CO_2 и соответствующего альдегида. Восстановленный нингидрин конденсируется с другой молекулой нингидрина и аммиаком, образуется продукт сине-фиолетового цвета.

3. Ксантопротеиновая реакция обусловлена присутствием в молекуле белка **ароматических аминокислот**. Нитропроизводные этих аминокислот, окрашенные в желтый цвет, в щелочной среде приобретают оранжевую окраску.

4. Реакция Фоя обусловлена присутствием в белке **серосодержащих аминокислот**, которые при кипячении со щелочью теряют серу в виде сульфида натрия, который с ацетатом свинца дает коричневое окрашивание:



128. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ

Название «**углеводы**» сохранилось за этими соединениями с тех времен, когда их строение еще не было известно, но был установлен их состав, отвечающий общей формуле $C_n(H_2O)_m$. Однако были найдены углеводы, не соответствующие данной формуле. Более новое название углеводов — **глициды**.

Классификация углеводов:

1. Моносахариды — простые углеводы, содержащие гидроксильные и альдегидную (альдозы) или кетонную (кетозы) группы.

Делятся на группы в зависимости от числа атомов углерода в молекулах (триозы, тетрозы, пентозы, гексозы), наличия альдегидной или кетонной группы (**альдозы** и **кетозы**), от конфигурации, т.е. пространственного расположения атомных групп у последнего асимметрического атома углерода.

2. Олигосахариды (от греч. олигос — мало) — продукты конденсации нескольких молекул моносахаридов друг с другом с выделением воды.

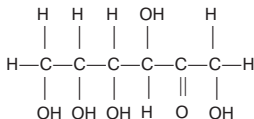
3. Полисахариды — высокомолекулярные вещества, продукты конденсации большого числа молекул моносахаридов.

129. СТРОЕНИЕ МОНОСАХАРИДОВ

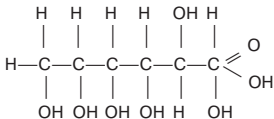
Рассмотрим строение моносахаридов на примере глюкозы и фруктозы. Молекулярная формула глюкозы и фруктозы $C_6H_{12}O_6$.

Глюкоза была получена **Г.З. Кирхгофом** (1811). В конце 1960-х гг. XIX в. **А.А. Колли** доказал, что в молекуле глюкозы пять гидроксильных групп. Шестой кислородный атом входит в состав альдегидной группы, поскольку глюкоза дает многие качественные реакции на альдегидную группу, например окисляется оксидом серебра, присоединяет сенильную кислоту. При энергичном восстановлении глюкозы йодистым водородом получается 2-йодгексан — вещество с неразветвленной цепью углеродных атомов. Поэтому можно сделать заключение, что глюкоза также имеет неразветвленную цепь атомов углерода.

В молекуле фруктозы также было обнаружено пять спиртовых групп. При энергичном окислении углеродной цепи ее молекула разрывается и образуются 2-окисикислоты, а такое поведение характерно для кетонов. Наличие реакции окисления привело к заключению, что фруктоза является многоатомным кетонспиртом:

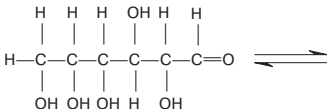


Строение фруктозы

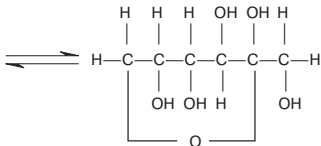


формула глюкозы

И глюкоза, и фруктоза существуют не только в виде ациклических, но и циклических (полуацетальных форм) с преобладанием последних:



альдегидная форма глюкозы



циклическая форма глюкозы

130. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ УГЛЕВОДОВ

Номенклатура. Названия строятся из греческого названия соответствующего числа и окончания **-оза**, например содержащие 5 атомов углерода — пентозы, 6 — гексозы и т.д. Часто используются тривиальные названия.

Изомерия:

1) обусловленная наличием альдегидной или кетонной группы;

2) обусловленная наличием симметрических атомов углерода.

Оптическую активность обнаруживают соединения углерода, у которых имеется хотя бы один **асимметрический атом углерода**.

Между числом асимметрических атомов углерода и числом возможных пространственных изомеров существует математическая зависимость $N = 2^n$.

Два изомера, не отличающиеся по своим химическим и общим физическим свойствам, но отклоняющие поляризованный свет на одинаковый угол — один в правую, другой в левую сторону, — называются **антиподами** или **энантиомерными** формами. Для правовращающего соединения принято обозначение *D*-форма (от *dextro*), для левовращающего — *L*-форма (от *laevo*).

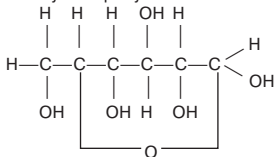
Изомеры, не совмещаемые друг с другом ни при каком вращении молекулы и не являющиеся зеркальным отображением друг друга, обладающие различными химическими и физическими свойствами, называются **диастереоизомерными**.

Изомерия, обусловленная существованием циклоцепной таутомерии:

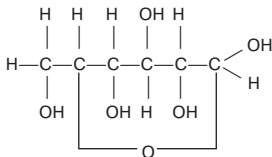
а) кольцо циклической формы сахара может быть шестичленным (пиранозой) и пятичленным (фуранозой);

б) превращение альдегидной формы глюкозы в циклическую вызывает появление еще одного асимметрического атома углерода (первый атом углерода).

α -формой называется циклическая форма, у которой полуацетальный гидроксил первого атома углерода обращен в ту же сторону, что и гидроксил у последнего асимметрического атома углерода; β -форма имеет гидроксил, направленный в противоположную сторону:



α -глюкопираноза

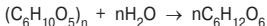


β -глюкопираноза

131. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОВ

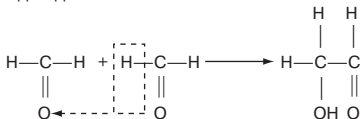
В природе глюкоза содержится в большом количестве в винограде и других фруктах; фруктоза — в меде. Моносахариды являются составной частью ди- и полисахаридов.

Главным источником получения моносахаридов является **гидролиз полисахаридов**. Так, глюкозу получают путем гидролиза крахмала в присутствии кислот:

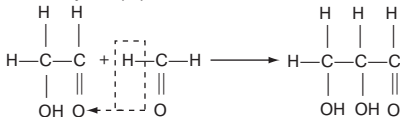


1. Альдольная конденсация. Реакция идет в присутствии H^+ или OH^- в качестве катализаторов.

Из формальдегида вначале получают гликолевый альдегид:

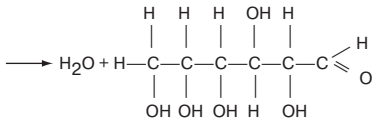
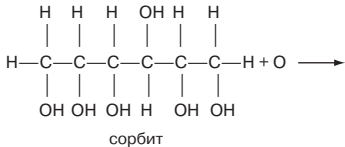


Гликолевый альдегид может реагировать еще с одной молекулой формальдегида:



Реакция может идти подобным образом и далее.

2. Неполное окисление многоатомных спиртов:



132. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ

Физические свойства.

Моносахариды — твердые вещества, способные кристаллизовываться. Все моносахариды легко растворимы в воде. Растворы моносахаридов обладают сладким вкусом, оптической активностью, которая обычно после приготовления раствора некоторое время изменяется, пока не установится равновесие между таутомерными формами (мутаротация). В спиртах моносахариды растворяются плохо, а в эфире не растворяются вообще.

Химические свойства.

1. Восстановление. При действии восстановителей глюкоза превращается в шестиатомный спирт сорбит.

2. Окисление. Хлорная вода окисляет альдегидную группу до карбоксильной.

3. Реакция с фенилгидразином. При нагревании глюкозы с избытком фенилгидразина сначала реагирует ее альдегидная группа и образуется продукт замещения карбонильного кислорода на остаток фенилгидразина. Вторая молекула фенилгидразина действует как окислитель, превращая соседний с альдегидной группой гидроксил в группу $C=O$, которая реагирует обычным образом с третьей молекулой фенилгидразина.

4. Алкилирование. При действии алкилирующих средств (диметилсульфатом и щелочью или йодистым метилом и оксидом серебра) на глюкозу можно получить ее простые эфиры — пента-О-метил- α -D-глюкоза (*Ирвин, Хеуорс*).

5. Ацилирование. При действии ацилирующих средств (уксусный ангидрид) гидроксильные группы глюкозы легко превращаются в сложноэфирные.

6. Действие оснований. При действии слабых оснований происходит эимеризация моносахаридов — процесс обращения конфигурации при асимметрическом атоме углерода, ближайшем к альдегидному концу молекулы. Одновременно происходит взаимное превращение альдоз и кетоз.

7. Действие кислот. При нагревании с минеральными кислотами пентоз от них отщепляется вода и образуется фурфурол.

Гексозы дают сначала неустойчивый оксиметилфурфурол, который далее разлагается с образованием левоулиновой и муравьиной кислот.

8. Брожение — это процесс расщепления моносахаридов под влиянием различных микроорганизмов, приводящий к образованию спирта, молочной кислоты и т.д.

9. Реакция «серебряного зеркала»: реакция с аммиачным раствором оксида серебра (**реактив Толленса**) по альдегидной группе; при этом выделяется металлическое серебро и образуется глюконовая кислота.

10. Глюкоза восстанавливает фелингову жидкость, из раствора выделяется оксид меди (I) в виде красного осадка. Фелингова жидкость — растворимый в воде ярко-синего цвета комплекс гидроксида меди (II) с двойной солью винной кислоты — тартрат калия-натрия (сегнетова соль).

133. ОЛИГОСАХАРИДЫ

В зависимости от числа молекул моносахаридов, входящих в состав олигосахарида, выделяют дисахариды, трисахариды и т.д.

Строение дисахаридов и их свойства. Дисахариды построены по типу гликозидов: все они представляют собой производные циклической формы моносахарида, у которого атом водорода в полуацетальном гидроксиле замещен остатком другой молекулы моносахарида. Остатки двух молекул моносахарида могут быть одинаковыми и разными. В создании связи могут участвовать оба гликозидных гидроксила или один гликозидный и один спиртовой.

Различают **невосстанавливающие и восстанавливающие** дисахариды. У **невосстанавливающих** дисахаридов (трегалозы, сахарозы) нет свободных гликозидных гидроксилов, они не способны переходить в таутомерную альдегидную форму, а следовательно, не могут вступать в свойственные этой форме реакции («серебряного зеркала»), не восстанавливают фелингову жидкость. Они могут вступать лишь в реакции, обусловленные присутствием гидроксильных групп (алкилирование, ацилирование).

У восстанавливающих дисахаридов [целлобиоза (2 молекулы глюкозы, соединенные β -гликозидной связью), мальтоза (2 молекулы глюкозы, соединенные α -гликозидной связью), лактоза (глюкоза + галактоза)] имеется свободный гликозидный гидроксил, следовательно, они могут переходить в альдегидную форму, т.е. проявлять восстановительные свойства. Восстанавливающие дисахариды вступают в те же химические реакции, что и моносахариды, т.е. образуют алкильные и ацильные производные за счет своих

гидроксильных групп, окисляются до монокарбоновых кислот, дают реакцию «серебряного зеркала», восстанавливают фелингову жидкость.

Фенилгидразин и подобные ему ароматические производные гидразина реагируют с альдозами и кетозами с образованием гидразонов, которые превращаются в фенилозазоны. **Озазоны** — кристаллизующиеся вещества желтого цвета, растворимые в воде, используются для выделения и идентификации сахаров.

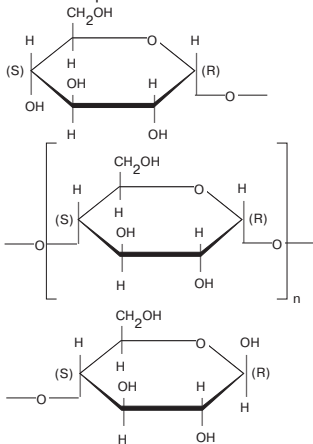
При кислотном или ферментативном гидролизе дисахариды гидролизуются до моносахаридов, при этом изменяется знак оптического вращения: правовращающая сахароза превращается в левовращающую смесь глюкозы и фруктозы. Этот процесс называют **инверсией**.

134. ПОЛИСАХАРИДЫ (КРАХМАЛ)

Полисахариды — продукты конденсации большого числа молекул моносахаридов друг с другом. Состав их выражается формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n достигает величины сотен и тысяч.

Крахмал.

Строение. Крахмал — смесь полисахаридов аминопектина и амилозы. И амилоза, и амилопектин состоят из остатков глюкозы, связанных α -гликозидными связями, однако они различаются формой молекул. Амилоза — линейный полисахарид, амилопектин имеет разветвленное строение:



Физические свойства: белое вещество, нерастворимое в холодной воде, но растворимое в горячей. Образующиеся вязкие растворы при понижении температуры превращаются в студневидную массу — клейстер.

Химические свойства:

1. Раствор йода вызывает интенсивное окрашивание растворов крахмала в синий цвет (качественная реакция).

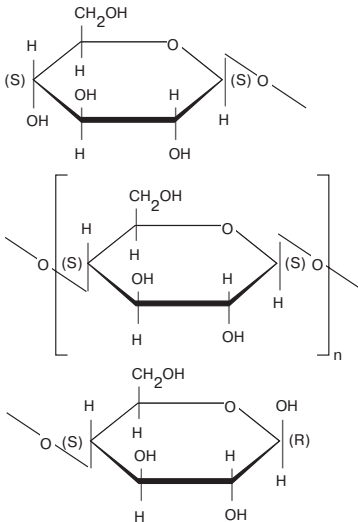
2. Крахмал практически не обладает восстанавливающей способностью, не восстанавливает ни $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ни фелингов раствор.

3. При нагревании происходит расщепление гигантской молекулы на мелкие полисахариды — декстрины.

4. При ферментативном гидролизе крахмал расщепляется до глюкозы.

135. ПОЛИСАХАРИДЫ (ЦЕЛЛЮЛОЗА)

Целлюлоза (клетчатка) — состоит из остатков глюкозы, связанных между собой β -гликозидными связями:



Физические свойства: целлюлоза нерастворима в воде, но растворима в растворе гидроксида меди в концентрированном аммиаке, концентрированных

серной и фосфорной кислотах. Целлюлоза не плавится: при нагревании до 350 °С она обугливается.

Химические свойства целлюлозы определяются прежде всего присутствием гидроксильных групп. Действуя металлическим натрием, можно получить тринатрийалкоголят целлюлозы: $[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n$.

При действии концентрированных водных растворов щелочей происходит **мерсеризация** — частичное образование алкоголятов целлюлозы, приводящее к набуханию волокна и повышению его восприимчивости к красителям. Под влиянием окислителей в молекуле появляется некоторое число карбонильных и карбоксильных групп. Гидроксильные группы целлюлозы способны алкилироваться и ацилироваться, давая простые и сложные эфиры.

136. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гетероциклические соединения (гетероциклы) — органические соединения, содержащие циклические группировки, в состав которых наряду с атомами углерода входят один или несколько атомов других элементов Периодической системы, имеющих валентность 2 или более (гетероатомы).

Гетероциклы, содержащие несопряженные двойные связи или не содержащие двойных связей, по свойствам сходны с соответствующими ациклическими соединениями. Однако шестичленные гетероциклические соединения, содержащие систему сопряженных двойных связей, замкнутую в цикл, по свойствам родственны бензолу и его производным.

Номенклатура. Использование номенклатуры **ИЮПАК** вызывает большие трудности, поэтому чаще употребляют тривиальные названия, например пиррол, тиофен, фурац и т.д.

Если в гетероцикле имеется несколько различных гетероатомов, то по старшинству (при нумерации) их располагают в ряд $O > S > N$.

Если гетероциклическое ядро сконденсировано с ароматическим, за основу названия берут название гетероцикла, а ароматическое ядро называют в виде приставки. Если в полиядерном гетероциклическом соединении гетероатом находится не рядом с узловым атомом углерода, то нумерацию начинают с атома углерода, соседнего с узловым, и ведут таким образом, чтобы гетероатом имел наименьший из возможных номер.

137. СТРОЕНИЕ ФУРАНА, ПИРРОЛА, ТИОФЕНА. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Согласно **правилу Хюккеля**, циклическая система приобретает ароматический характер, если она удовлетворяет следующим требованиям: наличие $(4n + 2)$ p -электронов, делокализованных в непрерывной цепи сопряжения при плоскостном строении кольца.

В **пирроле** все атомы цикла находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии, поэтому цикл имеет плоское строение; каждый атом углерода и азот предоставляют по три электрона на связывание с тремя соседними атомами. После этого у каждого атома углерода остается по одному электрону (всего четыре), а у атома азота — свободная электронная пара. В результате кольцевого перекрывания орбиталей шести электронов образуются электронные облака над и под плоскостью пиррольного кольца.

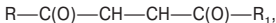
В случае **фурана** и **тиофена** все атомы циклов также лежат в одной плоскости; у каждого атома углерода три из четырех валентных электронов участвуют в образовании трех u -связей с соседними атомами. Оставшиеся четыре электрона образуют устойчивый ароматический секстет электронов и, следовательно, кольцевые электронные облака над и под плоскостью кольца.

Различная электроотрицательность гетероатомов в гетероциклах влияет на их ароматичность. По электроотрицательности гетероатомы располагают в ряд $O > N > S$.

Физические свойства. Свежеприготовленный пиррол — бесцветное масло, почти не растворимое в воде, не имеющее неприятного запаха, $t_{\text{кип}} 130^\circ\text{C}$. На воздухе пиррол быстро окрашивается сначала в желтый, потом в коричневый цвет и осмоляется.

138. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез на основе 1,4-дикарбонильных соединений



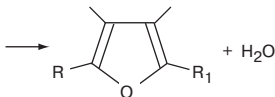
если $R=R_1=H$ -соединение относится к диальдегидам;

$R=H$, R_1 -алкил или арил — к альдегидокетонам;

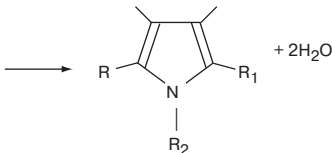
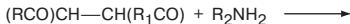
$R=R_1$ -алкил или арил — к diketонам;

$R=R_1-OH$ — к дикарбоновым кислотам.

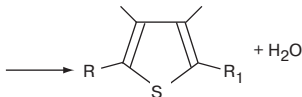
При взаимодействии таких соединений с дегидратирующими агентами (H_2SO_4 , P_2O_5) образуются соединения ряда фурана:



при дегидратации в присутствии аммиака или первичных аминов — соединения ряда пиррола:



при действии фосфорных соединений серы — ряда тиафена:



Превращение 1,4-дикарбонильных соединений в гетероциклы, вероятно, включает стадию образования диенольных соединений (содержащих две группировки $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$).

139. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Кислотно-основные свойства. Свободная электронная пара азота в пирроле, остающаяся после образования связей азота с атомами углерода и водорода, участвует в образовании ароматического секстета. Поэтому взаимодействие этой электронной пары атома с протонами выражено слабо, и пиррол является чрезвычайно слабым основанием. Пиррол, однако, проявляет свойства слабой кислоты.

Фуран, пиролл и ряд их производных устойчивы к действию щелочей, но легко изменяются под влиянием кислот, при этом для пиррола наблюдается красное окрашивание и начинается выделение смолы («пиррольная смола»).

Реакция с реактивом Гриньяра. Магнийорганические соединения реагируют с неалкилированными у азота производными пиррола с образованием С-пирролмагниевого солей.

С-пирролмагневые соли используют для проведения различных синтезов.

2. Ю.К. Юрьев обнаружил, что фуран, пиррол и тиофен могут **превращаться друг в друга** в присутствии Al_2O_3 при температуре 400 °С.

3. Восстановление.

Пиррол при каталитическом гидрировании восстанавливается до пирролидина.

4. Качественные реакции.

Фуран окрашивает смоченную соляной кислотой сосновую лучину в интенсивно зеленый цвет.

Фурфурол (α -фурановый альдегид) с уксуснокислым анилином дает красное окрашивание, с флороглюцином вступает в реакцию конденсации с образованием черно-зеленого нерастворимого соединения.

140. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции электрофильного замещения — наиболее характерный вид реакций для гетероциклических соединений, протекают легче, чем для бензола. В ряду пиррол— фуран—тиофен наблюдается падение активности в реакциях электрофильного замещения. Идут преимущественно в положение 2 (карбкатион, образующийся при атаке в положение 2, более устойчив, так как он дополнительно стабилизируется последней граничной структурой, т.е. возникающий положительный заряд распределяется на трех атомах кольца, а при атаке в положение 3 только на двух).

а) Взаимодействие с галогенами. У фурана замещение происходит у обоих α -углеродных атомов (бромирование на холоде).

Хлорирование тиюфена приводит к образованию моно-, ди- и тетрахлорзамещенных продуктов.

б) Нитрование тиюфена происходит с трудом. Пары тиюфена пропускают в дымящуюся HNO_3 . Нитрогруппа вступает в α -положение.

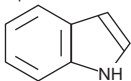
в) Сульфирование (крепкой H_2SO_4) тиюфена приводит к образованию α -сульфокислоты. Эта реакция лежит в основе отделения тиюфена от бензола, так как тиюфен легче сульфировается, чем бензол.

г) Ацилирование тиюфена хлорангидридами кислот в присутствии BF_3 происходит бурно с образованием кетона.

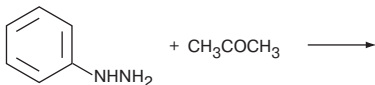
Реакции электрофильного замещения в пирроле и тиюфене происходят подобным образом.

141. ГРУППА ИНДОЛА

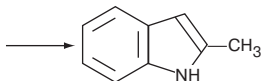
Индол, или бензо[d]пиррол — ароматическое соединение: плоская структура, 10 делокализованных электронов ($4n + 2$, где $n = 2$) в сопряженной бициклической системе.



Индол выделяют из каменноугольной смолы. Его производные можно получить с помощью **реакции Фишера**: циклизация фенилгидразонов при нагревании в присутствии кислых катализаторов (ZnCl_2 , H_2SO_4 , полифосфорная кислота):



фенилгидразин

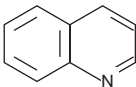


Химические свойства аналогичны пирролу: индол проявляет амфотерность (т.е. обладает как слабокислыми, так и слабоосновными свойствами), вступает в реакции электрофильного замещения. Однако атака электрофильных реагентов идет преимущественно в положение 3(β). Это объясняется тем, что в β -положении имеется максимальная электронная плотность.

**142. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ШЕСТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
ОБЩИЙ ПЛАН СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
ГРУППЫ ПИРИДИНА**



пиридин



хинолин



пиримидин

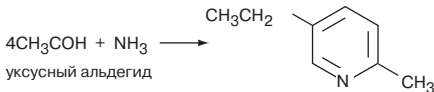
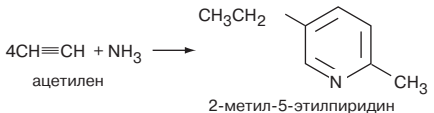
Все эти соединения — плоские циклы, содержащие $(4n + 2)$ делокализованных электронов в замкнутых циклических системах, поэтому удовлетворяют **правилу Хюккеля**.

Пиридин — типично ароматическое соединение, термически устойчив, а также устойчив к окислителям ($K_2Cr_2O_7$, HNO_3), для него характерны реакции замещения. Все атомы кольца находятся в sp^2 -гибридизации. Каждый атом углерода пиридинового кольца отдает 3 из 4 электронов на образование σ -связей с соседними атомами; атом азота из пяти электронов внешней оболочки отдает два электрона на связывание с соседними атомами углерода. Пять электронов, оставшиеся у пяти атомов углерода, и один электрон атома азота составляют ароматический секстет электронов. Перекрываясь, электронные облака этих электронов образуют кольцевые p -электронные облака, расположенные над и под плоскостью пиридинового ядра. У атома азота на sp^2 -орбитали остается неподеленная пара электронов, не участвующая в образовании ароматического секстета, что обуславливает появление основных свойств пиридина.

143. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Пиридин и некоторые его метилпроизводные выделяют из каменноугольной смолы.

2. 2-метил-5-этилпиридин получают взаимодействием ацетилена или уксусного альдегида с аммиаком в присутствии катализаторов или конденсацией уксусного альдегида с аммиаком:



3. Хлорзамещенные пиридины, находящие применение в производстве пестицидов, могут быть получены прямым хлорированием пиридина или внутримолекулярной циклизацией хлорсодержащих нециклических соединений.

144. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Основные свойства. Пиридин имеет свободную пару электронов на sp^2 -орбитали азота и поэтому способен реагировать с протоном.

Водный раствор пиридина окрашивает лакмус в синий цвет.

При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния.

2. Реакции электрофильного замещения:

а) нитрование (смесь KNO_3 и H_2SO_4 , $300\text{ }^\circ\text{C}$);

б) сульфирование (H_2SO_4 , SO_3 , $HgSO_4$, $220\text{ }^\circ\text{C}$);

в) бромирование (Br_2 , $300\text{ }^\circ\text{C}$).

Электрофильный реагент атакует положение 3, так как при этом образуются промежуточные соединения, распределение заряда в которых более выгодно энергетически (поэтому они более стабильны).

3. Реакции нуклеофильного замещения:

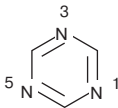
а) аминирование — действие амида натрия $NaNH_2$, $100\text{ }^\circ\text{C}$ (**реакция Чичибабина**);

б) гидроксирование — нагревание ($320\text{ }^\circ\text{C}$) с KOH ;

в) алкилирование — обработка соответствующими производными лития (RLi или $ArLi$) при $100\text{ }^\circ\text{C}$.

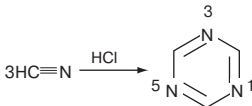
4. Окисление. При окислении пиридина пероксидом водорода в уксусной кислоте образуется N-окись пиридина.

145. ГРУППА 1,3,5-ТРИАЗИНА

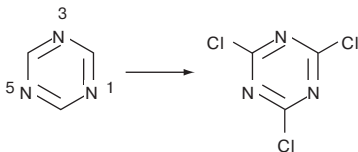


1,3,5-триазин

Триазин получают циклотримеризацией цианида водорода в присутствии хлороводорода:



Триазин трудно вступает в реакции электрофильного замещения. Единственная такая реакция, которую удалось осуществить, — галогенирование (140–200 °C):

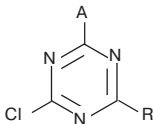


2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин (цианурхлорид)

В 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазине (**цианурхлориде**) атомы хлора по реакционной способности различаются по мере их замещения: первый атом хлора реагирует с нуклеофильными реагентами почти как хлор

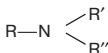
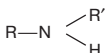
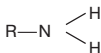
в хлорангидридах карбоновых кислот, второй атом хлора — труднее, а третий — еще труднее.

На основе цианурхлорида можно получать два вида красителей, замещая один или два атома хлора (на два остатка красителя А или на остаток красителя А и другой радикал):



146. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НОМЕНКЛАТУРА АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Амины — производные углеводородов, содержащие функциональные группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ или $-\text{NR}_2$, т.е. первичные, вторичные или третичные аминогруппы. В зависимости от числа углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные (азот соединен с одним радикалом), вторичные (с двумя) и третичные (с тремя) амины:



первичный амин

вторичный амин

третичный амин

В ряду аминов существует еще один тип соединений — четвертичные соли аммония, имеющие формулу $[\text{R}_4\text{N}^+]\text{X}^-$, например $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ — тетраметиламмоний хлорид.

В состав молекулы могут входить одна, две и более аминогруппы. В соответствии с этим различают моно-, ди-, три- и иные амины.

Номенклатура.

Название наиболее простых аминов образуется от названий алкильных групп, связанных с атомом азота, к которому добавляется слово «**амин**», причем название пишется в одно слово, например: CH_3NH_2 — метиламин.

Вторичные и третичные амины с одинаковыми радикалами называют исходя из названия и количества радикалов: $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ — триметиламин, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ — диэтиламин.

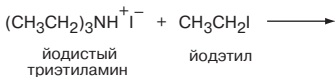
Если радикалы различны, то перечисляют названия радикалов и добавляют слово «**амин**»: $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$ — метилэтиламин.

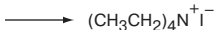
Для первичных аминов при возникновении затруднений с названием органического радикала используют номенклатуру **ИЮПАК**. За основу берут название углеводородного радикала соответствующего углеводорода. Если аминогруппа в соединении является единственной функциональной группой, то ее обозначают в названии окончанием **-амин**, если в молекуле есть еще другие функциональные группы, то наличие аминогруппы обозначается приставкой «**амино-**». По указанным правилам называют также ди- и полиамины: $\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2$ — гександиамин-1,6 (1,6-диаминогексан). Четвертичные соли называют исходя из названий радикалов: $[(\text{CH}_3)_2\text{N(CH}_2\text{CH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ — диметилдиэтил-аммоний хлорид.

Физические свойства.

Метиламин, диметиламин, триметиламин и этиламин в обычных условиях — газы, следующие члены гомологического ряда — жидкости, с закономерно возрастающими температурами кипения. Низшие амины имеют неприятный запах, высшие запаха не имеют.

Первичные и вторичные амины ассоциированы за счет образования водородных связей. Ассоциация приводит к заметному повышению температур кипения по сравнению с соединениями с той же молекулярной массой, но не образующими водородных связей. Низшие амины хорошо растворимы в воде, но по мере увеличения органического радикала их растворимость в воде уменьшается, высшие амины нерастворимы в воде.





тетраэтиламмоний йодид
(четвертичная соль)

Таким образом, реакция приводит к смеси первичного, вторичного, третичного аминов и соли, поэтому для получения первичных аминов обычно используют другие методы.

2. Восстановление нитрилов (получение первичных аминов):



алкилнитрил

алкиламин

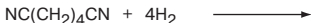
3. Восстановление нитросоединений под действием восстановителей ($\text{Sn} + \text{HCl}$, LiAlH_4 , сульфида аммония) или гидрированием в присутствии катализаторов; нитросоединения превращаются в первичные амины:



нитропропан

пропаноамин

Диамины получают восстановлением соответствующих динитрилов или динитросоединений, взаимодействие аммиака с дигалогенидами:



1,4-дицианобутан



гексаметилендиамин

148. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

1. Основные и кислотные свойства. Водные растворы аминов (подобно растворам аммиака) имеют $\text{pH} > 7$ в результате связывания протона из воды и образования ионов OH^- :



гидроксид этиламмония

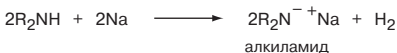
Основные свойства аминов объясняются тем, что атом азота в них за счет трех валентных электронов образует три σ -связи с атомами углерода алкильных радикалов или с атомами водорода. При этом у атома азота остается свободная электронная пара, за счет нее атом азота может взаимодействовать с протоном, образуя положительно заряженный комплексный ион аммония.

Подобно аммиаку, амины образуют соли с кислотами (хорошо растворимы в воде, не имеют запаха).

Щелочи как более сильные основания вытесняют амины из солей.

Введение в молекулу аммиака алкильных радикалов вместо атомов водорода повышает основность аминов, так как катион аммония лучше стабилизируется за счет электронодонорного эффекта алкильных групп (по сравнению, например, с NH_4^+).

Первичные и вторичные амины проявляют слабые кислотные свойства: они могут образовывать соли с сильными основаниями:



2. Алкилирование аминов (метод получения аминов с различными радикалами у атома азота):



3. Ацилирование первичных и вторичных **аминов (N-ацилирование)** при взаимодействии с ангидридами или галогенангидридами кислот. Образуются соответствующие кислоты, замещенные по азоту.

4. Реакции с азотистой кислотой: образуются неустойчивые соли диазония, разложение которых приводит к смеси разнообразных продуктов (спирты, эфиры, алкены и др.).

N-нитрозоамины представляют собой масла, окрашенные в желто-оранжевые цвета. При нагревании с сильной кислотой нитрозоамины регенерируются во вторичные амины.

Третичные амины на холоде с азотистой кислотой не реагируют, а при нагревании дают нестойкие соли, легко разлагающиеся водой с образованием нескольких продуктов.

Диамины проявляют такие же химические свойства, как и моноамины, но в реакциях могут участвовать как одна, так и обе аминогруппы.

149. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Ароматические амины — производные ароматических углеводородов, в которых атом (или атомы) водорода замещен на аминогруппу. Ароматические амины можно рассматривать и как производные аммиака, в которых атомы водорода замещены на ароматические радикалы.

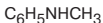
В зависимости от числа радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные ароматические амины (в качестве второго и третьего радикала могут быть не только ароматические, но и алифатические остатки; такие амины называют жирно-ароматическими):



анилин
(фениламин)



дифениламин

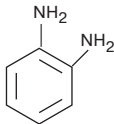


метилфениламин
(N-метиланилин)

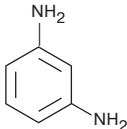


диметилфенил-
амин (N,N -диметил-
анилин)

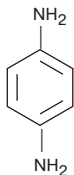
В ароматическом ядре могут быть не одна, а две и более аминогруппы. «Фенилен» — бензольный остаток, имеющий на два атома водорода меньше, чем в молекуле бензола.



о-фенилен-
диамин



м-фенилен-
диамин

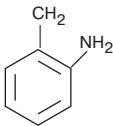


парафенилен-
диамин

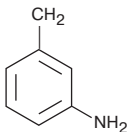
Номенклатура и изомерия.

Многие наиболее распространенные амины называют по **тривиальной номенклатуре**. По **систематической номенклатуре** название образуется из названия радикала с добавлением окончания **-амин** или из приставки **амино-** и названия соответствующего углеводорода. Простейший ароматический амин с формулой $C_6H_5NH_2$ по тривиальной номенклатуре называют анилином (от португ. *anil* — индиго), по систематической — фенил-амином, аминобензолом.

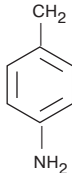
Для простейших гомологов анилина приняты тривиальные названия:



о-толуидин



м-толуидин



п-толуидин

150. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

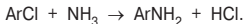
1. Восстановление ароматических нитросоединений (Н.Н. Зинин, 1842):



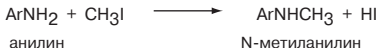
В качестве восстановителей используют олово, железо (или цинк) и соляную кислоту, железо и серную кислоту, сероводород и сульфиды щелочных металлов (или аммония), гидросульфиды, цинк и щелочь и др. (чаще — железо в кислой среде или в присутствии FeCl_2). В зависимости от условий реакции (pH-типа восстанавливающего агента) восстановление идет различными путями, при этом реакция проходит такую последовательность стадий:

ArNO_2	ArNO	ArNHOH	ArNH_2
нитро-бензол	нитрозо-бензол	N-фенилгидро-ксиламин	анилин

2. Аммонолиз арилгалогенидов — действие аммиака на арилгалогениды (при высокой температуре 250—300 °C и давлении, в присутствии катализаторов — меди и ее соединений):



3. Получение вторичных и третичных аминов алкилированием первичных ароматических аминов алкилгалогенидами или спиртами:



151. ФИЗИЧЕСКИЕ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Физические свойства. Ароматические амины — жидкости с высокой $t_{\text{кип}}$ или кристаллические вещества с характерным неприятным запахом, плохо растворимые в воде, являются токсичными веществами.

Химические свойства.

1. Основные свойства. Ароматические амины образуют соли при взаимодействии с кислотами:



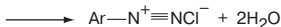
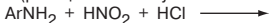
анилин

хлорид фениламмония
гидрохлорид анилина



сульфат фениламмония

2. Реакция с азотистой кислотой. Действие HNO_2 на первичные ароматические амины в присутствии сильных кислот приводит к образованию солей диазония (реакцию используют в синтезе красителей):



хлорид фенилдиазония

Вторичные ароматические амины реагируют с HNO_2 подобно алифатическим: атом водорода в аминогруппе замещается на нитрозогруппу с образованием N-нитрозоаминов:



N-метиланилин

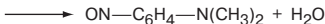


N-нитрозометиланилин

Действие HNO_2 на третичные ароматические амины приводит к замещению атома водорода на нитрозо-группу в п-положении относительно аминогруппы:



N,N-метиланилин



N,N-диметил-п-нитрозоанилин

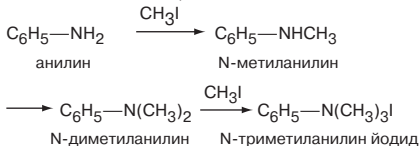
3. Окисление. При действии на анилин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ процесс окисления затрагивает и аминогруппу, и атомы водорода бензольного ядра и приводит к появлению интенсивно окрашенных продуктов (возможно, они являются полиядерными азотсодержащими веществами, их структура однозначно не установлена).

Окислительное крашение. Ткань пропитывают раствором гидрохлорида анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$) с различными добавками и затем обрабатывают окислителем (бихромат и хлорат натрия либо раствор бихромата калия в серной кислоте). После запарки ткань приобретает интенсивную черную окраску. Образуется краситель анилиновый черный (структура точно не установлена).

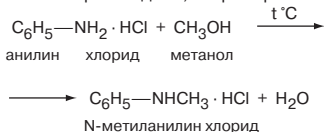
152. РЕАКЦИЯ АЛКИРОВАНИЯ, N-АЦИЛИРОВАНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

4. Реакция алкилирования первичных ароматических аминов:

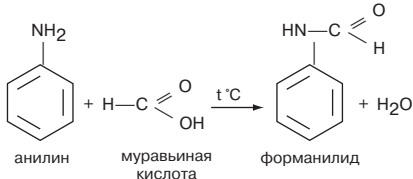
а) алкилгалогенидами. Метилированием анилина по **Гофманну** путем нагревания с йодистым метилом получают смесь моно-, диметиланилина с четвертичной аммониевой солью):



б) спиртами. При нагревании в автоклаве солей анилина с метанолом получают моно- и диалкилированные производные, например:



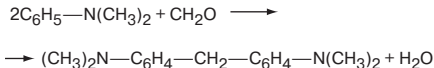
Реакция N-ацилирования — замещение атомов водорода на ацильные радикалы RCO- при нагревании аминов с безводными кислотами, хлорангидридами, ангидридами кислот; образуются анилиды, например:



По свойствам анилиды похожи на амиды кислот.

Реакция ароматического ядра. В результате действия мезомерного эффекта $+M$ аминогруппы заметно облегчаются реакции электрофильного замещения в бензольном ядре. При действии бромной воды (Br_2 , H_2O) на анилин три атома водорода замещаются на атомы брома с образованием белого осадка 2,4,6-триброманилина.

Реакцию конденсации используют в синтезе красителей ди- и трифенилметана. Конденсация проходит в пароположении относительно аминогруппы:



153. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ, СТРОЕНИЕ НИТРОГРУППЫ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитросоединения — производные углеводов общей формулой $R-NO_2$, содержащие нитрогруппу, связанную с алифатическим или ароматическим радикалом.

Номенклатура нитросоединений.

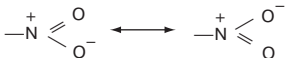
За основу названия нитроалканов берется название соответствующего предельного углеводорода; перед основной ставятся слово «**нитро**» и цифра, показывающая положение нитрогруппы в основной цепи:

CH_3NO_2 — нитрометан

$CH_3CH(NO_2)CH_2CH_2CH_2CH_3$ — 2-нитрогексан.

Строение нитрогруппы.

В нитрогруппе обе NO -связи имеют одинаковую длину — 0,122 нм (для $N=O$ 0,115 нм, для $N-O$ 0,136 нм). Следовательно, изображая нитрогруппу в развернутом виде, нужно помнить, что реальное распределение электронной плотности в этой группе следует выражать в виде гибрида двух резонансных структур:



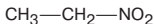
В зависимости от природы углеводородного радикала нитросоединения делятся на алифатические (первичные, вторичные и третичные в соответствии с нахождением нитрогруппы у первичного, вторичного или третичного атомов углерода) и ароматические (производные, содержащие $-NO_2$ группу у бензольно-

го кольца, и производные, в которых $-\text{NO}_2$ группа находится в боковой цепи):

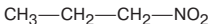
алифатические



нитрометан

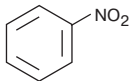


нитроэтан

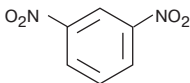


1-нитропропан

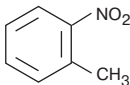
ароматические



нитробензол



1,3-динитробензол



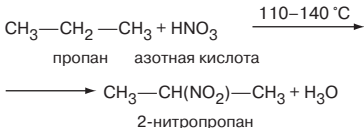
2-нитротолуол

Физические свойства. Нитросоединения — жидкие или твердые вещества, малорастворимые в воде, растворяются в органических растворителях. Полинитросоединения — желтые кристаллические вещества. Соединения, содержащие несколько нитрогрупп, при нагревании или детонации разлагаются со взрывом. Некоторые ароматические нитросоединения имеют запах горького миндаля.

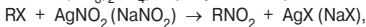
154. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Получение алифатических нитросоединений.

1. Нитрование углеводов действием разбавленной HNO_3 при повышенной температуре (**реакция Коновалова**) либо HNO_3 или N_2O_4 в газовой фазе:



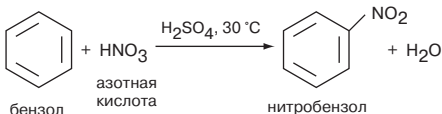
2. Взаимодействие алкилгалогенидов с нитритами металлов (нитрит серебра в неполярных растворителях (эфир, гексан) или с нитрит натрия в диметилформамиде $\text{HC(O)N(CH}_3)_2$ или в диметилсульфоксиде $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) образуются нитроалканы:

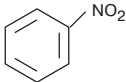


где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

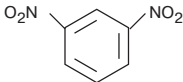
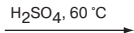
Получение ароматических нитросоединений.

Нитрование бензола и его производных действием нитрующих смесей (смеси $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$). Дальнейшее нитрование — введение еще одной или двух нитрогрупп — необходимо проводить при температурах выше $100\text{ }^\circ\text{C}$





нитробензол



1,3-динитробензол

Для введения нитрогруппы в боковую цепь используют **метод Коновалова** — нагревание ароматического соединения с разбавленной HNO₃:



толуол

фенилнитрометан

155. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Восстановление (при действии восстановителей (LiAlH_4 , NaBH_4)) **или гидрирование** (в присутствии катализатора Ni) нитросоединения превращаются в первичные амины.

2. Действие щелочей. Первичные и вторичные нитросоединения растворяются в водных щелочах с образованием солей, так как нитрогруппа, будучи сильным электроноакцептором, повышает подвижность атомов водорода у соседнего с нитрогруппой атома углерода.

В щелочной среде первичные и вторичные нитросоединения способны таутомерно переходить в кислотную форму, так называемую ацинитроформу:



Таутомерное равновесие очень сильно смещено в сторону нитроформы, т.е. влево.

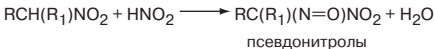
Нитросоединения относят к псевдокислотам — нейтральным соединениям, способным образовывать соли.

3. Реакции, связанные с подвижностью α -атомов водорода, характерны только для первичных и вторичных нитроалканов:

а) в присутствии оснований нитроалканы конденсируются с альдегидами с образованием нитроспиртов (**реакция Анри**);

б) с HNO_2 первичные нитроалканы образуют нитроловые кислоты.

Вторичные нитросоединения при реакции с HNO_2 образуют псевдонитролы:



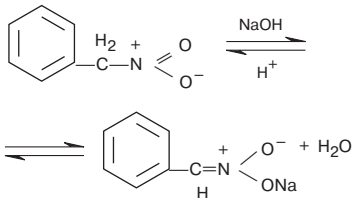
4. Реакции с минеральными кислотами. При нагревании первичных нитроалканов с минеральными кислотами образуются карбоновые кислоты и соли гидроксиламина.

При обработке солей первичных или вторичных нитросоединений разбавленными минеральными кислотами образуются альдегиды или кетоны соответственно (**реакция Нэфа**).

156. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Взаимодействие со щелочами.

Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи по химическим свойствам похожи на алифатические нитросоединения:



2. Реакции электрофильного замещения.

Нитробензол и его производные труднее, чем бензол и соответствующие производные, вступают в реакции электрофильного замещения, а электрофильные реагенты атакуют бензольное кольцо в м-положение по отношению к нитрогруппе (заместитель второго рода).

3. Восстановление:

а) превращение нитробензола в соответствующий амин — анилин (**Н.Н. Зининым**):



б) в нейтральных растворах при действии Zn в водном растворе хлорида аммония нитросоединения превращаются в производные гидроксилamina;

в) при действии оксида мышьяка (As_2O_3) в щелочной среде нитросоединения превращаются в азоксисоединения;

г) при восстановлении нитросоединений Zn в спиртовом растворе едкого натра образуются азоксисоединения. Азоксисоединения — желтые кристаллические вещества, не растворимые в воде, образуются при окислении азосоединений. Азоксисоединения можно восстановить в азосоединения. Азосоединения можно окислить в азоксисоединения;

д) гидразосоединения — образуются при обработке нитропроизводных гидразином (H_2NNH_2) в присутствии катализатора в щелочной среде.

Нитросоединения, азоксисоединения, азосоединения и гидразосоединения можно восстановить до соответствующих аминов в присутствии катализаторов (As_2O_3 , Na_2SnO_2).

С помощью сульфида аммония (образуется в реакционной среде из аммиака и сероводорода) можно восстановить одну нитрогруппу из двух, имеющих в соединении.

157. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЙ

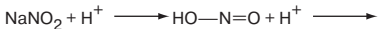
Дiazосоединения ароматического ряда имеют общую формулу ArN_2^+X^- , где Ar — ароматический радикал; X — анион сильной кислоты (HSO_4^- , Cl^- , ClO_4^-) или ковалентносвязанная группа, например гидроксильная; N_2 — группировка, связанная с ароматическим радикалом и неорганическим остатком.

Азосоединения ароматического ряда имеют общую формулу $\text{ArN}=\text{NAr}_1$, где Ar и Ar_1 — одинаковые или разные ароматические радикалы.

Физические свойства. Большинство солей арилдiazониев растворимо в воде, водные растворы их имеют нейтральную реакцию. Сами соли — кристаллические соединения, обычно неустойчивые в сухом виде (могут разлагаться со взрывом). Поэтому с солями арилдiazониев работают, как правило, в растворах и редко выделяют в чистом виде.

Реакция diaзотирования. Diazосоединения получают обработкой первичных ароматических аминов водным раствором NaNO_2 в присутствии избытка сильной кислоты при 0–5 °C.

Генератор катиона нитрозония ^+NO (электрофильный реагент) — HNO_2 (неустойчивое соединение, в свободном виде не существует). Поэтому HNO_2 получают из NaNO_2 действием сильной кислоты в водном растворе, и она сразу начинает процесс diaзотирования:



–Na+ азотистая кислота



катион нитрозония

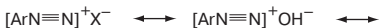
Общая схема реакции:



где Ar — ароматический радикал; X = Cl, Br, H₂SO₄, NO₃, BF₄.

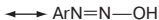
Образующиеся соли диазония неустойчивы и легко разрушаются водой, поэтому реакцию диазотирования проводят при низких температурах (0–10 °C), а получающиеся диазосоединения используют немедленно после получения.

Диазосоединения при различных pH среды претерпевают следующие превращения:

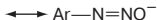


соли
арилдiazониев
pH < 7

гидроксиды
арилдiazониев
pH ~ 7



дiazокислоты
pH ~ 7



дiazотаты
pH > 7

158. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЙ: РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С ВЫДЕЛЕНИЕМ АЗОТА

1. Реакции, протекающие с выделением азота.

Соли арилдiazониев — высокореакционные вещества, могут распадаться как гетеролитическим (гетеролиз), так и гомолитическим (гомолиз) путем.

1. Замещение диазогруппы на водород при действии на соли арилдiazониев восстановителями (станнит натрия или фосфорноватистая кислота).

2. Замещение диазогруппы на галоген. Реакция позволяет получать ароматические фторпроизводные (**реакция Шимана**).

Замену диазогруппы на хлор или бром можно осуществить либо **реакцией Зандмейера** (нагреванием солей арилдiazониев с однохлористой или однобромистой медью в присутствии соответствующей галогеноводородной кислоты), либо **реакцией Гаттермана** (нагреванием солей арилдiazониев с порошкообразной медью в присутствии соответствующего галогеноводорода).

Иодопроизводные образуются при обработке солей арилдiazониев йодистоводородной кислотой (водным раствором KI): $\text{ArN}^+ \equiv \text{NCl}^- + \text{KI} \longrightarrow \text{ArI} + \text{KCl}$

3. Замещение диазогруппы на гидроксильную группу. Соли diaзония даже при 0—10°C медленно реагируют с водой, превращаясь в фенолы, поэтому их следует использовать сразу после получения.

4. Замещение диазогруппы на циангруппу действием на соль арилдiazония цианидом одновалентной меди; получают нитрилы ароматических кислот. Реакцию проводят с нейтральными растворами солей арилдiazониев для избежания образования

цианистого водорода (HCN), ведущего к потере цианида меди.

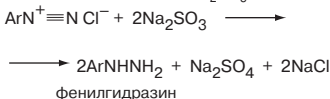
5. Замещение диазогруппы на нитрогруппу при действии на соли арилдiazониев NaNO_2 в присутствии солей одновалентной меди происходит образование ароматических нитросоединений.

6. Замена диазогруппы на арильный радикал (Ar). При взаимодействии солей арилдiazониев с ацетатом натрия образуются ацетаты арилдiazониев, которые при обработке ароматическими соединениями с неактивированным бензольным кольцом дают дифенил или его производные.

159. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЙ: РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА

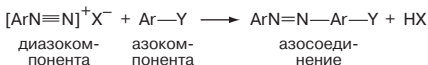
Реакции, протекающие без выделения азота.

1. Восстановление до арилгидразинов (ArNHNH_2)
при действии сульфита натрия Na_2SO_3 :



2. Азосочетание — реакция солей арилдiazониев с фенолами и ароматическими аминами.

Схема реакции азосочетания:



где $\text{Y} = -\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOR}$.

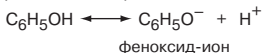
Электрофильный реагент (катион диазония) атакует всегда п-положение относительно активирующей группы Y. Если п-положение занято, то электрофильный реагент будет атаковать о-положение. Если все о- и п-положения замещены, то азосочетание не будет идти совсем.

Влияние pH среды на скорость реакции азосочетания.

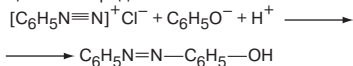
1. Катионы арилдiazониев в средах с $\text{pH} > 7$ находятся в равновесии с диазогидратами и их анионами:



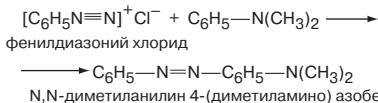
2. Фенол при $\text{pH} \sim 7$ в водном растворе находится в равновесии с феноксид-ионом:



Центр O^- в большей степени активирует бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения, чем OH -группа. При $\text{pH} \sim 7$ концентрация феноксид-иона низка, но повышается при снижении кислотности, поэтому можно предположить, что скорость реакции азосочетания с фенолами должна быть больше всего в щелочной среде:



3. Ароматические амины при повышении кислотности превращаются в четвертичные соли (атионы аммония), не способные к реакциям азосочетания; что ведет к уменьшению скорости реакции азосочетания:



Диазосоединение, участвующее в реакции азосочетания, называют **дiazосоставляющей**; ароматические амины или фенолы, вводимые в реакцию азосочетания, — **азотсоставляющей**.

160. ХРОМОФОРНО-АУКСОХРОМНАЯ, ХИНОИДНАЯ И ОСЦИЛЛЯЦИОННАЯ ТЕОРИИ ЦВЕТНОСТИ

Хромофорно-ауксохромная теория (немецкий ученый **О. Витт**).

1. Чтобы вещество воспринималось окрашенным, оно должно содержать особые группировки атомов — **хромофорные группы**, или **хромофоры** (от греч. хрома — цвет, форео — ношу). К хромофорам были отнесены группировки, содержащие двойные связи: —N=N— (азогруппа), —NO₂ (нитрогруппа), —N=O (нитрозогруппа), =C=C= (винильная группа), =C=O (карбонильная группа).

Соединения, содержащие такие группы, называют **хромогенами**. Эти соединения, как правило, не имеют интенсивной окраски и не обладают сродством к волокну, т.е. не являются красителями.

2. Чтобы окрашенные соединения обладали свойствами красителей, их молекулы должны содержать группировки, обеспечивающие сродство к волокну, а также усиливающие окраску. Такие группировки называют **ауксохромными группами** или **ауксохромами** (от греч. ауксо — помогаю, увеличиваю; хрома — цвет). К ауксохромным группам отнесены: аминогруппы —NH₂, —NHR, —NR₂; гидроксильная группа —OH; меркаптогруппы —SH, —SR.

Значение хромофорно-ауксохромной теории:

- явилась основной для создания одной из классификаций красителей (по хромофорным группам);
- внесла существенный вклад в современную теорию цветности;
- способствовала выявлению закономерностей, связывающих окраску соединения с его строением.

Недостатки хромофорно-ауксохромной теории: связывала появление окраски органического соединения только с наличием в молекуле хромофорных и ауксохромных групп, не рассматривая остальную часть молекулы (особенно системы сопряженных связей, ароматические кольца), а также взаимное влияние этих групп.

Хиноидная теория цветности (О. Армстронг и С. Нецкий): появление окраски органического соединения является следствием перестройки ароматического ядра в хиноидное. Ни соединения, содержащие только карбонильные группы (хромофоры), ни соединения, содержащие только гидроксильные группы (ауксохромы), не окрашены, а соединения с хиноидной структурой окрашены. Согласно теории, все окрашенные соединения должны иметь хиноидную структуру.

Главный **недостаток хромофорно-ауксохромной и хино-идной теорий:** не учитывалось взаимодействие молекулы окрашенного соединения со светом, не рассматривались процессы, происходящие при таком взаимодействии.

Осцилляционная теория цветности (А.Е. Порай-Кошица): изменение связей в облученной молекуле вызывается поглощением света.

161. **СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ЦВЕТНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Современная теория цветности органических соединений: органическое соединение должно обладать определенным электронным состоянием для того, чтобы быть способным поглощать электромагнитное излучение видимой области спектра.

Влияние наличия двойных связей в молекуле на цвет. Если в молекуле органического соединения имеются только простые и изолированные двойные связи, то независимо от их числа в молекуле соединение не будет поглощать видимой части спектра. Если в соединении имеется система сопряженных двойных связей, то поглощение смещается в длинноволновую часть спектра, и чем длиннее система сопряженных двойных связей, тем больше смещение в длинноволновую область спектра. Смещение поглощения в длинноволновую часть спектра называют **батохромным сдвигом**. Смещение поглощения в сторону менее длинных волн называют **гипсохромным сдвигом**.

При батохромном сдвиге происходит углубление цвета, при гипсохромном — повышение цвета.

Влияние заместителей на цвет. Введение в органические соединения, содержащие систему сопряженных двойных связей, поляризующих электронодонорных и электроноакцепторных заместителей ведет к батохромному сдвигу и увеличению степени поглощения.

Хромофорные группы (по Витту) имеют спектр поглощения в близкой ультрафиолетовой области спектра (175—340 нм):

$—C\equiv C—$	— этинильная группа;
$=C=C=C=$	— алленовая группа;
$=C=$	— винильная группа;
$—N=N—$	— азогруппа;
$=C=N—$	— иминогруппа;
$—C\equiv N$	— нитрильная группа;
$—NO_2$	— нитрогруппа;
$Ar—$	— фенильная группа;
$—CO$	— карбонильная группа;
$—COOH$	— карбоксильная группа.

Ауксохромные группы: $—OH$, NH_2 , $—NHR$, $—NR_2$, $—SH$, $—SR$.

Современная теория цветности не выделяет хромофорные и ауксохромные группы как независимые специфические группировки атомов, являющиеся причиной появления и усиления окраски органических соединений. И электроноакцепторы (многие из них хромофоры **по Витту**), и электронодоноры (как правило, ауксохромы по Витту), оказывая поляризующее действие на p -электронную систему сопряженных двойных связей, благоприятствуют появлению окраски органического соединения. Необходимо рассматривать **единую хромофорную систему**. Взаимодействие всех фрагментов молекулы в единой системе и приводит к способности соединения взаимодействовать с электромагнитным излучением и поглощать излучение в той или иной части этого спектра.

162. ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Химическая классификация синтетических красителей:

- 1) полиметиновые красители;
- 2) полициклохиноновые (антронные) красители;
- 3) нитро- и нитрозокрасители;
- 4) арилметановые красители (трифенилметановые красители);
- 5) антрахиноновые красители;
- 6) ариламиновые красители;
- 7) азометиновые красители;
- 8) азокрасители;
- 9) формазановые красители;
- 10) индигоидные красители;
- 11) тиазоловые красители;
- 12) антрахиновые красители;
- 14) периноновые красители;
- 15) макрогетероциклические красители;
- 16) флуоресцентные (оптические) отбеливатели.

163. ТЕХНИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Способы закрепления красителя на окрашиваемом объекте: 1) химическая реакция между красителями и функциональными группами волокна; 2) связывание красителя с полимером посредством адсорбционных сил; 3) растворение или диспергирование красителя в полимерном материале; 4) образование красителя из промежуточных продуктов непосредственно в волокне; 5) закрепление красителя или пигмента на волокне с помощью специальных связующих средств.

Техническая классификация красителей.

1. Кислотные красители. Это, как правило, натриевые соли сульфокислот, хорошо растворимые в воде. Используют при окраске волокон, имеющих амфотерный характер (шерсть, шелк, полиамидные волокна).

2. Основные красители — соли органических оснований. Обладают сродством к волокнам, имеющим амфотерный или кислотный характер (белковые, полиамидные, полиакрилонитрильные).

3. Протравные красители — молекулы содержат заместители, способные к комплексообразованию с металлами. Процесс крашения заключается в предварительной обработке волокна солями металлов и последующего образования нерастворимого комплексного соединения красителя с металлом.

4. Кислотно-протравные металлсодержащие красители широко используются для крашения шерсти и меховых изделий. Они обладают сродством к белковым волокнам, с ионами хрома, образуют комплексы, которые удерживаются в волокне ионными и координационными связями.

164. КЛАССИФИКАЦИЯ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПО ХАРАКТЕРУ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОЛОКНОМ. ДИСПЕРСНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Активные красители содержат группы, способные реагировать с функциональными группами волокна, в результате чего образуются ковалентные связи между красителем и волокном. Применяют для крашения целлюлозных, белковых и полиамидных волокон.

Классификация активных красителей *по характеру химического взаимодействия с волокном*:

1. Красители, реагирующие по типу нуклеофильного замещения — красители, содержащие в молекуле хлорзамещенные гетероциклы (триазиновый, пиримидиновый, хинаксолиновый). Атомы хлора в этих гетероциклах обладают повышенной подвижностью и способны к взаимодействию по типу нуклеофильного замещения с такими группами волокна, как —OH , —NH_2 , —NH и др.

2. Красители, реагирующие по типу нуклеофильного присоединения — красители, содержащие группы, которые приобретают активность при определенных воздействиях на молекулу (например, нагревание, действие щелочи и т.д.).

2.1. Прямые красители — натриевые соли органических сульфокислот (хорошо растворимы в воде). Особенности строения прямых красителей: большая молекулярная масса, линейность и планарность молекулы, наличие длинной цепочки сопряженных связей, а также группировок, способных образовывать водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы. Прямые красители взаимодействуют с целлюлозным волокном за счет образования водородных связей и сил **Ван-дер-Ваальса**. Прямые красители используются для крашения целлюлозных волокни-

тых материалов, натурального шелка, полиамидного волокна, тканей из шерсти и целлюлозных волокон. Окрашивание происходит непосредственно из водных, нейтральных или слабощелочных растворов.

2.2. Кубовые красители имеют в хромофорной системе не менее двух карбонильных групп $=C=O$, которые под действием восстановителя способны превращаться в бесцветную енольную форму $\equiv C-OH$ (лейкоформа). Основные процессы, происходящие при крашении кубовыми красителями:

а) восстановление кубового красителя в щелочной среде с образованием растворимой бесцветной формы;

б) адсорбция растворимой бесцветной формы волокном и диффузия ее в глубь волокна;

в) окисление лейкоформы в волокне до исходного красителя.

Кубовые красители хорошо удерживаются в волокне вследствие их нерастворимости и за счет сил Ван-дер-Ваальса.

3. Дисперсные красители предназначены для крашения гидрофобных искусственных и синтетических волокнистых материалов (ацетатное, триацетатное, полиамидное, полиэфирное, полиакрилонитрильное волокна). В процессе крашения дисперсный краситель закрепляется в гидрофобном волокне с помощью сил Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольных взаимодействий, водородных связей.

165. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И НОМЕНКЛАТУРА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения, в которых атом углерода связан с другими элементами Периодической системы, кроме O, N, S, Cl, Br, I, называются элементоорганическими соединениями. Чаще всего этим элементом является металл. К металлоорганическим соединениям относят лишь такие производные, в которых атом углерода непосредственно связан с атомом металла.

В зависимости от валентности металла и числа органических радикалов, связанных с ним, различают полные металлоорганические соединения общей формулы $R-Me$ (где Me — металл). Для двухвалентных металлов и металлов с более высокой валентностью возможны два типа соединений. Например, в случае двухвалентных металлов соединения, имеющие строение $R-Me-R$, т.е. в которых металл связан только с атомами углерода, называют полными металлоорганическими соединениями, а соединения строения $RMeX$ (где X — галоген, остаток неорганического соединения) — смешанными металлоорганическими соединениями.

Устойчивые алкильные или арильные металлоорганические соединения характерны только для непереходных металлов. Переходные металлы образуют устойчивые металлоорганические соединения других типов.

Металлоорганические соединения обладают реакционной способностью, поэтому их широко применяют в органической химии (в лабораторной практике и в промышленном синтезе).

Характерная особенность металлоорганических соединений — связь $C-Me$ у них в большей или меньшей степени полярна (в зависимости от электроотрицательности металла), но всегда электронное облако связи смещено в сторону атома углерода $C^{\delta-} \leftarrow Me^{\delta+}$. Величина этого смещения определяет во многом реакционную способность металлоорганического соединения.

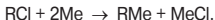
Номенклатура. Для полных металлоорганических соединений названия состоят из названия радикала и названия металла, например C_2H_5Na — этилнатрий, C_4H_9Li — бутиллитий, $(C_2H_5)_3Al$ — триэтилалюминий. Для смешанных металлоорганических соединений название состоит из названия радикала, металла и галогена (или другого остатка), например C_2H_5MgBr — этилмагнийбромид, C_4H_9MgCl — бутилмагнийхлорид.

166. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ I ГРУППЫ

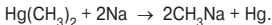
Элементы I группы: литий, натрий.

Получение.

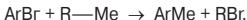
1. Реакция щелочных металлов с алкил- и арилгалогенидами (недостатки: образующиеся металлорганические соединения могут вступать далее в реакцию с алкилгалогенидами):



2. Реакция щелочных металлов с металлорганическими соединениями:



3. Обменная реакция с бромпроизводными углеводородами (получение ароматических и гетероциклических производных натрия и лития):



Физические свойства.

Могут быть как твердыми (алкил- и арилнатрий, алкил- и арилкалий, метил-, этил- и ариллитий), так и жидкими (высшие производные лития) веществами. Их растворимость в органических растворителях весьма различна: производные натрия и калия нерастворимы в органических растворителях, а производные лития хорошо растворимы.

Химические свойства.

Обладая высокой реакционной способностью, эти соединения энергично реагируют с:

а) водой



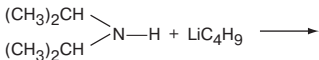
алкиллитий

алкан

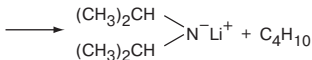
б) спиртами



в) первичными и вторичными аминами



диизопропиламин бутиллитий



диизопропиламид лития бутан

Применение. Натрий- и литийорганические соединения используют в **органическом синтезе**, в том числе и промышленном, для получения разнообразных органических производных.

Алкильные производные натрия и лития используют как **катализаторы** полимеризации алкенов и алкадиенов, причем при полимеризации, например изопрена под влиянием литийорганических соединений, образуется цисполиизопрен, идентичный по строению натуральному каучуку.

167. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ II ГРУППЫ

Элементы II группы: магний, цинк.

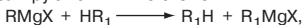
Среди органических производных металлов II группы наиболее значимы соединения магния, а именно смешанные соединения типа RMgX , называемые **реактивами Гриньяра**.

Получение реактива Гриньяра: взаимодействие металлического магния с алкилгалогенидами в среде безводных растворителей.

Химические свойства:

Реактивы Гриньяра — чрезвычайно активные реагенты.

1. Соединения, содержащие активный водород (вода, спирт, аммиак, первичные вторичные амины), реагируют с ними по схеме:



где R — алкильный радикал, X — галоген-ион.

Алкилмагниевоы соли очень чувствительны к влаге и разлагаются водой с образованием основной магниевой соли и углеводорода.

Взаимодействуют со спиртами, первичными и вторичными аминами.

2. В синтетическом плане важна реакция с CO_2 , приводящая к карбоновым кислотам.

3. Реакция магниорганических соединений с карбонильными соединениями представляет собой способ синтеза первичных, вторичных или третичных спиртов.

4. Синтез элементарорганических соединений с цинком, ртутью.

5. Реакции замещения атома галогена в галогенопроизводных на алкильные радикалы.

168. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ

Элементы III группы: алюминий.

Известны разнообразные типы органических производных алюминия, например RAlH_2 , R_2AlH , RAlCl_2 и т.д. Особое значение приобрели триалкильные производные алюминия R_3Al , в частности триэтилалюминий.

Способ получения.

Действие хлористого этила на алюминий или алюминий-магниевый сплав:



этилхлорид

триэтилалюминий

Наиболее широко используется метод, предложенный **К. Циглером**, заключающийся во взаимодействии этилена с водородом и мелкораздробленным алюминием:



Триэтилалюминий используют в качестве одного из компонентов катализатора для полимеризации алкенов и диенов.

169. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Элементы IV группы: кремний, германий, олово, свинец.

Особенности атома кремния. Кремний — ближайший аналог углерода, имеет такую же структуру внешнего электронного слоя. Валентность кремния, как и углерода, в большинстве соединений равна четырем. Но кремний имеет меньшую электроотрицательность, поэтому его связи с другими элементами более поляризованы. Следовательно, соединения кремния и углерода отличаются по химическим свойствам.

Строение кремнийорганических соединений. Энергия связи Si—Si меньше, чем энергия связи C—C; энергия связи Si—H меньше, чем энергия связи C—H; в то же время связь Si—O прочнее связи C—O. В отличие от аналогично построенных соединений углерода кремнийорганические соединения со связями Si—H, Si—Cl, Si—Br, Si—I уже при температуре 20–30°C легко гидролизуются щелочами и кислотами. Кремний не способен образовывать такие длинные цепочки за счет связей Si—Si, как атом углерода, но сравнительно легко образует устойчивые высокомолекулярные соединения со связями Si—O.

Принято рассматривать кремнийорганические соединения как производные силанов — соединений с формулой $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$.

Основные классы кремнийорганических соединений.

1. Алкилсиланы $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$. Их называют исходя из названий соответствующих радикалов: CH_3SiH_3 — метилсилан.

2. Алкил (арил) оксисиланы (силанолы) $R_nSi(OH)_{4-n}$.

$(CH_3)_2Si(OH)_2$ — диметилсиландиол. Силанолы — неустойчивые соединения, легко вступают в реакции конденсации и поликонденсации, сопровождающиеся отщеплением воды.

3. Алкил (арил) галогенсиланы R_nSiX_{4-n} .

CH_3SiCl_3 — метилтрихлосилан. Производные кремния, содержащие связи Si-галоген, легко гидролизуются даже влагой воздуха, с увеличением числа атомов галогена склонность к гидролизу возрастает.

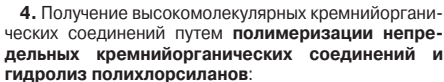
4. Алкил (арил) силиламины (силазаны) — формула: $R_nSi(NH_2)_{4-n}$.

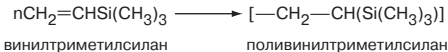
5. Эфиры ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 — формула: $Si(OR)_4$.

6. Замещенные эфиры ортокремниевой кислоты — формула: $R_nSi(OR)_{4-n}$.

7. Полиорганосиликаны (силиконы) — высокомолекулярные вещества, содержащие группы R_2Si , связанные между собой через атом кислорода.

Низкомолекулярные силиконы — жидкости, высокомолекулярные силиконы — вязкие вещества, при большой степени полимеризации образуются твердые смолы, каучуки. Силиконы химически устойчивы и термостойки.



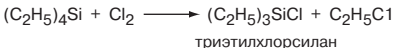


Химические свойства кремнийорганических соединений.

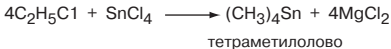
1. Замещение атомов галогена в алкил (арил) галогенсиланах. Например, диалкилдихлорсиланы гидролизуются до соответствующих гидроксильных соединений — **силоколов**:



2. Расщепление связей кремний—углерод под действием как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов. В данной реакции используется нуклеофильный реагент:



Другие органические производные элементов IV группы: олово- и свинецорганические соединения. Получают их действием алкилгалогенидов на сплав свинца или олова с натрием или действием реактива Гриньяра на хлориды этих металлов:



171. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Элементы V группы: фосфор, мышьяк, сурьма, висмут.

Представители. Производные фосфора: алкилфосфины RPH_2 , R_2PH , R_3P , алкилфосфоновые кислоты $RPO(OH)_2$, эфиры фосфоновых кислот.

Физические свойства. Фосфины — жидкости, нерастворимые в воде и обладающие сильным запахом, ядовиты. С кислотами образуют хорошо кристаллизующиеся фосфониевые соли, которые по своему строению аналогичны аммониевым солям $[RPH_3]X$, где R — алкильный радикал, X — анион кислоты:



метилфосфин

метилфосфин хлорид

Получение.

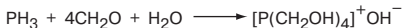
1. Металлоорганический синтез из трихлорфосфина:



2. Алкилфосфоновые кислоты получают взаимодействием алкилхлорфосфинов с водой:



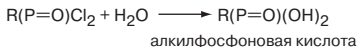
3. Взаимодействие фосфина с альдегидами ($p = 150\text{--}300$ мм рт. ст.):



муравьиный
альдегид

тетракис-(гидроксиметил)-
фосфонийгидроксид

4. Фосфоновые кислоты получают взаимодействием трихлороксида фосфора с металлоорганическими соединениями:



Химические свойства.

Фосфониевые соли разлагаются уже при действии воды. Фосфины — сильно ненасыщенные соединения и легко окисляются с воспламенением. При действии азотной кислоты первичные и вторичные фосфины превращаются в соответствующие фосфиновые кислоты, а третичные — в окиси фосфинов.

172. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Неустойчивые алифатические и более устойчивые ароматические производные образуют Cu, Ag, ряд устойчивых к действию влаги и кислот соединений образуют Au и Pt.

Основные типы металлоорганических производных переходных металлов.

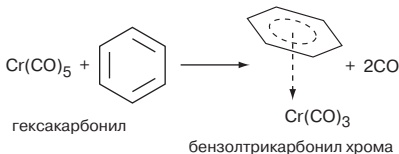
1. Карбонилы металлов — химические соединения окиси углерода CO с металлами. Некоторые из них находят практическое применение: карбонилы никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ служат для получения химически чистых металлов.

Карбонилы металлов могут иметь различное строение, причем в состав молекулы могут входить один и более атомов металла, например: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

Получают действием оксида углерода на металл или соль металла, как правило, под давлением и в присутствии восстановителя: $\text{Fe} + 5\text{CO} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$.

Химические свойства.

Молекулы оксида углерода, входящие в состав карбониллов, легко обмениваются в различных реакциях на алкильные радикалы, галогены и др.:



2. ρ -комплексы переходных металлов (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) **с алкенами и алкадиенами.** Связь между атомом металла и алкеном осуществляется как за счет π -, так и за счет ρ -связей:

1) в безводной среде формируется димерный Π -комплекс $2\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2)_2$;

2) в водной среде образуется гидратированный Π -комплекс $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Комплексные соединения переходных металлов являются уникальными катализаторами (реакции полимеризации).

3. Металлоарены.

Представляют собой ρ -комплексы переходных металлов с бензолом и другими ароматическими соединениями. Металлоарены имеют различное строение.

4. Металлоцены.

Действием реактива Гриньяра на FeCl_3 **Посон** (1951) получил первый представитель соединений ряда металлоценов — ферроцен, представляющий собой сандвичеобразную структуру, в которой между двумя цикlopентадиенильными кольцами (анионами) находится атом железа в двухвалентном состоянии.

173. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

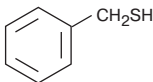
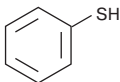
Сероорганические соединения содержат атом серы, связанный с атомом углерода органической части молекулы. Производные углеводородов, в которых атом водорода заменен на меркаптогруппу SH, называются **тиолами** (R—SH):



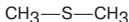
метантиол



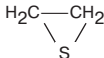
эантиол



Соединения, имеющие формулу R—S—R' — аналоги простых эфиров, — называются **сульфидами**. Соединения, в которых атом серы является составной частью цикла, называются **циклическими сульфидами**:



диметилсульфид



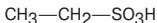
этиленсульфид



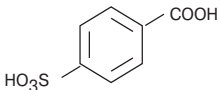
тетрагидротиофен

Соединения строения $R-S-S-R'$ называют **дисульфидами** (аналоги пероксидов). Полисульфиды имеют общую формулу $R-(S)_n-R_v$ ($n \geq 3$).

Сульфоновые кислоты — сероорганические соединения с общей формулой RSO_3H . Сульфогруппа — SO_3H отражается суффиксом —**сульфоновая кислота**, а при наличии более старшей группы — префиксом **сульфо-**:



этансульфоная кислота

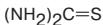


п-сульфобензойная кислота

Номенклатура. Старое название **тиолов** — родовое название «меркаптан» — используется в радикальной номенклатуре, например C_2H_5SH — этилмеркаптан. Префикс **меркапто-** показывает наличие заместителя группы SH . Префикс **тио-** обозначает замену атома кислорода группы OH на атом серы, например:



тио-п-крезол



тиомочевина



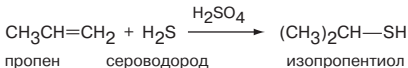
тиофосген

Сульфиды $R-S-R'$ называют, используя приставку **алкилтио-** или **арилтио-**; циклические сульфиды — приставку **тиа-**, например $CH_3-S-C_2H_5$ — метилтиоэтан.

Физические свойства. Тиолы и сульфиды — бесцветные жидкости с неприятным запахом, плохо растворимые в воде. Метантиол — газ. Низшие тиолы (C_1-C_4) используются как одоранты бытового газа для обнаружения его утечки, ядовиты.

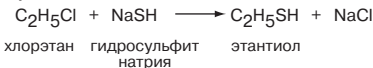
174. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Из алкенов в результате присоединения серосодержащих соединений:

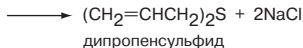
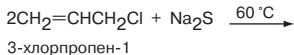
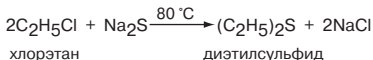


2. Взаимодействие галогеналканов и алкилсульфатов с серосодержащими соединениями:

а) при действии водных растворов гидросульфидов щелочных металлов на первичные галогеналканы образуются алкантиолы:



б) при действии избытком алкилгалогенидов на сульфиды щелочных металлов получают симметричные циклические ненасыщенные сульфиды:



175. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Кислотно-основные свойства.

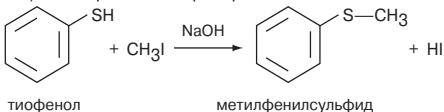
Тиолы — слабые SH-кислоты **Бренстеда**. При взаимодействии тиолов со щелочами образуются тиолаты:



Тиолы — мягкие основания **по Пирсону**, способны связывать SH-группой соединения мышьяка, ртути, хрома (тиоловые яды).

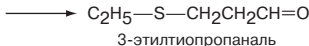
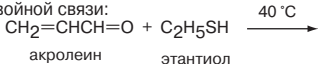
2. Реакции нуклеофильного замещения: тиолы и сульфиды легко вступают в реакции с электрофильными реагентами:

а) алкилирование и арилирование тиолов:

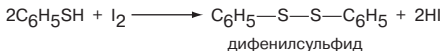


б) ацилирование тиолов. В щелочной среде реагируют с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот, с образованием эфиров S-тиокислот.

3. Реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи: 40 °C



4. Окисление. Легко окисляются кислородом воздуха, пероксидом водорода, йодом, бромом до дисульфидов:



При действии сильных окислителей (азотная кислота, перманганат калия) окисляются до сульфоновых кислот.

5. Восстановление. При каталитическом гидрировании образуются углеводороды. Реакция используется для удаления тиолов из углеводородных фракций в нефтеперерабатывающей промышленности:

