

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

**А.Д. Котов, Г.С. Миронов,
В.Ю. Орлов, А.И. Русаков**

Органическая химия

Учебное пособие

*Рекомендовано
Научно-методическим советом университета
для студентов, обучающихся по специальностям
Биология, Экология, Прикладная информатика в химии*

Ярославль 2007

УДК 547(075.8)

ББК Г2я73

К 73

Рекомендовано

Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2007 года

Рецензенты:

кафедра органической химии ЯГТУ;

Т.С. Красотина, канд. хим. наук,

доц. кафедры агрохимии и почвоведения ЯГСХА

Котов, А.Д. Органическая химия : учеб. пособие
К 73 / А.Д. Котов, Г.С. Миронов, В.Ю. Орлов, А.И. Русаков ;
Яросл. гос. ун-т. – Ярославль: ЯрГУ, 2007. – 216 с.
ISBN 978-5-8397-0575-3

Рассматриваются современное состояние теории строения органических соединений, методы установления структуры органических молекул, основные классы органических соединений и их реакционная способность. Имеются вопросы для самоконтроля.

Пособие составлено в соответствии с учебной программой курса «Органическая химия» (блок ЕН) и предназначено для студентов, обучающихся по специальностям Биология, Экология и Прикладная информатика в химии.

Рис. 27. Табл. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 547(075.8)

ББК Г2я73

© Ярославский государственный
университет, 2007

© А.Д. Котов, Г.С. Миронов,
В.Ю. Орлов, А.И. Русаков, 2007

ISBN 978-5-8397-0575-3

Введение

С древних времен люди использовали природные органические вещества и получали из них различные продукты (спиртные напитки, уксус, красители, эфирные масла, сахар и т.д.). Основными методами переработки были перегонка, перегонка с водяным паром, кристаллизация. Затем люди научились видоизменять эти вещества. Стала зарождаться наука химия.

Начало XIX века ознаменовалось открытием основных химических законов, созданием химического языка (Дальтон, Берцелиус), атомистической теории и т.д. Именно в это время органическая химия зарождается как самостоятельная наука (название дал Берцелиус).

Выделение **органической химии** в отдельную науку сохранилось и в наше время, и ее современное определение – химия соединений углерода. Выделение в самостоятельную науку обусловлено большим числом и многообразием соединений углерода, наличием специфических свойств у них. Одним из центральных понятий является связь структура – свойства, что отражается в предсказательной силе данных по тонкой структуре органических соединений.

В настоящем пособии отражено современное состояние органической химии как неразделимой связи структуры и свойств органических соединений.

1. Строение органических соединений

1.1. Современное состояние теории строения органических соединений

Развитие теории химического строения (введение самого термина “структура”, “строение”) принадлежит А.М. Бутлерову и относится к 1861 году. Основные положения этой теории могут быть сформулированы следующим образом:

1. Химическое строение – последовательность соединения атомов в молекуле. Атомы в молекуле соединяются не произвольно, а в определенном порядке.
2. Связь атомов осуществляется согласно их валентности.
3. Свойства вещества определяются его химическим строением.
4. Каждому веществу присуща только одна определенная структура.
5. Атом углерода в подавляющем большинстве соединений 4-валентен. Атомы углерода способны соединяться, образуя линейные, разветвленные и замкнутые цепи.
6. Атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга. Свойства определенного атома в соединении прежде всего зависят от того, с каким атомом он связан. На его свойства влияют также и другие соседние, непосредственно с ним не связанные атомы, хотя влияние это более слабое.
7. Органический синтез является мощным средством создания и познания органических веществ.

Эта теория служила и служит в настоящее время **стержнем развития органической химии.**

В семидесятых годах XIX века теория строения дополнилась теорией пространственного расположения атомов в молекулах – стереохимической теорией.

В 1874 году Вант-Гофф и Ле-Бель независимо друг от друга пришли к заключению, что четыре связи атома углерода направлены в трехмерном пространстве под равными углами к вершинам правильного тетраэдра. На основе этих представлений было объяснено явление пространственной изомерии (оптической и геометрической, т.е. *цис-транс-изомерии*).

В начале XX века электронная теория Льюиса дала объяснение влиянию атомов и групп атомов в молекулах друг на друга. Это влияние заключается в смещении электронной плотности от одних атомов к другим.

Новым этапом в развитии теории химического строения явилось введение квантово-механических методов описания химических связей в органических соединениях. Они исходят из того, что химическая связь возникает в результате взаимодействия электронов и ядер. В основе квантовой механики лежит волновое уравнение Шредингера, позволяющее определить волновую функцию электрона, характеризующую его энергию. Квантово-механический анализ образования химической связи требует решения уравнения Шредингера применительно к молекуле, т.е. для всех электронов, участвующих в образовании связи.

В соответствии с теорией химического строения каждое вещество имеет строго определенное химическое строение. В то же время одной и той же брутто-формуле может соответствовать несколько веществ (сколько можно построить молекул из данного количества атомов, учитывая правило валентности). Они будут иметь разное химическое строение и разные структурные формулы. Вещества, тождественные по составу и молекулярной массе, но отличающиеся по химическому строению, называют **изомерами**, например:

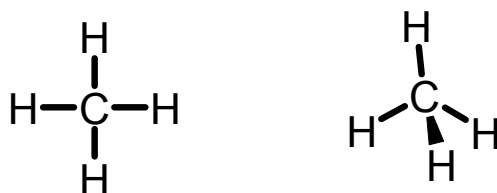
C_2H_5OH – этанол и CH_3OCH_3 – диметиловый эфир.

Представленное понятие относится к так называемой структурной изомерии. Она входит в понятия **структурной теории**, которая изучает вопросы, подобные следующему: сколько может существовать органических веществ с данным составом и каково их строение.

Важным вопросом в органической химии является отображение строения молекул, связанное с тем, что свойства веществ оп-

ределяются последовательностью соединения атомов в молекуле, существованием изомерии и большим влиянием взаимного пространственного расположения атомов. Поэтому в органической химии в подавляющем большинстве случаев применяются структурные формулы, показывающие последовательность и характер (вид связи) соединения атомов.

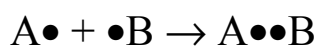
При решении вопросов, связанных с пространственным строением органических соединений, используются различные способы изображения их строения на плоскости чертежа. Чаще используются проекционные и перспективные формулы с различной степенью приближения к реальному расположению атомов в пространстве. Например, для метана:



Химическое поведение, реакционная способность молекулы зависит от природы составляющих ее атомов и от их взаимного расположения. Образуя молекулу, атомы изменяют свое состояние, влияют друг на друга. Естественно, что наиболее сильно взаимодействуют атомы, образующие между собой химическую связь. Однако, если атомы не связаны непосредственно между собой, они испытывают взаимное влияние через другие атомы – происходит поляризация молекулы, или окружающую среду – эффект поля.

В органических соединениях встречаются следующие виды химической связи.

Ковалентная связь – образуется обобщением не спаренных валентных электронов с противоположными спинами.



Разновидность ковалентной связи – координационная связь (донорно-акцепторная):



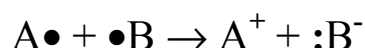
Аммиак – донор, предоставляет электронную пару, катион водорода – акцептор, предоставляет вакантную орбиталь.

Разновидность координационной связи – семиполярная связь:



Ковалентная химическая связь характеризуется длиной, направленностью, полярностью, поляризуемостью и энергией.

Электровалентная (ионная) связь – притяжение разноименных заряженных ионов, образующихся за счет передачи не спаренного электрона одного атома другому.



Водородная связь – химическая связь между атомами водорода, связанными с сильно электроотрицательными атомами (чаще всего атомами кислорода), и атомами, имеющими не поделенную электронную пару:



В органических соединениях встречается, главным образом, ковалентная связь. Это связано с тем, что эти молекулы состоят преимущественно из атомов, не столь значительно отличающихся по электроотрицательностям (С, Н, О, N, Р, S), как это характерно для неорганических структур (металлы и неметаллы). Хотя в отдельных классах органических соединений реализуются и связи другой природы, в том числе ионная, координационная (соли органических кислот, металлоорганические соединения, комплексные соединения с органическими лигандами).

Основные характеристики химических связей: длина, энергия, направленность. Эти характеристики в значительной степени определяют свойства молекул.

Длина связи. Такое характеристичное свойство молекулы, как расстояния между составляющими ее атомами, может дать ценную информацию при сравнении одних и тех же связей в различных молекулах. Основными методами определения длин связей и углов между ними являются дифракция рентгеновских лучей (пригодная только для твердых тел), дифракция электронов (пригодная только для газообразных соединений) и спектроскопические методы. Расстояние между атомами, соединенными химиче-

ской связью, непостоянно, так как молекула все время колеблется, поэтому измеряемые расстояния представляют собой средние величины и разные методы дают неодинаковые результаты.

Несмотря на различную точность измерений, связи одного и того же типа имеют практически постоянную длину в разных соединениях, а отклонения не превышают обычно 1%. Так, для связи между атомами углерода в соединениях с одинарными связями были найдены следующие значения:

Связь С—С в соединениях	Длина связи, Å
Алмаз	1,544
C ₂ H ₆	1,5324±0,0011
C ₂ H ₅ Cl	1,5495±0,0005
C ₃ H ₈	1,532±0,003
Циклогексан	1,540±0,015

Энергия связи. Существуют два вида энергии связи. Энергию, необходимую для расщепления молекулы на составляющие радикалы, называют *энергией диссоциации* и обозначают *D*. Например, величина *D* для процесса $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO} + \text{H}$ составляет 118 ккал/моль. Однако эту величину нельзя принять за энергию связи О—Н в молекуле воды, поскольку для процесса $\text{H—O} \rightarrow \text{H} + \text{O}$ $D = 100$ ккал/моль. *Энергия связи (E)* рассчитывается как среднее этих двух величин и равна 109 ккал/моль. Естественно, для двухатомных молекул $D = E$.

Величины *D* иногда трудно измерить, но вопроса о том, что они означают, не возникает. С величинами *E* дело обстоит сложнее. Так, для метана полная энергия превращения $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$ составляет при 0 К 393 ккал/моль. Следовательно, энергия связи С—Н в молекуле метана равна 98 ккал/моль при 0 К. Однако обычно теплоту атомизации (т.е. энергию, необходимую для превращения молекулы в атомы) не измеряют непосредственно, а рассчитывают по теплоте сгорания.

По соотношению энергии связи и параметрам структуры разнообразных молекул можно сделать некоторые обобщения.

1. Имеется корреляция между прочностью связи и ее длиной. Как правило, *чем связь короче, тем она прочнее*.

2. Если проследить за элементами каждой группы периодической системы, то видно, что при движении сверху вниз прочность связи уменьшается. Достаточно для примера сравнить связи C—O и C—S или четыре связи углерод – галоген. Такое ослабление связи является следствием первого обобщения: при движении сверху вниз в группе периодической системы у элементов увеличивается число внутренних электронов, поэтому длина связи должна возрастать.

3. Двойные связи короче и прочнее, чем соответствующие одинарные связи, но прочность их не вдвое больше, так как перекрывание π -орбиталей меньше, чем перекрывание σ -орбиталей. Это означает, что σ -связь прочнее π -связи. Разность между энергиями простой связи, скажем связи C—C, и соответствующей двойной связи равна количеству энергии, необходимой для вращения вокруг двойной связи.

Рассмотрим подробнее особенности ковалентной связи в органических соединениях.

Локализованная химическая связь

Ее можно определить как связь, в которой электроны поделены между двумя и только двумя ядрами. Волновая механика базируется на фундаментальном принципе, согласно которому электроны ведут себя как волны (например, известна дифракция электронов), и, следовательно, для них можно записать волновое уравнение, точно так же как волновыми уравнениями можно описать световые, звуковые и другие волны. Уравнение, которое служит математической моделью электронов, известно как *уравнение Шрёдингера*. Уравнение Шрёдингера – это дифференциальное уравнение, и его решения сами представляют собой уравнения, но уже не дифференциальные, а простые, и для них можно построить графики. Эти графики служат трехмерным изображением электронной плотности и называются *орбиталями* или электронными облаками. Они представляют собой объемы пространства, в которых с наибольшей вероятностью пребывают электроны

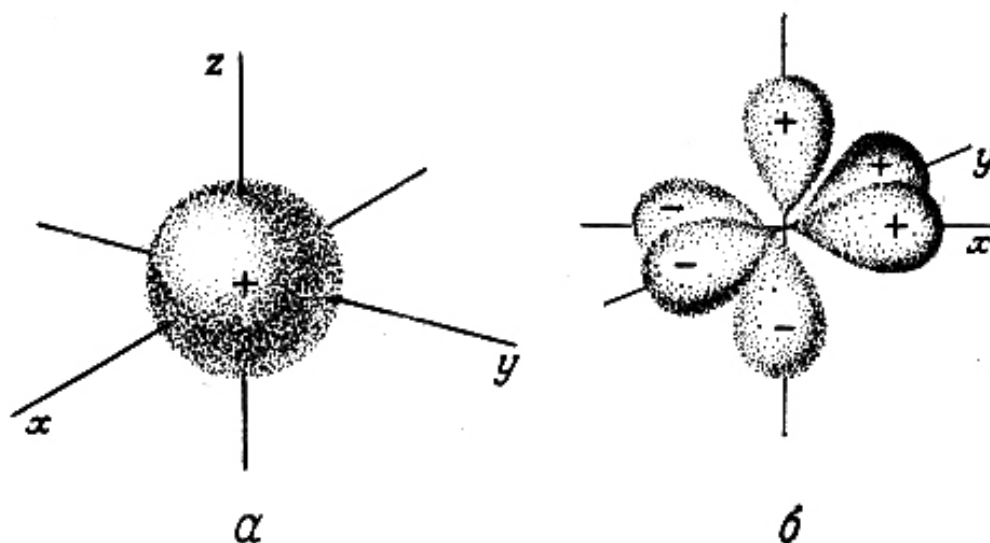


Рис. 1.1. Типы орбиталей, наиболее широко распространенных в атомах органических соединений: а) *s*-орбиталь, б) *p*-орбитали

Каждая *p*-орбиталь имеет *узловую область*, вероятность нахождения электрона в которой ничтожно мала. Как видно из рис. 1.1, некоторые доли орбиталей помечены знаком «+», а другие — знаком «—». Эти знаки означают не положительный или отрицательный *заряд*, так как обе доли электронного облака должны быть заряжены отрицательно, а являются знаками волновой функции. Если две части какой-либо орбитали разделены узлом, функция всегда имеет противоположные знаки по обе стороны от узла. Согласно принципу запрета Паули, на одной орбитали не может находиться более двух электронов, и эти электроны должны иметь противоположные спины.

К сожалению, точно решить уравнение Шрёдингера можно только для одноэлектронных систем, таких как атом водорода. Если бы его можно было точно решить для молекул, содержащих два или несколько электронов, мы имели бы точную картину формы орбиталей каждого электрона (особенно это важно для основного состояния) и энергии каждой орбитали. Поскольку точное решение затруднено, приходится применять различные приближения. Существуют два главных общих метода приближения: *метод валентных схем* и *метод молекулярных орбиталей*.

Метод валентных схем рассматривает только одну схему спаривания электронов, приводящую к образованию набора изолированных связей. Атомы сохраняют свою индивидуальность, а связи образуются при сближении взаимодействующих атомов. Графическим отображением метода валентных схем являются структурные формулы.

В методе молекулярных орбиталей исходят из допущения, что связь возникает за счет перекрывания атомных орбиталей. Если любое число атомных орбиталей перекрывается, то вместо них появляется равное число новых орбиталей, называемых *молекулярными орбиталями*. Они отличаются от атомных орбиталей тем, что электронные облака окружают уже не ядро одного атома, а ядра двух или нескольких атомов. В локализованной связи число перекрывающихся атомных орбиталей равно двум (каждая из них содержит один электрон), поэтому возникают две молекулярные орбитали. Одна из них, называемая *связывающей орбиталью*, имеет более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали (иначе связь не образовалась бы), другая, называемая *разрыхляющей (антисвязывающей) орбиталью*, имеет более высокую энергию. Первыми заполняются орбитали с более низкой энергией. Поскольку каждая из двух исходных атомных орбиталей имела один электрон, оба эти электрона теперь могут заполнить одну новую *связывающую* молекулярную орбиталь, так как любая орбиталь может содержать два электрона. В основном состоянии разрыхляющая орбиталь остается незаполненной. Чем больше перекрывание, тем сильнее связь, однако полному перекрыванию препятствует отталкивание между ядрами. На рис. 1.2 показаны связывающая и разрыхляющая орбитали, которые возникают за счет перекрывания двух $1s$ -электронов.

Поскольку разрыхляющая орбиталь имеет узел между ядрами, в этой области электронная плотность практически нулевая. Из этого следует, что такая орбиталь не может образовать прочную связь.

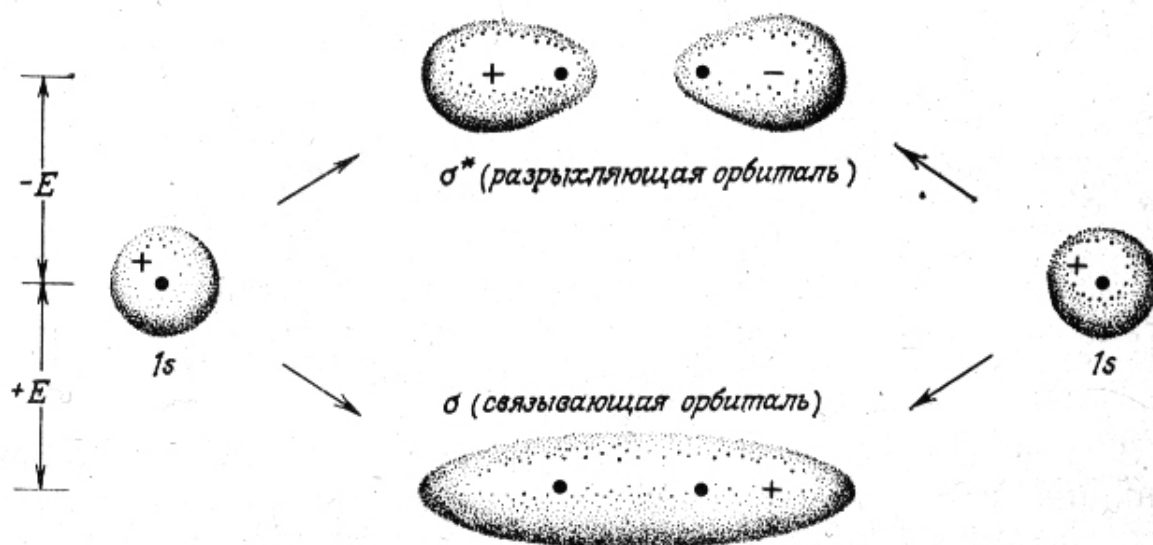


Рис. 1.2. Образование связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей из двух атомных s -орбиталей

Если при перекрывании двух атомных орбиталей центры электронной плотности находятся на оси, соединяющей два ядра, то возникающую молекулярную орбиталь называют σ (сигма)-орбиталью, а образующуюся связь – σ -связью. Соответствующую разрыхляющую орбиталь обозначают σ^* . σ -орбитали образуются при перекрывании не только двух s -орбиталей, но и любого вида атомных орбиталей (s , p , d или f), как одинаковых, так и разных, но при этом две перекрывающиеся доли должны иметь одинаковый знак: так, положительная s -орбиталь может образовать связь только при перекрывании с другой положительной s -орбиталью или с положительной долей p -, d - или f -орбитали. Любую σ -орбиталь независимо от того, из какого вида атомных орбиталей она возникла, можно представить в виде эллипса.

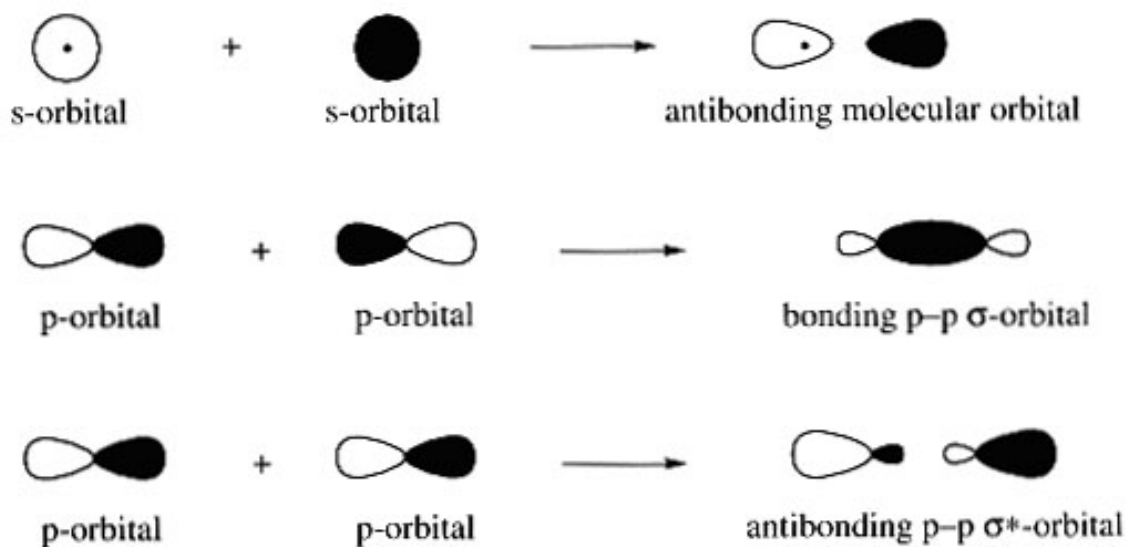


Рис. 1.3. Различные варианты образования σ -орбиталей

Одновалентный атом имеет только одну орбиталь, которая может участвовать в образовании связи, но атомы с валентностью 2 и более должны образовывать связи, используя по крайней мере две орбитали. Так, атом кислорода имеет две наполовину заселенные орбитали, определяющие его валентность, равную двум. Кислород образует простые связи за счет перекрывания этих орбиталей с орбиталями двух других атомов. Согласно принципу максимального перекрывания, ядра этих двух атомов должны образовывать с ядром кислорода угол 90° , так как в образовании связи участвуют р-орбитали кислорода, расположенные взаимно перпендикулярно. Аналогичным образом следовало бы ожидать, что при образовании трех простых связей у атома азота, имеющего три взаимно перпендикулярные р-орбитали, углы между связями должны составлять 90° . Однако в действительности наблюдаемые величины валентных углов отличаются; так, в молекуле воды они составляют $104^\circ 27'$, в молекуле аммиака – $106^\circ 46'$, а в спиртах и простых эфирах углы еще больше. Этот вопрос важно отметить, что ковалентные соединения действительно имеют определенные углы между связями, и хотя атомы постоянно колеблются, средние положения для каждой молекулы данного соединения остаются неизменными.

Гибридизация.

Общее понятие. Применение к атому углерода.

Между атомами углерода в органических соединениях могут образовываться одна, две и даже три общих электронных пары. При этом перекрывание орбиталей происходит как вдоль линии, связывающей ядра атомов, – это σ -связь, так и над и под этой линией – это π -связь. В образовании σ -связей у углерода участвуют гибридные орбитали, π -связей – p -орбитали.

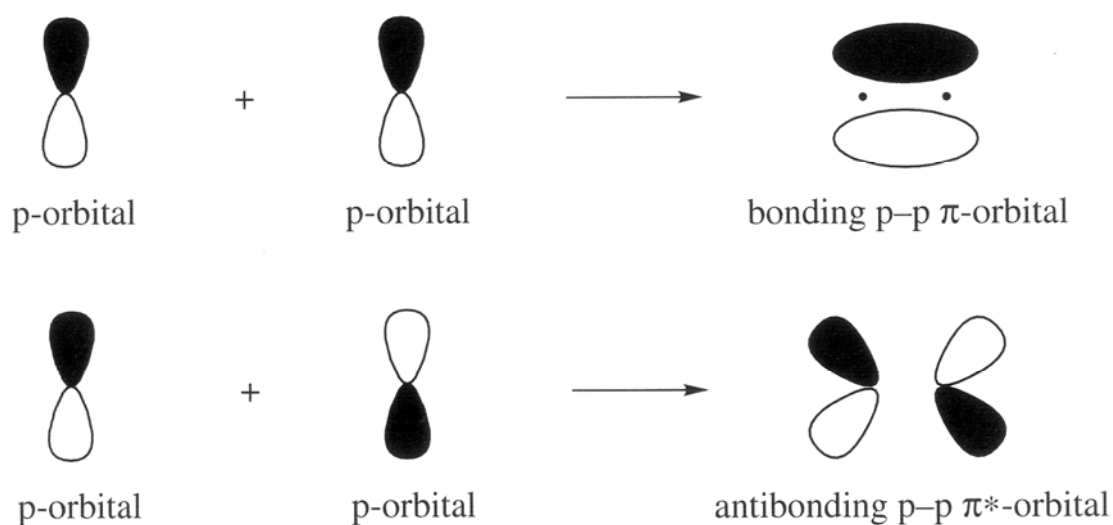


Рис. 1.4. Образование π -связи

Термин “гибридизация” орбиталей обозначает “смещение и выравнивание” по энергии и форме исходных s - и p -орбиталей. Смысл этого понятия (не явления) заключается в том, что близкие по энергии и имеющие общие элементы симметрии молекулярные (не атомные) орбитали могут взаимодействовать между собой, образуя так называемые гибридные орбитали. Гибридизация – это математический прием, позволяющий рассчитать энергию и пространственную ориентацию атомов в молекуле. Он потребовался для объяснения адекватности связей (например $C-H$ в метане) при том, что метан содержит два типа связывающих молекулярных орбиталей. Различают sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации.

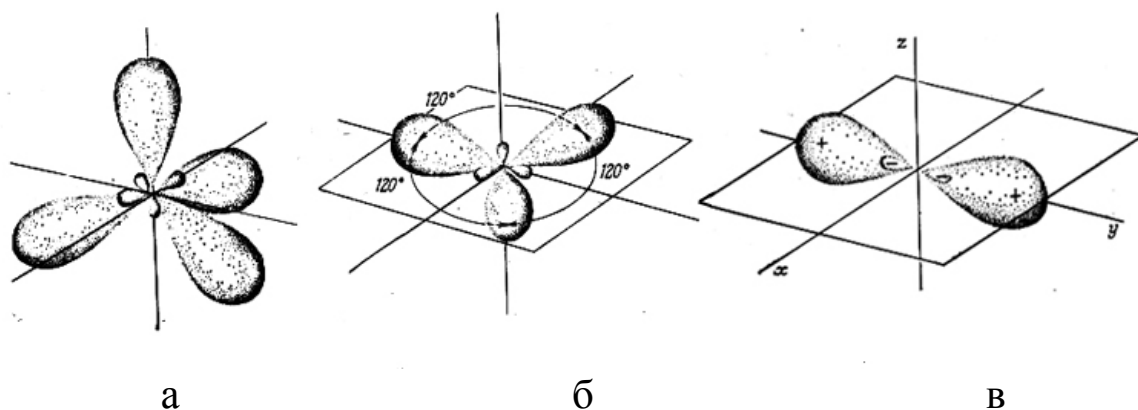
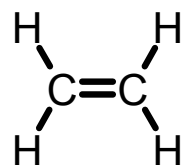


Рис. 1.5. Виды гибридных орбиталей: а) sp^3 , б) sp^2 , в) sp

В случае углерода, образующего четыре простые связи, процесс можно представить следующим образом (а). Образуются четыре эквивалентные орбитали, каждая из которых называется sp^3 -орбиталью и которые направлены к углам правильного тетраэдра. Таким образом, следует ожидать, что валентные углы в метане будут равны $109^\circ 28'$, т. е. углам правильного тетраэдра.

Такое представление о гибридных орбиталях удовлетворительно объясняет физические и химические свойства молекул, однако необходимо отметить, что sp^3 -орбитали, например, соответствуют только одному возможному приближенному решению уравнения Шрёдингера. В принципе существует много разных равноценных способов комбинации одной s - и трех p -атомных орбиталей. Четыре связи С—Н в метане не всегда ведут себя так, как если бы они были эквивалентными. Например, если исследовать энергетические уровни в метане методом фотоэлектронной спектроскопии, то в действительности мы обнаружим два энергетических уровня.

При взаимодействии s - и двух p -орбиталей образуются три sp^2 -гибридных орбитали, лежащие в одной плоскости и образующие между собой угол в 120° (б). Таким образом у атома углерода в этилене реализуется образование 3-х σ -связей (взаимодействие гибридных sp^2 -орбиталей с s -орбиталями 2-х атомов водорода и гибридной sp^2 -орбиталью соседнего атома углерода) и одной π -связью (взаимодействие негибридизованных p -орбиталей соседних атомов углерода). Таким образом, между атомами углерода наблюдается двойная связь.



Взаимодействие s- и p-орбиталей приводит к образованию двух sp-гибридных орбиталей, лежащих на одной прямой и образующих угол в 180^0 (в). Примером может служить ацетилен (см. ниже), содержащий тройную связь между атомами углерода.

Аналогичная картина реализуется не только для связей углерод-углерод, но и для связей атома углерода с гетероатомами. Так, для одинарной связи C-O атомы имеют степень гибридизации sp^3 , атом углерода имеет тетраэдрическое строение. Атом кислорода при связывании с другими атомами может так же, как и углерод, давать гибридные орбитали, обеспечивающие образование наиболее прочных связей.

Так, при связывании с атомами углерода двух метальных групп в молекуле метоксиметана (диметиловый эфир — $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$) атом кислорода мог бы использовать четыре sp^3 -гибридные орбитали: две — для образования σ -связей путем перекрывания с sp^3 -орбиталями каждого из двух атомов углерода, а две другие — для оставшихся свободными двух пар электронов. Показано, что угол C—O—C составляет 110° , длина связи C—O равна 0,142 нм (1,42Å), а энергия связи равна 360 кДж/моль (86 ккал/моль).

Для двойной связи C=O атомы имеют степень гибридизации sp^2 , атом углерода имеет планарную конфигурацию. В пропаноне (ацетон) $\text{Me}_2\text{C=O}$ атом кислорода использует три sp^2 -гибридные орбитали: одну для образования σ -связи путем перекрывания с sp^2 -орбиталью атома углерода, а две другие — для оставшихся двух свободных пар электронов. При этом как у атома кислорода, так и у атома углерода остается по одной негибридизованной p-орбитали, которые могут давать боковое перекрывание.

Для тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ атомы имеют степень гибридизации sp, гибридные орбитали атома углерода лежат на одной прямой и образуют угол в 180^0 . Атом азота также может давать гибридные орбитали при образовании простых, двойных и тройных связей с углеродом. В каждом случае одна из орбиталей служит для лока-

лизации на ней свободной пары электронов атома азота; при образовании двойной и тройной связей соответственно одна и две π -связи также образуются в результате бокового перекрывания негибризованных р-орбиталей атомов азота и углерода. Средние значения длин и энергий для простой азот-углеродной связи равны соответственно 0,147 нм (1,47 Å) и 305 кДж/моль (73 ккал/моль); для двойной связи они равны 0,129 нм (1,29 Å) и 616 кДж/моль (147 ккал/моль) и для тройной связи равны 0,116 нм (1,16 Å) и 893 кДж/моль (213 ккал/моль)

Делокализованные химические связи

При рассмотрении молекул, содержащих более одной кратной связи, например диенов с двумя $C=C$ -связями, можно заметить, что несколько более стабильны соединения, в которых эти связи сопряжены (т.е. кратные связи чередуются с простыми), (см. (1а) и (1б) на рис. 1.6), чем соединения, в которых эти связи изолированы (см. (2а) и (2б) на рис. 1.6).

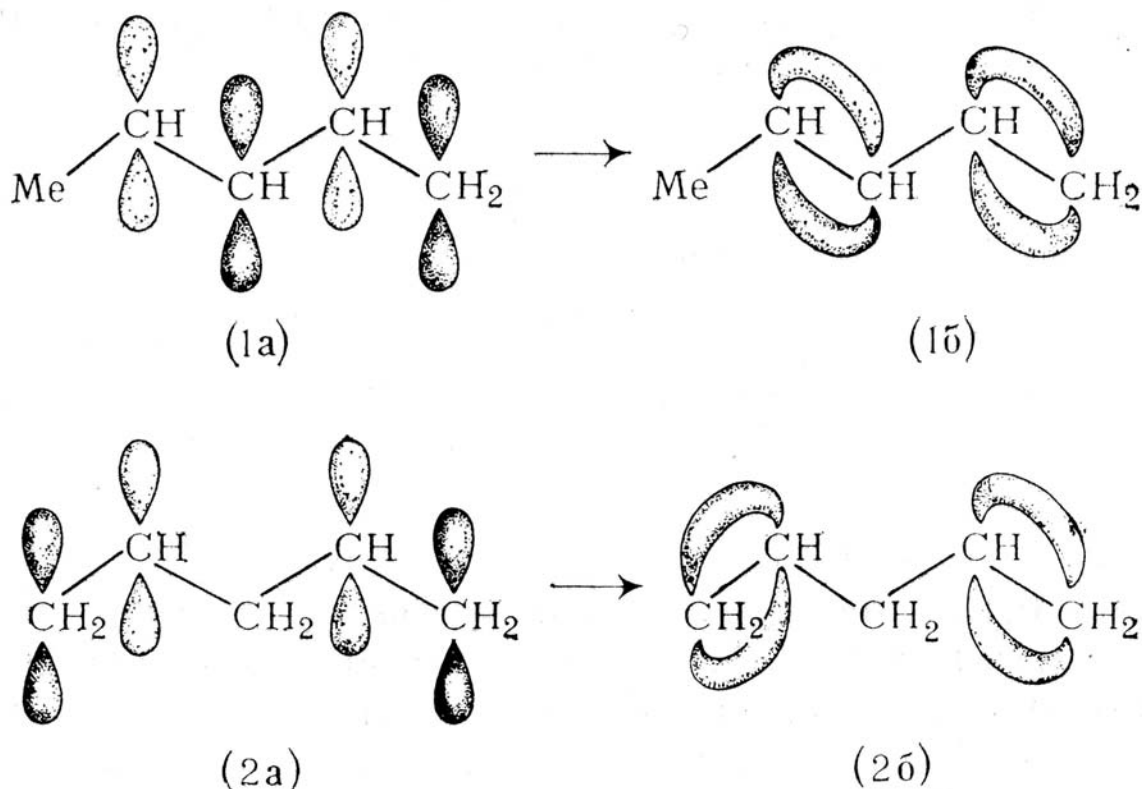


Рис. 1.6. Примеры соединений с сопряженными и несопряженными двойными связями

Большая термодинамическая устойчивость (более низкая энергия) сопряженных молекул проявляется в том, что соединения (1б) характеризуются меньшей теплотой сгорания и меньшей теплотой гидрирования, чем соединения (2б), и что изолированные двойные связи, как правило, могут легко мигрировать до тех пор, пока не станут сопряженными.

В соединениях (1а) и (2а) боковое перекрывание р-атомных орбиталей соседних атомов углерода могло бы привести к образованию двух локализованных π -связей, и можно было бы ожидать, что эти соединения сходны с этеном, только как будто удвоенным. Такое сходство действительно было обнаружено для соединения (2а); соединение (1а) отличается, однако, несколько большей устойчивостью (о чем упоминалось выше), спектроскопическими свойствами и способностью более легко вступать в реакции присоединения по сравнению с изолированными диенами. При более внимательном рассмотрении выясняется, что в структуре (1а) боковое перекрывание может осуществляться между всеми четырьмя р-орбиталями соседних атомов углерода. Такое перекрывание приводит к образованию четырех молекулярных орбиталей – двух связывающих (Ψ_1 и Ψ_2) и двух антисвязывающих (Ψ_3 и Ψ_4) [перекрывание n атомных орбиталей (АО) всегда дает n молекулярных орбиталей (МО)]:

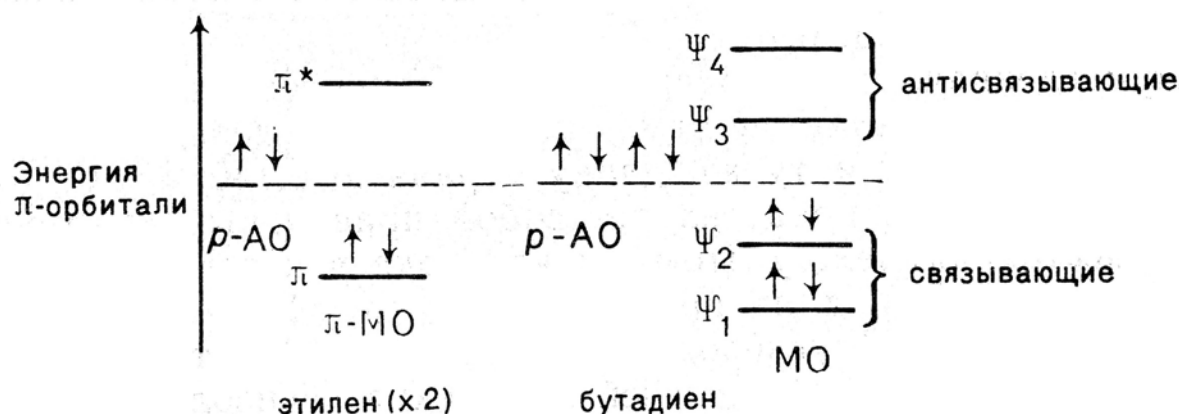


Рис. 1.7. Образование молекулярных орбиталей для сопряженной системы

Как видно, при расположении четырех электронов в сопряженном диене (1а) на двух связывающих орбиталях суммарная энергия соединения ниже, чем (по аналогии с этеном) при распо-

ложении электронов на двух локализованных π -связях. Электроны в диене становятся делокализованными и принадлежат всей сопряженной системе, а не локализуются над двумя парами атомов углерода в π -связях, как в этене или структуре (1б). Распределение четырех электронов на связывающих молекулярных орбиталях Ψ_1 и Ψ_2 ведет к образованию делокализованного заряженного электронного облака, как, например, в структуре (3):

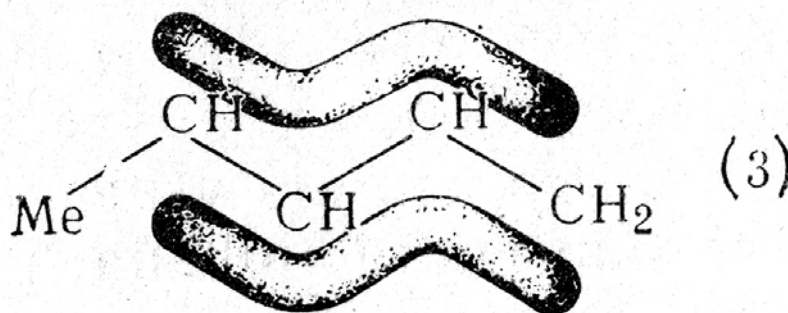


Рис. 1.8. Делокализованное электронное облако

При такой делокализации четыре атомные p -орбитали в структуре (1а) должны быть практически параллельными, и это неизбежно может вызвать серьезные ограничения вращения вокруг связи С-2—С-3 в структуре (3), которая находится в наиболее предпочтительной конформации. Кроме того, плотность π -электронов между атомами С-2 и С-3 придает этой связи характер частично двойной и она короче, чем простая С—С-связь (1,47 Å). Однако она не меньше длины одинарной связи между sp^2 -гибридизованными атомами углерода. Энергия стабилизации сопряженного диена относительно невелика [~ 17 кДж/моль (4 ккал/моль)], но даже этот выигрыш энергии нельзя приписать только делокализации электронов: необходимо принимать во внимание состояние гибридизации атомов углерода и различие в прочности связей между ними.

Кроме того, эффект делокализации при этом сводится к тому, что уменьшается щель между энергетическими уровнями основного и возбужденного состояний сопряженных молекул по сравнению с соответствующими характеристиками молекул с изолированными двойными связями.

Понятие делокализации в значительной степени связано с вопросами *ароматичности*. Одна из главных проблем фундаментальной органической химии – структура бензола. Известное плоскостное строение его молекулы предполагает sp^2 -гибридизацию с р-орбиталями на каждом из шести атомов углерода, направленными под прямыми углами к плоскости кольца.

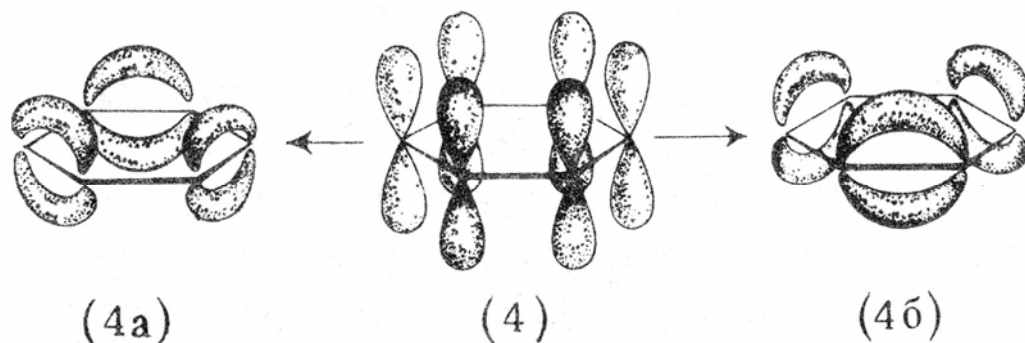


Рис. 1.9. Строение молекулы бензола

Возможно, конечно, перекрывание орбиталей атомов 1, 2; 3, 4; 4, 6 или 1, 6; 5, 4; 3, 2, что привело бы к образованию соответствующих структур Кекуле (4а) и (4б). Однако имеется и другой вариант: перекрывание всех шести смежных р-орбиталей, как в сопряженных диенах, что приводит к формированию шести молекулярных орбиталей – трех связывающих ($\Psi_1 \rightarrow \Psi_3$) и трех антисвязывающих ($\Psi_4 \rightarrow \Psi_6$). Энергетические уровни этих орбиталей представлены ниже:

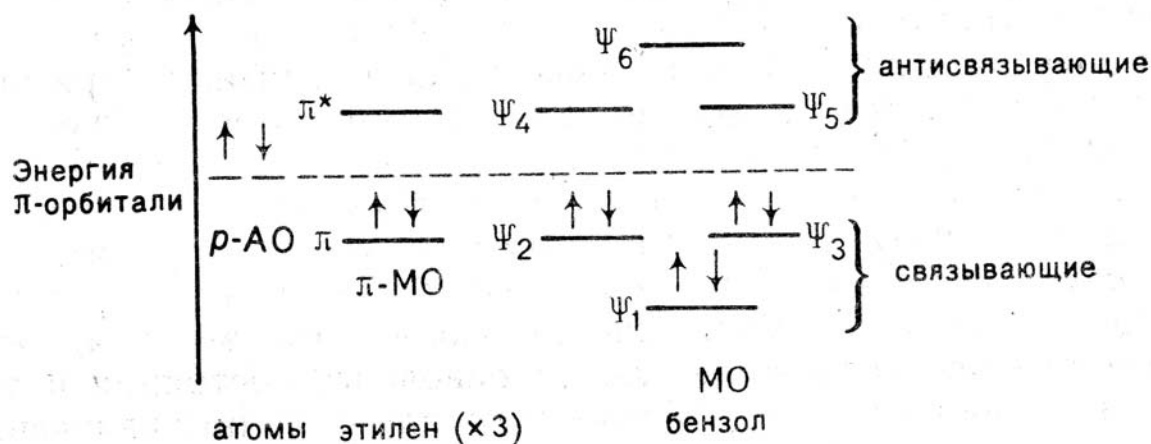


Рис. 1.10. Формирование молекулярных орбиталей в бензоле

Связывающая МО с самой низкой энергией (Ψ_1) является циклической и охватывает все шесть атомов углерода, т. е. делокализована. Эта МО имеет узловую плоскость, совпадающую с плоскостью молекулы, так что существуют два кольцевых электронных облака, располагающихся над и под плоскостью кольца [из которых только верхнее показано в структуре (5а), см. рис. 1.11]: на этой МО распределены два электрона. Две другие связывающие МО (Ψ_2 и Ψ_3) с равными энергиями (вырожденные МО) также охватывают все шесть атомов углерода, но, кроме узловой плоскости, совпадающей с плоскостью кольца, каждая из них имеет еще и узловую плоскость, расположенную перпендикулярно плоскости молекулы. Таким образом, каждая из указанных МО имеет четыре доли, из которых только верхние пары показаны в структурах (5б) и (5в):

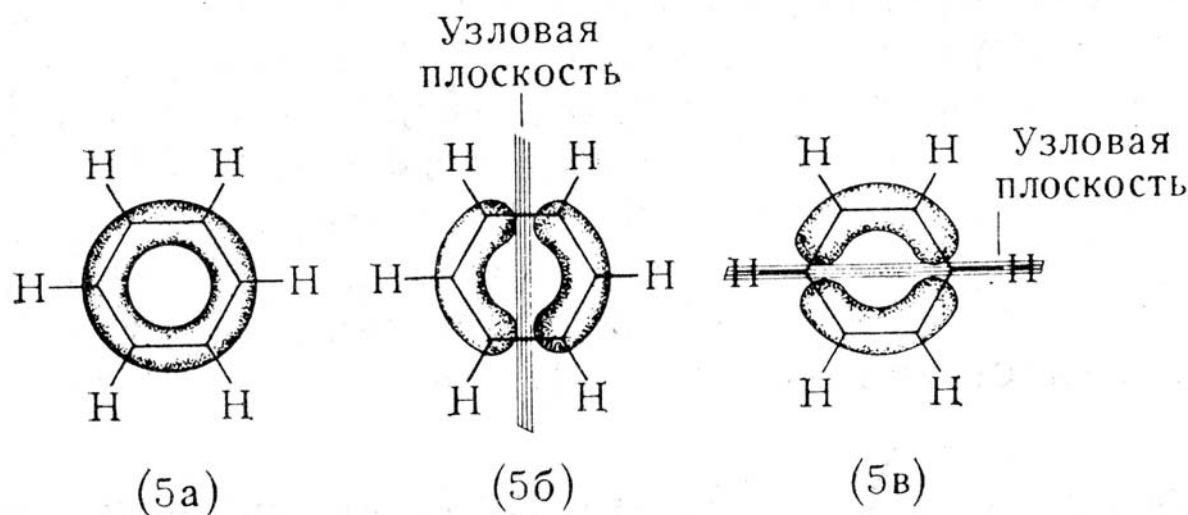


Рис. 1.11. Формы электронных облаков, связывающих МО бензола

На каждой МО Ψ_2 и Ψ_3 также находятся по два электрона — всего в молекуле бензола оказывается шесть π -электронов. В результате формируется кольцевое электронное облако над и под плоскостью кольца (6):

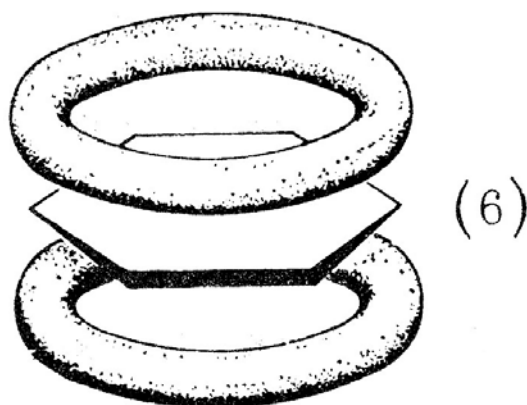
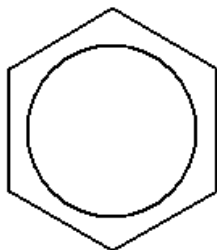


Рис. 1.12. Электронные π -облака бензола

Приведенная схема распределения электронов в молекуле бензола подтверждается тем, что все его углерод-углеродные связи имеют одну и ту же длину, равную $1,40 \text{ \AA}$; молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник, расстояния между атомами углерода в котором находятся между значениями длин простой $1,54 \text{ \AA}$ и двойной $1,33 \text{ \AA}$ углерод-углеродных связей. Чтобы подчеркнуть равноценность всех связей в молекуле бензола, ее изображают не формулами Кекуле, в которых связи неравноценны, а формулой вида:



1.2. Современные методы установления строения органических соединений

Использование современных аналитических методов позволяет исследовать параметры химического строения органических соединений, такие, как последовательность и кратность химических связей, координационное число атомов, взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле, внутреннее вращение молекул

и прочие перемещения с большими амплитудами, энергетические, электрические и другие молекулярные характеристики, промежуточные продукты и механизмы реакций.

Среди физических методов анализа наиболее обширной и важной по практическому значению является группа спектральных и других оптических методов анализа. Она включает методы эмиссионной атомной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии, электронной и инфракрасной спектроскопии и другие методы, основанные на измерении различных эффектов при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Эти методы позволяют изучать энергетические состояния атомов и молекул, определять разность энергетических уровней по определяемой частоте перехода и оценивать вероятность перехода по интенсивности полосы, а на их основе также многие другие характеристики молекул (симметрию, геометрию, электрические свойства и т. п.).

Именно эти методы и будут рассмотрены подробнее.

1.2.1. Атомная эмиссионная спектроскопия

Под эмиссионным спектральным анализом понимается совокупность методов определения химического состава вещества по наблюдению его спектра. Для целей эмиссионного спектрального анализа необходимо перевести анализируемое вещество в возбужденное состояние. Наиболее подходящим для этого является перевод всей или части пробы в парообразное состояние и возбуждение паров пробы нагреванием их до достаточно высокой температуры (1 000 – 5 000 °C).

При возбуждении молекулярное строение анализируемого вещества нарушается: происходит диссоциация большинства молекул и образование новых молекул, устойчивых при температуре разряда. Поэтому, за редким исключением, результаты анализа дают возможность судить об элементарном, а не молекулярном составе пробы, т.е. о количествах входящих в ее состав элементов, а не о тех соединениях, в виде которых эти элементы входят.

Основой качественного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа

сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линии. Однако общее число линий в спектре многих элементов очень велико. Нет необходимости, конечно, определять длины волн всех спектральных линий в пробе. Для целей качественного анализа необходимо установить наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических или последних полос. Для расшифровки спектра и определения длины волны анализируемой линии пользуются спектрами сравнения, в которых длины волн отдельных линий хорошо известны.

В органической химии атомная эмиссионная спектроскопия применяется для установления элементного состава соединений.

1.2.2. Электронная спектроскопия (ультрафиолетовая и видимая области спектра)

По данным электронной спектроскопии можно судить о структуре электронных оболочек органических молекул.

При поглощении электромагнитного излучения видимой и ультрафиолетовой части спектра изменяется энергетическое состояние электронных оболочек атомов и молекул. Спектры поглощения, полученные в этих областях, называются *электронными*. Поглощение веществом электромагнитных колебаний в ультрафиолетовой и видимой области обусловлено переходом электронов со связывающих орбиталей на разрыхляющие. Образующееся в результате такого перехода состояние молекулы называется возбужденным (значок *).

Электроны в атомах и молекулах занимают орбитали со строго определенной энергией. В обычных органических молекулах присутствуют электроны σ - и π -связей, а также электроны неподеленных пар гетероатомов (O, N, S и т. д.) или n – электроны. Их относительные энергетические уровни и сравнительные энергии возможных переходов представлены на рис. 1.13.

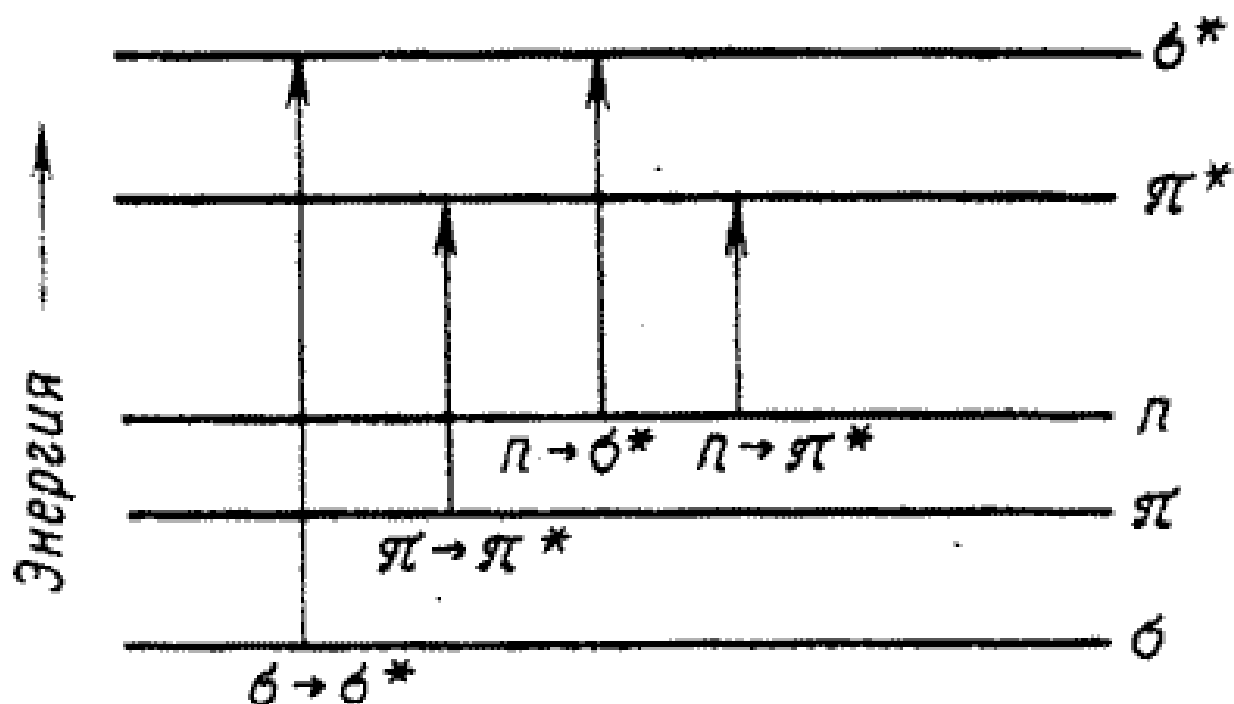


Рис.1.13. Схема электронных уровней и энергия возможных электронных переходов

Наибольшая энергия кванта излучения необходима для осуществления перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$, т.е. для возбуждения электронов прочной σ -связи необходимы кванты света минимальной длины. Энергия переходов $n \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ меньше, и, следовательно, длина волны света, возбуждающего такой переход, соответственно больше. Поскольку n -электроны не образуют связей, соответствующие разрыхляющие орбитали отсутствуют. Практическое значение имеют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, поскольку только им соответствуют длины волн, которые регистрируют с помощью аналитических приборов.

Группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания в видимой и ультрафиолетовой части спектра, называются *хромофорами*.

Основными хромофорами, дающими максимум поглощения в области 200 – 800 нм, являются системы сопряженных двойных связей. Сопряженные двойные связи будут поглощать кванты света с большей длиной волны, чем изолированные двойные связи. Для изолированных кратных связей в используемом для измерений интервале проявляется переход карбонильной группы $C=O$

($\lambda_{\text{max}} = 270$ нм). В ароматических системах переход электрона в возбужденное состояние осуществляется также при меньшей затрате энергии, чем в случае изолированной двойной связи.

Таким образом, основными хромофорами в УФ-спектроскопии являются сопряженные С=С-связи, карбонильная группа, ароматическое ядро и т.д. Исключение составляют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ изолированных двойных связей С=С и С=N-, а также тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\lambda_{\text{max}} = 180 - 650$ нм).

При изменении длины волны падающего на вещество потока электромагнитного излучения коэффициент его ослабления при прохождении через вещество изменяется по сложной зависимости.

Функция, связывающая коэффициент ослабления с длиной волны, называется *спектром поглощения вещества*. Спектрами называются также и другие оптические характеристики веществ: абсорбция вещества и светопропускание, вычерченные в зависимости от длины волны, частоты или волнового числа. Спектр в большинстве случаев представляет собой кривую с одним положим максимумом (рис. 1.14.).

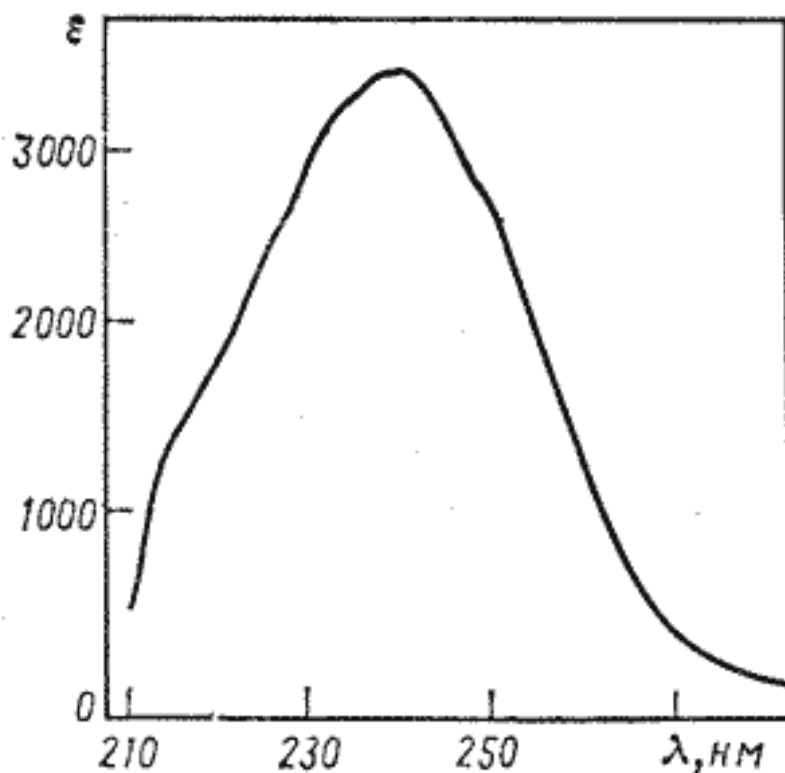


Рис. 1.14. УФ-спектр циклопентадиена

Спектр поглощения удобен для качественного анализа и идентификации и может претендовать на роль своеобразного паспорта вещества. Практически нет случаев, чтобы различные по химическому строению вещества имели полностью совпадающие спектры.

УФ-спектр органического вещества характеристичен, т. к. поглощение определяется только собственно хромофором и его ближайшим окружением, т. е. один и тот же хромофор проявляется практически одинаково как в исключительно простых, так и самых сложных молекулах.

В зависимости от непосредственного окружения одной и той же хромофорной группировки положение максимума поглощения в УФ-спектрах различных соединений может несколько меняться. Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий, например растворителя, обычно вызывает перемещение полосы поглощения.

Обычно УФ-спектр характеризуют длиной волны, при которой наблюдается максимум поглощения, и молярным коэффициентом ослабления в этом максимуме.

УФ-спектроскопия дает прекрасную возможность для количественного анализа веществ. Для этого записывают спектр поглощения анализируемого вещества при одной концентрации, выбирают максимум поглощения. Если в спектре имеется несколько полос, выбор обычно останавливается на наиболее интенсивной, так как работа в области максимума поглощения обеспечивает наиболее высокую чувствительность определения. Далее делают несколько разведений и при выбранном одном максимуме поглощения измеряют значения абсорбции излучения веществом (оптической плотности). Строят калибровочную кривую, затем измеряют абсорбцию анализируемого раствора и по графику определяют неизвестную концентрацию (рис. 1.15.).

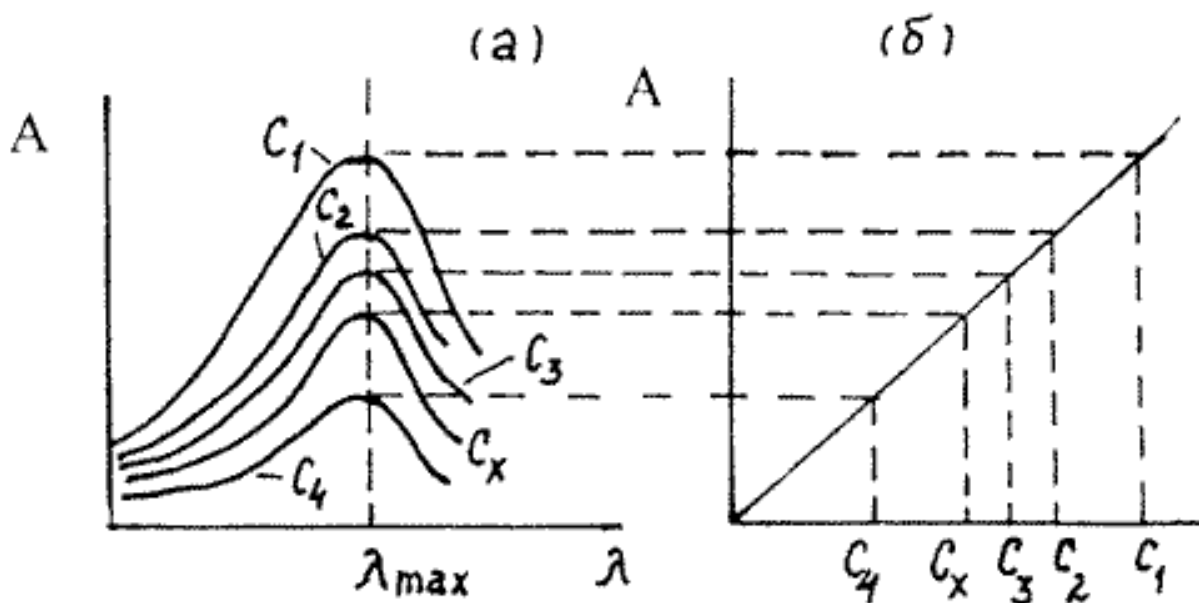


Рис. 1.15. Построение калибровочной кривой (б) по спектрам поглощения (а)

1.2.3. Методы колебательной спектроскопии

Колебательные спектры молекул экспериментально изучаются методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света. Эти спектры связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями, т.е., в классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений, и определяются строением молекулы. Число и частоты полос зависят от числа образующих молекулу атомов, масс атомных ядер, строения и симметрии равновесной ядерной конфигурации, а также от внутримолекулярных сил. Что касается распределения интенсивности в спектре, то оно определяется электрическим дипольным моментом (μ) и поляризуемостью (α), а также их изменением в процессе колебаний.

Современные методы колебательной спектроскопии получили очень широкое распространение, и, например, без стандартного ИК-спектрометра не обходится в настоящее время практически ни одна химическая лаборатория. В силу исключительно высокой специфичности ИК- и КР-спектров, которые сравнивают даже с дактилоскопическими отпечатками, они служат незаменимым средством идентификации соединений и используются в

аналитических целях. По колебательным спектрам проводят структурные исследования, определяют симметрию молекул, наличие тех или иных функциональных групп, получают другие сведения о строении и внутримолекулярных силах. Поскольку спектр чувствителен по отношению к малейшим изменениям структуры и силового поля молекулы, методы ИК- и КР-спектроскопии позволяют изучать также различные межмолекулярные взаимодействия.

Физическая природа ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния различна. В ИК-спектрах проявляются колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента молекулы (μ), в спектрах КР активны колебания, при которых происходит изменение поляризуемости молекулы (α). Согласно этому имеется правило альтернативного запрета: в случае центросимметричных молекул в ИК-спектрах активны колебания, антисимметричные относительно центра симметрии, в КР-спектрах – колебания, симметричные относительно центра симметрии. ИК- и КР-спектры различаются между собой, дополняя друг друга.

Инфракрасная спектроскопия

При поглощении электромагнитного излучения инфракрасной области спектра веществом происходят переходы между колебательными энергетическими уровнями молекулы, расстояние между которыми соответствует энергии квантов инфракрасных лучей. Колебательные спектры обусловлены в первую очередь смещениями ядер атомов, вследствие этого по ИК-спектрам можно устанавливать структуру молекул.

Колебания молекул проявляются в спектрах поглощения в инфракрасной области. Основными типами колебаний являются валентные и деформационные.

Валентными колебаниями называются колебания ядер атомов вдоль линии связи, они обозначаются буквой ν ($\nu_{C=C}$, $\nu_{C=O}$ и т.д.). Приближенной механической моделью валентных колебаний может служить система из двух шаров, связанных жесткой пружиной (рис. 1.16.А). Валентные колебания подразделяются на синфазные или симметричные (ν^S), и антифазные, или асимметричные (несимметричные), – ν^{as} . Это возможно в системе из трех

или четырех (рис. 1.16.Б) атомов (например, молекула ацетилена).

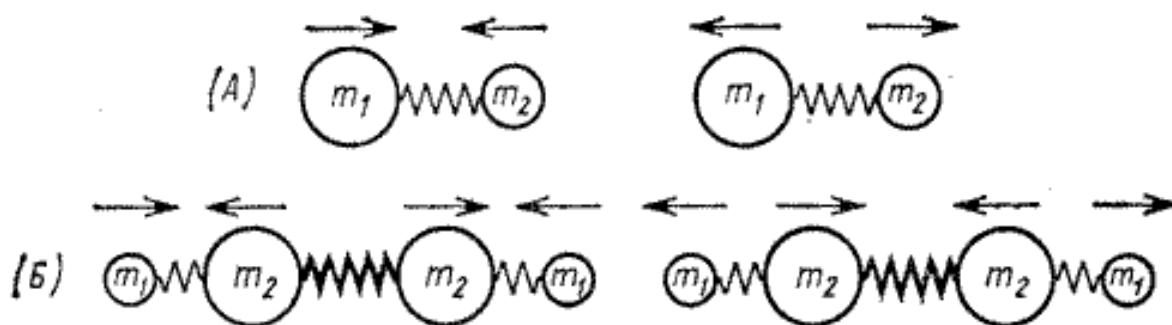


Рис. 1.16. А – механическая модель валентных колебаний атомов в молекуле. Б – модель симметричных и асимметричных колебаний в системе 4 атомов

Деформационные колебания связаны с изменением валентного угла, образованного связями у общего атома. Для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют меньшую частоту (меньшее волновое число). Деформационные колебания подразделяются на ножничные, маятниковые, веерные и крутильные (рис. 1.17.).

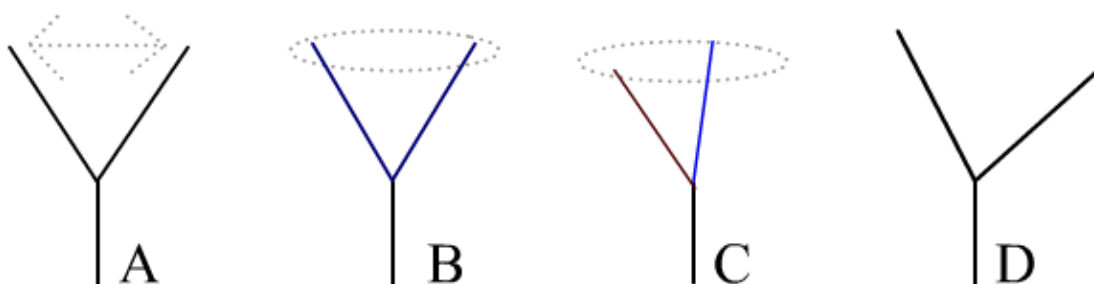


Рис. 1.17. Деформационные колебания метиленовой группы (CH_2):
А – ножничное, В – веерное, С – крутильное, D – маятниковое

В многоатомной органической молекуле происходят колебания всех атомов. Вследствие ангармоничности колебаний, кроме основных частот, в спектрах наблюдаются, обычно в виде слабых полос, обертоны и составные частоты. Обертоны – колебания, частота которых больше в целое число раз, чем у основных (2ν , 3ν и т. д.). Составные частоты являются суммой или разностью двух различных фундаментальных частот. Каждому из типов ко-

лебаний в молекулах и их суперпозициям отвечают соответствующие полосы, что придает инфракрасным спектрам значительную сложность по сравнению с электронными.

В целом инфракрасные спектры многоатомных соединений сильно отличаются от УФ- и видимых спектров. Различия вытекают из природы взаимодействия поглощающих молекул и их окружения. В УФ-спектрах линии поглощения уширяются и стремятся слиться в широкие полосы поглощения. Большая ширина полосы поглощения обусловлена окружением хромофора, а также тем, что помимо основных уровней электронных переходов в хромофоре существуют подуровни, связанные с колебаниями молекулы. В ИК-спектре, наоборот, частота и коэффициент ослабления, соответствующие отдельному фрагменту (связи), обычно мало меняются с изменением окружения. Поэтому линии в ИК-спектре не сливаются в полосу.

Обычно по оси ординат при построении ИК-спектров откладывают светопропускание в процентах, а не абсорбцию (оптическую плотность). По оси абсцисс откладывают волновое число в обратных сантиметрах (см^{-1}), а иногда длину волны (рис. 1.18.).

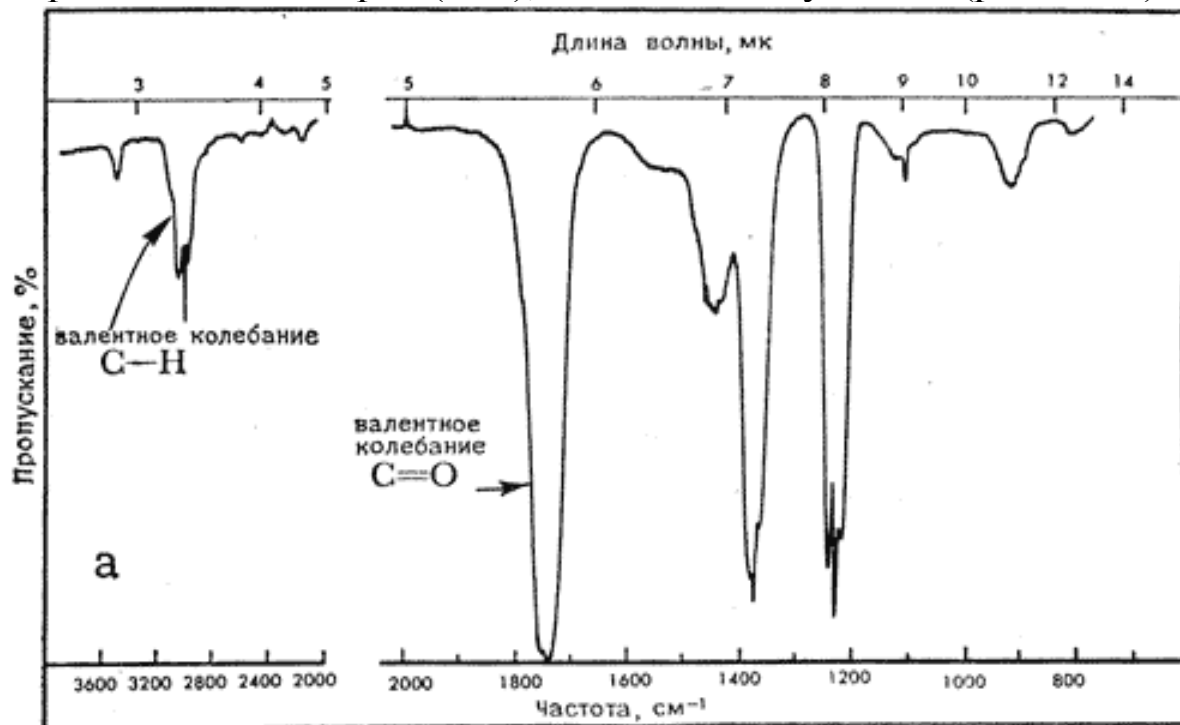


Рис. 1.18. Спектр поглощения ацетона в инфракрасной области

Полосы в колебательных спектрах делятся на два типа: характеристические (в основном валентные колебания), присутствие которых в спектре доказывает наличие в исследуемом веществе определенных структурных элементов, и нехарактеристические.

Характеристическое колебание принадлежит определенной связи (С-Н, О-Н, N-H, и др.) и, следовательно, имеет достаточно постоянную частоту в различных веществах.

Нехарактеристические колебания занимают область $400 - 1000 \text{ см}^{-1}$. Это область колебаний углеродного скелета молекулы, резко реагирующая на изменения в структуре.

Полный спектр органического соединения (от 4000 до 400 см^{-1}) дает возможность устанавливать идентичность веществ. Вещества идентичны, если их инфракрасные спектры, измеренные в одинаковых условиях, совпадают. Изменение групповых частот внутри интервала, приведенного в корреляционных таблицах, связано с межмолекулярными и внутримолекулярными взаимодействиями в веществе.

Для расшифровки инфракрасного спектра необходимо идентифицировать полосы поглощения, т.е. установить принадлежность каждой из полос спектра определенным атомным группировкам. Значения волновых чисел для различных групп находят в корреляционных диаграммах и таблицах характеристических частот.

С помощью корреляционных диаграмм устанавливают приблизительно, какая часть инфракрасного спектра представляет для данного исследования наибольший интерес. Затем по таблицам характеристических частот уточняют положение ожидаемых полос в спектрах. В расшифровке спектров помогают атласы, объединяющие спектры веществ определенного класса.

Спектроскопия комбинационного рассеивания

В 1928 г. Раман, одновременно Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам в СССР, обнаружили экспериментально, что в рассеянном излучении наблюдаются линии слабой интенсивности, отсутствующие у падающего излучения. Разности частот между слабыми линиями и возбуждающей линией являются характерными для рассеивающего вещества и не зависят от частоты возбуждающей линии.

Согласно этой схеме молекула, взаимодействуя с фотоном монохроматического излучения, сначала возбуждается до какого-то неустойчивого, так называемого виртуального, состояния. Затем она может отдавать этот фотон, не обмениваясь с ним энергией, т. е. возвращаясь в исходное состояние, – это рэлеевское рассеяние света. Возможно, однако, заимствование молекулой части энергии фотона, т. е. отдается фотон меньшей энергии, а молекула переходит на более высокий по сравнению с исходным энергетический уровень – это стоксово КР. Если молекула уже находилась в возбужденном состоянии E' , то при взаимодействии с фотоном она может отдавать часть своей энергии, рассеивая фотон большей энергии и переходя на более низкий энергетический уровень – это антистоксово КР. В связи с меньшей заселенностью более высоких уровней антистоксовых переходов в единицу времени происходит меньше, чем стоксовых, так что интенсивность стоксовых линий КР намного больше и обычно регистрируют именно такие спектры КР. Они расположены с красной стороны, т.е. со стороны больших длин волн или меньших частот от рэлеевской линии.

Основной физической величиной, определяющей свойства рассеянного веществом электромагнитного излучения, является поляризуемость молекул. Поляризуемость – способность к наведению диполя под действием электромагнитного поля фотона, попадающего в молекулу. При этом молекула не обязательно должна быть диполем, тогда как для поглощения инфракрасного излучения молекула должна обладать постоянным дипольным моментом. Следовательно, частоты, наблюдаемые в ИК-спектре, могут не проявляться в рамановском спектре, и наоборот.

Производные поляризуемости и дипольного момента изменяются по-разному, это и приводит к различиям между ИК- и КР-спектрами. При сравнении ИК- и КР-спектров может быть получена ценная информация относительно симметрии молекул. Причина заключается в том, что электрически симметричная связь не поглощает в инфракрасной области. В такой молекуле, как этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, валентные колебания двойной связи симметричны, поскольку оба конца молекулы одинаковы. В результате в ИК-спектре не проявляется поглощение, обусловленное валентными

колебаниями двойной связи; оно оказывается слабым во всех этиленах, строение которых близко к симметричному. Однако это колебание сильно проявляется в КР-спектре этилена и свидетельствует о симметричности структуры этилена.

В качестве общего вывода можно сказать, что молекула не имеет существенных свойств симметрии, если всем ее полосам поглощения в ИК-спектре соответствуют линии в спектре комбинационного рассеяния. Для иллюстрации этих эффектов на рис. 1.19 и 1.20 приведены ИК- и КР-спектры тетрахлорэтилена и циклогексена.

Спектроскопия комбинационного рассеяния, так же как и инфракрасная, позволяет определять частоты колебаний молекул. Эти два спектральных метода, дополняя друг друга, открывают более широкие возможности для установления структуры органических соединений и используются также в количественном анализе.

1.2.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – один из самых информативных методов анализа. С его помощью можно проводить исследования молекулярной структуры и динамики молекул, межмолекулярных взаимодействий, механизмов химических реакций и количественного анализа веществ в различных агрегатных состояниях; с его помощью возможно установление структуры промежуточных продуктов химической реакции: ионов, радикалов, ион-радикалов и др. ЯМР-спектроскопию применяют для количественного анализа сложных смесей: продуктов реакции, стереоизомеров, таутомеров и др. Все это обусловлено простотой получения спектров и их высокой информативностью. Спектры ЯМР индивидуальны, т.к. их вид и характеристики зависят от взаимодействия ядер и электронов, т.е. определяются всей структурой молекулы.

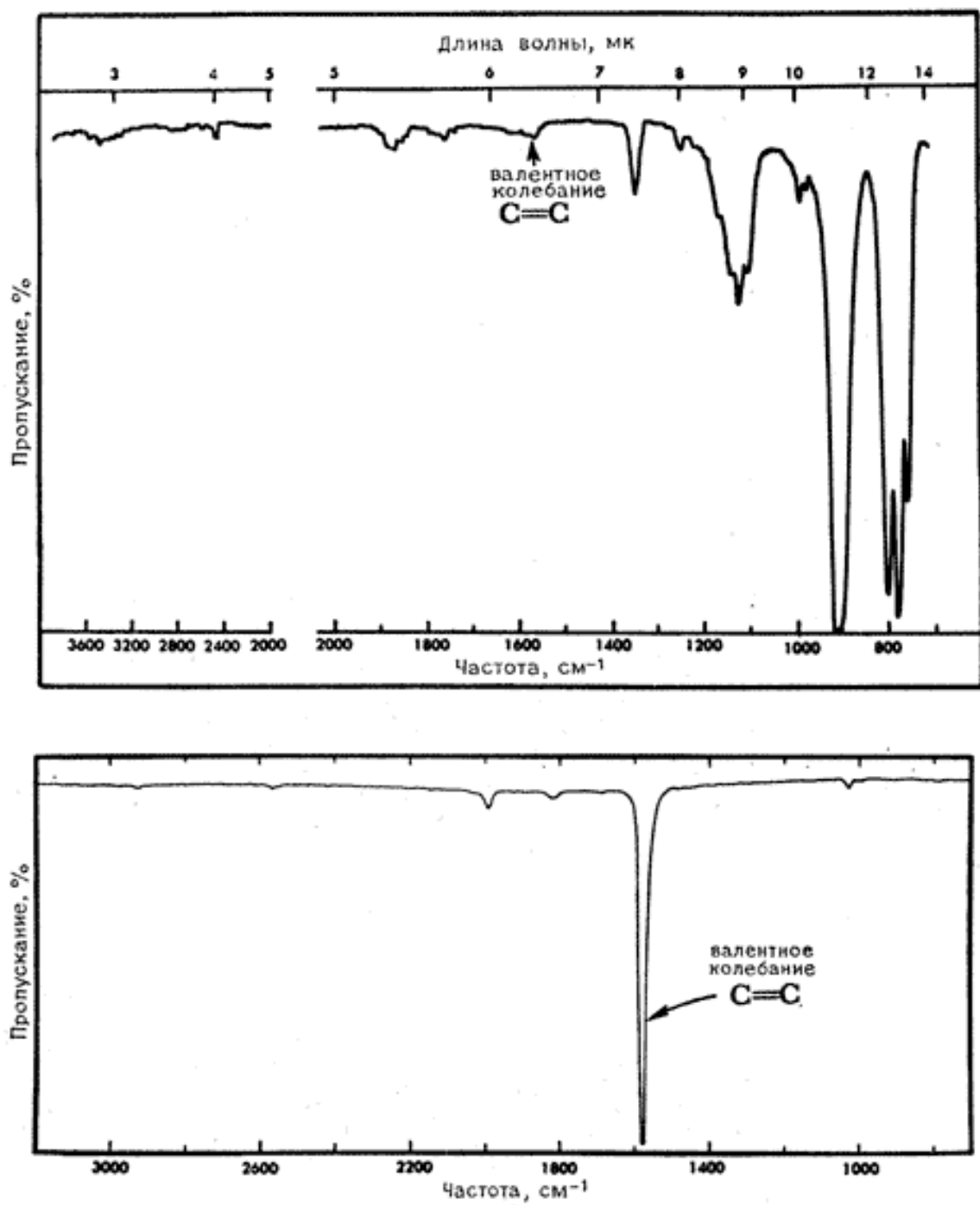


Рис. 1.19. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния тетрахлорэтилена (разметка горизонтальных шкал неодинакова)

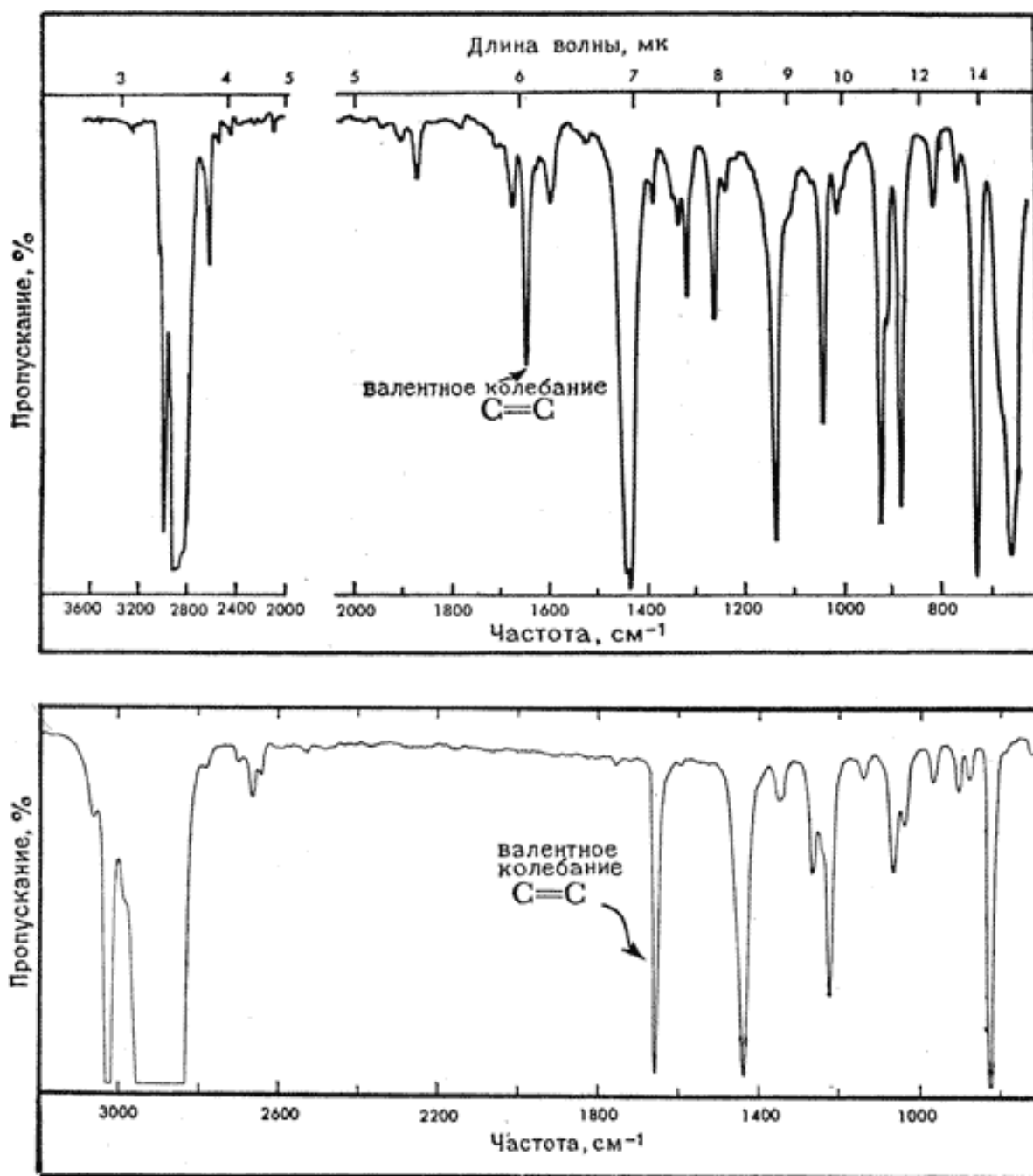


Рис. 1.20. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния циклогексена (разметка горизонтальных шкал неодинакова)

Этот вид спектроскопии основан на простых принципах. Атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, обладающих спином $m_I = \frac{1}{2}$, и может также иметь отличный от нуля результирующий спин I (суммарный). Отсутствие или наличие спина ядра и его значение определяются числом протонов и нейтронов, т.е.

связаны с такими характеристиками ядра, как его заряд (порядковый номер элемента), равный сумме зарядов протонов, и массовое число (сумма масс протонов и нейтронов). Ядра с четными числами протонов не имеют спина. Для них $I=0$ и магнитный момент также равен нулю. Именно поэтому ядра с четным массовым числом и четным атомным номером не будут обладать магнитными свойствами и не дают сигналов ЯМР. Ядра с нечетным массовым числом имеют отличный от нуля спин. Магнитными свойствами всегда обладают ядра с массой, выражаемой нечетным числом: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P и т.д. (ядра, имеющие полуцелочисленный спин $I=1/2, 3/2, 5/2$). Спектры ЯМР этих атомов получили большое распространение в органической химии (это атомы с ненулевыми ядерными магнитными моментами).

Ядра подобных атомов действуют как магниты, которые в отсутствие магнитного поля ориентированы случайным образом. В магнитном поле они поворачиваются в направлении магнитного поля или против него, т.е. во внешнем магнитном поле такие ядра могут находиться в двух энергетических состояниях: они ориентированы по полю или против поля.

В ЯМР-спектроскопии определяется энергия, необходимая для изменения направления магнитных ядер в магнитном поле.

С помощью высокочастотного электромагнитного излучения можно вызвать переходы между энергетическими состояниями. При переходе с нижнего уровня на верхний происходит поглощение энергии. Поглощение энергии можно обнаружить, усилить и записать как спектральную линию, или так называемый резонансный сигнал (рис. 1.21).

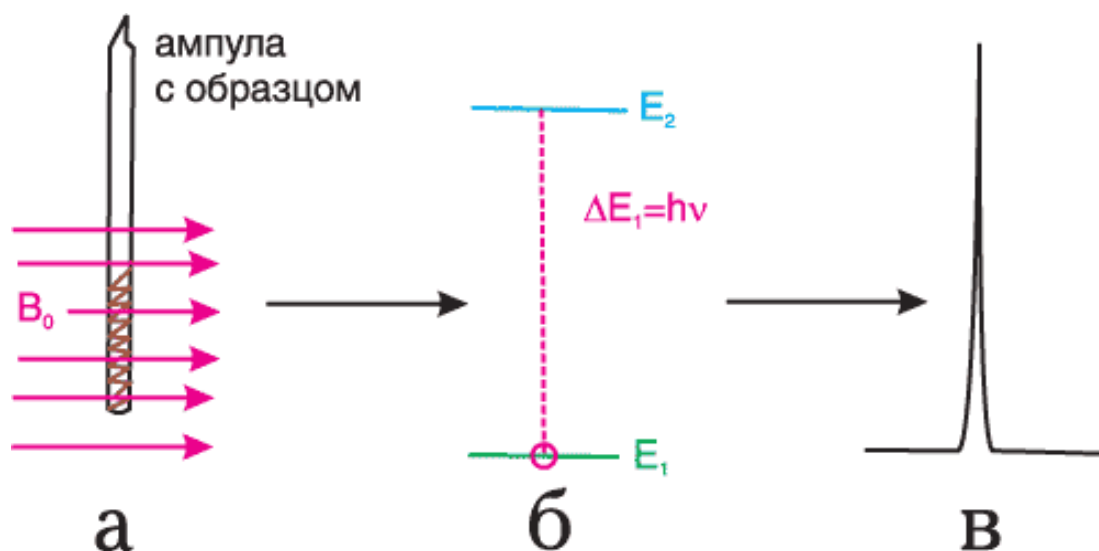


Рис.1.21. а) образец в магнитном поле, б) диаграмма энергетических уровней, в) резонансный сигнал

Сигналы ЯМР отражают влияние целого ряда слабых взаимодействий между ядрами и электронами внутри молекулы, между различными ядрами одной молекулы и между ядрами соседних молекул.

В ЯМР-спектроскопии помещают образец одновременно в два магнитных поля – одно постоянное, а другое – радиочастотное. Его подвергают воздействию электромагнитного излучения, частоту которого можно менять так, что ядра возбуждаются, когда накладываются соответствующие резонансные частоты. Как источник возбуждающего излучения используется радиочастотный генератор, или передатчик, а поглощение ядрами энергии передатчика можно зарегистрировать с помощью радиочастотного моста. При определенном сочетании полей образец поглощает энергию, что приводит к получению ЯМР-сигнала на выходе высокочастотного усилителя. Сигнал усиливается и записывается самописцем.

Одним из распространенных ядер, сигналы которого применяются в методе ЯМР, является ядро водорода ^1H , спин которого равен $1/2$, и резонансные линии в спектрах растворов получаются узкими, что упрощает их интерпретацию. Ядро ^1H имеет самый высокий магнитный момент среди всех других ядер. Именно величина магнитного момента определяет интенсивность сигнала при одном и том же магнитном поле. Кроме того, естественное

содержание ^1H в природе составляет почти 100% (в отличие от ядер других атомов, способных к проявлению эффекта ЯМР). В данной главе рассматриваем протонный магнитный резонанс ЯМР ^1H .

Широко используется для исследования органических соединений ядро углерода ^{13}C , однако чувствительность метода ЯМР в этом случае невысока, т.к. содержание изотопа ^{13}C в природном углероде составляет лишь 1,1%. Поэтому для записи спектра ^{13}C необходимо проводить накопление сигнала, что требует дополнительного времени.

Важнейшими характеристиками ЯМР-спектроскопии являются химический сдвиг (определяемый по центру мультиплета), мультиплетность сигнала, связанная с числом взаимодействующих ядер и их спинами, константы спин-спинового взаимодействия ядер, интегральная интенсивность сигналов (мультиплетов), отношение интенсивностей компонент мультиплета.

В химическом соединении каждое ядро окружено облаком электронов, которые находятся в движении. Под влиянием приложенного магнитного поля эти электроны (имеющие собственные магнитные моменты) ориентируются таким образом, что противодействуют приложенному полю. Тогда возникает частичное экранирование ядра от внешнего поля. Следовательно, необходимо слегка изменить либо частоту, либо напряженность поля, чтобы экранированное ядро оказалось в условиях резонанса.

Для различных групп ядер, находящихся в определенном окружении в молекуле, можно зафиксировать целый набор линий поглощения или ЯМР-сигналов. Например, в ЯМР-спектре ^1H этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) присутствуют три различных сигнала от протонов гидроксильной группы, метиленовой и метильной групп.

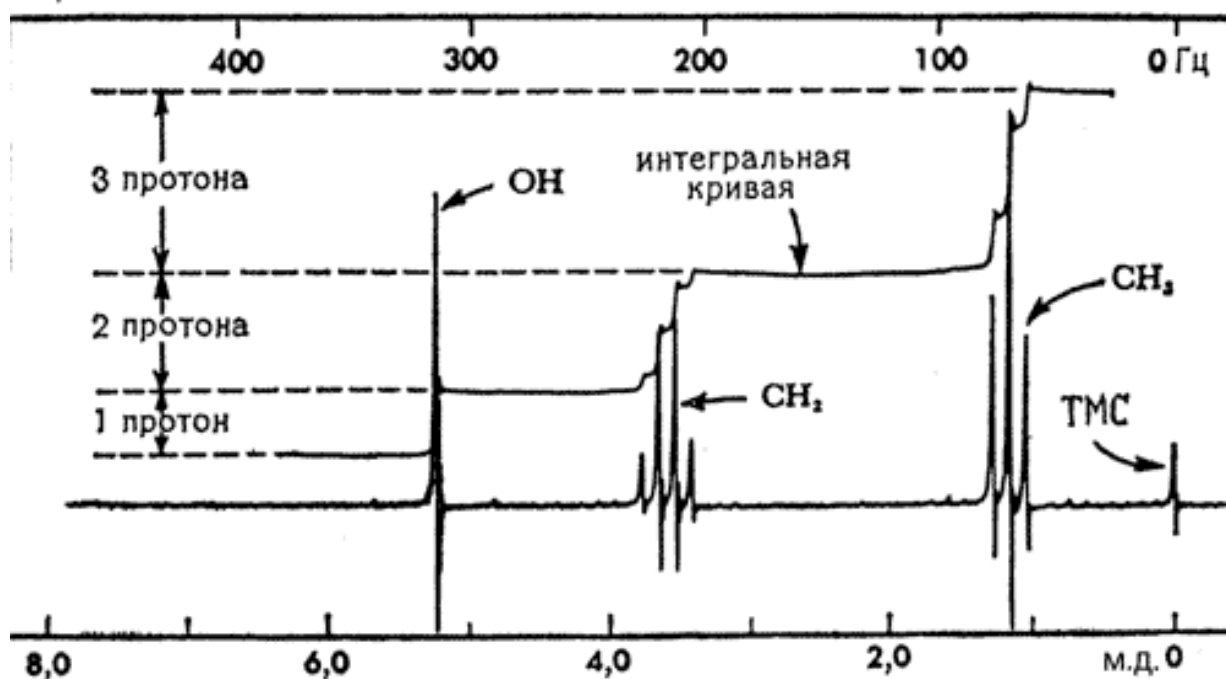


Рис. 1.22. ПМР-спектр этанола

Этот эффект вызван различным химическим окружением протонов в молекуле. Его называют химическим сдвигом резонансной частоты или просто химическим сдвигом. Химический сдвиг (δ) пропорционален постоянному магнитному полю H и резонансной частоте. Химические сдвиги ЯМР обусловлены электронным экранированием ядер, а величина химического сдвига зависит от наличия тех или иных заместителей. Химический сдвиг является основной характеристикой атома или группы эквивалентных атомов, входящих в молекулу. Для ЯМР- 1H -спектроскопии в первом приближении причиной химического сдвига являются электроны связи C-H, в образовании которой участвует данный атом водорода.

Экранирование тем эффективнее (т. е. константа экранирования тем больше), чем больше электронов расположено вблизи ядра.

Химические сдвиги (δ) измеряют в безразмерных единицах — миллионных долях (м.д.) от приложенного магнитного поля H_0 (или рабочей частоты спектрометра ν_0).

Химические сдвиги всегда измеряют относительно какого-либо стандарта. В качестве стандартов используют тетраметилсилан (ТМС) — или гексаметилдисилоксан (ГМДС), которые

удобны тем, что дают узкие и сильные резонансные сигналы в области, где поглощают только очень немногие виды протонов.

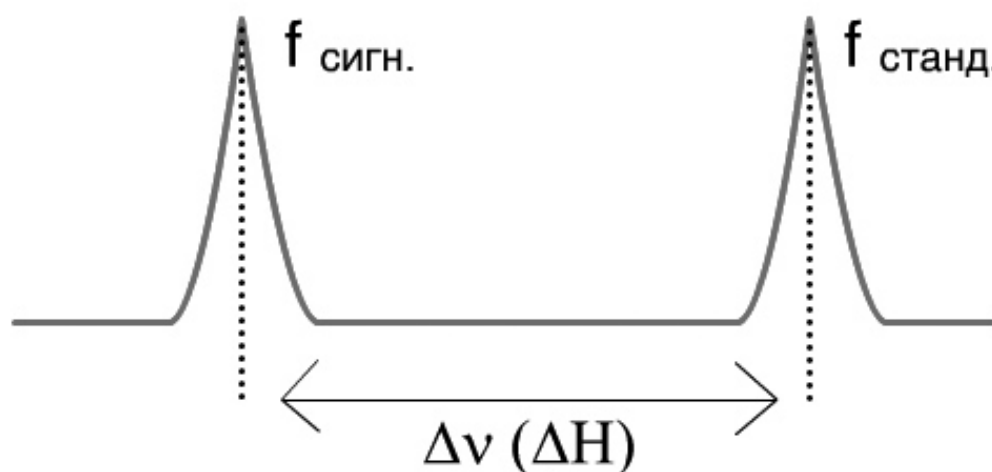


Рис. 1.23. Положение резонансного сигнала в ЯМР-спектре

Спин-спиновое взаимодействие является важнейшей характеристикой строения сложных органических молекул, их пространственного строения и электронного распределения. Между ядерными спинами в молекулах возникает взаимодействие, приводящее к расщеплению или мультиплетности сигналов по формуле.

Если протон при соседнем углеродном атоме отсутствует (например, в группировках $-\text{OCH}_3$, $-\text{COCH}_3$), спин-спиновое взаимодействие не проявляется; в спектре возникает одиночный сигнал, или синглет. При наличии протонов в соседних группах наблюдается расщепление сигналов, а характер расщепления зависит от числа взаимодействующих ядер.

Величины расщеплений сигналов в спектрах ПМР, т.е. константы спин-спинового взаимодействия, используются для идентификации соединений, для определения положения заместителя, наряду с химическим сдвигом.

1.2.5. Метод электронного парамагнитного резонанса

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) относится к резонансным методам исследования, когда можно наблюдать резонансное поглощение энергии излучения при определен-

ном значении магнитного поля. Резонансное поглощение электромагнитного излучения системами, содержащими неспаренные электроны, в статическом магнитном поле называют "парамагнитным резонансом", "электронным парамагнитным резонансом", "электронным спиновым резонансом".

Метод спектроскопии ЭПР, являющийся одним из широко используемых и продуктивных физических методов исследования структуры и механизмов реакций в химии, применим только к парамагнитным образцам (содержащим неспаренные электроны).

К ним относятся:

а) атомы или ионы с незаполненными внутренними электронными оболочками (например, ионы переходных элементов);

б) атомы и молекулы с нечетным числом электронов (например, H, N, NO, NO₂);

в) свободные радикалы с одним или несколькими неспаренными электронами. Свободные радикалы анализируют в твердой, жидкой и газовой фазах;

г) металлы, полупроводники;

д) включения в твердых телах, в том числе точечные дефекты (локальные нарушения кристаллической решетки). К ним относятся F-центры – электроны, захваченные вакансиями отрицательных ионов. Парамагнитный центр также может образовать недостаток электрона ("положительная дырка");

е) ион-радикалы. Из термина "ион-радикалы" следует, что ион-радикалы – это соединения, несущие одновременно и заряд, и неспаренный электрон. Ионы бывают двух видов: катионы и анионы, поэтому и ион-радикалы также могут быть двух видов: катион-радикалы и анион-радикалы.

Радикалы и ион-радикалы являются распространенными промежуточными частицами в органических реакциях, и поэтому метод ЭПР часто применяют в органической химии.

Метод ЭПР основан на наличии у неспаренного электрона магнитного момента. В частицах, содержащих неспаренные электроны, возможен переход последних с одного энергетического уровня на другой при определенном соотношении напряженности магнитного поля и частоты дополнительного электромагнитного излучения. Спин электрона или спиновое квантовое число

(m_s) может иметь только два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Одному значению соответствует ориентировка спина параллельно магнитному полю, второму – противоположное направление. Если же магнитное поле отсутствует, спины ориентированы случайным образом (рис. 1.24.), а энергия практически не отличается друг от друга (один энергетический уровень).

Постоянное внешнее магнитное поле снимает это вырождение и появляются два энергетических уровня: верхний уровень, имеющий спин $m_s = -\frac{1}{2}$, и нижний со спином $m_s = +\frac{1}{2}$. В случае внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов ориентируются в зависимости от величины спинового магнитного момента.

При воздействии переменного сверхвысокочастотного поля перпендикулярно постоянному полю на систему спинов при условии резонанса произойдет опрокидывание электронов с параллельной ориентацией в состояние с антипараллельной ориентацией, переход электронов на другой энергетический спиновой подуровень, т.к. происходит переход с более низкого энергетического уровня на более высокий энергетический уровень (рис. 1.25.).

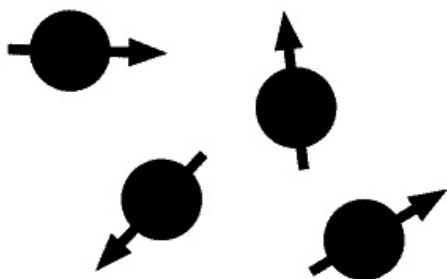


Рис. 1.24. Магнитные моменты электронов в отсутствие магнитного поля

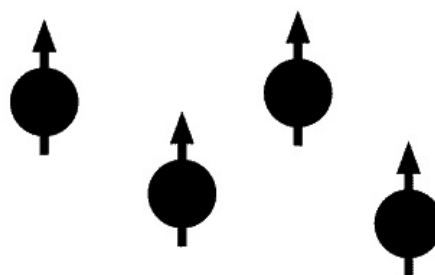


Рис. 1.25. Магнитные моменты электронов при наличии магнитного поля и переменного сверхвысокочастотного поля

Этот процесс сопровождается поглощением энергии. Последнее наблюдается при определенном значении частоты переменного сверхвысокочастотного поля, которое зависит от природы исследуемой частицы. Таким образом, характеристики резонансной частоты (спектр ЭПР) могут быть использованы для исследования структуры и механизмов реакций.

1.2.6. Метод масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия в отличие от других физико-химических методов анализа относится к деструктивным методам (при проведении анализа образец разлагается и исследуются его фрагменты). Структурная масс-спектрометрия основана на разрушении молекулы под действием электронного удара и химической ионизации и на процессе регистрации отношения массы к заряду образующихся осколков. Ионизация с помощью электронного удара – это получение ионов с помощью пучка электронов из нагретого катода. Ионы могут образоваться также в результате вторичного процесса при протекании ион-молекулярной реакции в газовой фазе. Этот способ называют химической ионизацией.

Воздействие на молекулы осуществляется пучком электронов средних энергий в высоком вакууме. Принцип образования масс-спектра заключается в регистрации ионов, возникающих при ионизации нейтральных молекул.

Принцип образования масс-спектра заключается в регистрации ионов, возникающих при ионизации нейтральных молекул. Для получения масс-спектра пары вещества небольшими количествами с помощью специальной системы напуска вводятся в ионизационную камеру, в которой поддерживается глубокий вакуум (остаточное давление около 10^{-6} мм рт.ст.). Поток электронов, излучаемых раскаленным катодом, бомбардирует исследуемое вещество. Образующиеся ионы могут выталкиваться из ионизационной камеры небольшой разностью потенциалов. Выходящий поток ионов ускоряется, фокусируется сильным электрическим полем и попадает в магнитное поле. В ходе такой бомбардировки молекул продукта электронами образуются положительные частицы, отрицательные, а также нейтральные. Положительные ионы преобладают над отрицательными ионами, что объясняется наибольшей устойчивостью. Отрицательный ион теряет свой избыточный электрон значительно легче, чем положительный ион теряет избыток протонов или присоединяет еще один электрон.

В магнитном поле частицы, имеющие положительный заряд и отрицательный, отклоняются в разные стороны, а нейтральные частицы движутся без отклонения. Отклонения заряженных частиц могут быть различны, они зависят от заряда и массы, причем

отклонения прямо пропорциональны заряду и обратно пропорциональны массе, приходящейся на единицу заряда (m/z).

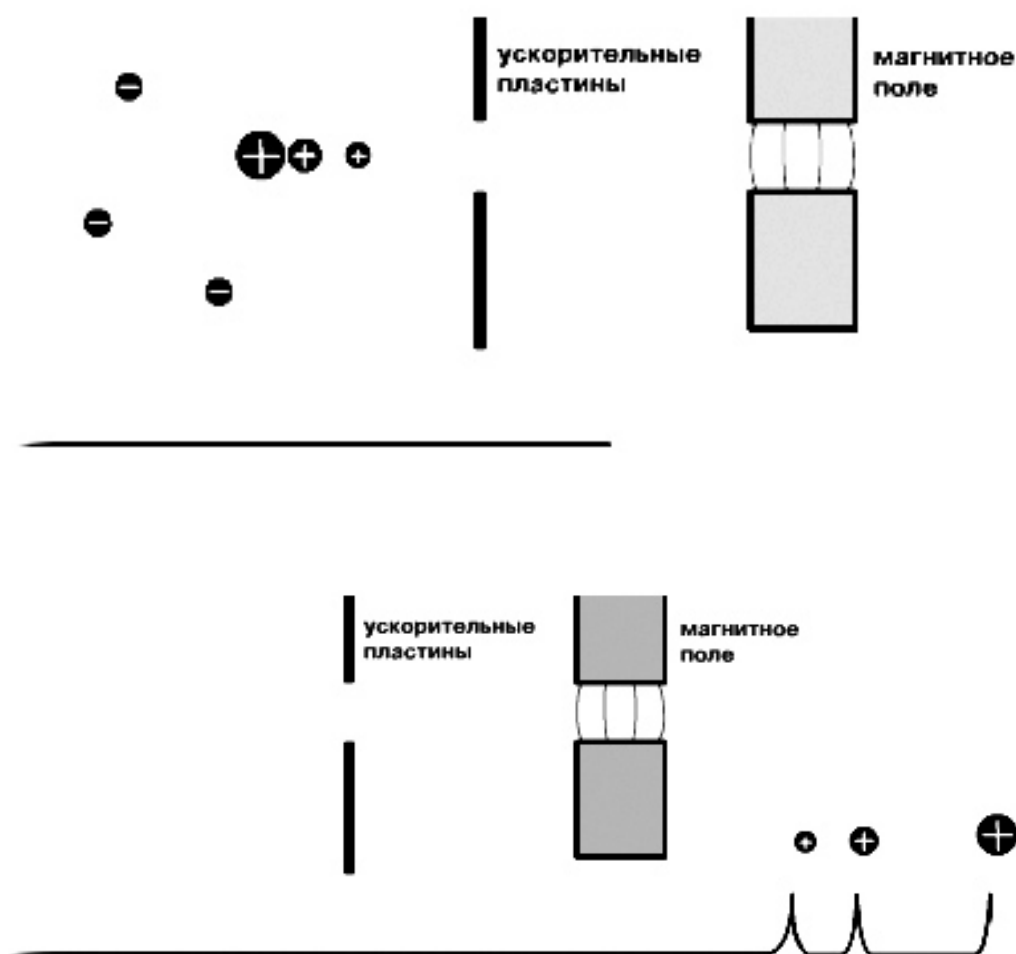


Рис. 1.26. Схема формирования масс-спектра

Масс-спектрометрия позволяет проводить идентификацию структур исследуемых соединений, определение молекулярной массы и брутто-формулы соединения по картине спектра в области молекулярного иона, дает возможность установления характера соединения, принадлежности к тем или иным классам органических веществ. Масс-спектрометрия позволяет выявлять отдельные фрагменты структуры по сериям молекулярного и главных осколочных ионов. Масс-спектрометрия с другими физико-химическими методами анализа дает исчерпывающее доказательство структуры или указание ограниченного числа изомеров.

Этот метод позволяет проводить анализы качественного и количественного состава смесей, содержащих частицы разной массы. Для органических веществ масс-спектрометрия применяется для идентификации и установления их структуры.

В обычной масс-спектрометрии регистрируют только положительные частицы. Если заряд частицы равен единице, отношение m/z эквивалентно массе.

Таким образом, масс-спектр вещества – это совокупность сигналов всех образовавшихся ионов, разделенных в зависимости от отношения их массы к заряду. Сигналы детектируются с помощью фотоэлектронных умножителей и записываются на специальной фотобумаге быстродействующими осциллографами.

Прежде всего, на спектрограмме размечают шкалу массовых чисел ионов, измеряют интенсивности всех пиков и представляют полученный спектр в нормализованном виде, при этом за 100% принимается или интенсивность максимального пика (первый способ), или сумма интенсивностей всех пиков (второй способ). Масс-спектры представляются в графическом виде (рис. 1.27) или цифровой форме.

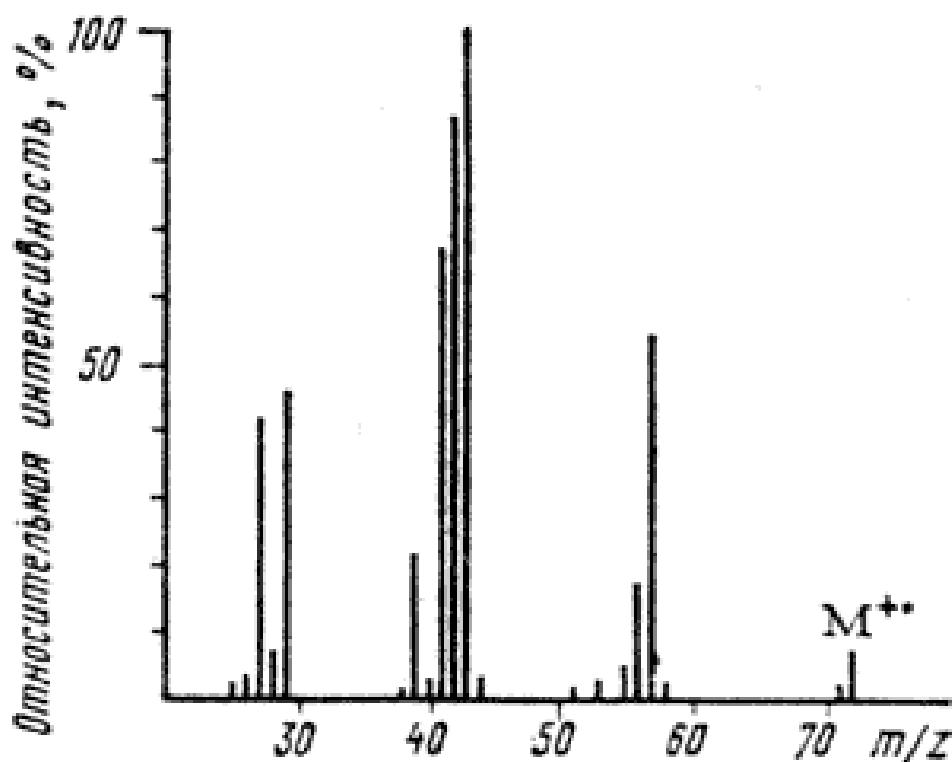


Рис. 1.27. Графическая форма представления масс-спектра

Для компонентов смеси масс-спектры фрагментов аддитивны, поэтому для разделения смеси можно анализировать только в случае наличия спектров различных компонентов, причем записанных в тех же условиях. Такая задача предусматривает решение системы из n уравнений с n неизвестными для смеси из n компонентов.

1.3. Номенклатура органических соединений

Правильное название органического соединения независимо от его класса является важнейшей задачей. В органической химии различают три типа номенклатур.

Эмпирическая номенклатура. Названия органических соединений даются случайно. Обычно они указывают или на их природный источник, или на какое-либо их свойство, которое было подмечено химиками, впервые получившими данное соединение. Например, щавелевая, яблочная или молочная кислоты, ацетон, уксусная кислота и другие.

Рациональная номенклатура. За основу названия выбирается, как правило, простейший (первый) представитель гомологического ряда (для предельных углеводородов – метан) с указанием названия заместителей-радикалов.

Основные положения современной *систематической номенклатуры* были приняты в 1892 г. на съезде химиков в Женеве, а изменения и дополнения к ней – на съездах химиков в 1957, 1965 гг. в Париже.

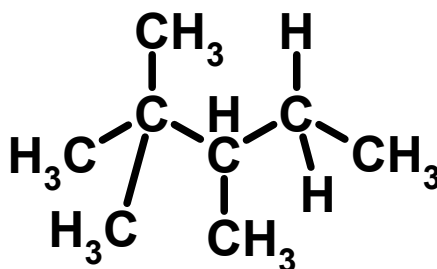
Для того чтобы дать названия изомерам с разветвленной цепью, необходимо знать наименования простейших одновалентных органических радикалов, т.е. остатков молекул, образующихся в результате отрыва атома водорода от предельных углеводородов. Заменяя “ан” на “ил” в названиях предельных углеводородов, получают названия одновалентных радикалов (метан – метил, этан – этил, пропан – пропил, бутан – бутил и т.д.). Если свободная валентность в радикале принадлежит атому углерода, имеющему только одну непосредственную связь с углеродными атомами, то радикал называется первичным. При наличии двух таких связей у атома углерода – вторичным, трех –

третичным. Для того чтобы правильно дать название соединения по систематической номенклатуре, надо:

1. Выбрать самую длинную неразветвленную углерод-углеродную цепь и пронумеровать атомы углерода с того конца, к которому ближе разветвление цепи;

2. В названии цифрами указать места заместителей, назвать заместителей и указать их количество;

3. Назвать углеводород, которому отвечает самая длинная углерод-углеродная цепь, например:



2,2,3-триметилпентан.

Неправильным будет название 3,4,4-триметилпентан, т.к. в этом случае сумма цифр больше. Этому же соединению по рациональной номенклатуре соответствует название триметилвторичный-бутил-метан. За основу выбираем самый разветвленный атом углерода, т.е. тот, у которого больше заместителей, и называем заместители с учетом их числа, начиная с простейших.

Контрольные задания

1. Приведите примеры органических веществ, содержащих электровалентную, ковалентную, семиполярную и водородную связи.

2. Объясните термин "гибридизация орбиталей". Какие связи называют σ -связями и π -связями? Приведите схемы 6 видов σ -связей. Нарисуйте схему образования π -связи.

3. Какие орбитали участвуют в образовании σ -связей в молекулах: а) водорода; б) аммиака; в) хлора; г) пропана; д) хлористого водорода?

4. Подсчитайте число s и sp^3 -гибридных орбиталей в молекуле пропана. Сколько σ -связей имеется в его молекуле?
5. Какой вид спектроскопии дает непосредственную информацию о функциональных группах?
6. С чем связана более низкая чувствительность метода ЯМР ^{13}C по сравнению ЯМР ^1H ?
7. Для исследования каких частиц используется метод ЭПР?
8. Какой из описанных методов позволяет получить информацию о молекулярной массе?

2. Реакционная способность органических соединений

2.1. Связь структура – свойства

Одним из центральных положений современной органической химии является понятие *реакционной способности*. Оно чрезвычайно разнопланово и, в общем случае, определяет возможность и скорость протекания той или иной реакции для органических соединений различных классов.

Уравнения реакций принято записывать с помощью формул. При записи реакций подразумевается, что все реагенты вступают в данную реакцию. Поскольку для большинства соединений с определенной функциональной группой действительно характерны более или менее одинаковые реакции, эта практика себя оправдывает. Запись с помощью обобщенных формул позволяет классифицировать огромное число индивидуальных реакций и способствует как запоминанию, так и пониманию их. Однако нужно иметь в виду, что данная функциональная группа, в какую бы молекулу она ни входила, не всегда реагирует одинаковым образом. На реакцию по функциональной группе влияет остальная часть молекулы. Это влияние может быть достаточно велико, для того чтобы полностью предотвратить реакцию или заставить ее идти в совершенно неожиданном направлении. Даже в случае одинаковых реакций двух соединений с одной и той же функциональной группой скорости и (или) положения равновесия обычно отличаются, иногда незначительно, иногда существенно, в зависимости от строения соединений. Наибольшие вариации можно ожидать при наличии в молекуле других функциональных групп.

Реакционная способность молекулы определяется прежде всего распределением и подвижностью электронов, т.е. структурой реагента либо промежуточного продукта реакции (в зависимости от механизма).

При рассмотрении влияния строения на реакционную способность различают три главных фактора: эффект поля, резонансный (или мезомерный) эффект и пространственные эффекты. В большинстве случаев действует не один, а два или все три эффекта, поэтому трудно сказать, в какой мере каждый из них увеличивает или уменьшает скорость реакции.

Каждую молекулу, ион или свободный радикал, имеющие только локализованные электроны, можно изобразить электронной формулой, называемой *структурой Льюиса*, которая показывает локализацию этих электронов. В формулах Льюиса указывают только валентные электроны, которые могут входить в ковалентную связь, соединяющую два атома, или быть неподеленными. Поскольку положение электронов меняется в ходе реакции, необходимо знать, где находятся электроны до смещения и куда они переходят.

Электронное облако, связывающее два атома, как правило, несимметрично, за исключением тех случаев, когда оба атома одинаковы и имеют одинаковые заместители. Во всех остальных случаях электронное облако сдвинуто в ту или другую сторону связи в зависимости от того, к какому из атомов (ядру вместе с электронами) оно притягивается в большей степени. Такого рода притяжение называют *электроотрицательностью*; наибольшая электроотрицательность присуща атомам, расположенным в верхнем правом углу периодической системы, а наименьшая — атомам, расположенным в нижнем левом углу. Связь между фтором и хлором, например, деформирована таким образом, что вероятность нахождения электрона вблизи фтора выше, чем вблизи хлора; это придает фтору частичный отрицательный, а хлору — частичный положительный заряд.

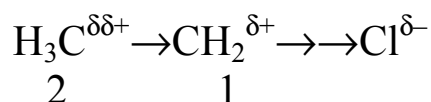
Было предпринято множество попыток составить количественные таблицы электроотрицательности, которые указывали бы направление и степень смещения электронного облака в связях между любой парой атомов. Наиболее известна шкала, составленная Полингом, которая основана на энергиях связи двухатомных молекул. Если в молекуле $A-B$ распределение электронов симметрично, энергия связи должна быть средним арифметическим между энергиями связей в молекулах $A-A$ и $B-B$, по-

скольку в этих случаях электронное облако не должно смещаться. Если же в действительности энергия связи А—В выше (что обычно так и есть), то это является результатом возникновения частичных зарядов, так как заряды, притягиваясь друг к другу, делают связь более прочной и для ее разрыва требуется больше энергии.

Одним из свойств молекулы является наличие *дипольного момента*, возникающего при разделении зарядов, о котором упоминалось выше. Однако измерить дипольный момент каждой отдельной связи внутри молекулы невозможно. Можно измерить только суммарный дипольный момент молекулы, который является векторной суммой моментов связей. Грубо говоря, эти индивидуальные моменты одинаковы в разных молекулах, хотя они и не всегда постоянны.

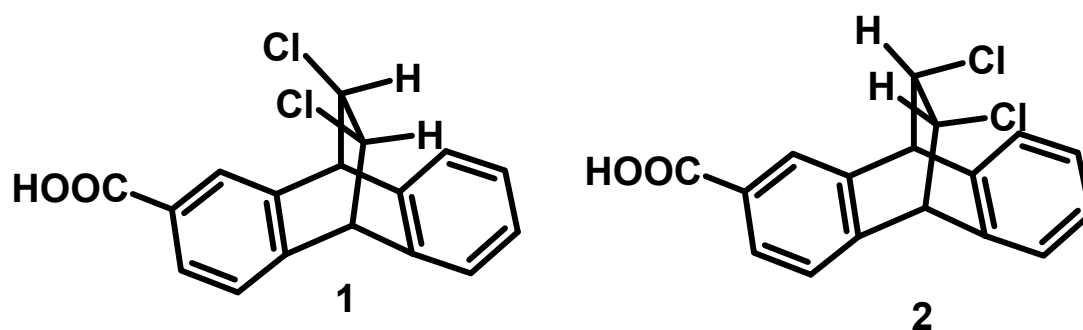
Поскольку разность электроотрицательностей углерода и водорода крайне низка, дипольные моменты столь малы, что их очень трудно измерить. Метан и этан, будучи совершенно симметричными молекулами, не имеют дипольных моментов.

Связь С—С в этане неполярна, так как она соединяет два эквивалентных атома, однако в хлорэтане связь С—С поляризована благодаря наличию электроотрицательного атома хлора. В действительности такая поляризация является результатом двух эффектов. Один из них заключается в следующем. Некоторое понижение электронной плотности у атома С(1), соседнего с более электроотрицательным хлором, частично компенсируется оттягиванием в его сторону электронов С—С-связи, что приводит к ее поляризации и возникновению частичного положительного заряда на атоме С(2).



Такую поляризацию одной связи, вызываемую поляризацией соседней связи, называют *индуктивным эффектом*. В наибольшей мере этот эффект проявляется на соседней связи, но может также сказываться и на удаленных связях. В рассматриваемом примере поляризация связи С—С вызывает также незначительную поляризацию трех связей С—Н в метильной группе. Другой эффект действует не через связи, а непосредственно через про-

странство или молекулы растворителя; его называют *эффектом поля*. Часто очень трудно разделить эти два эффекта, но во многих случаях это было сделано; при этом, как правило, исходили из того факта, что эффект поля зависит от геометрии молекулы, а индуктивный эффект зависит только от природы связей. Например, в показанных ниже изомерах 1 и 2 индуктивные эффекты атомов хлора, влияющие на положение электронов в группе COOH , одинаковы, поскольку между C1 и COOH находятся одни и те же связи, а эффекты поля различны, так как пространственное расположение в изомере 1 таково, что атомы хлора находятся ближе к группе COOH , чем в изомере 2.



Сравнение кислотности изомеров 1 и 2 должно показать, действительно ли имеют место эффекты поля. Полученные экспериментальные данные подтвердили, что во многих случаях эффекты поля гораздо более важны, чем индуктивные эффекты. Чаще всего оба типа эффектов рассматривают вместе; в дальнейшем будем употреблять название *эффект поля* для обозначения их совместного действия.

Функциональные группы можно классифицировать на электроноакцепторные ($-I$ -группы) и электронодонорные ($+I$ -группы) по отношению к водороду. Это означает, что, например, такая $-I$ -группа, как NO_2 , будет притягивать электроны в большей степени, чем атом водорода в том же положении молекулы. Можно заметить, что в сравнении с водородом большинство из приведенных групп электроноакцепторные. К электронодонорным группам относятся только группы, несущие формальный отрицательный заряд (да и то не все), атомы с низкой электроотрицательностью, такие, как Si , Mg и т. д., а также алкильные группы.

В сопряженных системах имеет место перераспределение электронной плотности. Уменьшение электронной плотности в

одном положении при делокализации (и соответствующее увеличение ее в других положениях) называют *резонансным* или *мезомерным эффектом*. Например, говорят, что группа NH_2 в анилине отдает электроны ароматическому кольцу за счет эффекта сопряжения, но в действительности такой отдачи не происходит, а «эффект» заключается в том, что электроны находятся в другом месте, отличном от того, которое было бы в отсутствие делокализации. В молекуле аммиака, где делокализация отсутствует, неподеленная пара локализована на атоме азота. Как и в случае эффекта поля, мы рассматриваем определенную молекулу (в данном случае аммиак) как субстрат, а затем смотрим, что происходит с электронной плотностью при замещении. Если один из атомов водорода аммиака замещается бензольным кольцом, электроны «оттягиваются» за счет сопряжения эффекта, точно так же как при замещении водорода в бензоле метильной группой электроны «отдаются» метильной группой за счет эффекта поля. Идея отдачи или оттягивания электронов возникает просто при сравнении соединения с родственной структурой или реального соединения с канонической формой.

Эффект, аналогичный реализовавшемуся в анилине, проявляют большинство заместителей, имеющих неподеленную пару электронов на атоме, связанном с ненасыщенной системой: электронная плотность на этой группе меньше, а на ненасыщенной системе больше ожидаемой. О таких группах говорят, что они электронодонорные за счет резонансного эффекта (+М-группы). Не имеющие неподеленной пары алкильные группы относятся к +М-группам, что, по-видимому, обусловлено гиперконъюгацией.

В то же время группы, содержащие электроотрицательный атом с кратными связями, непосредственно соединенный с ненасыщенной системой, являются -М-группами.

Резонансный эффект группы, будь она +М или -М-группой, проявляется только в том случае, если эта группа непосредственно связана с ненасыщенной системой

Часто бывает трудно разделить мезомерный эффект и эффект поля. Их рассматривают вместе, называя *электронными эффектами*.

Иногда реакция происходит намного быстрее или намного медленнее, чем можно ожидать только на основании учета электронных эффектов. В таких случаях часто удается показать, что на скорость реакции влияют *пространственные эффекты*. Функциональные группы могут затруднять доступ атакующим частицам к реакционным центрам. В таких случаях протекание реакции затруднено (*стерические затруднения*). В других случаях пространственные эффекты активируют реагирующую частицу, ускоряя протекание реакции.

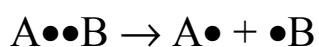
2.2. Механизмы органических реакций

Истинный процесс, по которому протекает химическая реакция, называют механизмом; он включает данные о том, какие связи разрываются и в каком порядке, из скольких стадий состоит реакция, каковы относительные скорости каждой стадии и т. д. Чтобы полностью установить механизм, необходимо определить положения всех атомов, в том числе и входящих в молекулы растворителя, и энергию системы в каждый момент процесса. Предполагаемый механизм должен учитывать все имеющиеся факты, и с появлением новых данных механизм всегда претерпевает изменения. Обычно подход к постулированию механизма состоит в следующем: сначала обрисовывают его общие особенности, а затем более подробно рассматривают более тонкие детали, с тем чтобы по возможности дать наиболее точное описание.

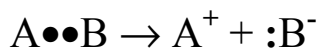
В настоящее время для большинства реакций можно написать общий механизм с достаточной степенью достоверности, однако нет ни одного механизма, который был бы известен полностью. Обычно тончайшие подробности механизма остаются неясными, а для некоторых реакций пока не установлен даже общий механизм. Проблема осложняется тем, что существует много вариантов механизмов. Так, известно множество реакций, которые в зависимости от условий следуют разными путями. В некоторых случаях для одной и той же реакции предложено несколько механизмов, каждый из которых полностью объясняет все имеющиеся данные.

Так как в процессе осуществления той или иной реакции возможно образование различных промежуточных продуктов, то нас будет интересовать путь, по которому осуществляется переход от исходных веществ к конечным продуктам, что определяется как механизм реакции. Большинство органических реакций происходит между молекулами, или между молекулами и ионами, или молекулами и свободными радикалами.

Ковалентная связь между атомами А и В может быть разорвана, во-первых, гомолитически – электронная пара делится между атомами, частицы А и В получают по одному электрону и становятся свободными радикалами:



Во-вторых, гетеролитически, с образованием различных электронных структур – ионов, в которых атом А лишился электрона и обрел положительный заряд (катион), а атом В захватил оба общих до того электрона и приобрел отрицательный заряд (анион).



Образовавшиеся частицы подчинены обычным законам электростатического притяжения и отталкивания. Однако состояние такого взаимодействия будет определяться их природой, а также внешними факторами – например, природой растворителя (сольватирующей или поляризующей способностью). Могут образоваться тесные, рыхлые или свободные ионные пары.

Свободные радикалы в отличие от ионов не имеют электрических зарядов. Таким образом, свободнорадикальный или ионный механизм реакции можно установить, изучая условия протекания процесса.

Свободнорадикальные реакции

1) инициируются светом, высокой температурой или свободными радикалами, вводимыми или образующимися в реакции при разложении других веществ;

2) тормозятся веществами, легко реагирующими со свободными радикалами, например, фенолы или амины;

3) проходят в неполярных растворителях или в паровой фазе;

4) часто имеют автокаталитический характер и индукционный период в начале реакции;

5) в кинетическом отношении являются цепными.

Ионные реакции

1) катализируются кислотами или основаниями, свет и свободные радикалы не влияют на ход реакции;

2) не подвержены влиянию акцепторов свободных радикалов;

3) на ход реакции оказывает влияние природа растворителя;

4) редко протекают в паровой фазе;

5) кинетически являются большей частью реакциями первого или второго порядка.

Молекулярность реакции – число частиц, участвующих в самой медленной стадии реакции. Значительное число реакций происходят непосредственно между молекулами органических соединений. Считается, что разрыв прежних и образование новых связей в реагирующих молекулах происходит синхронно в переходном состоянии. Для реакций такого типа требуется меньше энергии, чем для реакций, включающих полную диссоциацию молекул, вступающих в реакцию.

Как правило, химические превращения органических соединений характеризуются направлением, скоростью и механизмом. Реакции органических соединений в большинстве своем идут по нескольким направлениям. Селективность реакции характеризует выраженность какого-либо преобладающего направления. Направление реакции зависит от состава, строения, "реакционной организации вещества" и от внешних условий. Определять возможное направление реакции данного соединения в данных условиях помогают многочисленные экспериментальные правила органической химии.

Непременным условием реакции между двумя частицами является их столкновение. Но не каждое столкновение приводит к химической реакции, а лишь в том случае, если частицы, участвующие в столкновении, несут энергию равную или большую, чем энергия, необходимая для осуществления реакции, так называемая энергия активации. Чем ниже энергия активации, тем более вероятна реакция. С константой скорости реакции энергия активации связана уравнением Аррениуса:

$$k = e^{-E_a/RT},$$

где k – константа скорости, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Таким образом, между исходными и конечными продуктами лежит отличное от них состояние – переходное. Отличие этих состояний в том, что переходному состоянию отвечает максимум энергии на потенциальной кривой реакции. Переходное состояние, согласно постулату Хэммонда, должно быть похоже по строению на исходные вещества или конечные продукты. Если реакция экзотермична и переходное состояние достигается быстро, то исходные вещества не успевают сильно измениться и переходное состояние напоминает их по своей структуре. Если переходное состояние достигается в последний момент акта химической реакции, то оно похоже на конечные продукты.

Классификация органических реакций по характеру химических превращений

Направление протекания химических реакций определяется строением веществ и условиями реакций. Превращения органических веществ могут происходить без изменения углеродного скелета или с его изменением.

1. Реакции без изменения углеродного скелета

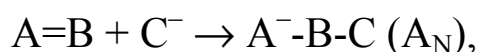
а) замещения

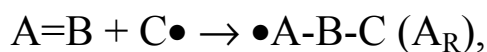
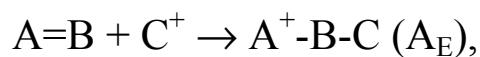
Реакции замещения могут протекать по ионному или радикальному механизму. Их обозначение: S (substitutio – лат.) – замещение, S_N – нуклеофильное замещение, S_E – электрофильное замещение, S_R – радикальное замещение.



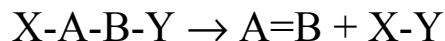
б) присоединения

Реакции присоединения также протекают или по ионному, или по радикальному механизму (A_E , A_N , A_R):

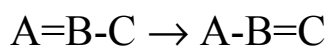




в) элиминирования (отщепления)

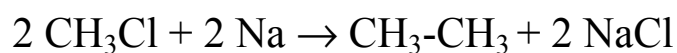


г) изомеризации



2. Реакции с изменением углеродного скелета

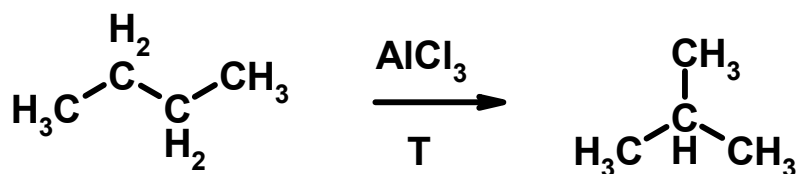
а) удлинение цепи



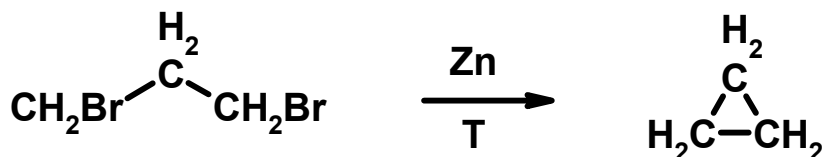
б) укорачивание цепи



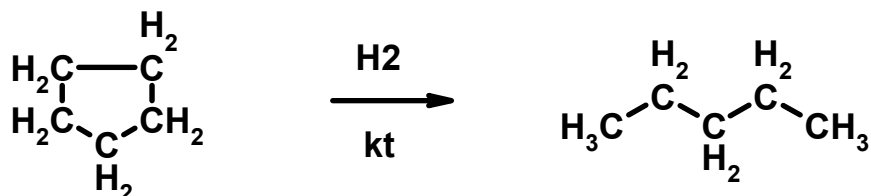
в) изомеризация цепи



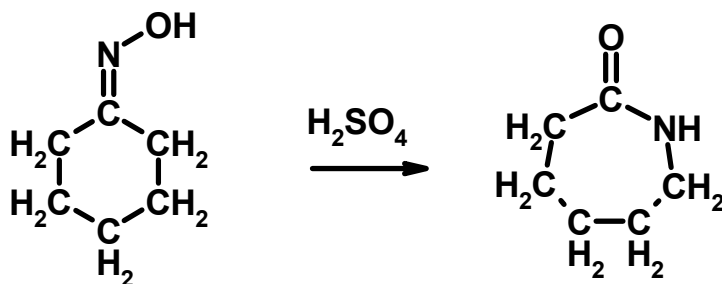
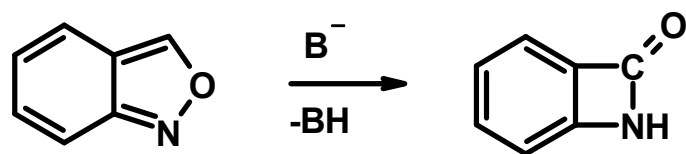
г) циклизация



д) раскрытие цикла



е) сжатие и расширение цикла



2.3. Основные типы интермедиатов

В органической химии известно четыре типа частиц, в которых валентность атома углерода равна двум или трем. Обычно это короткоживущие частицы, существующие только в виде интермедиатов, которые претерпевают быстрое превращение в более устойчивые молекулы. Однако некоторые частицы отличаются большей устойчивостью, и их удалось выделить – это *карбокатионы*, *свободные радикалы*, *карбанионы* и *карбены*. Из этих четырех видов частиц только в карбанионах атом углерода окружен полным октетом электронов. Существует много других органических ионов и радикалов, несущих заряды или неспаренные электроны на атомах, отличных от углерода.

Карбокатионы

В нескольких видах реакций в качестве интермедиатов образуются карбокатионы. Наиболее устойчивы они в растворах, а в некоторых случаях их удается получить даже в виде солей. В растворе карбокатион может быть или свободным (особенно в полярных растворителях, где он сольватирован), или существовать в виде ионной пары, т. е. быть тесно связанным с отрицательным ионом, называемым *противоионом*. Ионные пары чаще всего образуются в неполярных растворителях. В случае простых алкильных карбокатионов устойчивость уменьшается в ряду третичные > вторичные > первичные.

Карбанионы

В значительной степени образование карбанионов связано с металлоорганическими соединениями – структурами, в которых имеется связь между атомом углерода и атомом металла. Таких соединений известно очень много, и в настоящее время химия металлоорганических соединений превратилась в обширную область, пограничную между органической и неорганической химией. Многие связи углерод—металл, например связь углерод—ртуть, несомненно являются ковалентными, но в связях между углеродом и более активными металлами электроны расположены ближе к атому углерода.

По определению каждый карбанион имеет неподеленную пару электронов и потому является основанием. Принимая протон, карбанион превращается в сопряженную кислоту. Устойчивость карбаниона прямо связана с силой сопряженной кислоты. Чем слабее кислота, тем больше сила основания и тем меньше устойчивость карбаниона. Здесь под устойчивостью подразумевается устойчивость по отношению к донору протонов; чем ниже устойчивость, тем легче карбанион принимает протон от любого доступного источника и прекращает свое существование как таковой. Таким образом, определение порядка устойчивости в ряду карбанионов эквивалентно определению порядка силы сопряженных кислот, так что информацию об относительной устойчивости карбанионов можно получить из таблиц силы кислот.

Свободные радикалы

Свободные радикалы (или, как их часто называют, просто *радикалы*) можно определить как частицы, содержащие один неспаренный электрон. Радикалы, в которых имеется один или несколько неспаренных электронов, обладают магнитным моментом и являются парамагнитными частицами. Поэтому свободные радикалы можно детектировать. Важным методом является метод *электронного спинового резонанса* (ЭСР), называемый также методом *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР).

Ион-радикалы

Известно несколько типов ион-радикалов, причем и неспаренный электрон, и заряд могут находиться на атомах, отличных

от углерода. Важными примерами являются семихиноны и кетилы. В некоторых ион-радикалах и неспаренный электрон, и заряд находятся на атомах углерода. Известно также несколько типов анион- и катион-радикалов

Карбены – высоко реакционноспособные частицы. Родоначальный карбен CH_2 называют обычно *метиленом*, а для наименования производных чаще используется собственная номенклатура карбенов. Так, CCl_2 называют, как правило, дихлорокарбеном, хотя его можно также назвать дихлорометиленом.

2.4. Кислоты и основания в органической химии

Термины “основания” и “кислоты” сформировались еще в XVII веке, однако их содержание неоднократно пересматривалось и уточнялось. Лишь после появления теории электролитической диссоциации Аррениуса (1887 год) сформировалась первая научная теория кислот и оснований (Оствальд, Аррениус, 1890 год), базирующаяся на понятии ионов. Согласно этой теории, кислоты – это водородсодержащие соединения, способные при электролитической диссоциации выступать в роли источника протонов (H^+), а основания рассматривались как источник гидроксид-анионов (OH^-).

Важной вехой в развитии взглядов на кислоты и основания явилось сформулированное А. Ганчем в 1917 – 1927 годах понятие об амфотерности – способности некоторых соединений проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от условий и природы реагентов, участвующих в кислотно-основном взаимодействии. И, как оказалось позже, таких соединений (проявляющих амфотерность) подавляющее большинство. В зависимости от природы партнера по взаимодействию явная кислота может выступать в роли основания, и наоборот.

Доминирующие в настоящее время протонная (И. Бренстед и Т. Лоури) и электронная (Г. Льюис) теории кислот и оснований были предложены одновременно в 1923 году.

По Бренстеду – Лоури, кислоты представляют собой вещества, способные отдавать протон, а основания – вещества, присое-

диняющие протон. Такой подход известен как бренстедовская кислотность и основность органических соединений или протонная теория кислот и оснований (протолитическая теория):



То есть, по Бренстеду – Лоури, кислотно-основное взаимодействие рассматривается как процесс передачи протона. Из этой теории следует, что не может быть абсолютного деления веществ на кислоты и основания. Такое деление носит относительный характер. Вещества, потенциально способные быть кислотами, становятся таковыми только в присутствии основания, и наоборот. Несмотря на относительный характер, деление веществ на кислоты и основания существует, и в основу такого деления положены кислотно-основные взаимодействия в воде. То есть вода принята за своеобразный стандарт для оценки кислотно-основных свойств веществ – стандарт нейтральной среды. Если в аналогичных условиях рассматриваемое вещество способно отдавать водород в виде протона легче, чем вода, то его следует отнести к группе кислот. Если вещество по способности присоединять (связывать) протон превосходит воду – это основание (основность выше, чем у воды).

Согласно Бренстеду – Лоури, для того чтобы быть кислотой, соединение должно иметь водород. За редким исключением почти все органические соединения отвечают этому условию. Поэтому все они являются потенциальными бренстедовскими кислотами. А вот сила этих кислот определяется конкретной структурой соединений. Степень кислотности определяется главным образом характером атома, с которым связан водород. Элемент и связанный с ним атом водорода называют кислотным центром. Кислотность соединения будет определяться как характером связи в кислотном центре (элемент-водород) (статический фактор), так и способностью атома удерживать электронную пару после ухода иона водорода (динамический фактор). Способность удерживать электронную пару зависит от различных факторов, в том числе от электроотрицательности атомов и их размера. Таким образом, в периодах таблицы Менделеева кислотность возрастает с увеличением электроотрицательности.

Кислотность: $\text{H-CH}_3 < \text{H-NH}_2 < \text{H-OH} < \text{H-F}$, $\text{H-SH} < \text{H-Cl}$.

В группах кислотность возрастает с увеличением размеров атома:

$\text{H-F} < \text{H-Cl} < \text{H-Br} < \text{H-I}$, $\text{H-OH} < \text{H-SH} < \text{H-SeH}$.

По природе кислотного центра большинство брэнстедовских кислот может быть представлено четырьмя типами: OH-кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты), SH-кислоты (тиолы), NH-кислоты (амины, амиды, имиды), CH-кислоты (углеводороды и их производные).

Общим подходом к оценке тех или иных свойств органических веществ является бутлеровский тезис: структура определяет свойства. Структура предопределяет взаимное влияние атомов в молекулах, что в конечном итоге реализуется в конкретных свойствах.

По Льюису, кислотные и основные свойства органических соединений оцениваются по способности принимать или предоставлять электронную пару с последующим образованием связи. Атом, принимающий электронную пару, является акцептором электронов, а соединение, содержащее такой атом, следует отнести к кислотам. Атом, предоставляющий электронную пару, является донором электронов, а соединение, содержащее такой атом, — основанием.

По сравнению с протонной теорией Брэнстеда теория Льюиса носит более общий характер и охватывает более широкий круг соединений. При взаимодействии кислот и оснований Льюиса образуются донорно-акцепторные (кисотно-основные) комплексы самой различной природы.

Предпочтение той или другой теории можно дать лишь с учетом конкретного содержания обсуждаемого вопроса. Если обсуждаются процессы, протекающие с участием водородсодержащих веществ, в которых важную роль играют реакции переноса протона и существенное влияние оказывают водородные связи, видимо, в этих случаях предпочтение надо отдать теории Брэнстеда — Лоури. Важным достоинством теории Льюиса является то, что любое органическое соединение может быть представлено как кислотно-основной комплекс. При обсуждении гетеролитических реакций, в которых кислоты Льюиса участвуют как элек-

трофильные реагенты, а основания Льюиса – как нуклеофилы, предпочтение должно быть отдано теории Льюиса.

Кисотно-основные отношения можно охарактеризовать как взаимодействие частиц, содержащих заполненную и вакантную орбитали. Легкость протекания кислотно-основных реакций зависит не только от силы кислоты и основания, но и от другого свойства, учитывающего соответствие друг другу взаимодействующих (граничных) орбиталей. Учет этого свойства позволил Пирсону конкретизировать свойства льюисовских кислот и оснований, введя представление о жестких и мягких кислотах и основаниях (принцип ЖМКО или принцип Пирсона).

Жесткие кислоты – кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим положительным зарядом, большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Молекулярная орбиталь жестких кислот, на которую переходят электроны донора, имеет низкий уровень энергии.

Мягкие кислоты – кислоты Льюиса, содержащие акцепторные атомы большого размера с малым положительным зарядом, с небольшой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. Молекулярная орбиталь мягких кислот, принимающая электроны донора, имеет высокий уровень энергии.

Жесткие основания – донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость. Валентные электроны удерживаются прочно, продукт окисляется с трудом. Орбиталь, пара электронов которой передается акцептору, имеет низкий уровень энергии. Донорными атомами в жестких основаниях могут быть кислород, азот, фтор, хлор.

Мягкие основания – донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость, они легко окисляются; валентные электроны удерживаются слабо. Орбиталь, пара электронов которой передается акцептору, обладает высоким уровнем энергии. Донорными атомами в мягких основаниях выступают атомы углерода, серы, йода.

Понятия жесткие и мягкие кислоты и основания неравноценны понятиям сильные и слабые кислоты и основания.

Классификация кислот и оснований по Пирсону приведена в таблице:

Кислоты		Основания	
Жесткие	Мягкие	Жесткие	Мягкие
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , B(OR)_3 , AlR_3 , AlCl_3 , SO_3 , RC^+O , CO_2 , RSO_2^+	Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , RS^+ , J^+ , Br^+ , Pt^{2+} , BH_3 , карбены	HO^- , RO^- , F^- , Cl^- , RCOO^- , NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , NR_2^- , NH_2^-	RS^- , RSH , R_2S , J^- , H^- , R_3C^- , $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, C_6H_6 , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$
Промежуточные			
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , C_6H_5^+ , NO^+		Br^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, NO_2^- , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	

Строгой количественной оценки "жесткости" и "мягкости" кислот и оснований пока не существует. Их можно лишь приблизительно расположить в ряды.

Контрольные задания

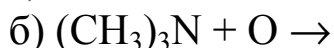
1. Что определяет реакционную способность органической молекулы?

2. Что такое резонансный или мезомерный эффект?

3. Какой вид мезомерного эффекта имеют электрондонорные группы?

4. Какие из перечисленных в главе интермедиатов можно изучать с помощью метода ЭПР?

5. По Льюису, акцептор электронной пары рассматривается как кислота, а донор – как основание. Укажите, какие вещества являются кислотами Льюиса, а какие – основаниями в следующих реакциях (допишите уравнения):



Какого типа связи образовались в приведенных примерах?

6. К какому типу реакций относится полимеризация?

7. Дайте определение понятиям: гомолитические (радикальные реакции) и гетеролитические (ионные реакции). Какими особенностями связи обусловлен ее распад по гомолитическому или гетеролитическому механизму? Приведите все возможные варианты распада ковалентной связи в молекуле этана.

8. Как классифицируются органические реакции по характеру реагирующих частиц? Приведите примеры: а) нуклеофильного реагента и нуклеофильной реакции, б) электрофильного реагента и электрофильной реакции.

3. Основные классы органических соединений и их реакционная способность

3.1. Предельные углеводороды (алканы, парафины)

Предельными углеводородами называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним углеродным атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом. Все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2} .

Предельные углеводороды с неразветвленной цепью (когда каждый атом углерода непосредственно связан не более чем с двумя другими атомами углерода) имеют или эмпирические названия: CH_4 – метан, C_2H_6 – этан, C_3H_8 – пропан, C_4H_{10} – бутан, или их названия образуются от греческих и латинских числительных добавлением суффикса “ан”: C_5H_{12} – пентан, C_6H_{14} – гексан, C_7H_{16} – гептан, C_8H_{18} – октан, C_9H_{20} – нонан, $C_{10}H_{22}$ – декан и т.д.

С четвертого члена гомологического ряда алканов начинается структурная изомерия. Это связано с особенностями атомов углерода образовывать разветвленные цепи, т.е. образовывать связи с тремя или четырьмя атомами углерода. Число изомеров для C_5H_{12} равно 3, для C_6H_{14} – 5, C_7H_{16} – 9, $C_{10}H_{22}$ – 75, $C_{20}H_{42}$ – 336 319.

Физические свойства. Алканы C_1 – C_4 при обычной температуре – газы, C_5 – C_{15} – жидкости, с C_{16} – твердые вещества. Плотность предельных углеводородов лежит в пределах 0,4 – 0,7 г/мл. С увеличением молекулярного веса температура кипения возрастает, однако разность этих температур у ближайших гомологов уменьшается: метан $-161,6^\circ C$, этан $-88,6^\circ C$, гексан $68,7^\circ C$, гептан $98,5^\circ C$. Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят

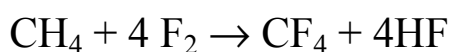
при более высокой температуре, чем с разветвленной цепью. Углеводороды с разветвленной цепью имеют меньшую склонность к комплексообразованию с мочевиной. Поэтому углеводороды с нормальной цепью отделяют в промышленности от углеводородов с разветвленной структурой в виде комплексов с мочевиной. Растворимость предельных углеводородов в воде ничтожна. Предельные углеводороды – вещества неполярные и трудно поляризуемые. Длина С-С связи составляет 0,154 нм, валентный угол равен $109^{\circ}28'$.

Химические свойства. Химические превращения алканов могут происходить в результате гомолитического разрыва или углеродной цепи или связи углерод-водород с последующим замещением атомов водорода другими атомами или группами. Отсюда для алканов характерны реакции расщепления и замещения.

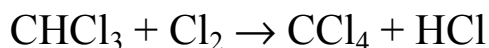
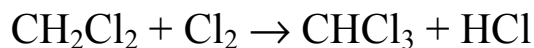
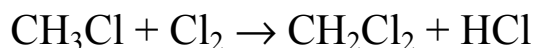
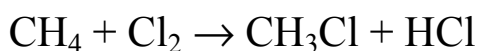
Энергии связей: С-С 350 кДж/моль, С-Н 413,7 кДж/моль. Однако химические реакции чаще идут с разрывом С-Н связи, так как эта связь доступнее действию реагентов. Процессы расщепления С-С и С-Н связей с образованием свободных радикалов требуют большой энергии активации и идут при обычной температуре только в присутствии катализаторов. Предельные углеводороды при обычной температуре не реагируют с концентрированными кислотами, сильными окислителями.

Место вступления заместителя в молекулу алкана определяется вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. Наиболее стабильны радикалы с неспаренным электроном у третичного атома углерода, и поэтому они легче образуются. Устойчивость радикалов уменьшается в ряду: третичные, вторичные, первичные, метильный. Это связано со степенью делокализации неспаренного электрона в частице.

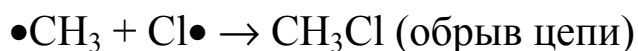
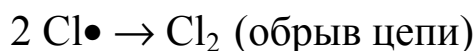
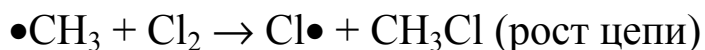
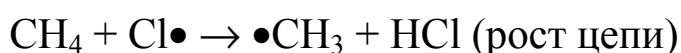
1. Галогенирование – замещение водородных атомов галогенами. Скорость реакции уменьшается в ряду галогенов: $F > Cl > Br$. Для фтора реакция идет со взрывом, поэтому применяют разбавление фтора азотом или проведение реакции в жидкой фазе (растворители – полифторпроизводные углеводородов):



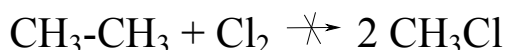
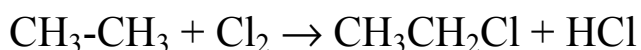
Хлор реагирует с алканами только под влиянием света, нагревания или в присутствии катализаторов. Это позволяет проводить последовательное замещение:



Н.Н. Семеновым установлен цепной радикальный механизм реакции:



При действии хлора на этан идет замещение атомов водорода, а не разрыв связи углерод-углерод, несмотря на то, что энергия разрыва связи углерод-водород равна 99 ккал/моль, а связи углерод-углерод лишь 83 ккал/моль.

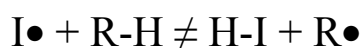
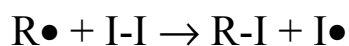


В таких случаях необходимо оценивать не только энергию разрыва соответствующих связей, но и общий энергетический эффект процесса. Для первой реакции затраты энергии на гомолитический разрыв связи Cl-Cl составляют 58 ккал/моль, связи C-H – 99 ккал/моль. Всего 157 ккал/моль. При образовании связи H-Cl выделяется 103 ккал/моль, а связи C-Cl – 78 ккал/моль. Всего 181 ккал/моль. Следовательно, реакция экзотермична, а ее энергетический эффект составляет +24 ккал/моль. Для второй реакции затраты на разрыв связей Cl-Cl и C-C равны соответственно 58 и 83 ккал/моль. Всего 141 ккал/моль. Выделяется энергии при образовании двух связей C-Cl 156 ккал/моль. Таким образом,

реакция тоже экзотермична, но ее энергетический эффект равен только +15 ккал/моль. То есть, исходя из этих цифр, нетрудно сделать вывод, что пойдет первая реакция, а не вторая.

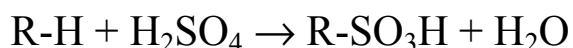
Почему не идет йодирование: $\text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{HI}$?

Затраты энергии на разрыв связей I-I и C-H составляют соответственно 36 и 99 ккал/моль. Всего 135 ккал/моль. При образовании связей H-I и C-I выделяется соответственно 71 и 56 ккал/моль. Всего 127 ккал/моль. Таким образом, реакция в этом случае должна протекать с затратой энергии, т.е. эндотермически. А радикал способен вступать в реакцию замещения, когда с этим связано выделение энергии. Поэтому йод действует, наоборот, в качестве ингибитора радикальных реакций, т.к. он перенимает радикальные свойства, но не может их передать:

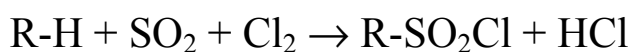


2. Сульфохлорирование и сульфоокисление

Серная кислота при комнатной температуре не действует на алканы, а при нагревании она действует как окислитель. Дымящая серная кислота с высшими парафинами образует сульфоокислоты:



На практике большое значение приобретает способ превращения парафинов в сульфоокислоты и их производные реакциями сульфохлорирования и сульфоокисления:



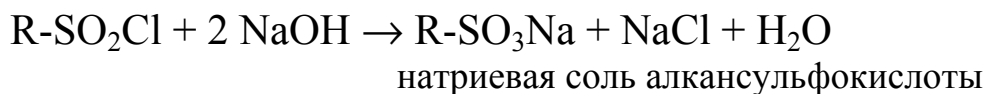
алкансульфохлорид



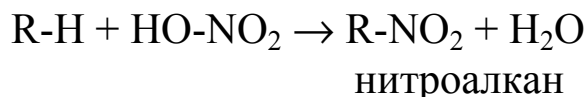
алкансульфоокислота

Для этих реакций сохраняется избирательность: замещение атома водорода легче протекает у вторичного углеродного атома, чем у первичного. Водороды у третичного углеродного атома не замещаются вследствие стерических факторов – затруднен подход реагирующей частицы к этому атому водорода. Катализаторами сульфохлорирования (в отсутствие света) служат органические перекиси. Реакция сульфохлорирования имеет цепной ради-

кальный механизм (S_R). Эта реакция используется для получения заменителей мыла, стиральных порошков:

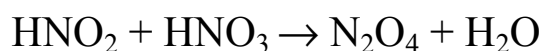
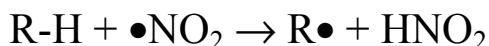


3. Нитрование – реакция замещения атомов водорода на нитрогруппу (Коновалов М.И., 1888 г.):



Концентрированная азотная кислота или смесь концентрированной азотной и серной кислот (меланж) окисляют парафины. Нитрование же проводят разбавленной азотной кислотой. В реакцию жидкофазного нитрования вступают все углеводороды, однако скорость реакции невелика и выходы нитросоединений низкие. Замещение водорода легче протекает у третичного углеродного атома. Реакция сопровождается образованием полинитросоединений и окислительными процессами до спиртов, альдегидов, кетонов, кислот.

В промышленности применяют парофазное нитрование – параами азотной кислоты при 250 – 500°C. В этом случае теряется избирательность реакции, кроме этого, протекает крекинг парафинов (C-C расщепление), в основном образуются моонитросоединения. Реакция нитрования парафинов – это радикальный процесс. Атакующей частицей является диоксид азота (NO_2), который содержится в азотной кислоте.



4. Окисление

Такие окислители, как кислород воздуха, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др., окисляют парафины только при высоких температурах с раз-

рывом углеродной цепи и образованием в основном кислот. Идет также процесс декарбоксилирования с выделением CO_2 . Так как при окислении низших парафинов требуется высокая температура, то процесс мало управляем. В промышленности используют окисление высших парафинов нефти до синтетических высших жирных кислот (СЖК), которые используют в мыловаренной промышленности. Температура реакции 150°C , катализатор – соединения марганца. Наряду с различными кислотами образуются оксикислоты, альдегиды, кетоны, спирты и др.

5. Крекинг углеводородов

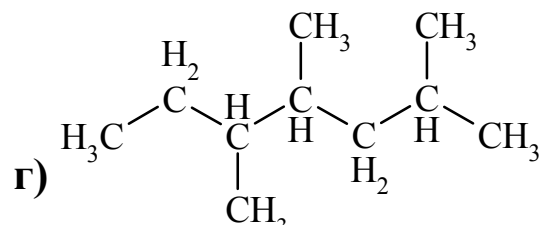
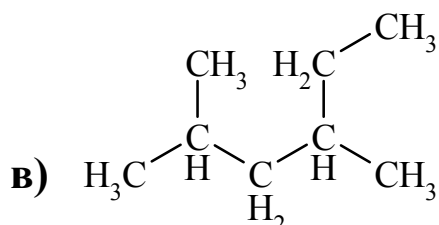
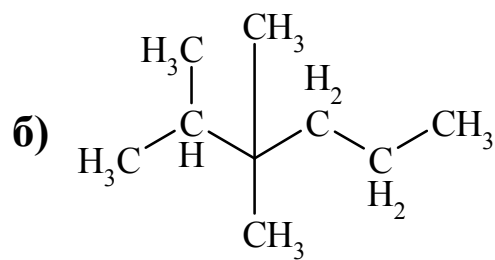
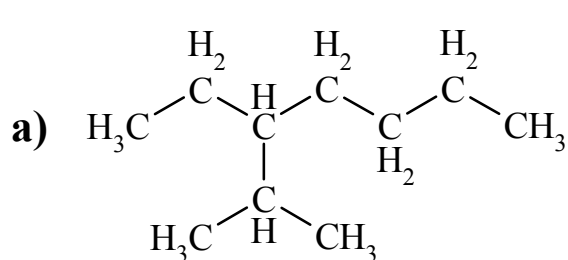
При температурах выше 1000°C все предельные углеводороды распадаются на углерод и водород. На этом основано производство дешевой газовой сажи и водорода. В определенных условиях удастся отделять промежуточные продукты, например ацетилен. Его получают из метана. Строение углеводородов и их молекулярная масса сказываются на температурах начала их разложения. Чем больше молекулярная масса, тем легче идет разложение. При $300 - 700^\circ\text{C}$ предельные углеводороды образуют сложную смесь предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Основные реакции при крекинге – дегидрогенизация углеводорода и разрыв углеродной цепи, например:



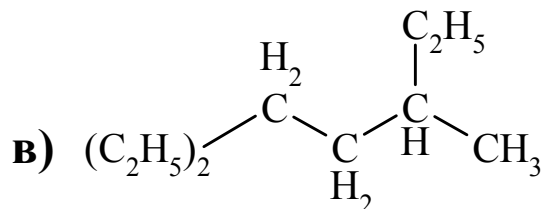
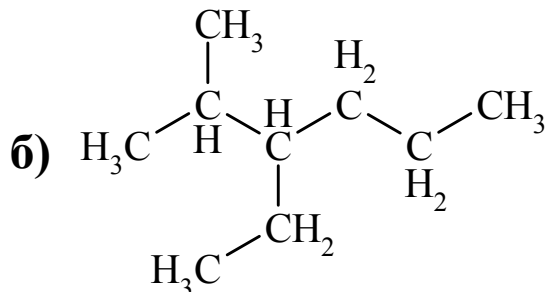
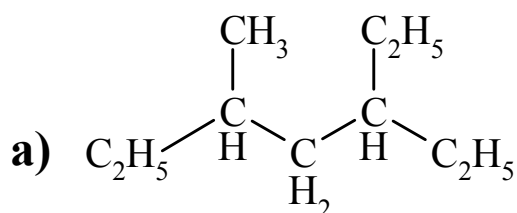
Введение катализатора в процесс может сильно изменить направление реакции. Например, платина ускоряет процесс дегидрогенизации, хлорид алюминия – изомеризации.

Контрольные задания

1. Назовите по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатурам следующие углеводороды:



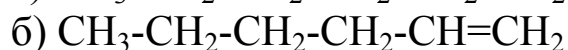
2. Есть ли среди приведенных ниже формул одинаковые, отличающиеся лишь способом написания?



3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_8H_{18} с шестью углеродными атомами в главной цепи. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

4. Сколько существует третичных гептильных радикалов, не имеющих других точек разветвления, кроме третичного атома углерода?

5. Напишите реакции получения гексана из следующих соединений:

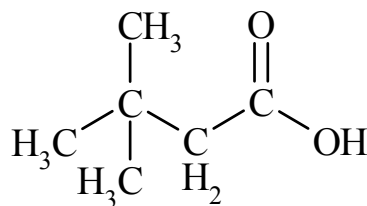


Рассмотрите механизм реакции Вюрца – Шорыгина.

6. Получите электролизом водных растворов калиевых солей органических кислот соответствующего строения: а) этан; б) бу-

тан; в) 2,3-диметилбутан. Рассмотрите механизм этой реакции на примере получения этана.

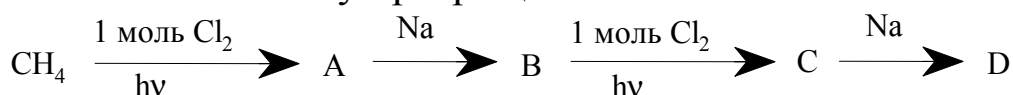
7. Какие углеводороды получатся из



- а) при электролизе ее натриевой соли;
- б) при нагревании ее соли с твердой щелочью?

8. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на следующие галогеналкилы: а) изобутилбромид; б) смесь 1-йод-2-метилпропана и 2-йодпропана?

9. Заполните схему превращений:



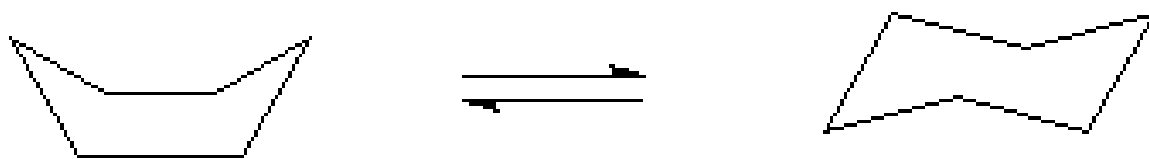
3.2. Циклоалканы (циклопарафины, полиметилены, цикланы)

Циклоалканы и их производные относятся к алициклическим соединениям. По числу атомов углерода в цикле циклоалканы делят на малые (3 или 4 атома), обычные (5 – 7), средние (8 – 12) и большие (13 и более). Названия циклоалканов образуют, прибавляя префикс "цикло" к названию ациклического неразветвленного алкана с тем же числом атомов углерода, например – циклогексан.

Низшие циклоалканы – циклопропан и циклобутан – газы, остальные циклоалканы – жидкости или твердые вещества, плохо растворимые в воде, легко – в органических растворителях.

Для циклоалканов, содержащих более одного заместителя у разных атомов углерода, возможна *цис-транс*-изомерия. Кольца в циклоалканах (за исключением циклопропана) – неплоские. Так, циклобутан имеет слегка вспученную форму – один из углеродных атомов располагается выше или ниже плоскости, в которой находятся три остальных атома, циклопентан – конформацию конверта или *твист*-конформацию, циклогексан может существовать в двух конформациях кресла, при переходе между кото-

рыми (через конформацию ванны) все аксиальные заместители становятся экваториальными и наоборот.



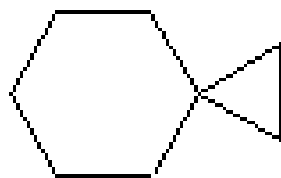
Для циклов больших размеров число конформаций возрастает, поэтому такие соединения существуют в виде нескольких взаимопревращающихся конформеров.

Циклоалканы менее устойчивы, чем их ациклические аналоги. Мерой относительной устойчивости циклоалканов служит энергия напряжения. Устойчивость циклоалканов увеличивается от циклопропана к циклогексану (последний – полностью ненапряженное соединение), затем падает к циклононану и снова возрастает от циклодекана и далее в область больших циклов.

В циклопропане угол уменьшается со 108° до 60° , что приводит к сильному напряжению и «изогнутости» связей, которые занимают промежуточное положение между обычными σ - и π -связями; благодаря их форме эти связи называют «банановыми». При этом sp^3 -орбитали атомов углерода перекрываются лишь частично. Результатом является двойственность химических свойств циклопропана. С одной стороны, в нем возможно замещение атомов водорода (реакция, типичная для алканов), с другой – возможно присоединение с раскрытием цикла (реакция, типичная для алкенов).

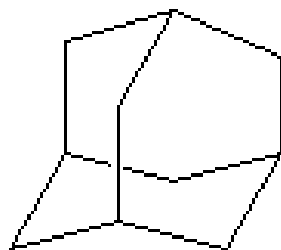
По химическим свойствам циклоалканы, начиная от C_5 , подобны предельным алифатическим углеводородам; циклопропан по склонности к электрофильному присоединению напоминает непредельные углеводороды, но пассивнее их. Циклоалканы вступают в реакции с изменением величины цикла, раскрытием цикла и трансаннулярной циклизацией (между атомами средних циклов C_8 - C_{12}).

Циклоалканы с двумя циклами и одним общим атомом углерода называются спироалканами:



спирооктан

Если же общих углеродных атомов больше двух, то образуются бициклоалканы, трициклоалканы и т.д. В результате такой «сшивки» сразу нескольких циклов химикам удалось получить углеводороды, пространственное строение которых соответствует различным многогранникам: тетраэдру, кубу, призме и др. Бициклические производные циклогексана содержатся в эфирных маслах, живице хвойных деревьев, скипидаре. Бицикл из шести и пяти атомов углерода содержится в камфоре, холестерине, сахарине, пиперине (он придает жгучий вкус черному перцу), азотистых основаниях – нуклеотидах, других соединениях (при этом некоторые атомы углерода в циклах могут быть соединены двойными связями, а часть – замещена другими атомами, как, например, в сахарине). Цикл из 17 атомов углерода (два из них соединены двойной связью) содержится в циветоне – пахучем веществе, составной части мускуса, который применяется в парфюмерии. Красивая молекула адамантана содержит три шестичленных цикла и по структуре соответствует кристаллической решетке алмаза.



Адамантановая структура содержится в противовирусном лекарстве ремантадине, в гексаметилентетраамине (в последнем соединении 4 атома углерода заменены атомами азота, которые соединены друг с другом метиленовыми мостиками $-\text{CH}_2-$).

3.3. Замещенные алканы и циклоалканы с гетероатомной функциональной группой

3.3.1. Галогенпроизводные ациклических углеводородов

К данному классу органических соединений относятся такие, которые содержат в своем составе один или несколько атомов галогенов. Их классифицируют по количеству атомов галогена (моно-, ди- и полигалогенпроизводные), по углеводородному радикалу (предельные, непредельные). Они могут быть первичными, вторичными или третичными в зависимости от того, сколько алкильных групп находится у атома углерода, связанного с атомом галогена. Соединения с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются геминальными, у рядом стоящих атомов углерода – вициальными.

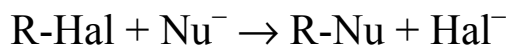
Для них характерны два типа изомерии: углеродного скелета и положения галогена. Названия этим соединениям даются от названий соответствующих углеводородов с указанием местоположения и количества атомов галогенов. Часто применяют тривиальные названия:

CH_3Cl	хлорметан, хлористый метил
CH_2Cl_2	дихлорметан, хлористый метилен
CHCl_3	трихлорметан, хлороформ
CCl_4	тетрахлорметан, четыреххлористый углерод
$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	1,2-дихлорэтан

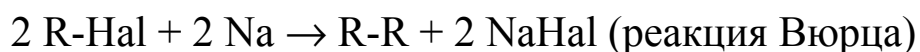
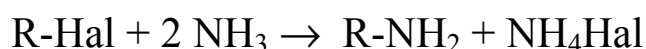
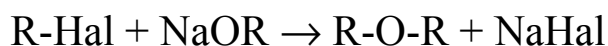
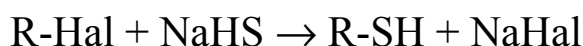
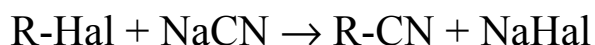
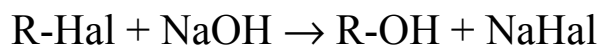
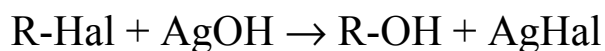
Физические свойства. Низшие галогеналкилы обладают сладковатым запахом. Они практически не растворяются в воде, но смешиваются со многими органическими растворителями, обладают значительной полярностью, так как пара электронов, связывающая атом углерода с атомом галогена, сдвинута по направлению к электроотрицательному галогену. Температуры плавления и плотность всегда выше, чем у соответствующих алканов.

Химические свойства. Химические свойства галогеналкилов обусловлены наличием ковалентной полярной связи углерод-галоген.

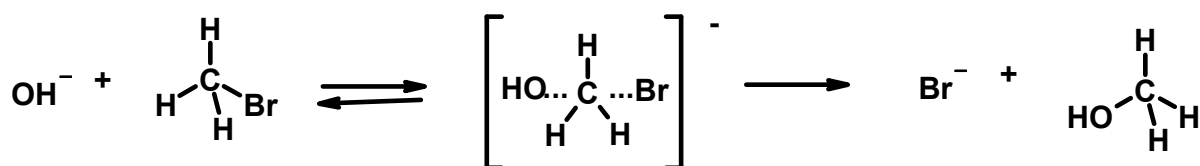
1. Для них наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения:



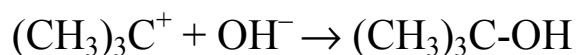
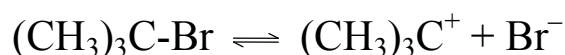
Они реагируют с металлами, основаниями и солями слабых кислот:



Для первичных галогеналкилов реакции нуклеофильного замещения протекают по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$:



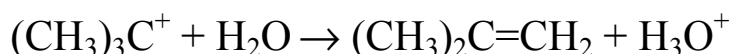
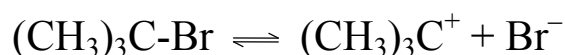
Для третичных галогеналкилов замещение идет по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ (первая стадия медленная):



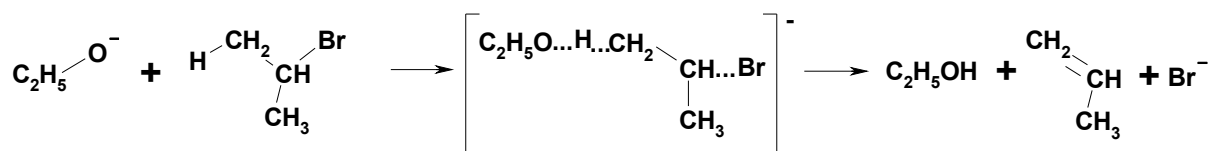
Для вторичных галогеналкилов – смешанный механизм. Скорости всех этих реакций уменьшаются в ряду:

первичные > вторичные > третичные.

2. Галогеналкилы способны отщеплять галогенводороды с образованием олефинов. Для третичных галогеналкилов реакции протекают по механизму E1 (первая стадия медленная):



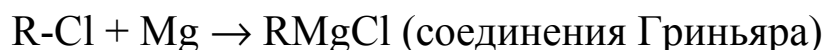
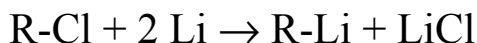
Реакции, протекающие по бимолекулярному механизму E2 (скорость зависит от концентрации обоих реагентов), требуют присутствия основания:



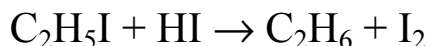
Скорости этих реакций изменяются в порядке:

третичные > вторичные > первичные галогеналкилы.

3. При действии многих металлов в эфире галоген замещается на металл:



4. Восстановление галогенпроизводных водородом (каталитически, в момент выделения) или химическими восстановителями (йодистым водородом):

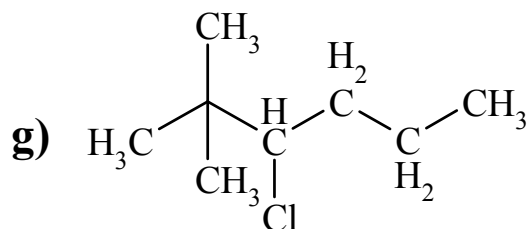
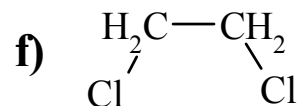
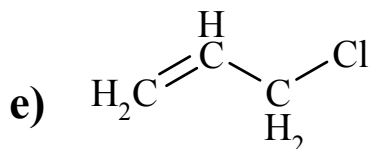
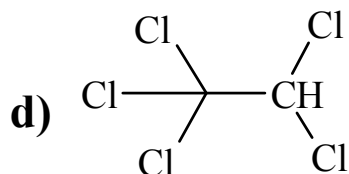
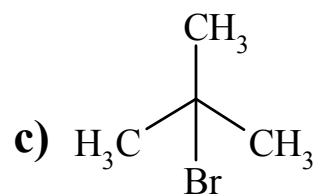
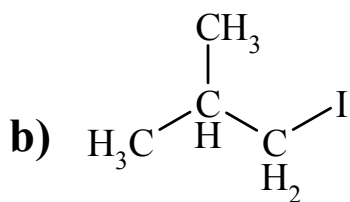
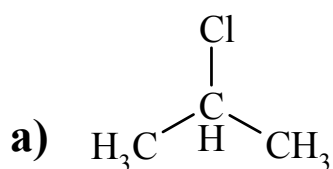


Контрольные задания

1. Напишите следующие структурные формулы:

- а) 2-хлор-3,3-диметилбутан;
- б) 1,4-дихлор-3,3-диметилбутен-1;
- в) 3-хлор-бутин-1;
- г) 5,5-дихлор-3-метилгексен-1.

2. Назовите по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатурам следующие соединения. Где возможно, приведите тривиальные названия:



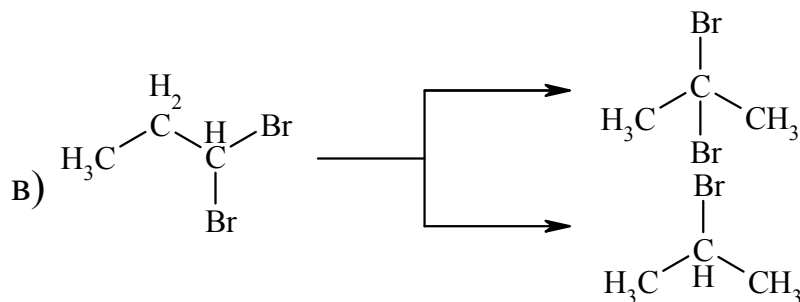
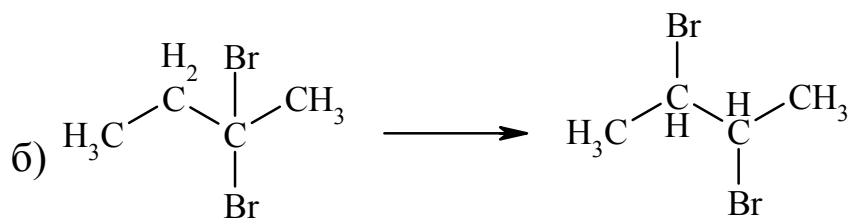
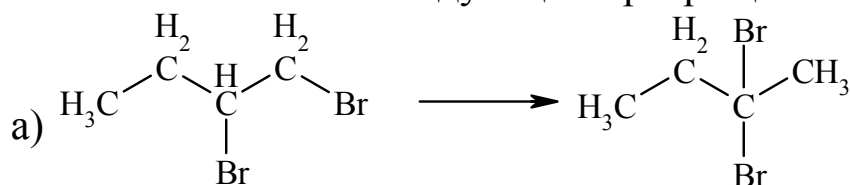
2. Напишите схемы получения:

а) 2-бром-3-метилбутана из 1-бром-3-метилбутана;

б) 2-метил-2-хлорбутана из 2-метилбутена-1;

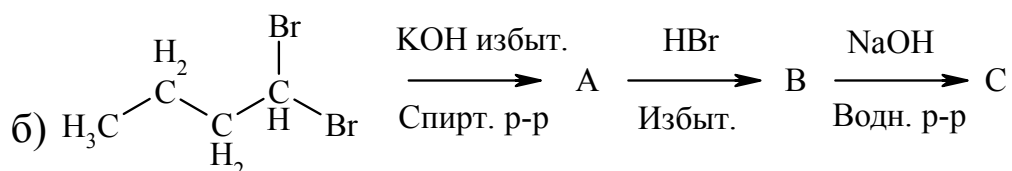
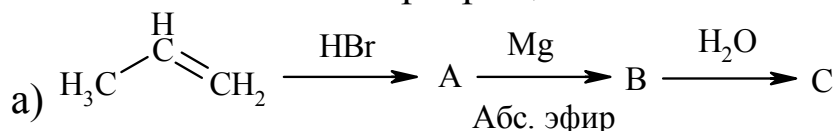
в) 1,2-дихлорэтана из этилового спирта.

3. Напишите схемы следующих превращений:



4. При помощи каких восстановителей можно осуществить превращение йодистого этила в этан? Напишите уравнения реакций.

5. Заполните схемы превращений:



6. Рассмотрите механизмы реакций гидролиза а) изопропилхлорида; б) метилхлорида; в) трет-бутилхлорида. В чем заключается различие между ними ?

3.3.2. Моно- и полиатомные спирты с алифатическим радикалом

Спиртами или “алкоголями” называют гидроксильные производные углеводородов. Различают спирты предельные и непредельные. Атомность спиртов определяется количеством гидроксильных групп (-ОН).

Предельные одноатомные спирты.

Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Их делят на первичные ($\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$), вторичные ($\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$) и третичные ($\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$).

Для спиртов возможно существование изомерии углерод-углеродной цепи, положения функциональной группы, межклассовой с простыми эфирами, оптической (для соединений с асимметрическим атомом углерода).

Названия спиртам даются от названий соответствующих предельных углеводородов добавлением суффикса “ол” и цифры, указывающей местоположение функциональной группы:

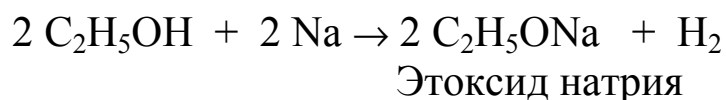
CH_3OH	метанол, карбинол, метиловый спирт
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	этанол, метилкарбинол, этиловый спирт
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	1-пропанол, этилкарбинол, пропиловый спирт

$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	2-пропанол, диметилкарбинол, изопропиловый спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	1-бутанол, пропилкарбинол, бутиловый спирт
$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$	2-бутанол, метилэтилкарбинол, втор. бутиловый спирт
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{OH}$	2-метил-1-пропанол, изобутиловый спирт
$(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$	2-метил-2-пропанол, третичный бутиловый спирт

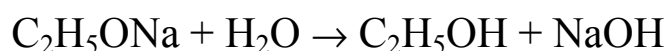
Физические свойства. Спирты $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ – жидкости, с C_{11} – твердые тела. С водой спирты состава $\text{C}_1\text{-C}_3$ смешиваются во всех отношениях, имеют характерный запах. С увеличением M растворимость у спиртов в воде уменьшается и запах становится неприятным. $T_{\text{кип.}}$ возрастает с увеличением M : $\text{CH}_3\text{OH} - 64,5^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 78,3^\circ\text{C}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - 97,8^\circ\text{C}$ и т.д. Спирты с нормальной цепью кипят при более высокой температуре, чем спирты с разветвленной цепью, плотность спиртов меньше единицы. Спирты – ассоциированные жидкости за счет наличия водородных связей. Это оказывает влияние на их физические свойства. Имеются в жидкости димерные, тримерные и полимерные молекулы.

Химические свойства. Наличие в спиртах реакционноспособной гидроксильной группы -OH определяет их химические свойства.

1. Кислотно-основные свойства. Щелочные металлы вытесняют водород из спиртов, при этом образуются алкоксиды металлов (происходит разрыв связи O-H):



Так как спирты – более слабые кислоты, чем вода, то алкоголяты легко ей разлагаются:



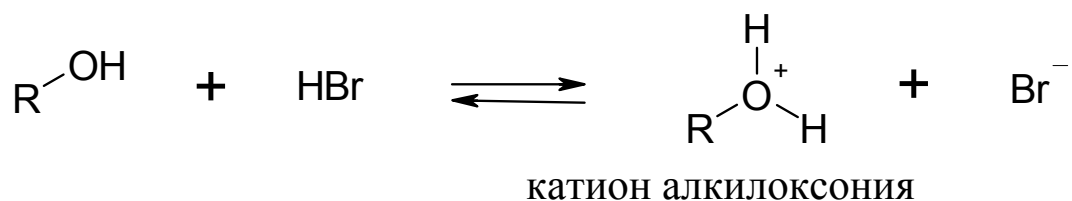
Кислотные свойства убывают в ряду:
первичные > вторичные > третичные

(+I-эффект алкильных групп возрастает в этом ряду, что уменьшает стабильность образующихся при диссоциации анионов).

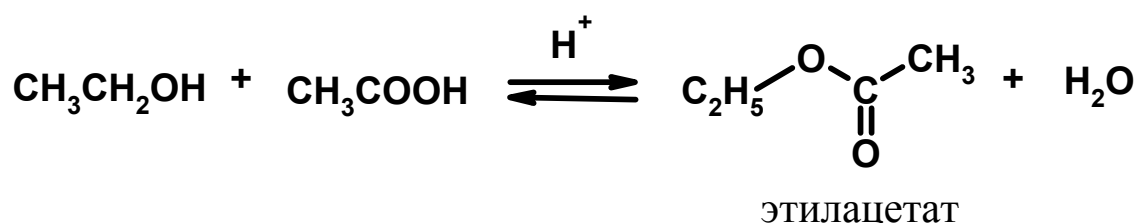
Основные свойства убывают в ряду:

третичные > вторичные > первичные

(объясняется также влиянием алкильных заместителей на устойчивость образующегося катиона).



2. Реакция этерификации



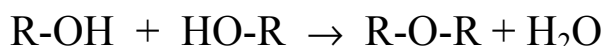
Реакция равновесная. Для смещения равновесия вправо необходимо:

- а) избыток одного из реагентов (чаще спирта),
- б) удаление из зоны реакции одного из продуктов или его связывание.

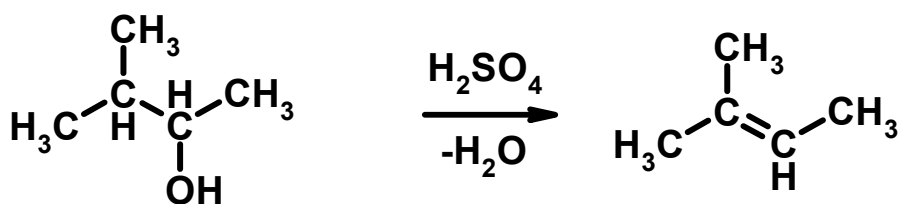
Наличие катализатора (кислот) только ускоряет достижение равновесия, но не смещает его.

3. Дегидратация спиртов

Дегидратирующие агенты: H_2SO_4 , H_3PO_4 , щавелевая кислота, бензолсульфокислота и др., а также соли хлорид цинка, сульфат меди и т.п. Межмолекулярная дегидратация приводит к простым эфирам:

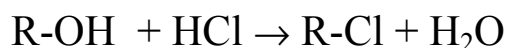


Внутримолекулярная дегидратация происходит при более высокой температуре по правилу Зайцева и приводит к образованию непредельных углеводородов.



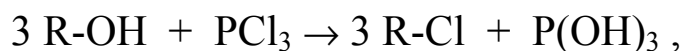
4. Замещение гидроксильной группы

а) Галогеноводородными кислотами:

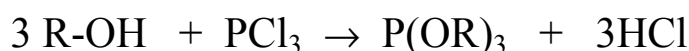


Реакцию проводят в присутствии водоотнимающих средств: серной кислоты, хлорида кальция, хлорида цинка.

б) С галогенидами фосфора из спиртов получают как галогенопроизводные:

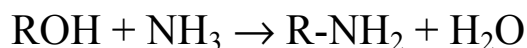


так и эфиры фосфористой кислоты в зависимости от условий реакции:



Реакции с PCl_5 и SOCl_2 приводят к образованию галогеналкилов.

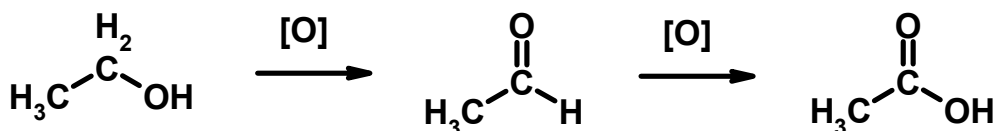
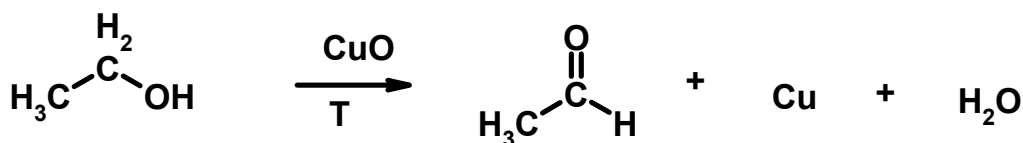
в) Аммиаком:



Реакция протекает в жестких условиях: при высокой температуре и давлении.

5. Окисление

Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов при $300 - 500^\circ\text{C}$, такими окислителями, как хромовая смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$), KMnO_4 и др. и дегидрируются при $100 - 180^\circ\text{C}$ над Cu , Ag , Ni , Co , Pt и Pd .



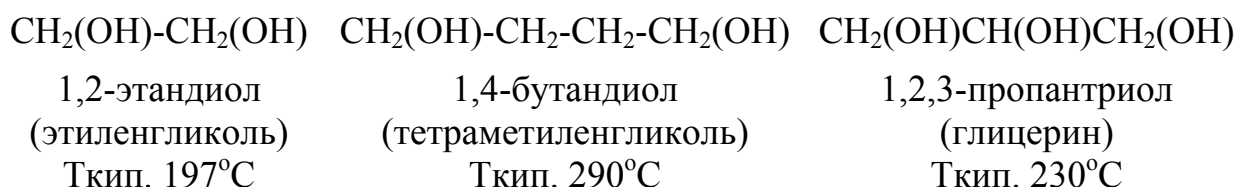
6. С магнийгалогеналкилами (замещается водород)



По количеству CH_4 судят о процентном содержании спирта (Чугаев – Цереветинов).

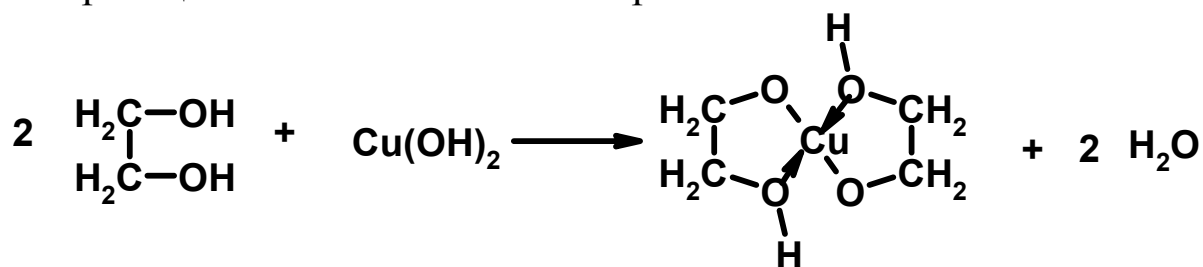
Многоатомные спирты

Простейшим представителем спиртов с двумя или более гидроксильными группами является метиленгликоль – $HOCH_2OH$. Он устойчив только в водных растворах. Если гидроксильные группы находятся у разных углеродных атомов, то спирты устойчивы, имеют высокие температуры кипения, плохо растворяются в неполярных растворителях, относительно хорошо в воде.



Для многоатомных спиртов характерны те же реакции, что и для одноатомных спиртов. В зависимости от условий проведения реакций вступает во взаимодействие одна или несколько гидроксильных групп. Многоатомные спирты обладают более сильными кислотными свойствами – результат влияния соседней гидроксильной группы.

В отличие от одноатомных спиртов глицерин и этиленгликоль взаимодействуют с гидроксидом меди (II) – это качественная реакция на многоатомные спирты.



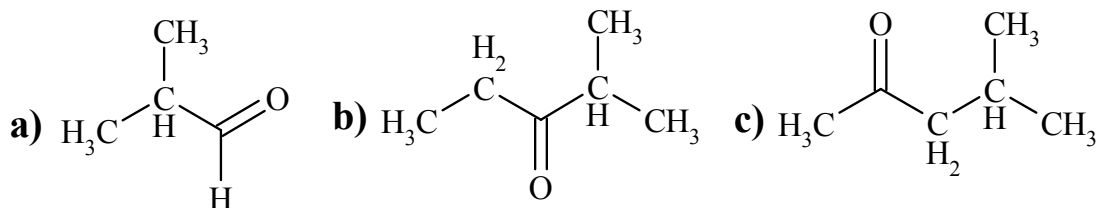
Контрольные задания

1. Напишите структурно формулы следующих соединений:

- а) 2-метилпентанола-3;
- б) 2,3-диметилбутанола-2;
- в) 2,2,4-триметилпентанола-3;
- г) бутен-3-ола-2;
- д) пропин-2-ола-1;
- е) 2-метилбутандиола-2,3.

2. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза: а) бромистого втор-бутила; б) 1-йод-4-метилпентана; в) 3-бромбутена-1; г) 2,3-дибромбутана? Напишите уравнения реакций и назовите эти спирты.

3. Какие одноатомные спирты получают при восстановлении следующих соединений:

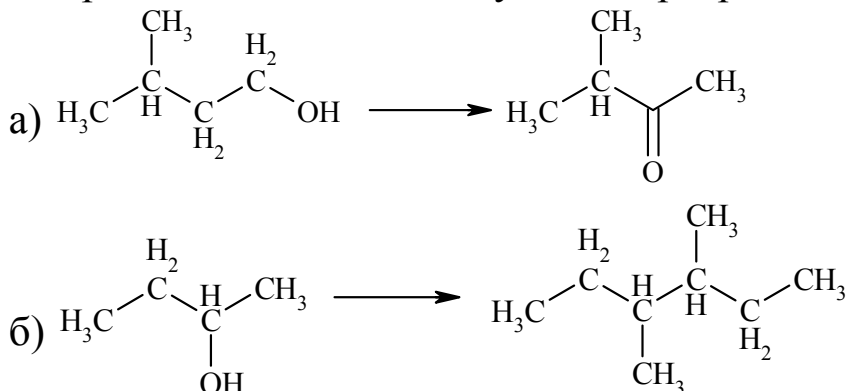


Напишите схемы реакции.

4. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводородов следующие спирты: а) 3,3-диметидбутанол-2; б) 2-метилпентанол-2; в) 3-метилгексанол-2.

5. Проведите реакцию гидратации для пропина и бутина-1.

6. Предложите схемы следующих превращений:

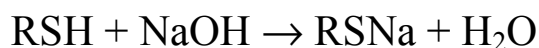


7. Напишите структурные формулы первичных; вторичных и третичных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ и назовите их. Сравните их

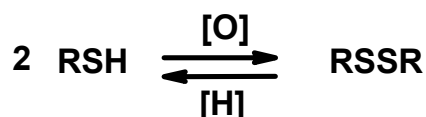
реакционную способность в реакциях дегидратации. Дайте объяснения.

3.3.3. Монотиолы с алифатическим радикалом

Монотиолы (меркаптаны, тиоспирты) являются сернистыми аналогами спиртов. Низшие меркаптаны имеют отвратительный запах. Тиольная группа проявляет более кислые свойства, чем гидроксильная. Поэтому в отличие от алкоголятов, алкантиоляты образуются при действии щелочи:

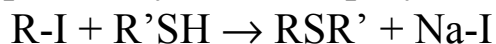


При действии на тиолы даже слабых окислителей образуются дисульфиды:

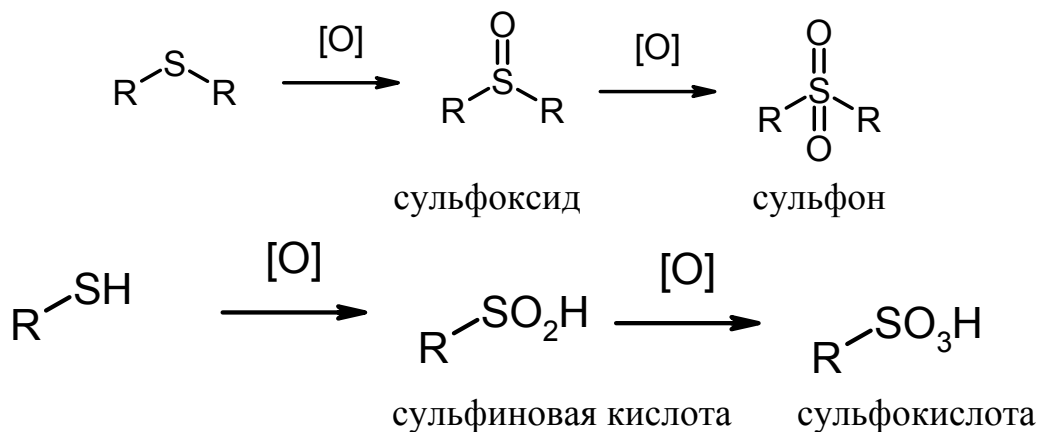


Эта реакция играет важную роль при формировании структуры белков.

Сульфиды, являющиеся сернистыми аналогами простых эфиров, получают в результате реакции:



Сульфиды и тиолы легко дают производные четырех- и шестивалентной серы:

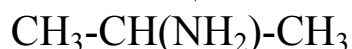


3.3.4. Алифатические амины

Аминами называются производные углеводородов, образованные замещением в последних атомов водорода на группы NH_2

(аминогруппа), NHR (имино) или NRR' . Они в заметных количествах образуются при гниении органических остатков, содержащих белковые вещества. Различают первичные (RNH_2), вторичные (R_2NH) и третичные амины (R_3N). Амины жирного ряда можно рассматривать как производные аммиака.

Названия аминов производят от названия радикалов с присоединением «амин». В более сложных случаях аминогруппу рассматривают как функцию, и ее название ставят перед названием основной цепи:



2-аминопропан, изопропиламин

Физические свойства. Низшие амины – газы, средние – жидкости, высшие – твердые вещества. С увеличением молекулярной массы увеличивается их плотность. Низшие амины имеют неприятный запах, дают ассоциаты, но менее выраженные, чем у спиртов (образуется водородная связь). Третичные амины не способны к ассоциации (нет атомов водорода).

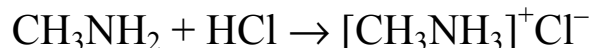
Пространственная модель аминогруппы представляет собой уплощенную пирамиду, в которой легко происходит инверсия (выворачивание) неподеленной пары, поэтому у простейших аминов отсутствует оптическая изомерия. При протонизации и образовании солей строение молекулы амина становится близким к тетраэдрическому.

Основность аминов. Аминосоединения обладают основными свойствами (окрашивают раствор лакмуса в синий цвет, фенолфталеина – в малиновый). Это объясняется связыванием протонов в катион RNH_3^+ . Метильные группы повышают основность у первичных и вторичных аминов в водных растворах, но в случае триметиламина метильные группы затрудняют сольватацию образующегося карбкатиона и уменьшают его стабилизацию, а следовательно, и основность.

Ароматические амины менее основны, чем алифатические амины, за счет стягивания электронной плотности с атома азота на ароматическое кольцо. При этом повышается электронная плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца, это облегчает ароматическое электрофильное замещение водорода.

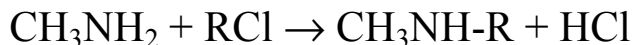
Химические свойства.

1. Взаимодействие с кислотами с образованием солей:

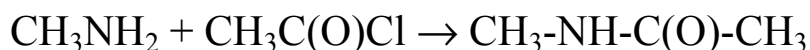


Соли аминов – комплексные соединения.

2. Алкилирование (действием алкилгалогенидов):

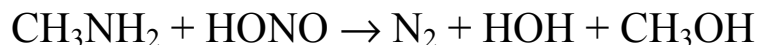


3. Получение ацетамидов:



4. Действие на амины азотистой кислоты (HNO_2).

Первичные реагируют с выделением азота:



Вторичные образуют N-нитрозосоединения



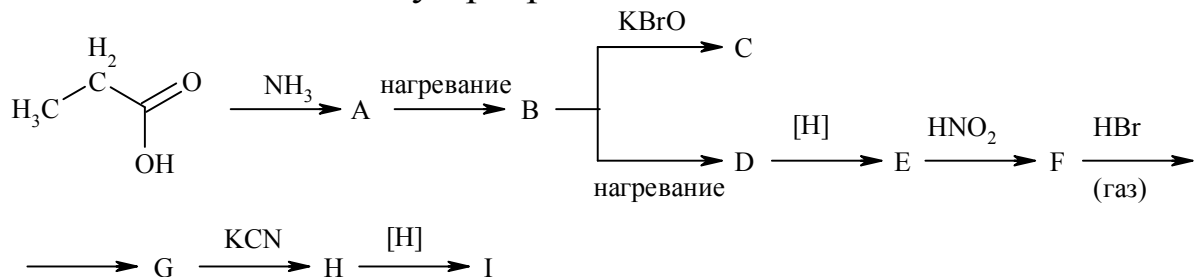
Третичные алифатические амины устойчивы к действию HNO_2 .

Контрольные задания

1. Напишите все возможные структурные формулы аминов состава $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ и $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.

2. Напишите реакции, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин.

3. Заполните схему превращений:

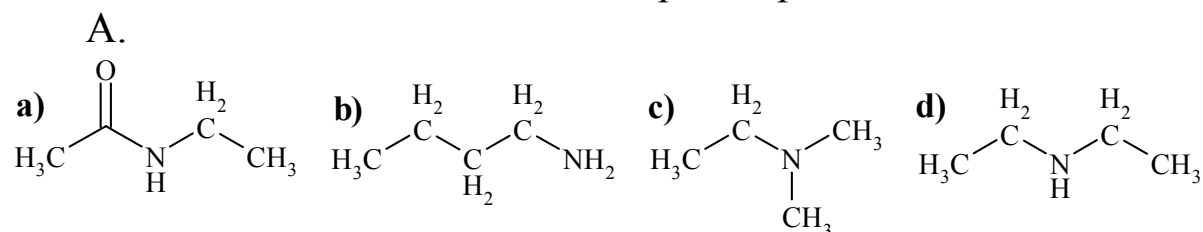


4. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) 1-нитропропана в пропиламин; б) 1-бутанамина в бутаналь; в) бутанона в 2-метилбутиламин?

5. Превратите вторичный бутиловый спирт во вторичный бутиламин двумя способами.

6. Какова электронная конфигурация атома азота в триметилаmine и пространственное строение триметиламина?

7. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств в водных растворах:



Б. метиламин; триметиламин, гидроксид тетраметиламмония; мочеви́на.

3.4. Ненасыщенные системы.

Особенности электронного строения.

Реакционная способность. Свойства

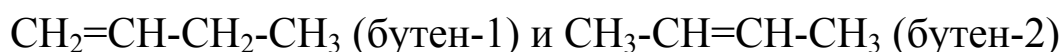
3.4.1. Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)

Этиленовыми углеводородами называют такие углеводороды, в молекуле которых содержатся углеродные атомы, затрачивающие на соединение с соседним углеродным атомом две валентности, т.е. образующие одну двойную связь. Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен ($CH_2=CH_2$).

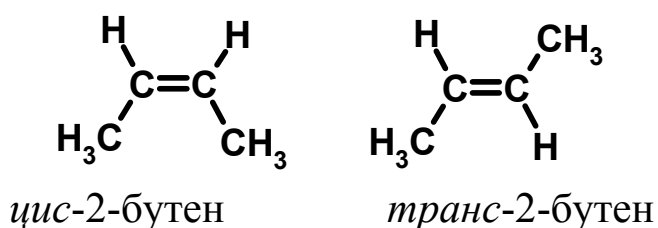
У алкенов атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждая из трех гибридных орбиталей имеет цилиндрическую симметрию относительно одной из осей, расположенных в плоскости под углом 120 градусов. В реальной молекуле этилена угол Н-С-Н равен 116,7 градуса. Ось четвертой атомной p -орбитали расположена под прямым углом к плоскости, в которой лежат три оси sp^2 -гибридных орбиталей. Взаимное перекрывание трех гибридных орбиталей с орбиталями других атомов

приводит к образованию σ -связей. Перекрывание двух негибризованных p -орбиталей между собой дает так называемую π -связь. π -связь менее прочна, чем σ -связь, т.к. перекрывающиеся p -орбитали имеют параллельные оси. Энергия двойной связи в молекуле этилена составляет 607,1 кДж/моль, а σ -связи в этане 350 кДж/моль. Вокруг двойной связи нет свободного вращения. Длина связи C=C равна 0.134 нм (для C-C 0.154 нм). Чем больше концентрируется электронное облако между ядрами, тем сильнее они стягиваются.

Структурная изомерия для ряда этиленовых углеводородов начинается с 4-го члена, но изомеров больше, чем у алканов. Число структурных изомеров для C_4 равно трем, для C_5 пяти, для C_6 тринадцати т.д. Это связано с существованием изомерии положения двойной связи:



Кроме того, в ряду олефинов имеет место пространственная изомерия (геометрическая или *цис-транс*). Это происходит потому, что π -связь не допускает свободного вращения вокруг связи. *Цис*-изомеры содержат определенные атомы или группы атомов при углеродах с двойной связью по одну сторону от этой связи, *транс*-изомеры – по разные стороны:



Переход одного геометрического изомера в другой возможен при высокой температуре, при освещении, действии катализаторов.

По систематической номенклатуре названия олефинов образуют из названий аналогично построенных парафинов, заменяя “ан” на “ен”, причем дополнительно цифрой указывается, после какого атома углерода стоит двойная связь. За главную цепь принимают самую длинную цепь с двойной связью. Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца цепи, к которому двой-

ная связь ближе. Для первого члена ряда сохраняется и тривиальное название этилен. Олефины часто называют как алкилзамещенные родоначальника ряда – этилена или по соответствующему парафину, меняя “ан” на “илен” (рациональная номенклатура).

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	этен, этилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	пропен, метилэтилен, пропилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-бутен, этилэтилен, бутилен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2-бутен, симметричный диметилэтилен, псевдобутилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-пентен, пропиленэтилен, амилен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-пентен, симметричный метилэтилэтилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3-метил-1-бутен, изопропилэтилен

Названия непредельных углеводородных радикалов образуют, добавляя к корню суффикс “енил”:

$\text{CH}_2=\text{CH}-$	этенил
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	1-пропенил
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	2-пропенил

Остались также эмпирические названия:

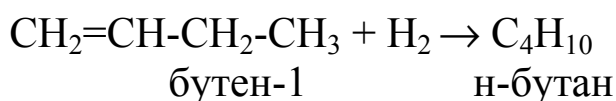
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	винил
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	аллил
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	кротил

Физические свойства. Олефины C_2-C_4 – газы, C_5-C_{17} – жидкости, далее твердые вещества. Олефины с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем их изомеры с разветвленной цепью. Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения олефина. *Цис*-изомеры кипят при более высокой температуре, чем *транс*-изомеры. Аналогичные закономерности и для температур плавления олефинов. Плотность олефинов меньше единицы, но больше, чем соответствующих парафинов. Растворимость в воде мала, но выше, чем у парафинов.

Химические свойства. Основным структурным элементом, определяющим реакционную способность олефинов, является двойная связь. Для олефинов характерны реакции *присоединения*.

В ряде случаев в определенных условиях могут проходить и реакции замещения водорода у насыщенного α -углеродного атома по отношению к двойной связи. Орбитали С-Н связей в α -положении к двойной связи в некоторой степени перекрываются с негибризованными орбиталями π -связей. Поэтому при разрыве С-Н связи возникает стабильный радикал. Для олефинов характерна реакция электрофильного присоединения (A_E).

1. Присоединение водорода (гидрирование) в присутствии катализатора (Pt, Pd, Ni):

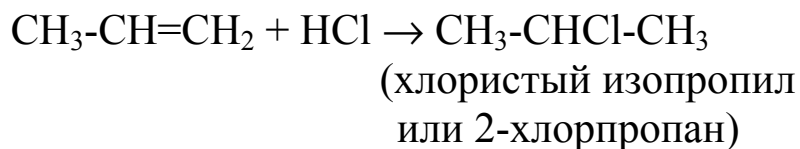


2. Присоединение галогенов (галогенирование):



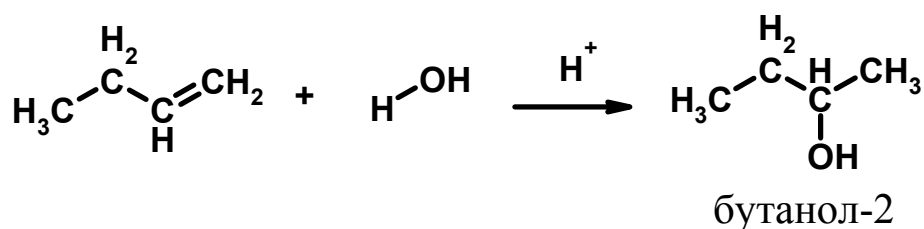
При этом происходит обесцвечивание бромной воды – качественная реакция на кратную (двойную) связь.

3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование):



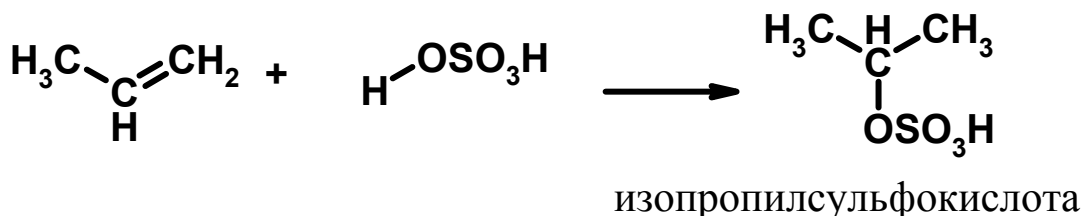
Реакция протекает по *правилу Марковникова*: водород присоединяется по месту разрыва двойной связи преимущественно к наиболее гидрогенизированному атому углерода (для ионной реакции). Направление реакции преимущественного присоединения галогена к несимметричным олефинам объясняется тем, что алкилы способны отталкивать от себя электронную плотность связей, что вызывает смещение электронной плотности двойной связи к конечному атому углерода, куда и присоединяется протон.

4. Присоединение воды (гидратация) протекает по правилу Марковникова.



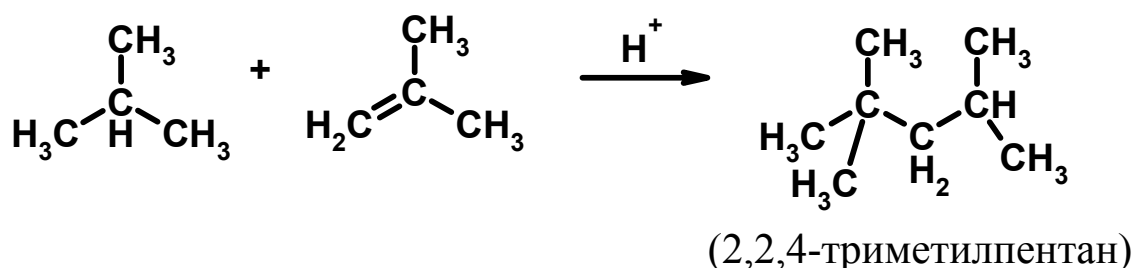
Реакция протекает в присутствии катализаторов кислого характера (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.). Промышленный метод получения этилового спирта – прямая гидратация этилена в присутствии фосфорной кислоты на носителе (кизельгур или окись алюминия).

5. Олефины взаимодействуют с серной кислотой

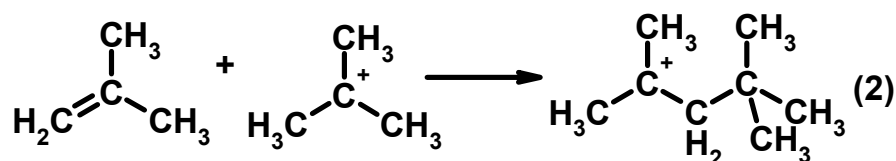
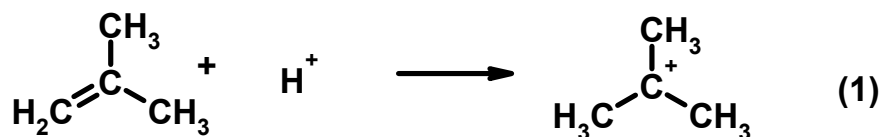


Олефины поглощаются кислотой тем легче, чем больше радикалов (алкилов) имеется у двойной связи: этилен поглощается 90%-ной H_2SO_4 , пропилен – 80%-ной, изобутилен – 50%-ной. Используя эту закономерность, можно разделять различные олефины.

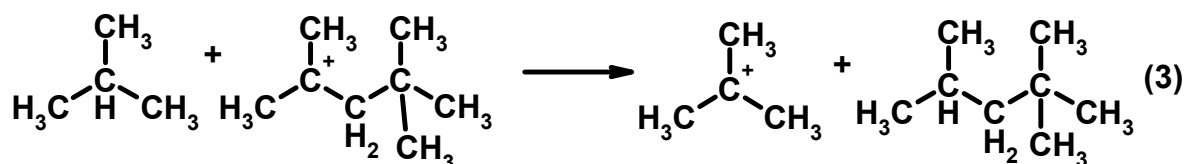
6. Алкилирование алканов алкенами (используется в производстве высококачественных топлив для ДВС).



Реакция алкилирования – это электрофильное замещение (S_E).



(1) и (2) стадии можно рассматривать как димеризацию изобутилена.

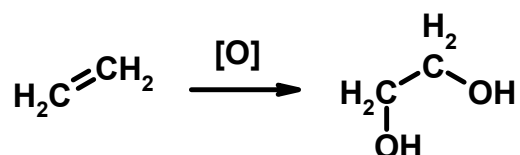


Далее повторяются стадии (2), (3), (2), (3),...

На стадии (3) карбокатион вырывает атом водорода с его парой электронов (гидрид-ион) из молекулы алкана.

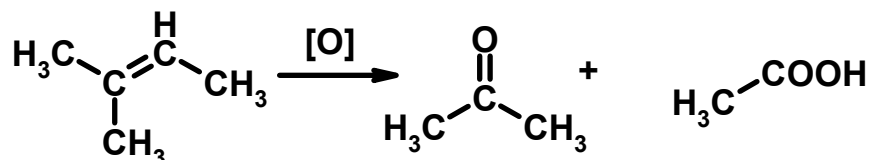
7. Окисление олефинов. Окисляются алкены различными окислителями, в зависимости от их природы и условий реакции образуются различные продукты окисления:

а) окисление разбавленным водным раствором KMnO_4 – качественная реакция на двойную связь



этиленгликоль

б) окисление концентрированным водным раствором KMnO_4 или другими сильными окислителями приводит к разрыву двойной связи:

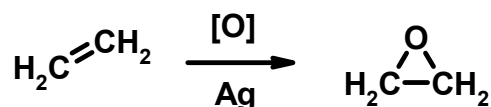


2-метил-бутен-2

диметилкетон

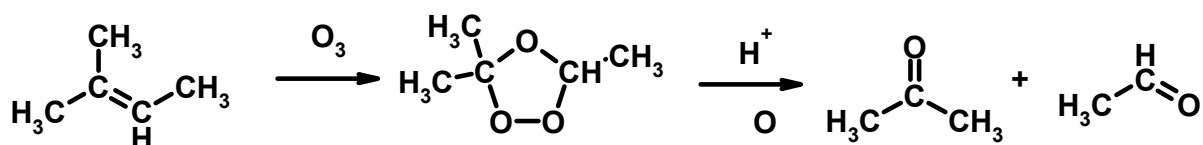
уксусная кислота

в) кислород воздуха в присутствии Ag (катализатор) окисляет олефины до окисей (эпоксидов):



окись этилена

г) озонирование по Гарриесу – метод установления строения олефинов: 2



триметилэтилен

озонид

ацетон

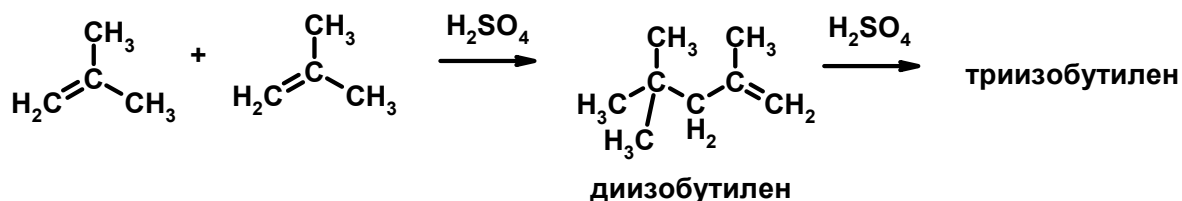
этаналь

8. Реакция полимеризации – процесс образования высокомолекулярных веществ путем соединения друг с другом молекул исходного низкомолекулярного вещества мономера.

$n A \rightarrow (A)_n$, где n – степень полимеризации.

Высокомолекулярные вещества имеют $M_r = 10^4 - 10^5$, n – несколько тысяч. Если $n \approx 10$, то образуется олигомер – низкомолекулярный полимер. Различают два вида реакций полимеризации:

а) ступенчатая полимеризация – когда образуются продукты с малым молекулярным весом, продукты реакции на каждой стадии могут быть изолированы. Так, Бутлеров получал из изобутилена диизобутилен, триизобутилен и т.д.



б) линейная полимеризация – когда получаются вещества с большим молекулярным весом, начальные продукты полимеризации не могут быть изолированы.

3.4.2. Диеновые углеводороды (алкадиены)

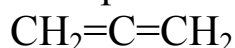
Алкадиены содержат в своей молекуле две двойные связи. Общая формула гомологического ряда C_nH_{2n-2} . В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены разделяются на три типа:

1) с кумулированными (у одного атома углерода) двойными связями;

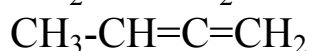
2) с сопряженными (конъюгированными) двойными связями;

3) с изолированными двойными связями.

По систематической номенклатуре название дается так же, как и олефинам, но вместо “ен” применяется “адиен” (указывает на наличие двух двойных связей). Положение двойных связей указывается двумя цифрами. Для некоторых диенов сохранились эмпирические или старые рациональные названия.



пропадиен, аллен



1,2-бутадиен, метилаллен



1,3-бутадиен, дивинил

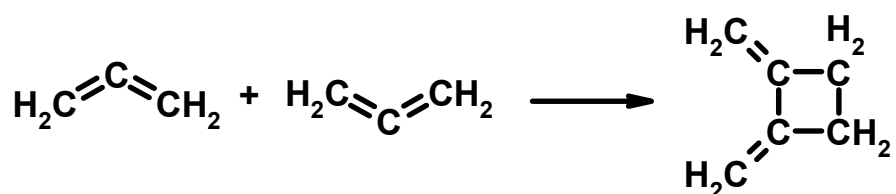
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	2-метил-1,3-бутадиен, изопрен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-пентадиен, пиперилен
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	2,3-диметил-1,3-бутадиен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,5-гексадиен, диаллил

Диены с изолированными связями ведут себя так же, как олефины, с той лишь разницей, что в реакциях принимают участие не одна, а две двойные связи.

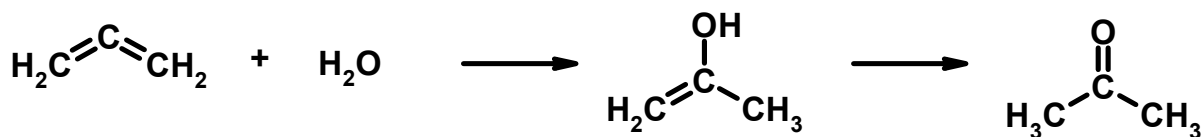
Диеновые углеводороды с кумулированными и сопряженными двойными связями проявляют своеобразные свойства. Для того чтобы объяснить химическое поведение алленов, необходимо рассмотреть третье гибридное состояние центрального атома углерода (*sp*-гибридизацию). Образующиеся две *sp*-гибридные орбитали симметричны относительно оси ОХ и направлены в противоположные стороны. Другие *p*-орбитали, расположенные под прямым углом друг к другу, не участвуют в этой гибридизации, образуют с *p*-орбиталями других атомов две π -связи. Плоскости, в которых расположены две пары водородных атомов, также взаимно перпендикулярны. 1,2-диены сравнительно труднодоступны и менее изучены, чем другие диены.

Химические свойства алленов

1. Димеризация с образованием четырехчленных циклов:



2. Взаимодействие с водой:



енол

(неустойчив по правилу
Эльтекова)

1,3-диены – наиболее важные, как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Физические и химические свойства сопряженных диенов

Дивинил – газ с $T_{\text{кип.}} 4,5^{\circ}\text{C}$, в воде нерастворим, легко взрывается с воздухом. Изопрен и другие простейшие диены – жидкости. Обычные закономерности, свойственные гомологическим рядам углеводородов, действуют и в этом ряду.

Сопряженные диены имеют заметное увеличение молекулярной рефракции относительно аддитивно вычисленных значений (для дивинила +1,42). Разность, называемая экзальтацией молекулярной рефракции, является важным критерием для идентификации сопряжения. У молекул с сопряженными связями наблюдаются большие различия между теплотами образования, вычисленными из энергий связей, и экспериментально определенными значениями, которые на 14,6 кДж/моль (3,5 ккал/моль) больше, т.е. такие молекулы стабилизированы за счет сопряжения. Вследствие сопряжения происходит изменение межатомных расстояний, а именно двойные связи несколько длиннее, а простые – несколько короче, чем в молекулах без сопряжения.

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	(0,154 нм)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	(0,136 нм) (0,146 нм)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	(0,132 нм)

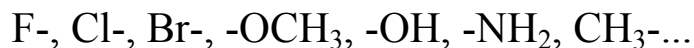
Эти особенности строения сопряженных диеновых углеводородов выражаются в способности присоединять различные вещества не только по одной двойной связи, но и к крайним атомам углерода сопряженной системы – 1,4-присоединение с перемещением двойной связи:



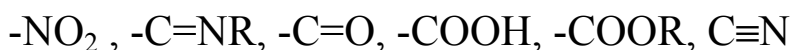
Химические свойства сопряженных систем показывают, что содержащиеся в них двойные связи отличаются от изолированных двойных связей. Это обусловлено особым характером взаимного влияния ненасыщенных атомов сопряженных систем. Его можно объяснить взаимодействием обобществленных p -электронов двух или нескольких сопряженных двойных связей. Такой эффект взаимного влияния атомов называется сопряжением связей или *эффектом сопряжения*. В нереагирующей молекуле этот эффект носит название статического эффекта сопряжения или *мезомерного эффекта* (M -эффект). π -электроны в таких системах

образуют как бы единое электронное облако, которое может легко смещаться под воздействием внешних факторов.

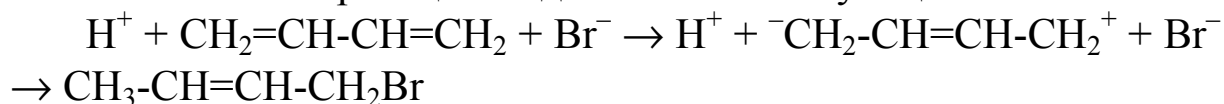
Принято считать, что электронодонорные группы проявляют +*M*-эффект:



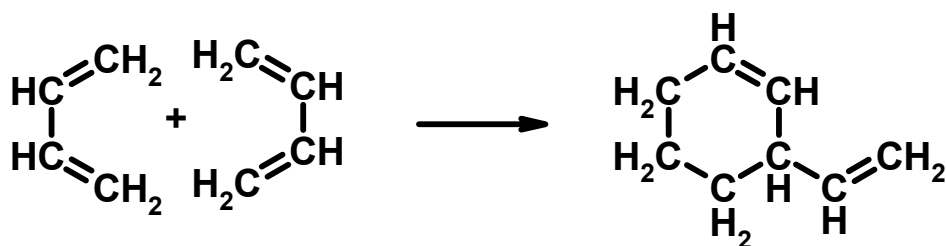
Электроноакцепторные группы проявляют –*M*-эффект:



Когда вещества, содержащие сопряженные двойные связи, вступают в реакции, то наряду со статическим эффектом сопряжения проявляется также динамический эффект сопряжения (электромерный или таутомерный *F*-эффект). Этот эффект играет обычно большую роль. Он выражается в перераспределении электронной плотности в системе с сопряженными связями в момент химической реакции под влиянием атакующего агента:

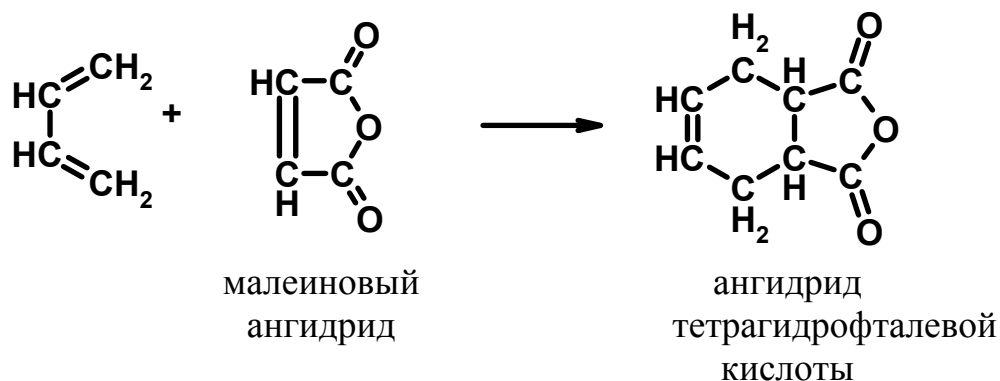


Соотношение образующихся продуктов 1,4- и 1,2-присоединения зависит от условий реакции, а также от устойчивости полученных соединений. При нагревании диены способны присоединяться друг к другу таким образом, что одна из молекул реагирует в 1,2-положениях, а другая в 1,4-положениях с образованием циклических димеров (реакция Дильса – Альдера):



3-винил-1-циклогексен

Следующая реакция открыта С.В. Лебедевым и является частным случаем реакции диенового синтеза.



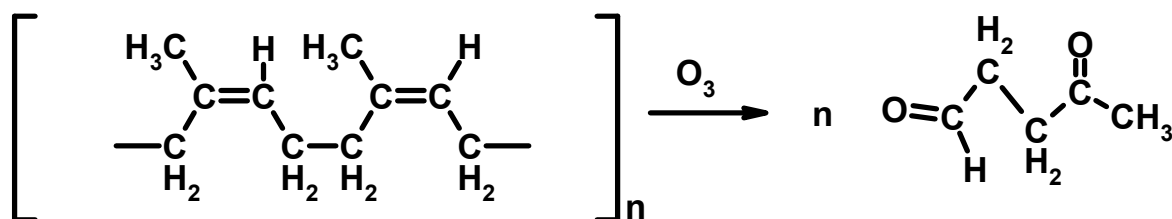
Эта реакция широко используется для качественного и количественного определения диеновых углеводородов, а также для синтеза различных соединений с шестичленными циклами.

Практически важной особенностью диенов с сопряженными связями является способность их полимеризоваться в каучукоподобные продукты. Промышленный интерес представляет цепная полимеризация диенов под влиянием катализаторов или инициаторов. По механизму полимеризации различают ионные (катализаторы – щелочные металлы, металлоорганические соединения) или радикальные (инициаторы – органические или неорганические перекиси и гидроперекиси) реакции.

Каучук и его свойства

Натуральный каучук (НК) добывается из млечного сока некоторых растений (гевея, гваюлла, коксалыз, тау-салыз и др.). Промышленное значение имеют только плантации гевеи. По химическому строению НК представляет собой стереорегулярный *цис*-полимер изопрена, молекула которого имеет спиральное строение с периодом идентичности 0,913 нм и содержит более 1000 изопреновых остатков. Строение молекулы НК обеспечивает его высокую эластичность – наиболее важное техническое свойство. Каучук обладает способностью обратимо растягиваться до 900% первоначальной длины. Каучук легче воды, не пропускает воду и газы. Набухает в таких органических растворителях, как бензол, керосин. В млечном соке (латексе) каучук находится в виде золя, для коагуляции которого добавляют электролиты. По химической структуре НК – неопредельный углеводород. Его строение было доказано путем озонирования с последующим

гидролизом (впервые в 1904 г. американцем Гаррисом). При этом был получен левулиновый альдегид (до 95%):



Для превращения каучука в резину его подвергают вулканизации – нагреванию с серой. В результате вулканизации увеличивается эластичность, прочность, относительное удлинение. Чем больше дисульфидных мостиков, тем продукт жестче. Каучук с большим содержанием серы (>30%) называется **эбонитом** (используется в качестве изолятора). Разновидностью каучука является менее эластичная гуттаперча (или балата) – сок некоторых каучуконосных растений, произрастающих в Индии и на Малайском полуострове. В отличие от каучука молекула гуттаперчи короче и имеет *транс*-1,4-строение с периодом идентичности 0,504 нм.

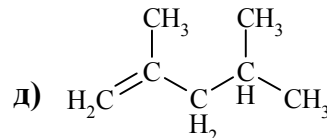
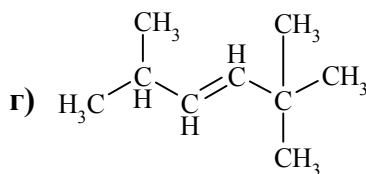
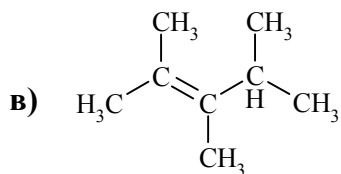
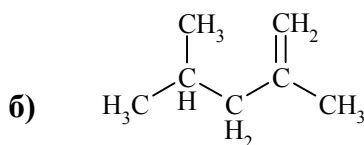
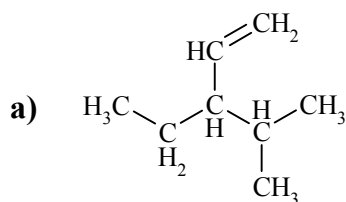
Выдающееся техническое значение натурального каучука, отсутствие в ряде стран, в том числе в Советском Союзе, экономически рентабельных источников НК, стремление располагать материалами, превосходящими по ряду свойств (масло-, морозостойкость, прочность к истиранию и др.) НК, стимулировали исследования по получению синтетических каучуков (СК). В 1931 г. в СССР по методу С.В. Лебедева на полужаводской установке было получено 260 кг СК из дивинила (СКБ), а в 1932 г. впервые в мире осуществлен его промышленный синтез (Ярославский завод СК-1). В Германии каучук был синтезирован в 1936 – 37 гг., в США – в 1942 году.

Мономерами для СК служат сопряженные диены: дивинил, изопрен, хлоропрен. Для улучшения технических свойств каучука диены часто сополимеризуют с мономерами, содержащими активный винильный остаток: акрилонитрил, стирол. Разработаны методы стереорегулярной полимеризации в 1,4-положения с образованием *цис*-конфигурации каждого остатка в присутствии металлоорганических соединений (К. Циглер, Дж. Натт, А.А. Коротков,

Б.А. Долгопоск). Большое распространение получили сополимерные эмульсионные каучуки на основе дивинила и стирола (СКС) или α -метилстирола (СКМС). Бутадиен-нитрильный каучук (СН) – сополимер дивинила и акрилонитрила – обладает вязкостью натурального, однако, превышает его по устойчивости к истиранию, масло-, бензостойкости. Бутилкаучук – сополимер изобутилена и изопрена (1-3%), вводимого для придания каучуку способности к вулканизации, получается низкотемпературной линейной полимеризацией в присутствии BF_3 (при 100°C). Он обладает высокой химической стойкостью и газонепроницаемостью.

Контрольные задания

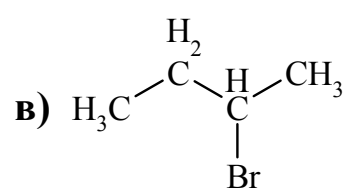
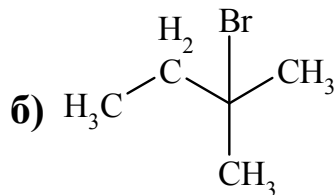
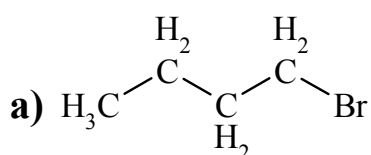
1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие углеводороды:



2. Напишите формулы геометрических изомеров: а) бутена-2; б) пентена-2; в) 2,5-диметилгексена-3; г) 3-метилпентена-2. Каковы условия существования геометрических изомеров? Какие виды изомерии алкенов вам еще известны?

3. Напишите реакции получения бутена-2 всеми известными вам способами. Укажите условия химических реакций.

4. Какой алкен образуется предпочтительно в каждом случае при обработке раствором KOH в этаноле следующих галогенидов:



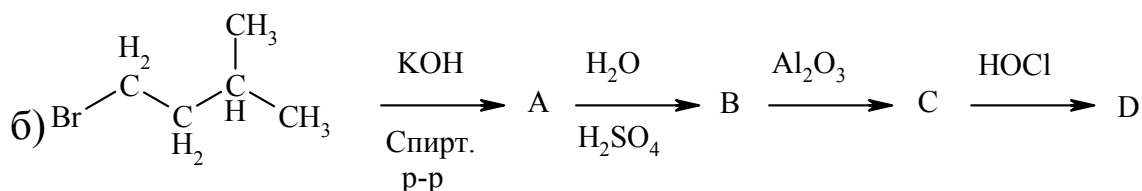
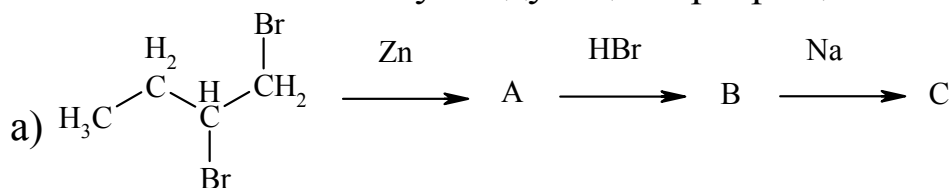
Каков порядок изменения реакционной способности этих трех гало-геналкилов? Как формулируется правило Зайцева?

5. Получите любым способом 2-метилпентен-1 и напишите для него реакции с Br_2 и $\text{HO}-\text{Cl}$. Рассмотрите механизм реакций электрофильного присоединения ($\text{A}\epsilon$) на примере реакции с бромом.

6. Какой алкен из каждой пары более активен в реакции присоединения бромистого водорода: а) этилен или пропилен; б) пропилен или бутен-1; в) бутен-1 или изобутилен; г) пентен-2 или 2-метилбутен-2 ?

7. Проведите окисление бутена-1 и пентена-2: а) кислородом воздуха без катализатора, б) кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора; в) хромовой смесью.

8. Заполните схему следующих превращений:



9. Напишите схему полимеризации изопрена. Чем отличаются натуральный каучук и гуттаперча?

10. В чем состоит сущность эффекта сопряжения в соединениях с сопряженными двойными связями (на примере бутадиена-1,3) Покажите на схеме.

3.4.3. Ароматические углеводороды

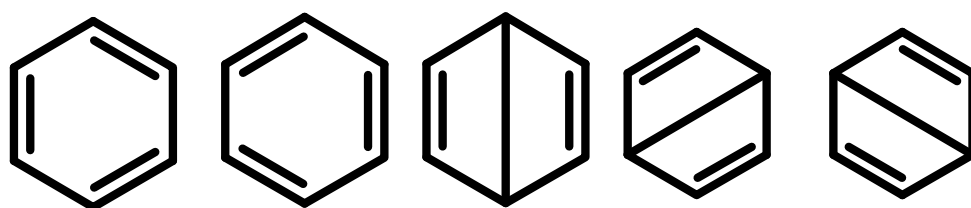
Многие соединения можно адекватно описать одной структурной формулой Льюиса, однако для целого ряда других соединений этого недостаточно. Это соединения, в которых одна или

более связывающих орбиталей принадлежат не только паре атомов, но охватывают три или даже большее число ядер. Такого рода связь называют делокализованной. Одним из примеров соединения с делокализованными связями является молекула бензола.

Для соединений с делокализованными связями используются два главных общих метода приближенного решения уравнения Шредингера. В методе валентных схем молекулу изображают несколькими возможными структурами Льюиса (каноническими формами) и считают, что она представляет собой среднее между вкладками этих структур, каждой из которых отвечает своя волновая функция ψ :

$$\psi = C_a\phi_a + C_b\phi_b + \dots$$

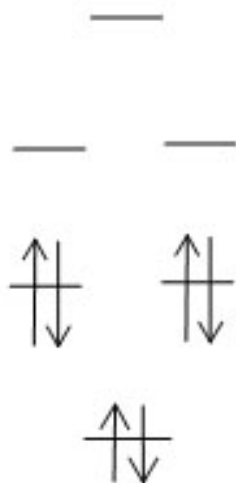
Такое представление реальной структуры называется резонансом. Молекулу бензола можно представить 5 каноническими формами:



2 структуры Кекуле
(по 39 %)

3 структуры Дьюара
(по 7.3 %).

Порядок связи по этому методу равен 1.463. Очевидно, что энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из структур Льюиса, т.к. в противном случае молекула должна была бы иметь одну из этих структур. Разность энергий реальной молекулы и самой низкоэнергетической структуры Льюиса называют энергией резонанса.



По мере усложнения структуры (при переходе от бензола к нафталину, пиридину и др.) количественные расчеты валентных схем становятся все более затруднительными. Поэтому для решения волновых уравнений чаще применяют другой метод – метод молекулярных орбиталей. Перекрывание шести p -орбиталей дает шесть новых

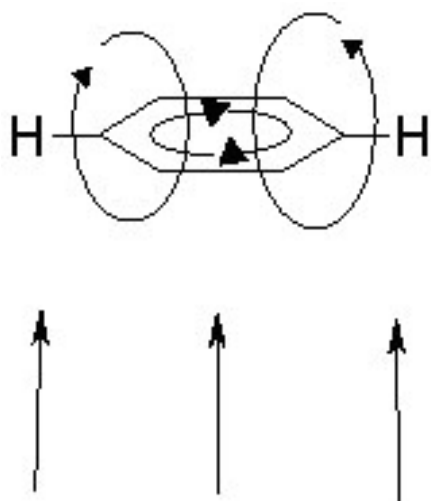
орбиталей (приближение Хюккеля – МОХ), три из которых связывающие. Одна из них имеет более низкую энергию, а две другие – вырожденные.

Порядок связи С-С по методу МО составляет 1,667.

Хотя методы валентных схем и МО дают несколько различающиеся результаты, и тот и другой метод указывает на наличие делокализации в молекуле бензола. Оба метода предсказывают, что все шесть С-С связей должны иметь равную длину, и это соответствует действительности. Каждый метод удобен для определенных целей, и в каждом конкретном случае используется тот или другой метод.

Ароматичность. Еще в XIX столетии было признано, что ароматические соединения сильно отличаются от ненасыщенных алифатических соединений, но в течение многих лет химикам не удавалось прийти к взаимно приемлемому удовлетворительному определению ароматического характера. Ароматические соединения характеризуются особой устойчивостью и легче вступают в реакции замещения. Трудность состояла в том, что такое определение было не слишком ясным и не подходило для пограничных случаев. В 1925 г. Армит и Робинсон установили, что ароматические свойства бензольного ядра связаны с наличием замкнутого кольца электронов, ароматического секстета, но в то же время нельзя определить, обладают ли другие циклы, отличные от бензола, таким электронным кольцом. С развитием магнитных методов исследований, главным образом ядерного магнитного резонанса, появилась возможность экспериментально определять наличие или отсутствие в молекуле замкнутого электронного кольца. Ароматичность – это способность соединений удерживать индуцированный кольцевой ток. Соединения, обладающие такой способностью, называют диаатропными. Сегодня это определение является общепринятым, хотя оно не лишено недостатков. Существует несколько методов, позволяющих установить, способно ли соединение удерживать кольцевой ток, но наиболее важный из них основан на химических сдвигах в спектре ЯМР. При наложении внешнего магнитного поля в ароматических молекулах возникают кольцевые токи p -электронов, которые индуцируют вторичное поле. Это индуцированное поле принимает

форму окружности, и в области протона оно параллельно внешнему полю, так что поле, суммарно действующее на ароматический протон, оказывается больше, чем оно было бы в отсутствие диамагнитного кольцевого тока.



В результате сигналы от ароматических протонов сдвигаются в слабое поле (т.е. в сторону более высоких значений химического сдвига δ). Химические сдвиги олефиновых протонов лежат в области от 5 до 6 м.д., а протонов бензольного цикла – от 7 до 8 м.д. Недостатком метода является то, что он неприменим к соединениям, в которых не имеется протонов данной категории. Не могут помочь здесь спектры ЯМР¹³C, т.к. они не показывают кольцевые токи.

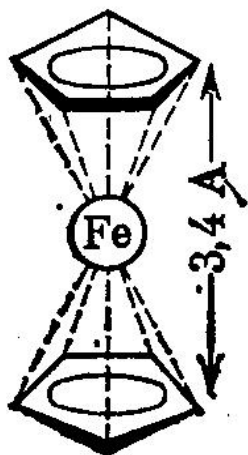
Кроме бензола, ароматическими могут быть многие гетероциклические аналоги, например пиридин. Пиран не является ароматическим соединением, но пирилий катион ароматический. В системах с конденсированными шестичленными циклами канонические формы неэквивалентны. Для нафталина 1,2-связь должна иметь более выраженный двойной характер, чем 2,3-связь. Расчеты по методу МО дают порядки связей 1,724 и 1,603 соответственно (у бензола 1,667). С этими результатами согласуются длины связей: 0,136 и 0,1415 нм соответственно, а также тот факт, что озон атакует преимущественно 1,2-связь. Подобная неэквивалентность связей наблюдается почти во всех конденсированных ароматических системах. У фенантрена – 9,10-связь легко атакуется многими реагентами. Антрацен легко вступает во многие реакции по положениям 9,10. Фенален проявляет кислые свойства и при взаимодействии с метоксидом калия дает полностью ароматический анион.

Пяти- и семичленные циклы также могут иметь ароматический секстет – пиррол (в отличие от пиридина электронная пара азота входит в ароматический секстет), тиофен, фуран.

Циклопентадиен проявляет неожиданные кислотные свойства ($pK_a=16$), т.к. образующийся карбанион диатропен, т.е. арома-

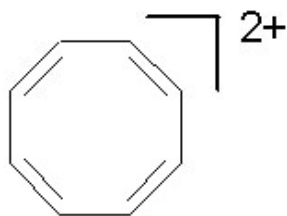
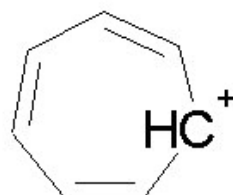
тичен, и с ним успешно были проведены реакции ароматического замещения. Инден и флуорен также обладают свойствами кислот.

Другой тип пятичленных ароматических соединений составляют металлоцены, называемые также сэндвичевыми соединениями (например ферроцен).



Ферроцен – устойчивое соединение, выдерживающее нагревание до 400°C . Получены металлоцены, содержащие два атома металла и три цикlopentadiенильных кольца, известные как трехслойные сэндвичи. Синтезированы 4- и даже 5-слойные сэндвичи. С металлоценами проведены многие реакции ароматического замещения.

Тропилий-катион вполне устойчив.



Известен аналогичный 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраен-дикатион. Этот почти плоский ион обладает диатропными свойствами, он устойчив в растворе при -50°C , а при температурах выше -30°C неустойчив.

Правило Хюккеля, основанное на расчетах по методу МО: электронное кольцо будет составлять ароматическую систему только в том случае, если число электронов в кольце равно $4n+2$, где n равно нулю или целому положительному числу. Такая закономерность является следствием правила Гунда. В аннуленах одна π -орбиталь с наинизшей энергией, остальные связывающие орбитали попарно вырожденные. Если число электронов в системе равно 4, то два электрона будут неспаренные, и система будет существовать в виде бирадикала.

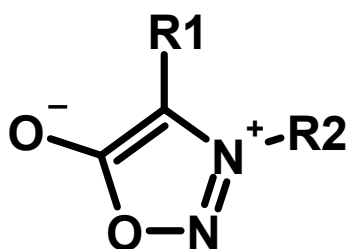
Для того чтобы отнести систему к ароматической, нужно соблюдение следующих факторов:

1) наличие диамагнитного тока;

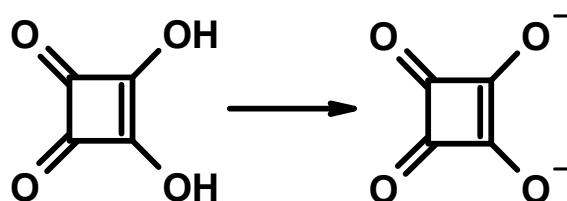
- 2) равенство или приблизительное равенство межатомных расстояний;
- 3) компланарность;
- 4) химическая и термодинамическая устойчивость;
- 5) способность вступать в реакции ароматического замещения;
- 6) выполнение правила Хюккеля.

Три других типа ароматических соединений:

1. Мезоионные соединения – включают разделение зарядов.

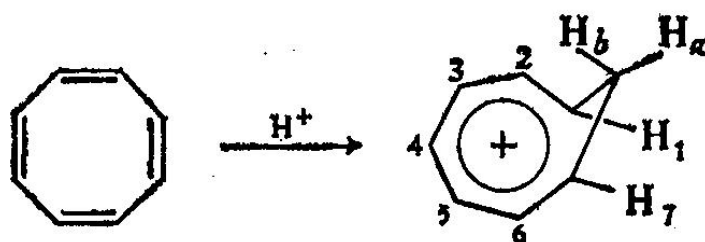


2. Дианион квадратной кислоты ($pK_1=1.5$, $pK_2=3.5$).



Квадратная кислота диссоциирует легче, чем уксусная кислота.

3. Гомоароматические соединения. При растворении циклооктатетраена в концентрированной серной кислоте к одной из двойных связей присоединяется протон и образуется гомотропилиевый катион.

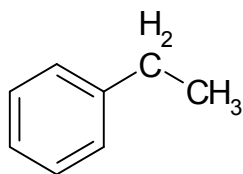


Спектры ЯМР указывают на наличие в нем диамагнитного кольцевого тока.

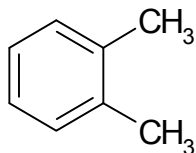
Циклооктатетраен не является плоской молекулой и не проявляет ароматических свойств, т.е. легко вступает в реакции присоединения, окисления.

Бензол и его гомологи

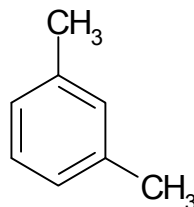
Существует только одно ароматическое соединение с формулой C_6H_6 и только один его гомолог с формулой C_7H_8 . Соединение с формулой C_8H_{10} существует уже в виде четырех изомеров. Изомерия связана с величиной и положением радикалов:



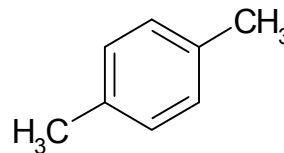
этилбензол



орто-ксилол
(1,2-диметил-
бензол)



мета-ксилол
(1,3-диметил-
бензол)



пара-ксилол
(1,4-диметил-
бензол)

Названия радикалов:

C_6H_5-	фенил;
$-C_6H_4-$	фенилен (<i>орто</i> -, <i>мета</i> - или <i>пара</i> -);
$CH_3C_6H_4-$	толил (<i>орто</i> -, <i>мета</i> - или <i>пара</i> -);
$-CH_2C_6H_5$	бензил;
$=CHC_6H_5$	бензилиден.

Строение бензола

Было установлено, что молекула бензола совершенно плоская и имеет форму правильного шестиугольника. Расстояния между атомами равны 0,139 нм. Угол между валентностями 120° . Это нормальный валентный угол атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. бензольный цикл – это цикл без напряжения. Между атомами углерода за счет гибридных орбиталей осуществляются σ -связи. Кроме того, каждый атом имеет p -орбиталь, которая расположена перпендикулярно плоскости кольца. Каждый из этих электронов должен взаимодействовать с p -электронами смежных углеродных атомов. Они образуют общее электронное облако – единую систему. Эти электроны не связаны с каким-либо определенным атомом углерода и могут перемещаться в плоскости кольца. Состояние p -орбиталей в бензольном ядре является состоянием особой устойчивости, обусловленное сопряжением электронов. Мерой устойчивости является энергия сопряжения. Чтобы превратить предельный углеводород в непре-

дельный требуется затратить 30 ккал/моль (125,4 кДж/моль). А превращение 1,3-циклогексадиена в бензол сопровождается выделением тепла (6 ккал/моль, 25 кДж/моль).

Теплота образования молекулы бензола на 36 ккал/моль (150 кДж/моль) больше, чем следовало ожидать. Эта энергия представляет собой разность между энергией молекулы бензола и энергией гипотетической молекулы, в которой отсутствует взаимодействие между *p*-орбиталями. Это и есть энергия сопряжения. Нарушение сопряжения в каком-либо месте кольца сразу приводит к потере устойчивости, поэтому трудно получить продукты присоединения к бензолу каких-либо веществ с разрывом только одной двойной связи.

При исследовании структуры бензола, кроме формулы Кекуле, были предложены структуры Дьюара, Тиле, Армстронга-Байера, Клауса, Ладенбурга. Эти структурные формулы долгое время считались не реальными. Однако современные данные показали выдающуюся прозорливость и великий дар предвидения создателей некоторых из указанных структур. В 1963 г. был синтезирован Дьюаровский бензол, затем призматический бензол Ладенбурга. Синтез валентных изомеров бензола осуществлен путем перестройки электронов, изменения межъядерных расстояний и валентных углов без перемещения атомов или атомных групп.

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи – жидкости. Обладают специфическим резким запахом. Температура кипения бензола (80°C) выше температуры кипения гексана (68,8°C). Каждая новая группа CH_2 повышает температуру на 30°C. При сближении радикалов температура кипения возрастает: *орто*-изомеры кипят при более высокой температуре, чем *пара*-изомеры. Изомеры с разветвленным радикалом кипят при более низкой температуре, чем имеющие нормальный заместитель. Плотность углеводородов ароматического ряда выше плотностей углеводородов жирного и алициклического рядов. Ароматические углеводороды почти нерастворимы в воде. Они являются ядовитыми веществами.

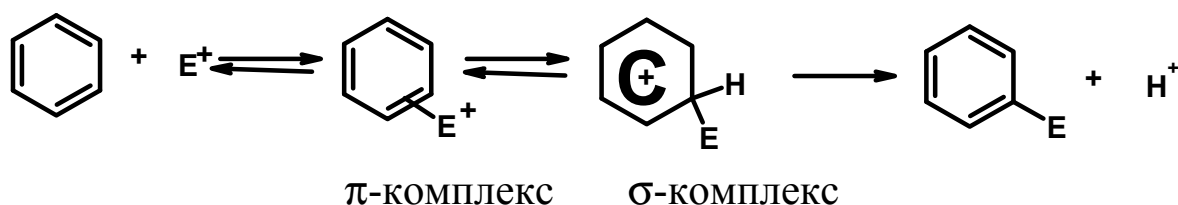
Химические свойства. Молекулярная формула C_6H_6 , содержащая мало водорода, наводит на мысль, что бензол имеет нена-

сыщенный характер. Однако бензол ведет себя скорее как насыщенное соединение. Он абсолютно устойчив к щелочному раствору перманганата, который является характерным реактивом на двойную связь. Водный раствор брома также не реагирует с бензолом. Очень характерна термическая устойчивость ароматических соединений. Бензол можно нагревать непродолжительное время до 900°C без разложения.

Реакции электрофильного замещения

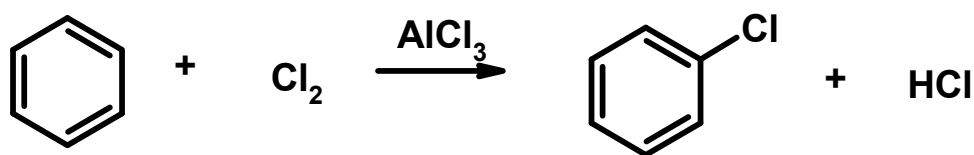
Для ароматических соединений характерны реакции замещения, в первую очередь электрофильного, вследствие высокой электронной плотности ароматического кольца, которое притягивает положительные, а не отрицательные частицы. В реакциях электрофильного замещения атакующей частицей является положительный ион, положительная часть диполя или индуцированного диполя. Уходящая группа (электрофуг) обязательно должна отщепляться без своей электронной пары. Наиболее часто в реакциях электрофильного замещения уходящей группой служит протон.

Механизм реакции электрофильного замещения приведен на схеме:

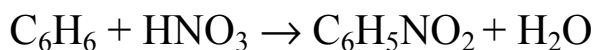


σ-комплекс – катион, лишенный ароматической структуры, это не переходное состояние, а настоящее промежуточное соединение, образование которого доказано.

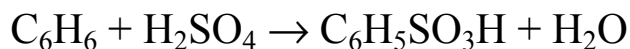
1) При действии на бензол хлора или брома в присутствии катализаторов – кислот Льюиса происходит замещение атома водорода на галоген.



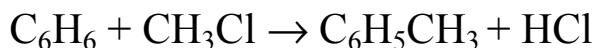
2) При действии смеси азотной и серной кислот протекает реакция нитрования:



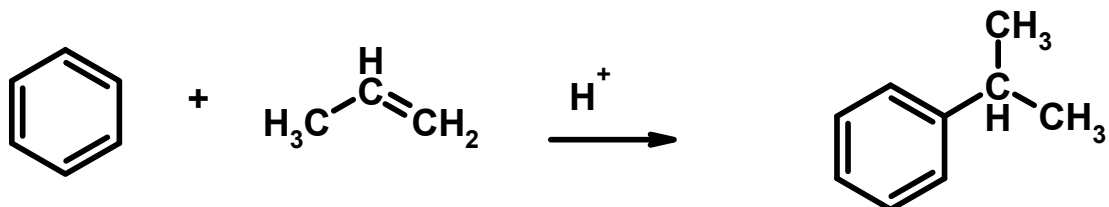
3) При действии на бензол концентрированной серной кислоты идет реакция сульфирования:



4) Алкилирование бензола проводят при невысокой температуре в присутствии AlCl_3 или FeCl_3 (реакция Фриделя – Крафта – Густавсона)



Вместо галогенопроизводных в качестве алкилирующих агентов можно использовать олефины и спирты. Тогда в качестве катализатора можно использовать кислоты: фосфорную, серную или плавиковую.



Правила ориентации в бензольном кольце

В отличие от незамещенного бензола в молекулах производных бензола электронная плотность распределена в цикле неравномерно, длина связей в молекуле также становится отличной от 0,139 нм. То есть введение заместителя в бензольное кольцо нарушает равномерное распределение электронной плотности, и система поляризуется. Появляется чередующаяся полярность углеродных атомов по всему кольцу. Это – альтернирующий эффект. Поэтому новые заместители вступают в бензольное кольцо в определенные положения.

Правила ориентации состоят в следующем:

1. Место вступления нового заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя и природой действующего агента.

2. Ориентанты делятся на две группы:

1 рода (электронодонорные):

-OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -CH₃, -CH₂R, -CHR₂, -CR₃, -F, -Cl, -Br и др.;

2 рода (электроноакцепторные):

-SO₃H, -NO₂, -C=O, -C≡N, -COOH и др.

3. Ориентанты 1 рода облегчают реакции вступления нового заместителя и направляют его в *орто*- и *пара*-положения, ориентанты 2 рода затрудняют (замедляют) реакции и направляют вступающую группу в *мета*-положение по отношению к себе.

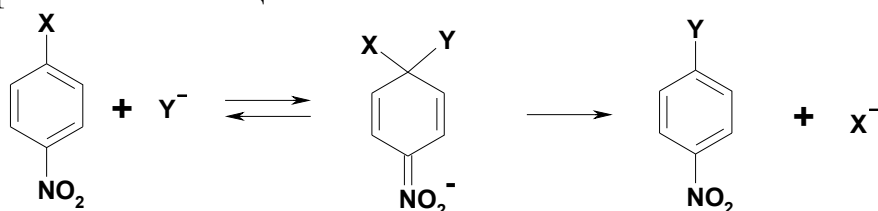
4. При наличии двух заместителей разного рода вступление следующего заместителя в кольцо определяет заместитель 1 рода, т.к. он более активирует бензольное кольцо.

5. Если оба ориентанта одного рода, то место вступления определяет более сильный ориентант. Если же они не слишком отличаются по силе, то получаются все изомеры, требуемые одним и другим заместителем. Ориентация может быть согласованной и несогласованной.

Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре

В отличие от электрофильного ароматического замещения, которое ограничивается главным образом замещением водорода, нуклеофильное ароматическое замещение включает в себя различные нуклеофуги (уходящие частицы), в том числе и водород. Эта область органической химии в последние десятилетия особенно интенсивно развивается, в ней было открыто несколько новых механизмов.

Незамещенный бензол практически не реагирует с нуклеофильными агентами. Заместители 1 рода увеличивают электронную плотность бензольного кольца, т.е. затрудняют нуклеофильное замещение. Напротив, электроноакцепторные заместители облегчают его. Большинство реакций нуклеофильного замещения идут по S_N2 бимолекулярному механизму. Наличие такой сильной электроноакцепторной группы, как нитрогруппа, вызывает стабилизацию промежуточного σ-комплекса, что облегчает нуклеофильное замещение.

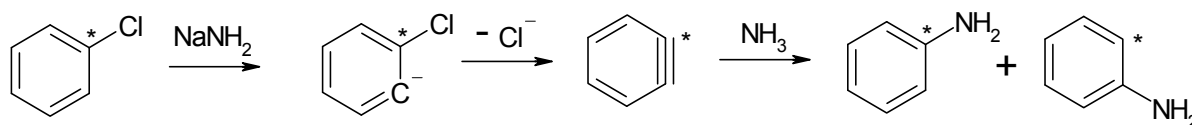


σ-комплекс

В этой реакции заместитель X должен отрываться вместе с парой электронов в виде аниона, для водорода – в виде гидрид-

иона, который в свободном состоянии не существует и для его связывания необходим окислитель. Окислительно-восстановительные процессы, которые будут протекать при нуклеофильном замещении водорода, усложняют течение реакции, ухудшают выход и качество продуктов, а в ряде случаев не позволяют проводить реакцию в нужном направлении. Поэтому, в отличие от электрофильного замещения, для практически важных синтезов используют нуклеофильное замещение не водорода ароматического кольца, а заместителя, способного при отщеплении образовывать достаточно стабильный анион. К таким заместителям относятся сульфогруппа, галогены, нитро-, окси- и аминокгруппы. Эти реакции протекают в достаточно жестких условиях (300 – 350°C).

Нуклеофильное ароматическое замещение может также идти через промежуточное образование “аринов”. В этих случаях нуклеофильное замещение идет через стадию отщепления как галогена, так и *орто*-расположенного водорода кольца, образуя реакционноспособное дегидропроизводное бензола – “бензина” или, в общем случае, “арина”:

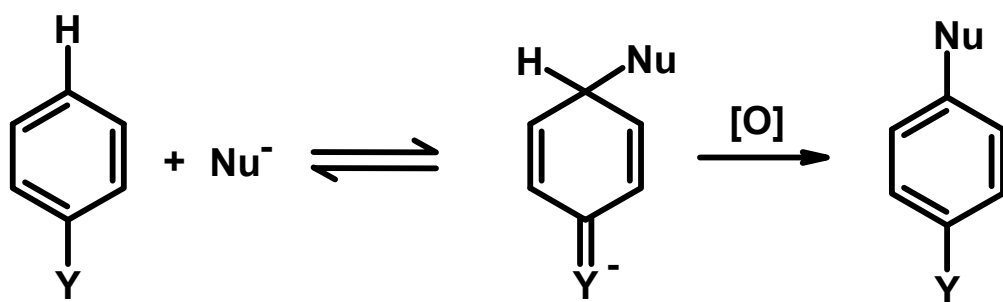


Такой механизм наблюдается тогда, когда механизм S_N2 затруднен малой величиной положительного заряда на углеродном атоме, при котором стоит вытесняемый заместитель. Кроме реакции замещения, в этих случаях протекают побочные реакции циклоприсоединения, Дильса – Альдера и др. В 1973 г. Чапману удалось выделить бензин в матрице аргона при 8⁰К и снять его ИК спектр.

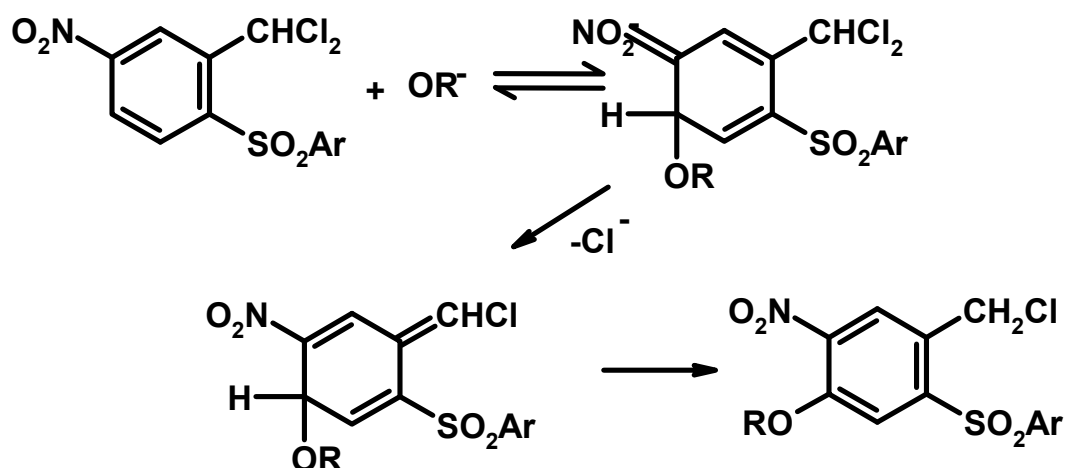
Для осуществления нуклеофильного замещения водорода отщепление гидрид-аниона от промежуточного σ-комплекса возможно следующими путями:

- 1) окислением (внешним окислителем, внутримолекулярно);
- 2) через механизм *теле*-, *кине*-замещения (эстафетный);
- 3) через викариозное нуклеофильное замещение (ВНЗ).

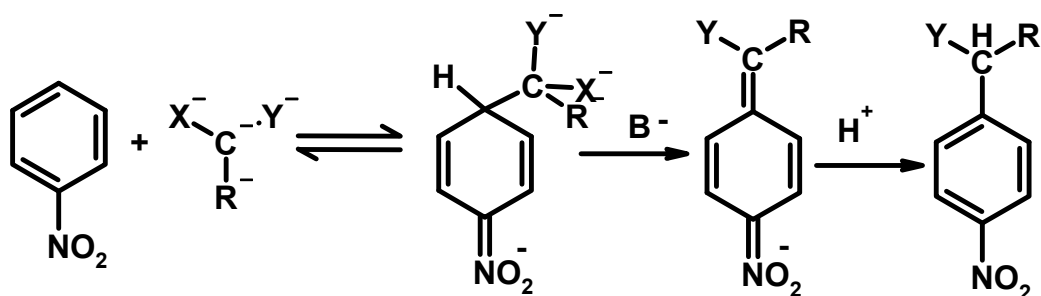
Окислительное нуклеофильное замещение водорода в аренах:



Кине-, теле-замещение – передача ведения процесса от реакционного центра к другому атому или группировке. Перераспределение электронной плотности в σ -комплексе приводит к отщеплению этих атомов или групп в виде анионов, а водород покидает систему как протон. В некоторых случаях эстафету принимает боковая цепь:



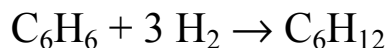
Викариозное нуклеофильное замещение водорода предложено М. Макошей с сотрудниками в конце 1970-х гг.



X – уходящая группа (Cl, OPh, OAlk, SPh, SAlk и др.),
 Y – карбанионстабилизирующая группа (SO₂Ph, CN, COR и др.),
 R – практически любой заместитель.

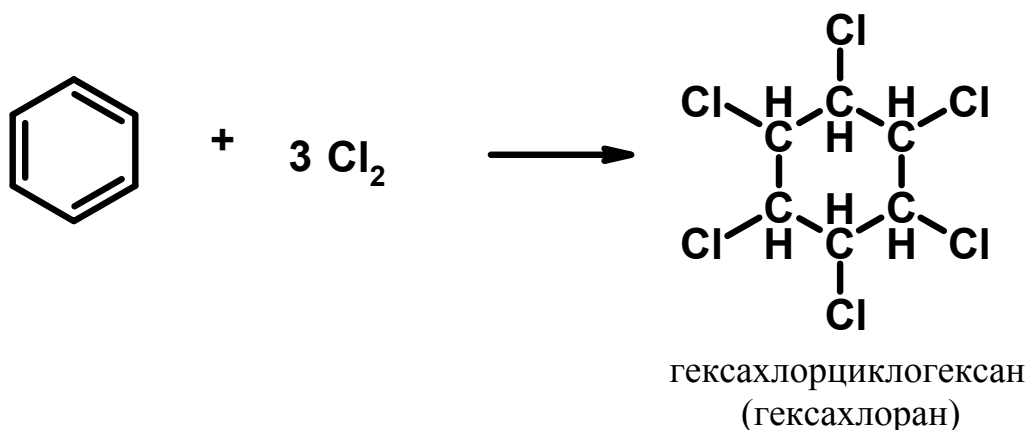
Реакции присоединения протекают для бензола в жестких условиях.

1) Гидрогенизация бензола в циклогексан происходит при высокой температуре на катализаторах Ni, Pt, Pd и др.:

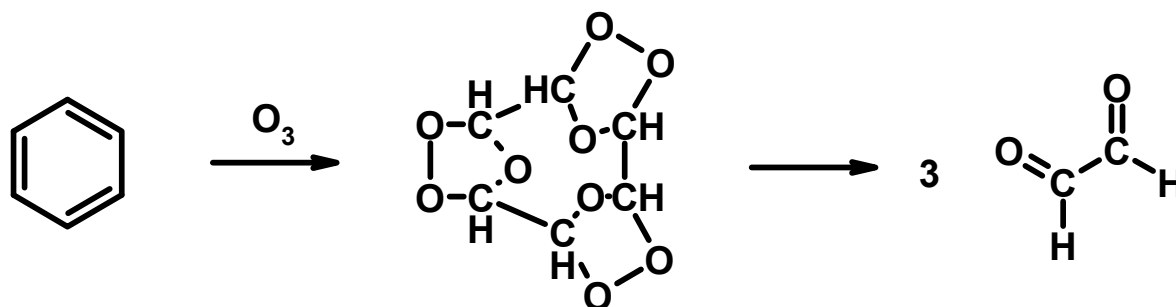


Были предприняты попытки осуществить эту реакцию в несколько стадий. Однако, даже если прервать реакцию до конца гидрирования, то реакционная смесь не имеет ни одного промежуточного продукта, а только циклогексан и непрореагировавший бензол. Причина заключается в том, что гидрирование циклогексена и циклогексадиена протекает значительно легче, чем гидрирование бензола. Иными словами, гидрирование первой двойной связи протекает гораздо труднее, чем гидрирование остальных двух связей.

2) Хлор и бром присоединяются под непосредственным влиянием солнечного света, образуя гексахлор- и гексабромциклогексаны.

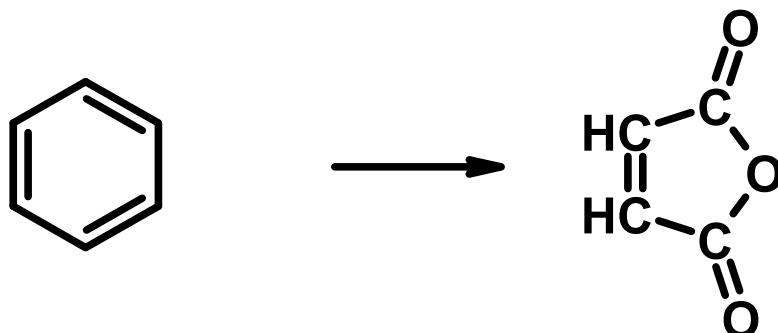


3) Подобно другим непредельным соединениям бензол присоединяет озон, образуя крайне взрывчатый триозонид, который разлагается водой на три молекулы глиоксаля.

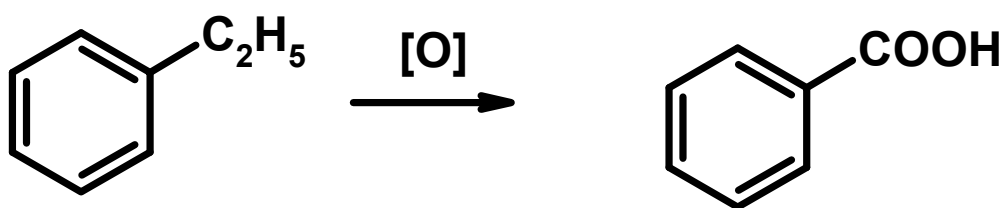


Окисление.

Бензол чрезвычайно трудно поддается окислению. При окислении кислородом воздуха на V_2O_5 (катализатор) из бензола образуется малеиновый ангидрид:

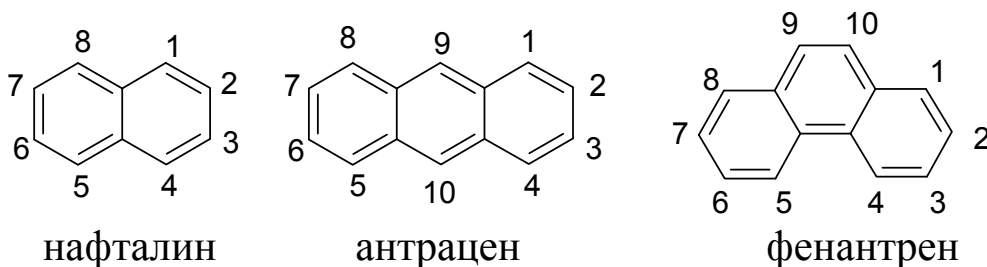


Гомологи бензола при действии обычных окислителей превращаются в ароматические кислоты. Независимо от длины боковая цепь превращается в карбоксильную группу (сказывается влияние ароматического кольца на α -углеродный атом).



Многоядерные ароматические системы.

Из нескольких бензольных колец построены конденсированные многоядерные ароматические углеводороды:

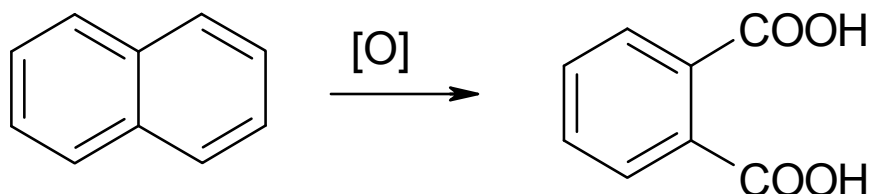


Эти углеводороды по свойствам напоминают бензол: они устойчивы к действию окислителей (хотя и менее чем бензол), вступают в реакции ароматического электрофильного замещения водорода. Соединения ряда нафталина и антрацена имеют большое значение в синтезе красителей.

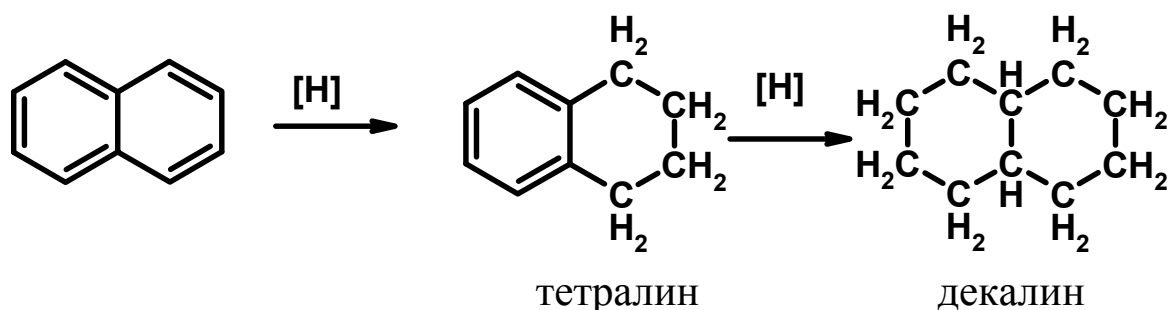
У нафталина в отличие от бензола 1,2-связь имеет более выраженный двойной характер, чем 2,3-связь (длины связей: 0,136 и

0,141 нм соответственно). Поэтому озон атакует преимущественно 1,2-связь. Подобная неэквивалентность связей наблюдается почти во всех конденсированных ароматических системах.

При окислении нафталина получается *орто*-фталевая кислота:

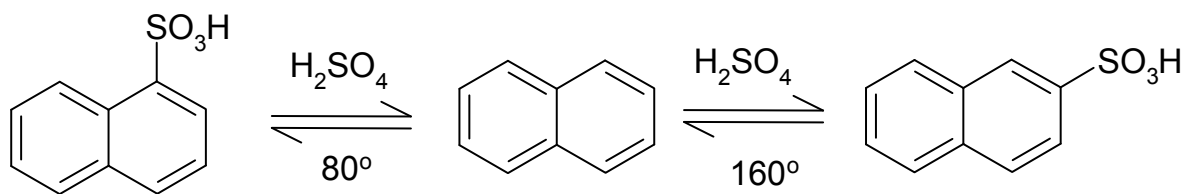


Гидрирование нафталина протекает последовательно: сначала одно ядро, а потом – другое.



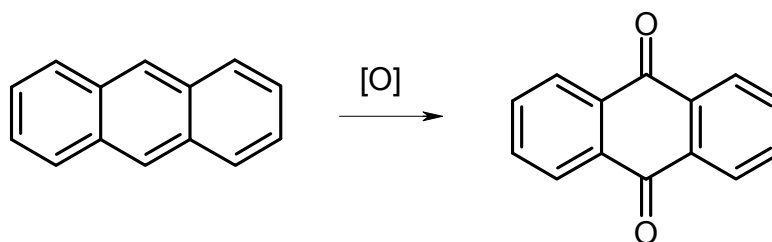
Электрофильное замещение водорода протекает в положении 1. Электронодонорные заместители направляют последующее электрофильное замещение в то же ядро в *орто*- и *пара*-положения. Электроноакцепторные заместители дезактивируют данное ядро к электрофильной атаке, и замещение водорода происходит в 5-м и 8-м положениях.

Направление сульфирования нафталина зависит от температуры процесса:

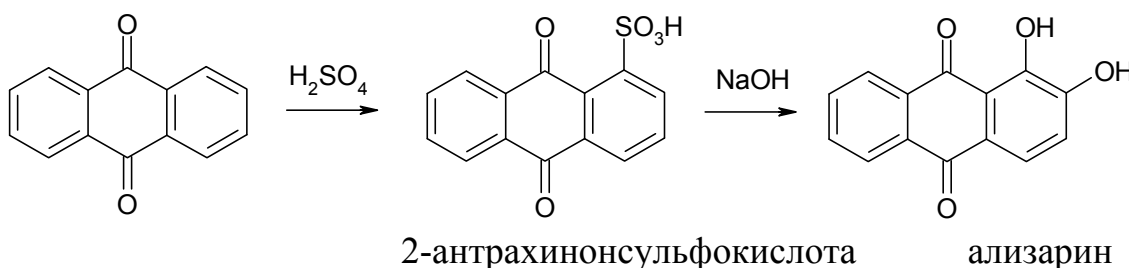


Образование при низких температурах α -изомера объясняется более низким значением энергии активации этого направления, однако β -изомер термодинамически более устойчив, поэтому при высоких температурах равновесие смещается в сторону его образования.

При окислении антрацена получается антрахинон:



Антрахинон при восстановлении дает антрацен. Антрахинон используется в промышленности для получения важного красителя – ализарина:



Антрацен легко вступает во многие реакции по положениям 9, 10. У фенантрена также 9,10-связь легко атакуется многими реагентами.

Контрольные задания

1. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенопроизводных (реакция Вюрца – Фиттига – Щорыгина):

- а) бромбензола и бромистого изопрпила;
- б) хлористого бензила и хлористого этила;
- в) *м*-бромтолуола и бромистого этила.

2. Напишите схему синтеза, этилбензола по реакции Фриделя – Крафтса. Приведите механизм реакции.

3. Изобразите схемой и кратко изложите современные представления о строении бензола. В каком валентном состоянии находится атом углерода в молекуле бензола?

4. Напишите реакции исчерпывающего каталитического гидрирования: а) бензола; б) толуола; в) *м*-ксилола; г) фенилэтилена (стирола); д) метилфенилацетилена. Назовите образующиеся уг-

леводороды. В какой последовательности будут идти реакции гидрирования связей в веществах "г" и "д"?

5. Какое строение будут иметь продукты, полученные в результате окисления следующих соединений: а) бутилбензола; б) *m*-диэтилбензола; в) бензола?

6. Напишите схемы реакции метилбензола с хлором :

а) при освещении солнечным светом;

б) в присутствии катализатора (FeCl_3).

По каким механизмам протекают эти реакции? Рассмотрите механизм реакции б) .

7. На примере реакций этилена и бензола с бромом сравните механизм реакций электрофильного присоединения к алкенам с механизмом реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. На какой стадии наблюдается различие и почему?

3.4.4. Углеводороды с тройной связью

Соединения ряда ацетиленов – один из интересных классов органических соединений. Вследствие высокой реакционной способности они претерпевают разнообразные химические превращения и дают начало огромному числу практически важных веществ, многие из которых являются многотоннажными продуктами промышленного органического синтеза и синтетического каучука. Ацетиленовые углеводороды содержат в своей молекуле одну тройную связь между атомами углерода. Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Атомы углерода в ацетилене находятся в *sp*-гибридном состоянии, длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ составляет 0.12 нм, энергия связи $E=822,7$ кДж/моль (196,5 ккал/моль).

Изомерия для ряда ацетиленовых углеводородов начинается с 4-го члена (C_4H_6), однако эти изомеры различаются только положением тройной связи. Изомерия углеродного скелета начинается с C_5H_8 . По числу изомеров алкины занимают среднее место между парафинами и олефинами:

	парафин	олефин	алкин
C_7	9	27	14

Существует межклассовая изомерия для алкинов с диеновыми углеводородами.

По рациональной номенклатуре названия углеводородов с тройной связью производятся от их родоначальника ряда – ацетилен с указанием радикалов, замещающих водороды в ацетилене. По систематической номенклатуре в названии соответствующих предельных углеводородов заменяют “ан” на “ин”, цифрой указывая местоположение тройной связи.

$\text{CH}\equiv\text{CH}$	этин, ацетилен
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	пропин, метилацетилен
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	бутин-1, этилацетилен
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	бутин-2, диметилацетилен

Главная цепь выбирается так, чтобы в нее попала тройная связь, и нумеруется с того конца, к которому она ближе.

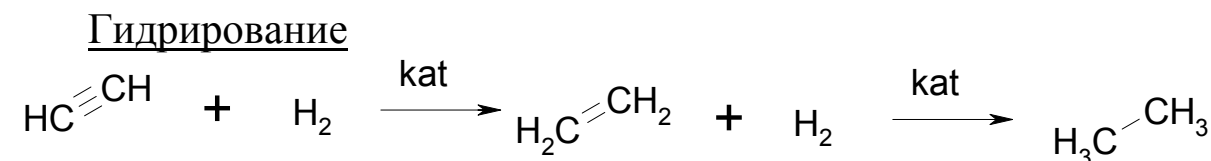
Радикал $\text{CH}\equiv\text{C-}$ называется ацетиленил или этинил.

Физические свойства. Первые три члена гомологического ряда – газы. С возрастанием молекулярного веса увеличиваются $T_{\text{кип.}}$, $T_{\text{пл.}}$, удельный вес. Основные закономерности изменения свойств те же, что и у олефинов. Плотность выше, чем у олефинов и парафинов, но меньше единицы. Смещение тройной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения (бутин-1 $T_{\text{кип.}} = 8,5^\circ\text{C}$; бутин-2 $T_{\text{кип.}} = 27^\circ\text{C}$).

В ИК-спектрах алкинов присутствует полоса поглощения при 3300 см^{-1} , характерная для $\nu_{\text{с-н}}$ в группировке $\equiv\text{C-H}$. Подобно алканам и алкенам, алкины поглощают электромагнитное излучение в труднодоступном диапазоне ниже 200 нм.

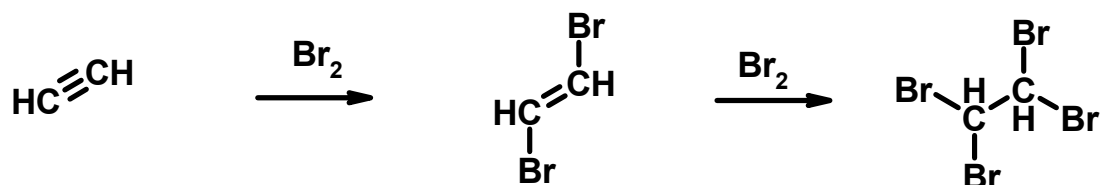
Химические свойства. Ацетиленовые углеводороды склонны к трем типам реакций: присоединение по тройной связи, замещение водородных атомов у углеродов при тройной связи, полимеризация.

1. Тройная связь схожа по реакционной способности с двойной связью, но не превосходит ее. Реакции присоединения идут в две стадии:



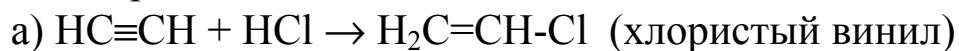
Катализаторами являются Pd, Ni, на менее активных катализаторах (Fe) происходит селективное восстановление алкинов в алкены.

Присоединение галогенов:



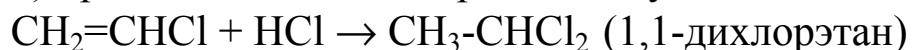
Первая стадия протекает наиболее энергично. Эта реакция является качественной на кратную связь.

Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов) идет в две разделимые стадии:

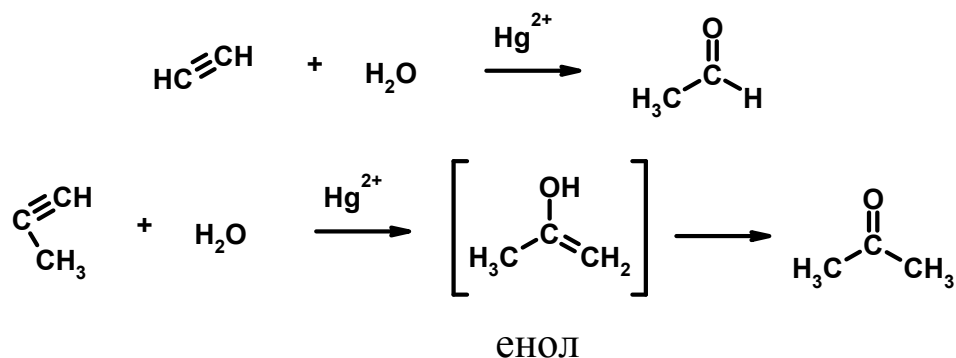


Хлористый винил – крупнотоннажный продукт органического синтеза. Из него получают полихлорвинил.

б) присоединение по Марковникову:



Гидратация – присоединение воды. Из ацетилена получается ацетальдегид, а из его гомологов – кетоны:



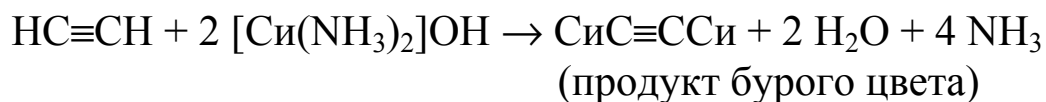
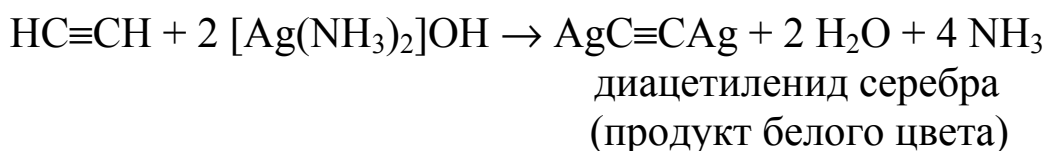
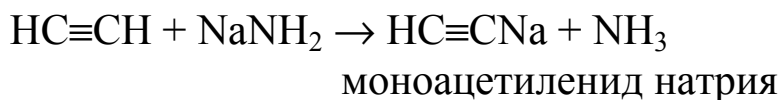
Реакция гидратации ацетилена носит имя Кучерова. Эта реакция осуществлена в промышленном масштабе. Из ацетальдегида получают этиловый спирт, уксусную кислоту и другие продукты. Для гомологов ацетилена присоединение воды происходит по правилу Марковникова, оно приводит к нестойкому соединению (правило Эльтекова), которое стабилизируется таутомерным переносом водорода.

Ацетилены присоединяют синильную кислоту, что приводит к образованию акрилонитрила – очень важного мономера:



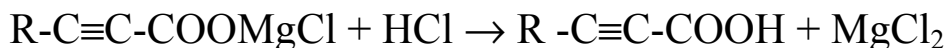
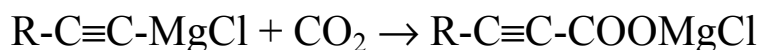
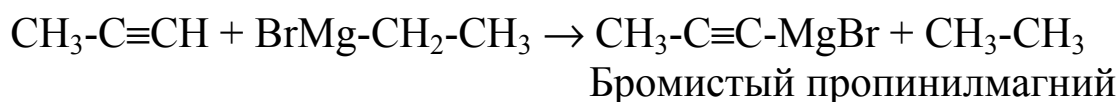
2. Реакции замещения водорода (образование ацетиленидов)

Водородные атомы ацетилена и его гомологов при углеродах с кратной связью способны замещаться на атомы металла (серебро, медь, натрий), что указывает на кислотные свойства ацетилена. Это определяется характером гибридизации электронных облаков атомов углерода. Такого свойства не наблюдается у этиленовых и парафиновых углеводородов. Различие кислотных свойств этана, этилена, ацетилена обусловлено характером гибридизации атомных орбиталей углерода (sp^3 , sp^2 , sp – соответственно). Чем большим s -характером обладает гибридизованная орбиталь, тем в большей степени ее форма приближается к сферической. В sp -гибридной форме электроны расположены относительно ближе к ядру и удерживаются относительно более прочно, а атом водорода С-Н связи становится более положительным и легче способен отрываться под действием акцепторов протонов.

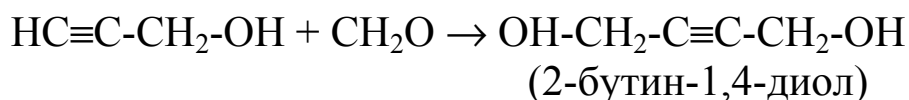
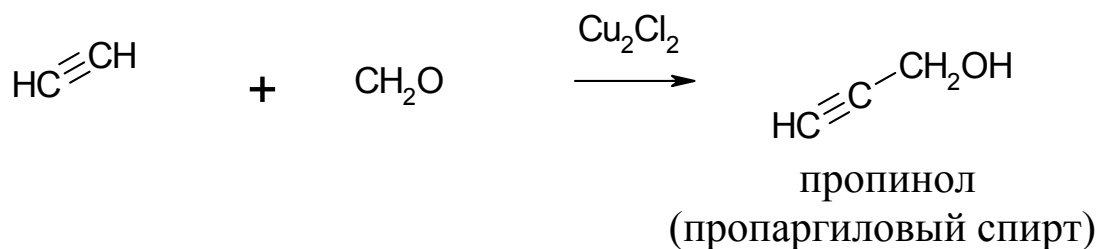


Эти соединения устойчивы во влажном состоянии, а в сухом виде взрываются от трения, удара, искры и т.д. Эти реакции служат для открытия ацетиленовых углеводородов, имеющих атом водорода у тройной связи, и для выделения их в чистом виде из смесей с другими углеводородами.

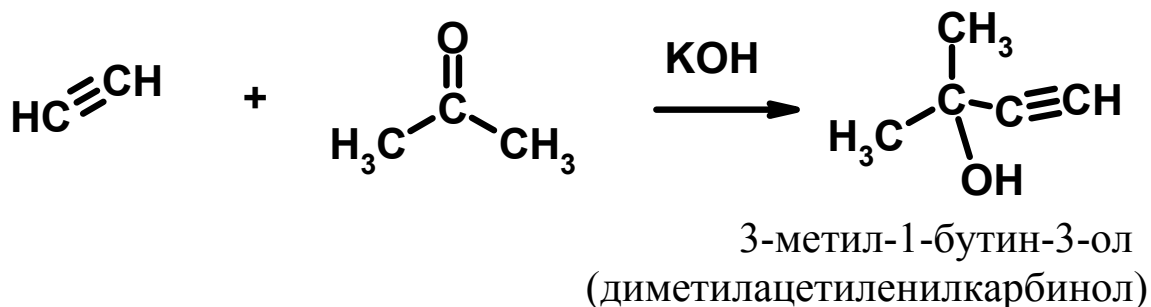
Образование магнийорганических соединений. Магнийорганические соединения вступают с ацетиленом и его гомологами в обменную реакцию и дают магнийгалогенопроизводные ацетилена, которые используются для получения важных кислородсодержащих продуктов (реакции с альдегидами, кетонами, CO_2):



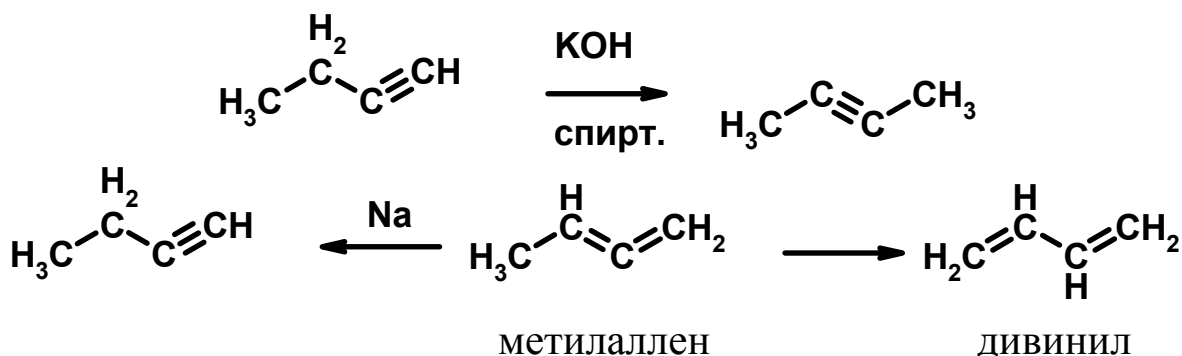
Аналогично синильной кислоте для ацетилена происходит присоединение к альдегидам и кетонам:



Первый продукт используется в синтезе глицерина, второй – 1,3-бутадиена, адипиновой кислоты и т.д.



Изомеризация ацетиленов

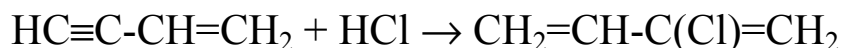


3. Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды способны полимеризоваться в нескольких направлениях. Под воздействием медных комплексов (Cu_2Cl_2) происходит линейная полимериза-

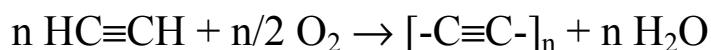
ция ацетилен с образованием преимущественно винилацетилена и дивинилацетилена (реакция Ньюленда – 1931 г.):



Моновинилацетилен применяется для получения хлоропрена – мономера для маслостойких хлоропреновых каучуков:

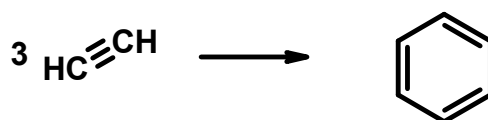


В присутствии Cu_2Cl_2 можно получить из ацетилена полимер – карбин (окислительная поликонденсация):



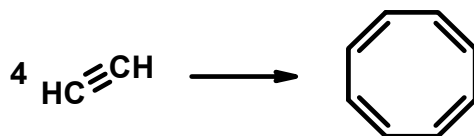
Атомы углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации, т.е. макромолекулы имеют строго линейную структуру. Карбин – черный порошок, выдерживающий температуру 2300°C (выше которой переходит в графит). Его считают третьим аллотропным видоизменением углерода.

В присутствии мелко раздробленной меди ацетилен при $200-300^\circ\text{C}$ полимеризуется в купрен $(\text{CH})_x$ – аморфный, легкий, светло-желтый порошок, не смачиваемый водой, нерастворимый в обычных растворителях. Обладая ничтожной электропроводностью, купрен является отличным изолятором. При нагревании (темно-красное каление) ацетилен образует бензол с низким выходом:



Зелинский показал, что в присутствии активированного угля образование бензола проходит в более мягких условиях ($450-500^\circ\text{C}$) и с хорошим выходом.

При действии на ацетилен комплексных соединений никеля образуется циклооктатетраен и циклодекапентаен:



4. Окисление.

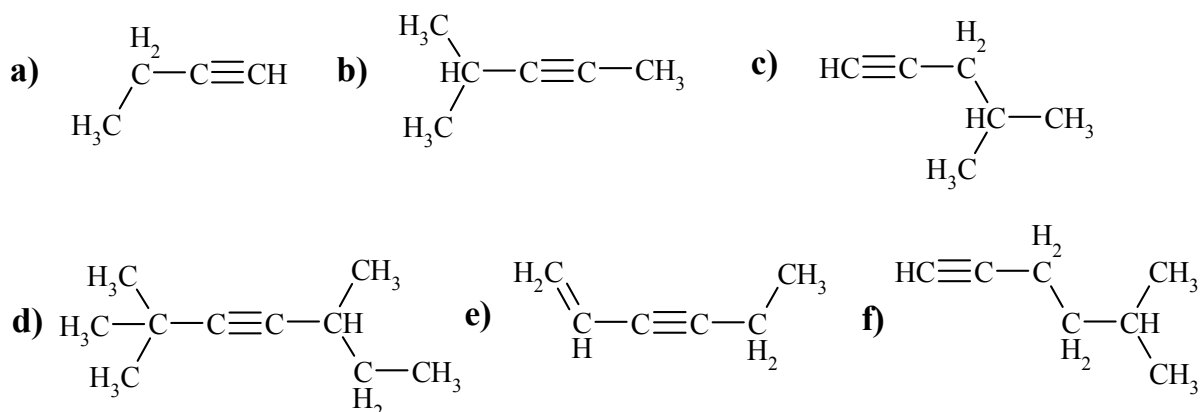
По отношению к окислителям ацетиленовые углеводороды еще более чувствительны, чем этиленовые. Обесцвечивание водного раствора перманганата калия – качественная реакция на кратную связь:



При окислении концентрированными растворами окислителей происходит разрыв углеродной цепи по месту тройной связи.

Контрольные задания

1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения



2. Какие виды изомерии характерны для ацетиленовых углеводородов? Напишите структурные формулы всех изомерных алкинов молекулярной формулы C_5H_8 . Назовите их по рациональной и систематической номенклатурам.

3. С помощью реакции с магнийгалогеналкилом получите из ацетилена: а) 4-метилпентин-1; б) 6-метилгептин-3.

4. Используя реакцию алкилирования ацетилена, получите: а) 5-метилгексин-2; б) 6-метилгептин-3.

5. Напишите реакции метилацетилена со следующими веществами (укажите условия реакции и назовите полученные соединения): а) водород; б) бром; в) бромистый водород; г) натрий металлический; д) аммиачный раствор оксида серебра.

6. Напишите схемы реакций гидратации: а) ацетилена; б) метилацетилена; в) диэтилацетилена; г) изопропилацетилена. Ука-

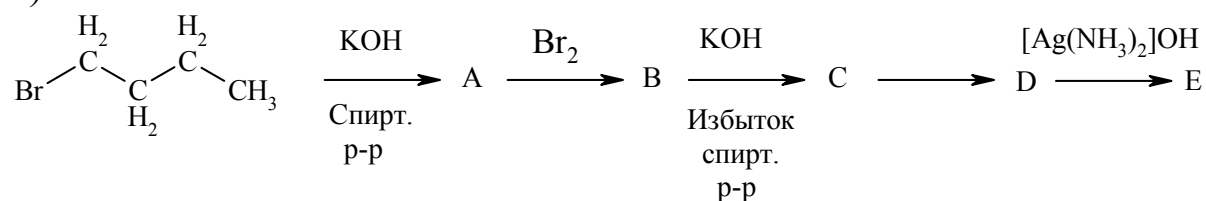
жите условия протекания реакции Кучерова. Каково ее практическое значение?

7. С помощью какой реакции можно отличить изопропилацетилен от метилэтилацетилена? Напишите схему реакции.

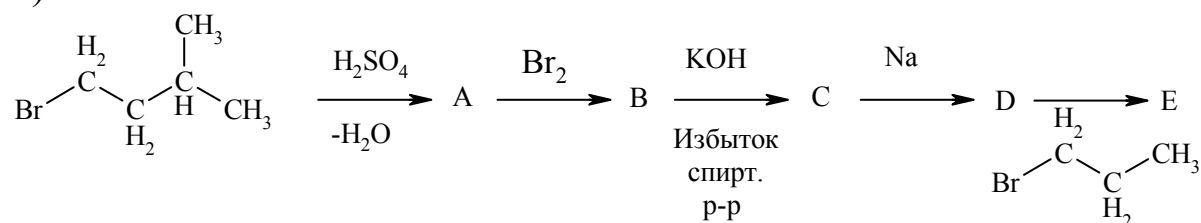
8. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих активность атома водорода у ацетилена и его моноалкилгомологов.

9. Заполните схемы следующих превращений:

а)



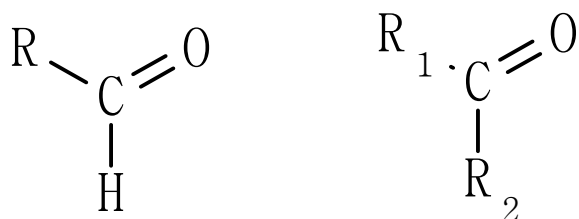
б)



3.4.5. Ненасыщенные системы с гетероатомами

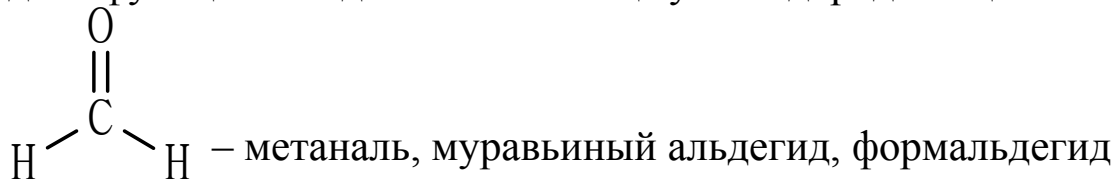
3.4.5.1. Оксосоединения. Альдегиды и кетоны

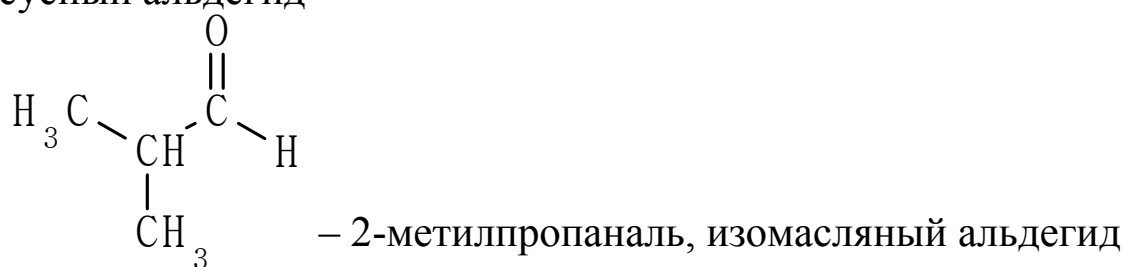
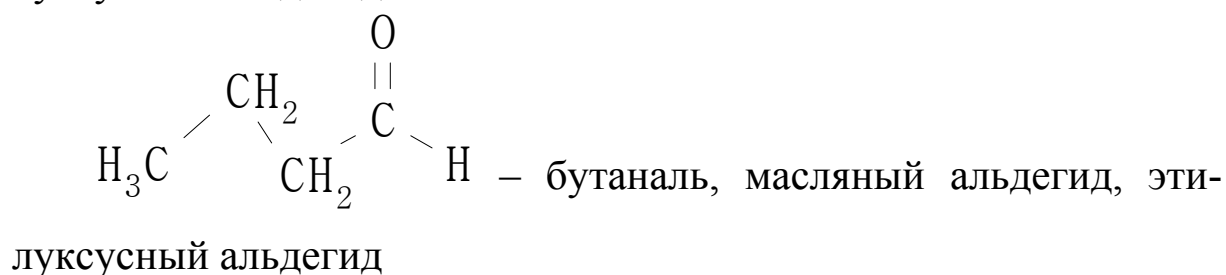
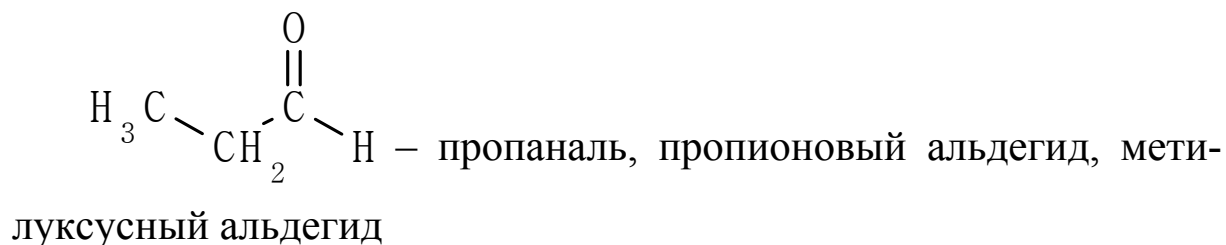
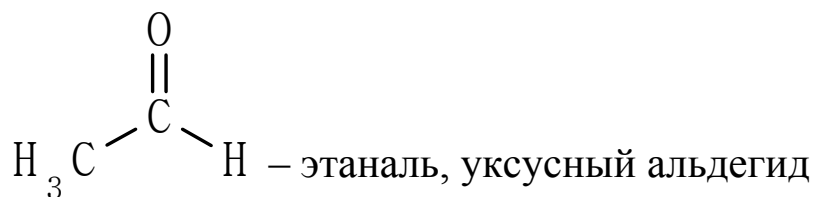
Оксосоединения – это производные углеводородов, содержащие карбонильную группу (C=O).



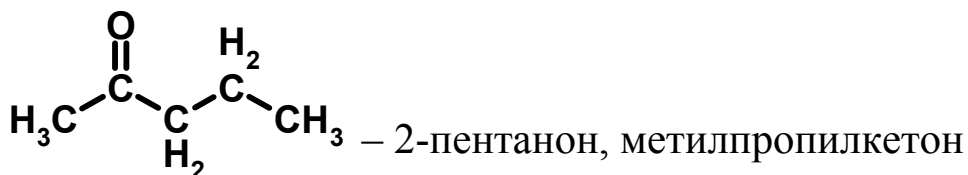
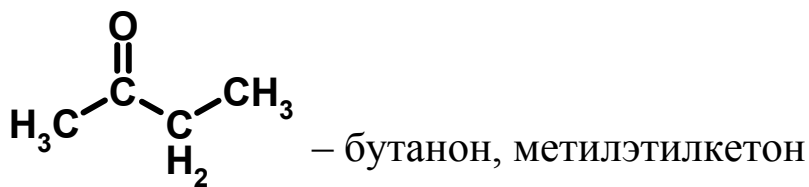
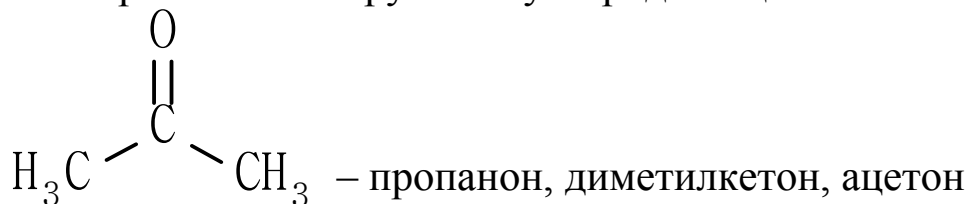
Предельные альдегиды и кетоны (C_nH_{2n}O)

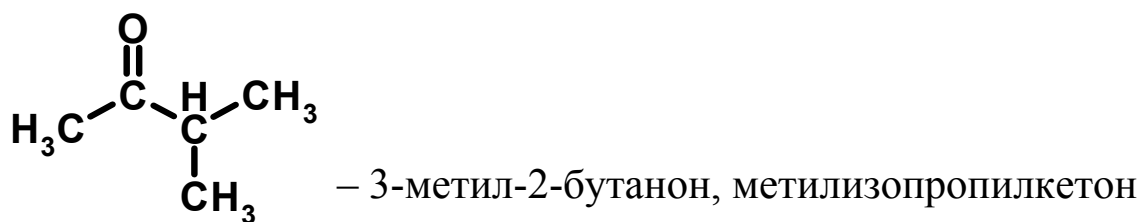
Изомерия альдегидов связана со строением радикала, т.к. альдегидная функция всегда стоит на конце углеводородной цепи.





Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи.





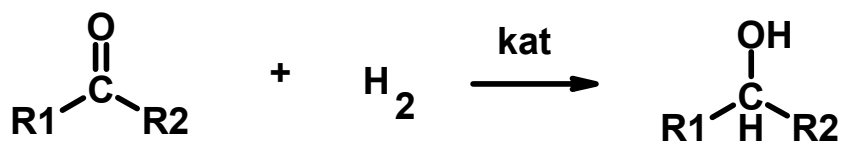
Физические свойства. Муравьиный альдегид – газ с резким удушливым запахом. Другие низшие альдегиды и кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. С увеличением молекулярного веса Ткип. возрастает. При одинаковом строении углеродной цепи Ткип. кетонов выше, чем у альдегидов.

Альдегиды и кетоны кипят при температуре более низкой, чем спирты с тем же числом атомов углерода. Это указывает на то, что альдегиды и кетоны являются неассоциированными жидкостями.

Химические свойства обусловлены особенностями строения карбонильной группы. Двойная связь сходна с двойной связью между атомами углерода. Вследствие того, что кислород более электроотрицателен, двойная связь поляризована, электронная плотность смещена к кислороду. Это сказывается, во-первых, в способности альдегидов и кетонов вступать в реакции присоединения и, во-вторых, в способности водородных атомов у α -углеродного атома отщепляться в виде протона.

Реакции присоединения

1. Водород присоединяется в присутствии катализаторов Ni, Pt или Pd (из альдегидов получают первичные спирты, из кетонов – вторичные спирты).



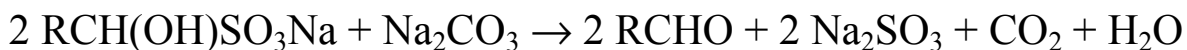
2. Присоединение синильной кислоты



3. Присоединение бисульфита натрия



Продукты реакции – кристаллические соединения, а сама реакция используется для выделения и очистки альдегидов и кетонов.

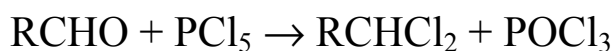


4. Присоединение спиртов.



Реакции замещения кислорода карбонильной группы

Взаимодействие с PCl_5

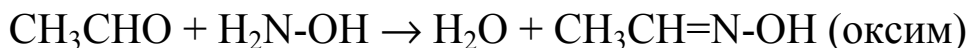


Замещение водорода у α -углеродного атома (влияние карбонильной группы).



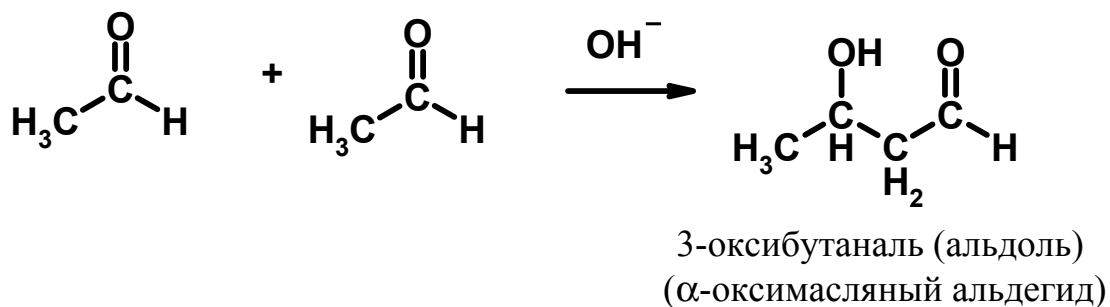
Реакции конденсации у альдегидов и кетонов

Взаимодействие с гидроксиламином



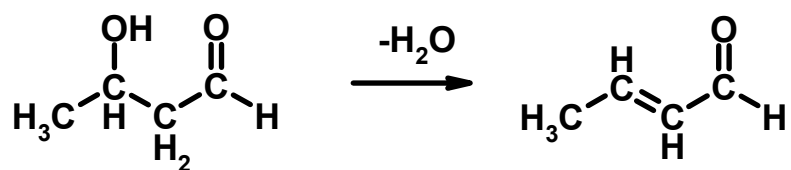
Эту реакцию используют для количественного определения карбонильных групп.

Альдольная конденсация



Катализатор – слабые основания (ацетат, карбонат, сульфит калия). При использовании других альдегидов в реакцию вступает только группа в α -положении к карбонилу.

Кротоновая конденсация.



2-бутеналь (кротоновый альдегид)

Кетоны также вступают в реакцию альдольной конденсации, но в более жестких условиях $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$.

Сложно-эфирная конденсация (в присутствии алкоголятов алюминия)



Альдегиды окисляются легче, чем кетоны. Альдегиды окисляются в кислоты без изменения углеродного скелета, а кетоны с разрывом углеродного скелета (с образованием 2-х или более кислот, кислот и кетонов).

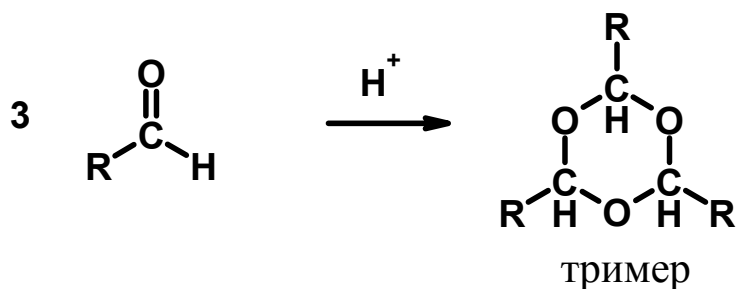
Аммиачный раствор окиси серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – реагент для качественного определения альдегидов – реакция серебряного зеркала.

С фелинговой жидкостью (водно-щелочной раствор комплексной соли-гидроксида меди с натрий калиевой солью винной кислоты) – качественная реакция.

Кетоны с аммиачным раствором окиси серебра и фелинговой жидкостью не реагируют.

Реакции полимеризации – характерны только для альдегидов.

Тримеризация альдегидов протекает под влиянием кислот.



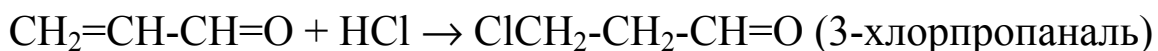
Альдегиды и кетоны существенно отличаются друг от друга по реакционной способности. Альдегиды полимеризуются под влиянием кислот, образуют альдегид-аммиаки, со спиртами в присутствии кислот дают ацетали, вступают в сложноэфирную конденсацию, а кетоны не вступают в эти реакции. При окисле-

нии альдегиды превращаются в кислоты без изменения углеродного скелета, окисление идет легко.

Непредельные альдегиды и кетоны

Первым представителем ряда альдегидов является акролеин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$. Это бесцветная жидкость с острым запахом, $T_{\text{кип.}} = 52,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = 0,8^\circ\text{C}$. Ему свойственны реакции этиленов и альдегидов. Из-за взаимного влияния двойной связи и карбонильной группы есть некоторая особенность в его реакционной способности.

1. Присоединение галогеноводорода идет не по правилу Марковникова.



2. Присоединение HCN по карбонильной группе

При хранении акролеин полимеризуется. Его используют для получения пластмасс, отличающихся большой твердостью.

Представителем ряда непредельных кетонов является метилвинилкетон. По свойствам это жидкость, $T_{\text{кип.}} = 81^\circ\text{C}$. Сильный лакриматор. Присоединяет в отличие от акролеина HCN по двойной связи. Также легко полимеризуется, применяется в производстве пластмасс, исходный продукт для витамина А.

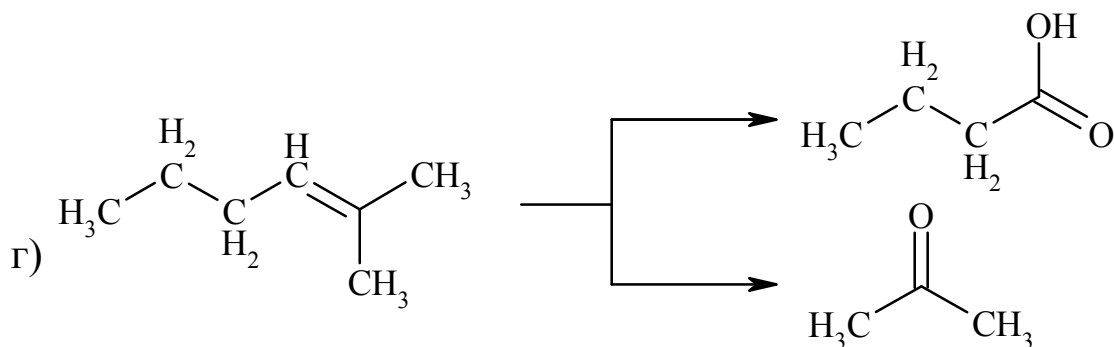
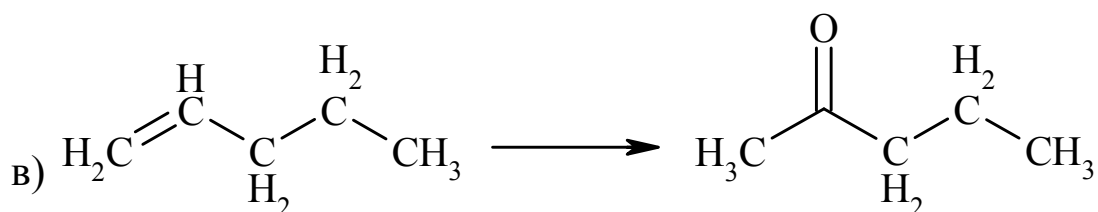
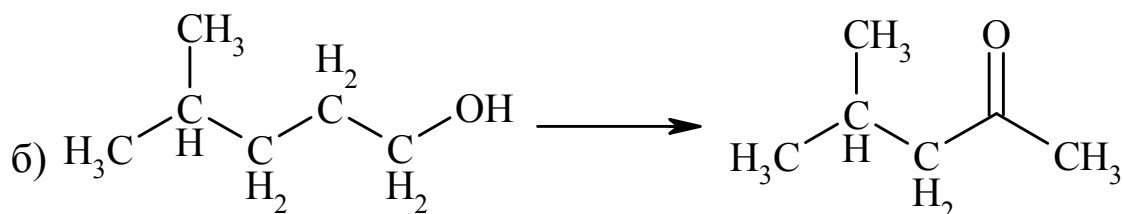
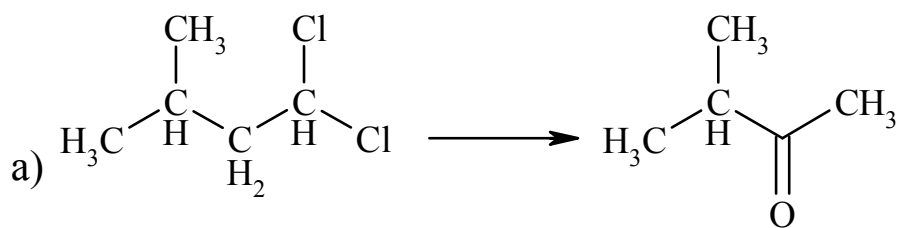
Контрольные задания

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| а) изомасляного альдегида; | б) изобутилметилкетона; |
| в) 2-метилпентанала; | г) метилбутанона; |
| д) 3-метилгексаналя; | е) 2,2-диметилгексанона-3; |
| ж) 3-метилбутен-2-аля; | з) 2-метилгептен-2-она-4. |

2. Из соответствующих дигалогенопроизводных получите следующие карбонильные соединения: а) 4,4-диметилпентаналь; б) метилбутанон; в) *n*-бромбензальдегид; г) ацетофенон.

3. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



4. Охарактеризуйте строение карбонильной группы. В чем сходство и различие $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}=\text{C}-$ связей? Какую электронную конфигурацию имеет углеродный атом в молекуле формальдегида?

5. Напишите уравнение реакции тримеризации уксусного альдегида.

3.4.5.2. Карбоновые кислоты и их производные

Кислоты характеризуются наличием карбоксильной группы $-\text{COOH}$, по числу которых различают одно-, двух-, трех- и многоосновные кислоты. В зависимости от строения радикала они могут быть предельными и непредельными.

Одноосновные предельные карбоновые кислоты

Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Изомерия углеродного скелета начинается с 4-го члена ряда.

H-COOH	метановая кислота, муравьиная
CH ₃ -COOH	этановая кислота, уксусная
CH ₃ -CH ₂ -COOH	пропановая кислота, пропионовая, метилуксусная
CH ₃ -CH(CH ₃)-COOH	2-метилпропановая кислота, диметилуксусная, изомасляная
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	пентановая кислота, валериановая

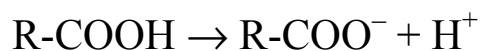
Физические свойства. Кислоты C₁ – C₃ – бесцветные жидкости с острым запахом, с водой смешиваются в любых соотношениях. Кислоты C₄ – C₉ – маслянистые жидкости с неприятным запахом. Кислоты C₁₀ и выше – твердые тела, нерастворимы в воде. Кислоты C₁ – C₂ имеют плотности > 1, остальных меньше единицы. С увеличением M_r возрастает температура кипения. Кислоты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем разветвленные. Так, валериановая кислота C₅H₁₁COOH имеет T_{кип.} = 186°C, а для триметилуксусной T_{кип.} = 163,7°C. Кислоты – более ассоциированные жидкости, чем спирты: T_{кип.} уксусной кислоты = 118,5°C, T_{кип.} этилового спирта = 78,3°C.

Химические свойства карбоновых кислот определяются особенностями строения карбоксильной группы. Реакции протекают:

- 1) с разрывом связи Н-О
- 2) с разрывом связи С-ОН
- 3) по связи С=О
- 4) по радикалу R

Из-за влияния ОН-группы карбонильная группа утрачивает способность вступать в реакции присоединения.

За счет влияния электроноакцепторной карбонильной группы ослабляется связь О-Н и облегчается ее диссоциация:

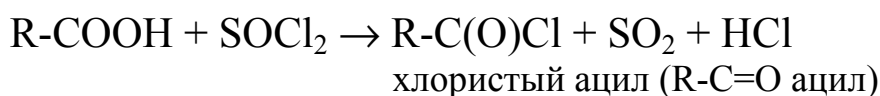


Образование солей с металлами, их оксидами и гидроксидами:

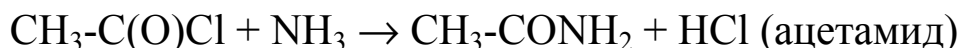
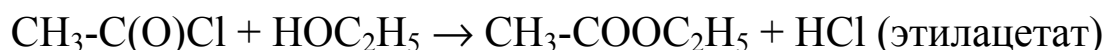
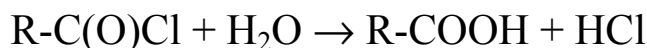


Образование галогенангидридов кислот



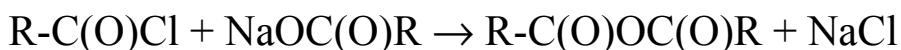
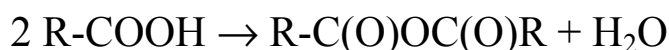


Низшие галогенангидриды – жидкости с резким запахом. Эти соединения обладают высокой реакционной способностью и вступают в реакции нуклеофильного замещения.



То есть вступают в реакцию замещения с соединениями, имеющими подвижный водород или атом металла.

Дегидратация кислот (в присутствии оксида алюминия).

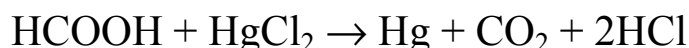


Ангидриды кислот, так же как и галогенангидриды, являются сильными ацилирующими агентами.

Получение амидов кислот



Муравьиная кислота HCOOH проявляет свойства альдегида (реакция серебряного зеркала), она является хорошим восстановителем



Непредельные одноосновные кислоты

$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$	для этиленового ряда
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$	для ацетиленового и диэтиленового рядов
$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$	пропеновая акриловая
$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2\text{-COOH}$	2-бутеновая, кротоновая (транс) изокротоновая (цис)
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$	3-бутеновая, винилуксусная
$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-COOH}$	метил-пропеновая, метакриловая (α-метилакриловая)
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	олеиновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	линолевая

$C_{17}H_{29}COOH$ линоленовая (3 двойных связи – цис, цис, цис)

Для них характерна изомерия цепи, положения кратной связи, цис-транс (для этиленового ряда).

Физические и химические свойства

Ненасыщенные кислоты отличаются от предельных более высокой плотностью и большими константами диссоциации. Образуют те же производные кислот – соли, ангидриды, галогенангидриды, амиды, сложные эфиры и др. А за счет наличия кратной связи вступают в реакции присоединения, окисления, полимеризации. Как указывалось выше, присоединение галогеноводородов идет против правила Марковникова. Все природные ненасыщенные соединения относятся к *цис*-ряду.

Галогензамещенные одноосновные кислоты

Их можно рассматривать как продукты замещения водородных атомов углеродного радикала карбоновой кислоты атомами галогена. Различают моно- и полигалогенозамещенные кислоты. Для них характерна изомерия строения углеродной цепи и положения галогена:

$CH_3-CH(Cl)-COOH$ 2-хлорпропановая, α -хлорпропионовая кислота

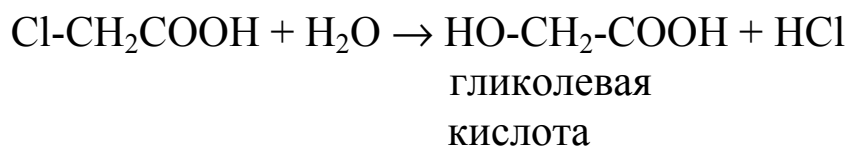
$ClCH_2-CH_2-COOH$ 3-хлорпропановая, β -хлорпропионовая кислота

$BrCH_2-CH_2-CH_2-COOH$ 4-бромбутановая, χ -броммасляная кислота

Физические и химические свойства

Это жидкие или твердые вещества. Для них характерны обычные реакции карбоновых кислот – образование солей, эфиров, хлорангидридов и ангидридов, с другой стороны – реакции галогеналкилов – замещение на окси-, амино- и другие группы. При этом их реакционная способность будет зависеть от взаимного расположения галогена и карбоксильной группы. Галогензамещенные кислоты сильнее соответствующих незамещенных кислот.

1) Гидролиз:

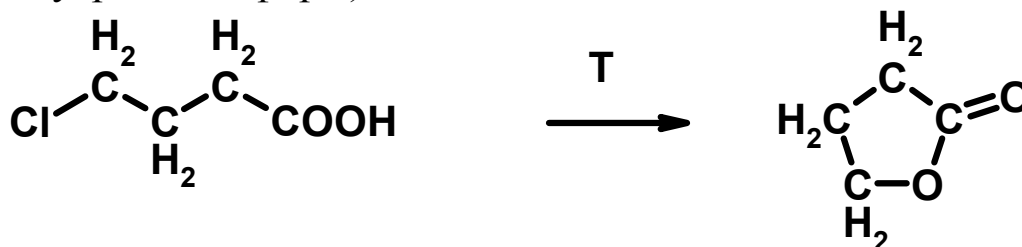


2) Дегидрохлорирование под действием температуры и воды:



акриловая
кислота

3) χ -кислоты в этих условиях образуют лактоны (циклические внутренние эфиры)



Оксикислоты

Оксикислотами называются карбоновые кислоты, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Число карбоксильных групп определяет основность оксикислоты; число гидроксильных групп, включая и входящие в состав карбоксила, определяет атомность кислоты.

$\text{HO-CH}_2\text{-COOH}$ гликолевая, 2-оксиэтановая, оксиуксусная

$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ молочная, 2-оксипропановая,
 α -оксипропионовая

$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ β -оксипропионовая, 3-оксипропановая

Оксикислоты широко распространены в растительном мире. Молочная кислота является продуктом жизнедеятельности некоторых бактерий. Она с незапамятных времен используется как вещество, консервирующее и предохраняющее от гниения. Она образуется в результате молочно-кислого брожения сахаров и содержится в кефире, простокваше, кислой капусте, соленых огурцах, моченых яблоках. В 1832 г. Либих выделил молочную кислоту из мышечной ткани.

Физические свойства. Оксикислоты – большей частью кристаллические вещества. В воде они растворимы лучше, чем соответствующие карбоновые кислоты (из-за наличия гидроксильной группы). Кислотные свойства у оксикислот выражены более сильно, чем у карбоновых кислот с тем же числом атомов углерода (влияние электроноакцепторной гидроксильной группы).

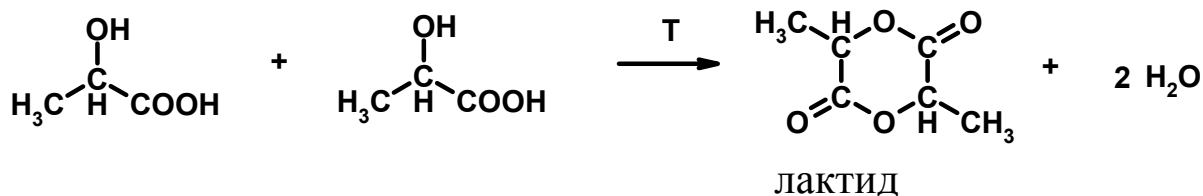
Химические свойства

Оксикислоты проявляют свойства спиртов и кислот. Как кислоты они образуют сложные эфиры, соли и др. Как спирты они

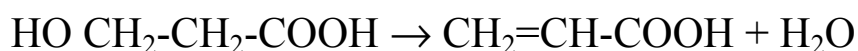
образуют простые эфиры и замещают гидроксил на галоген. Выбор реагента и условий реакции позволяет вести реакцию в определенном направлении.

Специфические реакции оксикислот:

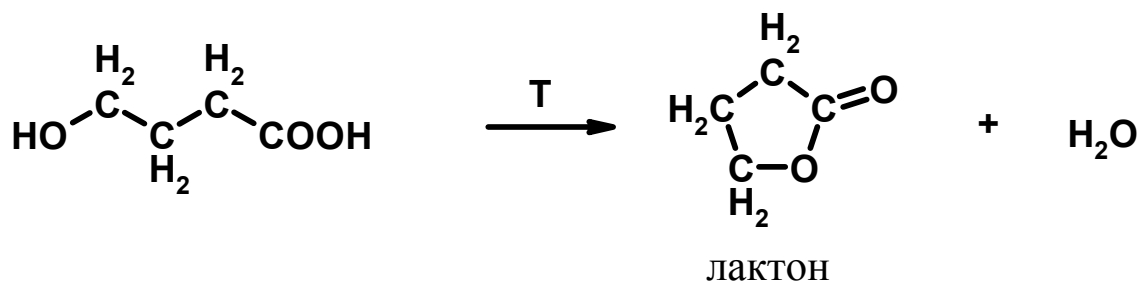
α -оксикислоты при нагревании дают циклические сложные эфиры (межмолекулярная дегидратация):



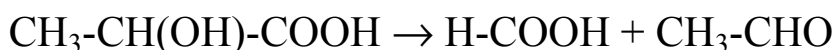
β -оксикислоты теряют воду и превращаются в непредельные кислоты



γ -кислоты превращаются во внутренние сложные эфиры



При кипячении с разбавленными кислотами α -оксикислоты расщепляются



Оптическая изомерия

Мы уже встречались с изомерией структурно-идентичных соединений на примере геометрической изомерии веществ, содержащих двойную связь. Геометрическая изомерия – частный случай стереоизомерии. Другим видом стереоизомерии является оптическая изомерия. Она была впервые обнаружена Пастером в 1848 году и получила объяснение в работах Вант-Гоффа и Ле Беля в 1874 г. Атом углерода, связанный с четырьмя разными группами, называется асимметрическим. Вещества, имеющие асимметрический атом углерода, существуют в двух структурно одинаковых стереоизомерных формах.

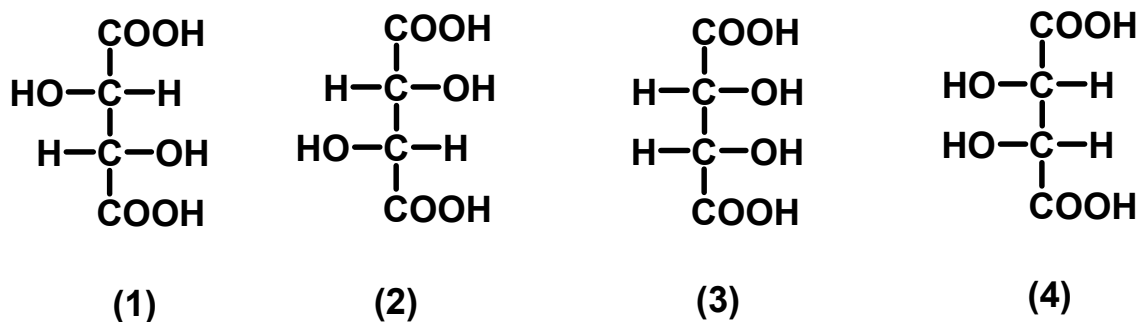
Причина оптической стереоизомерии связана с расположением четырех разных замещающих групп по вершинам тетраэдра. Порядок расположения атомов и групп в пространстве называется конфигурацией. Такая геометрическая фигура не имеет плоскости симметрии, т.е. плоскости, режущей предмет на две зеркально-подобные половинки. Отражение в зеркале всякого предмета, не имеющего плоскости симметрии, не тождественно предмету, а представляет его антипод (энантиомер). Так, отражение человеческой фигуры в зеркале не тождественно оригиналу, а является его антиподом. Две руки – одна антипод другой. Значит, и отражение асимметричной молекулы – антипод ее. В каждой из этих молекул группы находятся на одинаковом расстоянии друг от друга и влияют друг на друга одинаково. Отсюда одинаковые физико-химические свойства. Но они отличаются в двух отношениях.

1. Они кристаллизуются в кристаллических формах, не имеющих плоскости симметрии и относящихся друг к другу как предмет к зеркальному изображению. Именно это свойство и дало возможность Пастеру открыть явление оптической изомерии: при кристаллизации виноградной кислоты он обнаружил наличие двух типов кристаллов и разделил их с помощью пинцета.

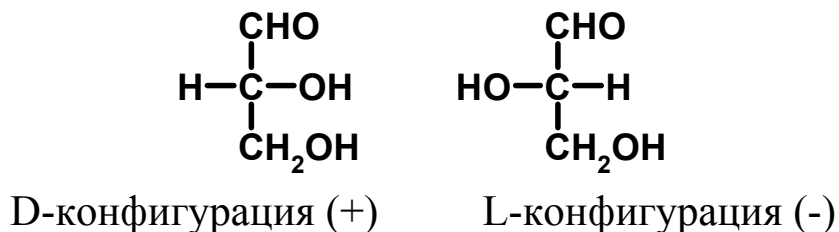
2. Антиподы по-разному относятся к поляризованному свету. Свет представляет собой электромагнитные колебания, совершающиеся во всех возможных направлениях под прямым углом к направлению распространения света. При прохождении луча света через некоторые оптические приборы, например, через призму Николя, происходит поглощение колебаний во всех плоскостях, за исключением одной определенной – плоскости поляризации. При прохождении луча поляризованного света через соединение, асимметрически построенного, плоскость поляризации света поворачивается на определенный угол. Антиподы вращают плоскость поляризации света на один и тот же угол, но в разные стороны – влево и вправо. Углы вращения измеряются поляриметром. Равные количества левого и правого изомеров называются рацематом – это оптически недеятельное молекулярное соединение. Молочная кислота, которая вращает плоскость поляризации света влево, получается из сахара с помощью определенных бак-

терий. Молочная кислота, выделенная из мяса, является правовращающей молочной кислотой.

Молочная кислота, полученная из молока или синтетически, не влияет на поляризованный свет и является рацемической молочной кислотой. Если в молекуле имеется n асимметрических атомов углерода, то общее число оптических изомеров составляет $N = 2^n$ и каждая пара антиподов имеет рацемат. Встречаются соединения, имеющие асимметрические атомы углерода, но оптически не деятельные. Виноградная кислота содержит 2 асимметрических атома углерода, но имеет лишь 2 оптически активных изомера.



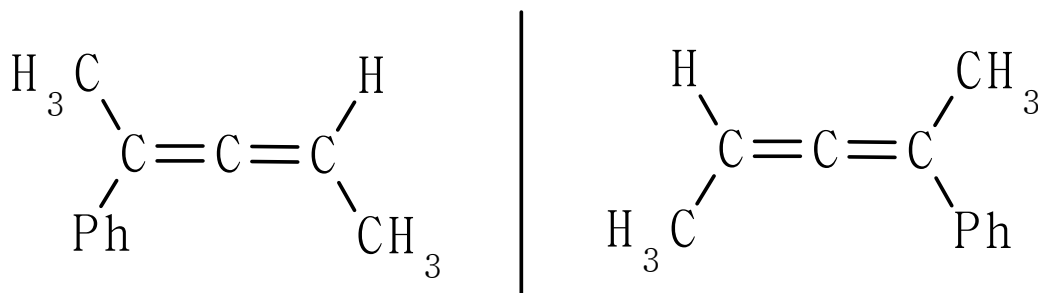
Сtereoизомеры 3 и 4 (мезовинная кислота) оптически недеятельны вследствие внутренней компенсации вращения. Вращение, вызываемое верхним тетраэдром, уничтожается противоположным по знаку и равным по величине вращением, обусловленным нижним тетраэдром. Химических методов для установления абсолютной конфигурации оптически активных молекул нет. Но если известна конфигурация одного члена ряда, то можно установить конфигурацию для каждого вещества этого ряда. Например, в качестве стандарта используется глицериновый альдегид:



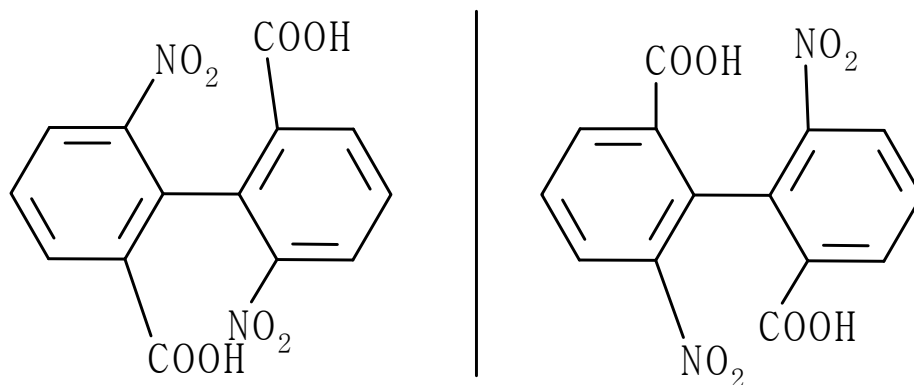
Восстановлением спиртовой группы в метильную и окислением CHO в COOH получили из D (+) глицеринового альдегида D (-) левовращающую молочную кислоту. Путем таких синтезов, не затрагивающих асимметричный атом углерода, можно установить конфигурацию веществ этого ряда.

Стереохимия

Хиральными могут быть соединения не только с четырехкоординированным атомом углерода. Например, замещенные аллены:



В 1922 году удалось разделить на оптические изомеры 2,2'-динитродифенил-6,6'-дикарбоновую кислоту:



Для обозначения изомеров используют правило Фишера – их относят к L- или D-ряду (по глицериновому альдегиду). Изомеры различают по знаку вращения плоскости поляризованного света: “+” – по часовой стрелке, “-” – против.

Однозначное обозначение изомеров дает правило последовательности старшинства атомов и групп Канна – Ингольда – Прелога. Старшинство определяется атомными номерами – чем больше, тем старше. Молекула располагается таким образом, чтобы младшая группа (чаще всего водород) была удалена от наблюдателя. Порядок расположения остальных заместителей определяет конфигурацию. Если старшинство групп убывает по часовой стрелке, то асимметрический центр имеет R-конфигурацию. Если же старшинство заместителей падает против часовой стрелки, то это S-конфигурация. При этом, если с асимметриче-

ским центром связаны одинаковые атомы, то старшинство определяется по следующей связи.

Если оптические изомеры не являются энантиомерами (зеркальными отображениями друг друга), то они *диастереомеры*. В отличие от энантиомеров диастереомеры имеют различные физические ($T_{пл}$, $T_{к}$) и химические свойства. Оптическое вращение у них может отличаться по направлению и по величине. В названии диастереомеров указывается конфигурация каждого хирального центра. Различие в свойствах у диастереомеров используют для разделения рацемических смесей. Для этого на рацемическую смесь действуют оптически активным реагентом и получают смесь диастереомеров, которую разделяют физическими или химическими методами.

Химические реакции с участием хирального центра могут протекать:

- а) с сохранением конфигурации,
- б) с обращением конфигурации,
- в) с рацемизацией.

Асимметрический синтез – получение оптически активных соединений из оптически недеятельных. *Частичный асимметрический синтез* проводят с участием оптически активного реагента, а *абсолютный асимметрический синтез* – без участия оптически активного реагента.

Альдегидо- и кетокислоты

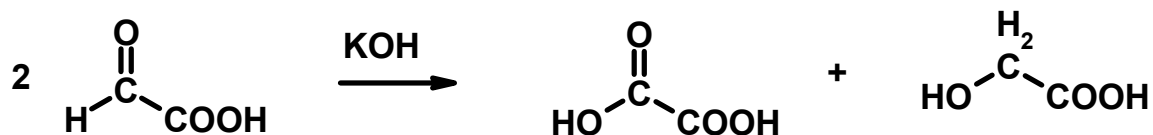
К этому типу соединений относятся производные карбоновых кислот, содержащие альдегидную или кетонную группы. В зависимости от расположения этих функциональных групп различают α , β , γ и другие альдегидо- и кетокислоты.

Альдегидокислоты:

ОНС-СООН	глиоксиловая кислота (встречается в природе в недозрелых фруктах)
ОНС-CH ₂ -СООН	формилуксусная кислота (в свободном состоянии неизвестна)

За счет влияния карбоксильной группы альдегидная группа сильно поляризована, поэтому это соединение существует только в виде гидрата: ОНС-СООН•Н₂О. Глиоксиловая кислота дает обычные реакции на альдегидную группу – с аммиачным раство-

ром оксида серебра, синильной кислотой, гидросульфитом, гидроксиламином и т.д. и по карбоксильной группе (образование солей, эфиров и т.д.). Так же как и формальдегид, глиоксиловая кислота вступает со щелочью в реакцию Канниццаро

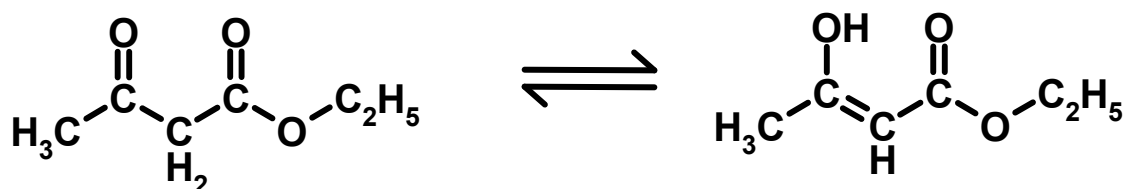


Гомологический ряд кетокислот открывает пировиноградная кислота ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$), которая получила это название по способу получения – пиролизом виноградной кислоты. По рациональной номенклатуре как альдегидо-, так и кетокислоты называют как производные соответствующей предельной кислоты, полученной замещением водорода на ацил. Названия же по систематической номенклатуре образуют из названия соответствующей карбоновой кислоты добавлением приставки оксо- и указанием места кето-группы:

$\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-COOH}$	3-оксобутановая кислота, ацетоуксусная кислота
$\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$	2-метил-3-оксобутановая кислота, метилацетоуксусная кислота

За счет влияния карбонила на гидроксил карбоксильной группы пировиноградная кислота сильнее уксусной. Ацетоуксусная кислота и ее соли неустойчивы. Важную роль в органическом синтезе играет ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты) для получения различных кетонов и кислот. Это жидкость с приятным запахом, нерастворимая в воде.

Ацетоуксусный эфир способен к кето-енольной таутомерии:



Обе формы могут быть выделены в свободном состоянии: кетонная – вымораживанием; енольная – перегонкой. Окрашивание с хлорным железом (фиолетовое) дают только енолы. Содержание енольной формы можно определить по присоединению бро-

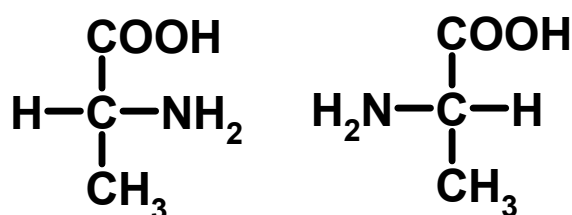
ма (Мейер) или по Чугаеву – Церевитинову (изомеризация под действием магнийорганических соединений).

Кнорр (1911 г.) растворял ацетоуксусный эфир в петролейном эфире и охлаждал раствор жидким воздухом. Он выделил кристаллическое вещество – чистую кетоформу. Енольную форму Кнорру удалось получить, разбавляя натрийацетоуксусный эфир соляной кислотой при сильном охлаждении (смесь *цис*- и *транс*-стереоизомеров).

При обычных условиях ацетоуксусный эфир находится на 90% в кетонной и на 10% енольной формах (состояние равновесия).

Аминокислоты

Встречающиеся в природе аминокислоты содержат аминогруппу у α -углеродного атома и относятся к *L*-ряду. Принадлежность аминокислот к *D*- или к *L*-ряду определяется конфигурацией атома углерода, соседнего с карбоксильной группой по сравнению с *L*(+)-молочной кислотой.



D(-)-Аланин *L*(+)-Аланин

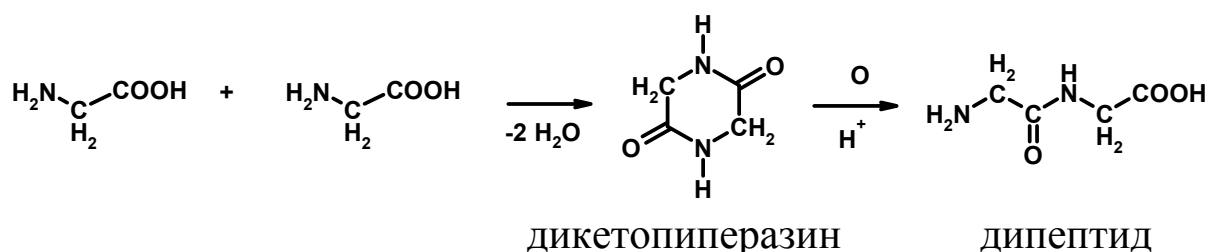
Физические свойства. Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением выше 200°C. Они очень легко растворимы в воде и нерастворимы в эфире. В зависимости от радикала R аминокислоты могут быть сладкими, горькими или безвкусными.

Химические свойства. Поскольку в аминокислотах содержатся амино- и карбоксильная группы, которые оказывают влияние друг на друга, реакции аминокислот отличаются от типичных реакций карбоновых кислот и аминов. На свойства аминокислот могут влиять и другие функциональные группы, входящие в их состав.

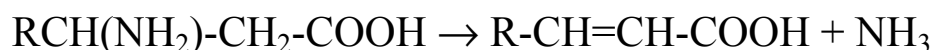
1. Реакции аминокислот с кислотами и основаниями (амфотерность).

α -аминокислоты являются амфотерными и в растворе находятся в виде внутренних солей: $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ (биполярный ион). Водные растворы имеют pH 6,8. Под действием электрического тока ионы мигрируют к аноду или катоду в зависимости от pH раствора. При проведении процесса на хроматографической бумаге или в гелях процесс называют электрофорезом и используют для идентификации и разделения кислот. Значение pH раствора аминокислоты, при котором не будет происходить электрофореза, называется изоэлектрической точкой.

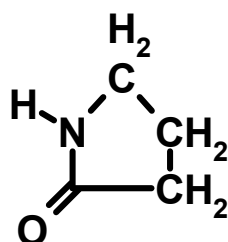
2. α -аминокислота при нагревании теряет воду, в результате чего образуется циклический диамид, называемый дикетопиперазином, который при кипячении с соляной кислотой гидролизует-ся до дипептида.



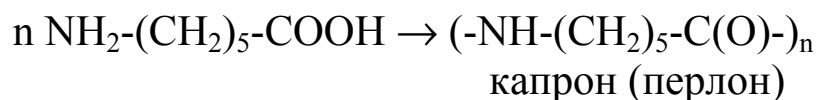
β -Аминокислоты при нагревании образуют ненасыщенные кислоты с отщеплением аммиака:

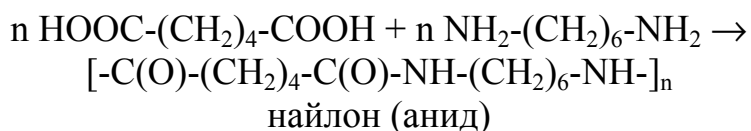


γ - и δ -кислоты, как и соответствующие оксикислоты, легко отщепляют воду и циклизуются, образуя внутренние амиды – лактамы:



В тех случаях, когда амино- и карбоксильные группы разделены пятью и более углеродными атомами, при нагревании происходит поликонденсация по типу "голова – хвост" с образованием полимерных полиамидных цепей.





3. Реакции карбоксильной группы аминокислот.

При нагревании аминокислоты со спиртом, насыщенным хлористым водородом, происходит этерификация аминокислоты и образуется сложный эфир. Хлорангидриды аминокислот получают действием хлористого ацетила и пятихлористого фосфора, при этом одновременно происходит ацилирование аминогруппы. При нагревании кислоты с раствором гидроксида бария она декарбоксилируется до CO_2 и амина. Те же амины могут получаться в результате декарбоксилирования под действием бактерий в кишечном тракте человека и животных.

4. Реакции аминогруппы аминокислот.

Азотистая кислота реагирует с аминогруппами аминокислоты с образованием оксикислоты, азота и воды. С иминогруппой пролина реакция не идет.

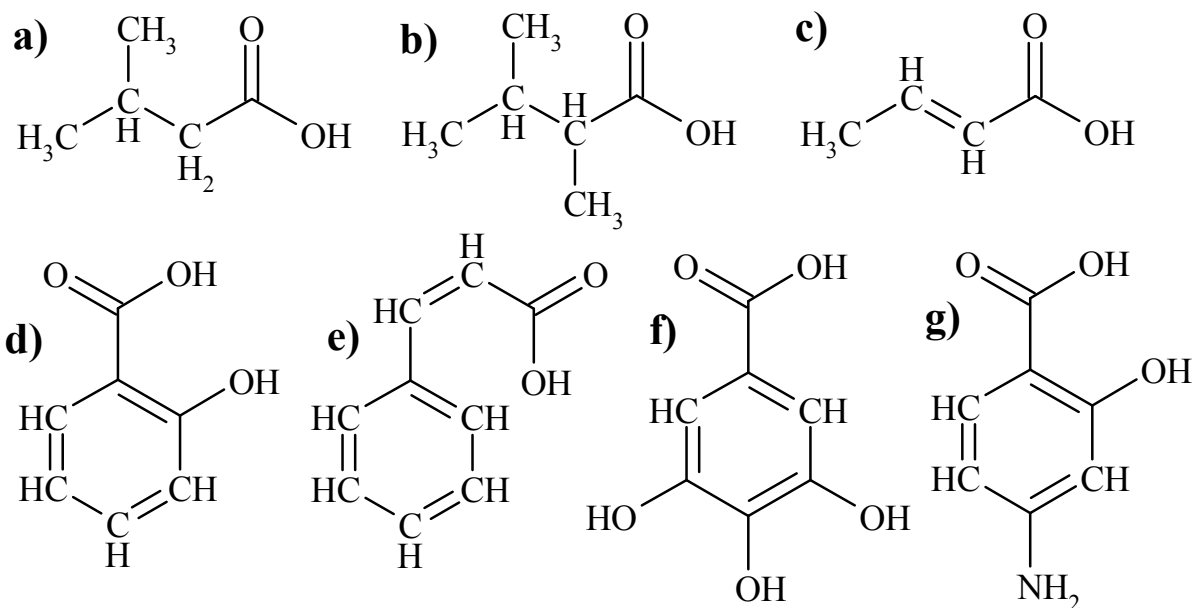
5. Цветные реакции аминокислот.

Нингидриновая реакция. Под действием нингидрина происходит окислительное дезаминирование α -аминокислот. Выделяющийся при этом аммиак реагирует с нингидрином, образуя продукт голубого цвета. Пролин и оксипролин в тех же условиях дают красную окраску. Реакция применяется для количественного определения аминокислот. Эту реакцию дают аминокислоты, содержащие по одной свободной карбоксильной и аминогруппе.

Ксантопротеиновая реакция. При обработке триптофана, тирозина и фенилаланина концентрированной HNO_3 появляется желтая окраска, которая при добавлении аммиака переходит в оранжевую.

Контрольные задания

1. Назовите соединения по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатурам, где возможно, приведите тривиальные названия карбоновых кислот:



2. Представьте схемы окисления следующих соединений (укажите окислители и условия):

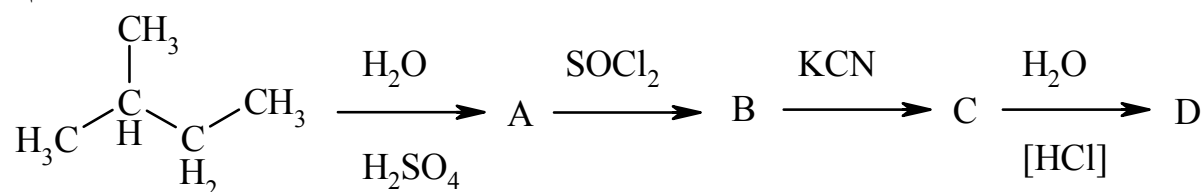
а) изобутилового спирта; б) гексанола-2 ; в) 3-метилбутанала; г) 2-метилгексена-3.

3. Напишите реакции, с помощью которых ацетон можно превратить в изомасляную кислоту.

4. Оксосинтезом получите следующие кислоты: а) 2,3-диметилбутановую; б) 3-метилбутановую; в) 2-метилбутановую.

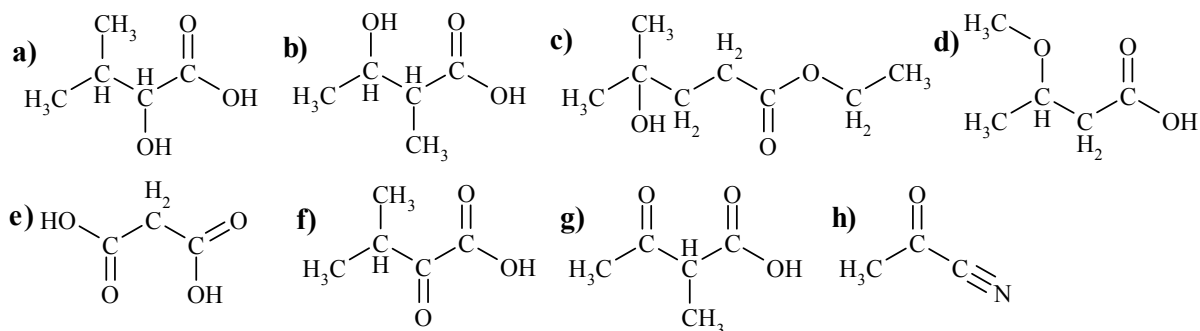
5. Получите п-нитробензойную кислоту из п-нитротолуола, используя реакцию гидролиза тригалогенпроизводного.

6. Заполните схему превращений, напишите уравнения реакций:



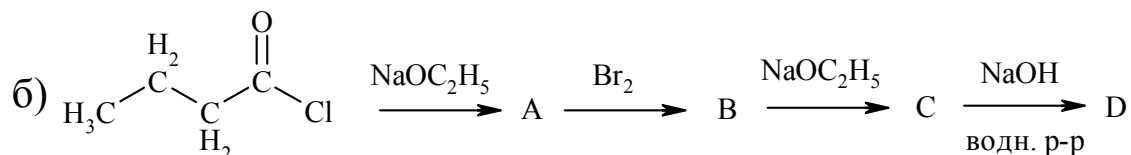
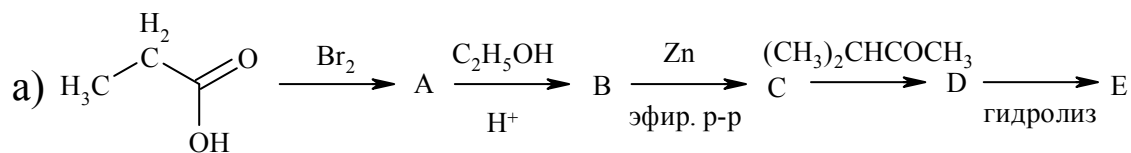
7. Какова электронная конфигурация атома углерода в карбоксильной группе? Изобразите пространственное строение карбоксилат-иона.

8 Назовите по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатуре следующие органические соединения. Рассмотрите их как производные следующих карбоновых кислот. Где возможно, приведите тривиальные названия.

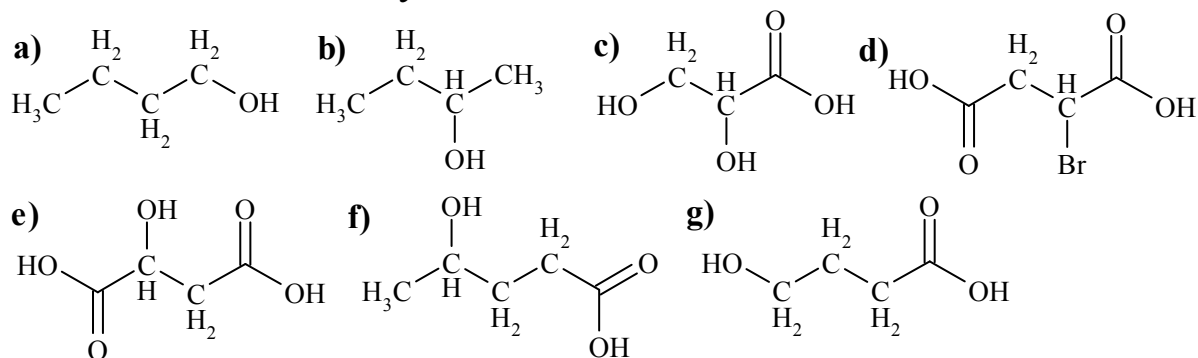


9. Напишите схемы получения молочной кислоты всеми известными вам способами. Напишите для нее реакцию с NaOH, а для полученного соединения с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$.

10. Заполните схемы превращений. Напишите уравнения реакций:



11. Какие из следующих соединений оптически активны:



12. Что называется асимметрическим синтезом? Приведите примеры частичного асимметрического синтеза.

3.4.5.3. Ароматические гетероциклические соединения

Это циклические органические соединения, включающие в цикл гетероатомы, например, окись этилена, карбид кальция. Наиболее важное значение имеют гетероциклы, содержащие атомы N, O, S.

Свойства гетероциклов в основном в значительной степени зависят от размера цикла, от характера связей в цикле, от типа ге-

тероатомов и их количества, от наличия конденсированных циклов.

Гетероциклические соединения, не содержащие кратных связей, по химическим и физическим свойствам похожи на соответствующие алициклические соединения, как правило. Существует другая, очень обширная группа гетероциклов, имеющих сопряженные системы кратных связей. Такие гетероциклы проявляют ароматический характер и по своей устойчивости и типам реакций напоминают бензол и его производные.

Наиболее прочные и биологически ценные 5- и 6-членные гетероциклы имеют огромное значение: встречаются в витаминах, аминокислотах, пигментах; нуклеиновых кислотах, АТФ и др.

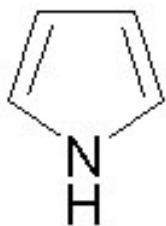
Как правило, гетероциклы носят тривиальные названия.

Замена фрагмента H-C= на -N= в бензоле оставляет систему ароматической (пиридин и др.). Следует обратить внимание на то, что p -электронная пара (неподеленная) атома N в этом случае не включается в ароматический секстет и протонируется обычным образом (обуславливает основные свойства), мало влияя на ароматичность системы. Другое дело, когда в бензоле группа -CH=CH- заменена на =NH- , -O- , -S- (это изоэлектронные группы, т.е. вносят одинаковое число электронов в общую систему). Здесь протонирование нарушает ароматичность ядра, блокируя p -электронную пару гетероатома. Кроме того, в таких гетероциклах шесть электронов делокализованы по пяти атомам. Это делает гетероцикл электроноизбыточным и легко атакуемым электрофильными частицами. Такие гетероциклические соединения называют суперароматическими.

В общем случае гетероцикл может включать и другие изоэлектронные группы (группа =O-^+ изоэлектронна -CH= и может заменять ее без нарушения ароматичности).

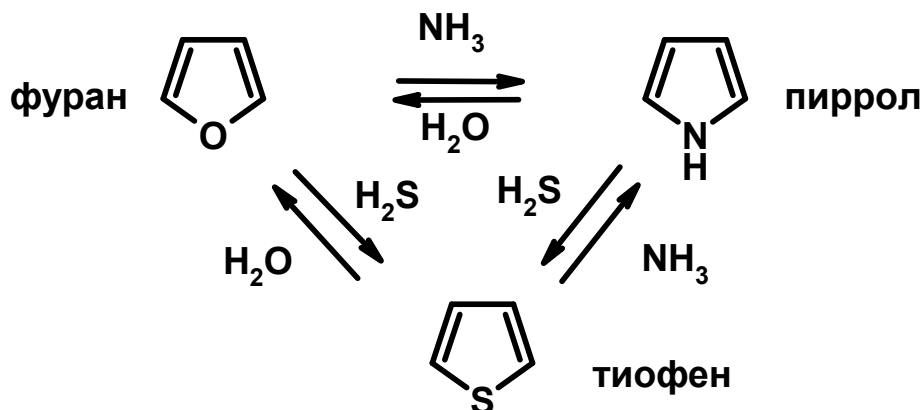
Пятичленные гетероциклы

Пиррол имеет исключительно важное значение для жизнедеятельности животных и растительных организмов, т.к. его ядро лежит в основе гема – простетической группы гемоглобина крови и хлорофилла – зеленого пигмента листьев.

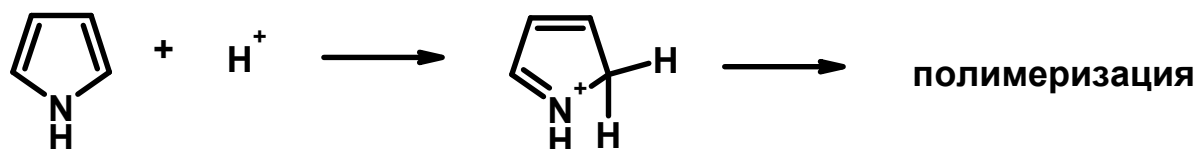


Пиррол – бесцветная неустойчивая жидкость, в

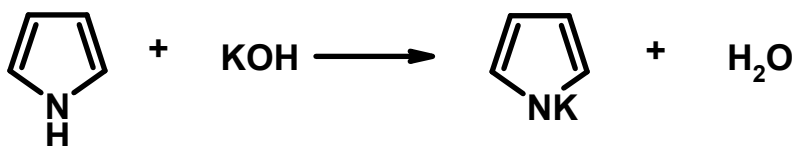
воде почти нерастворим. Пиррол генетически связан с фураном и тиофеном. Юрьев показал возможность их взаимного перехода при 300°C на оксиде алюминия.



В связи с тем, что *p*-электроны N-атома пиррола втянуты в общий секстет, он не обладает основными свойствами. При действии кислот пиррол полимеризуется:

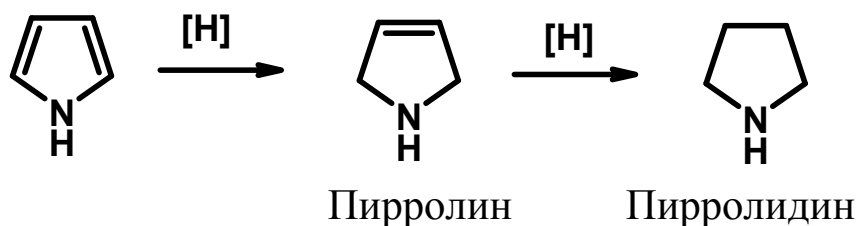


Обладая слабыми кислотными свойствами, пиррол взаимодействует с металлами, при этом происходит замещение атома водорода на металл.



В общем случае для всех перечисленных гетероциклов с одним гетероатомом наиболее реакционным в реакциях электрофильного замещения является α -положение. Пиррол легче вступает в реакцию галогенирования, чем бензол; относительные скорости реакции бромирования: бензол – 1, тиофен – 5, фуран – 120, а пиррол – 108. В реакцию нитрования пиррол не вступает, т.к. он не устойчив в кислой среде (ацидофобен). *Ацидофобность* – неустойчивость в кислотах.

Пиррол в отличие от бензола очень легко окисляется, его можно восстановить ступенчато:

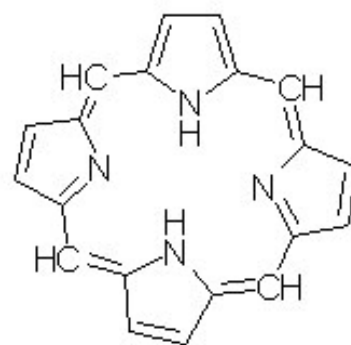


Основные свойства усиливаются от пиррола к пирролидину.

На основе α -пирролальдегида в 1929 г. Фишер синтезировал основу гема крови – ядро порфина.

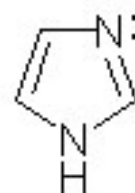
Система порфина ароматична и содержит 26 обобщенных электронов ($n=6$), плоская, энергия резонанса ~ 250 ккал/моль, устойчива и легко вступает в реакции электрофильного замещения.

Красящее вещество крови гемоглобин – хромопротеид, состоящий из белка – глобина и собственно пигмента – гема. Гем является порфирином (в порфирине есть заместители) с комплексно связанным ионом Fe^{2+} .

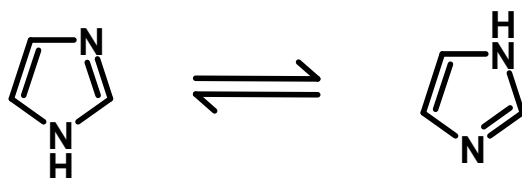


Фишером было также установлено строение хлорофилла. В хлоропластах растений хлорофилл связан с белком – пластином, образуя хромопротеид – хлорпластин. Гем и гемоглобин отличаются тем, с каким атомом металла связано ядро порфина. Пиррольные кольца входят в состав билирубина и желчных кислот.

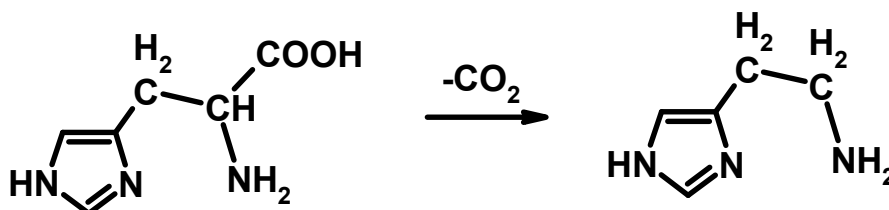
Замена в пирроле группы $-CH=$ в 3-м положении на $-N=$ приводит к ароматической системе имидазола. Ароматический секстет имидазола образован 6 электронами (как в пирроле); неподеленная пара p -электронов атома азота в положении 3 остается свободной и сообщает гетероциклу основные свойства (как в пиридине).



Он хорошо растворим в воде и плохо в неполярных органических растворителях; имеет аномально высокую температуру кипения ($256^\circ C$) при сравнительно низкой молекулярной массе, обусловленную очень сильной ассоциацией молекул за счет водородных связей. Для имидазола характерна протонная таутомерия.



Имидазол входит в состав некоторых аминокислот, например в гистидин (незаменимая природная аминокислота). Гистамин играет важную роль в стимуляции сокращения гладкой мускулатуры. При гниении белков гистидин распадается до гистамина:

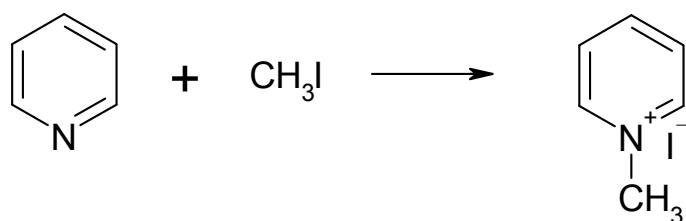


Имидазол входит в состав пуринового ядра.

Шестиленные гетероциклы

Пиридин – жидкость с неприятным запахом, смешивается с водой и большинством органических растворителей. Ядро пиридина встречается в алкалоидах, витаминах, коферментах и большом числе лекарственных препаратов.

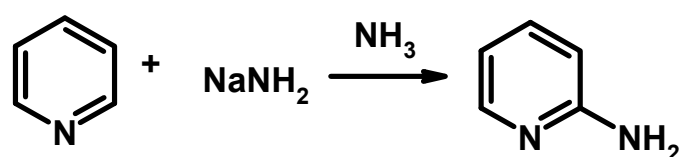
В связи с тем, что электронная пара атома N не участвует в образовании ароматического секстета электронов, пиридин проявляет свойства основания. Основность пиридина близка к основности анилина. Пиридин и его производные образуют четвертичные соли, например, при нагревании с йодистыми алкилами:



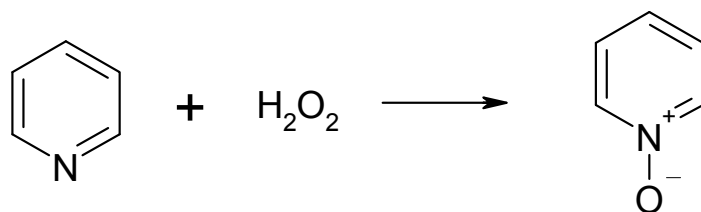
Ароматичность ядра пиридина выражена очень ярко – он не разрушается бихроматом калия и азотной кислотой и термически устойчив. Пиридин и его гомологи, хотя и с трудом, но способны нитроваться и сульфироваться, причем всегда получают 3-замещенные производные. Это результат влияния на распределение электронной плотности более электроотрицательного атома

азота. Электрофильное замещение по сравнению с бензолом протекает труднее еще и потому, что оно ведется обычно в кислой среде, в которой пиридин существует в виде катиона. Положительный заряд на атоме азота понижает общую электронную плотность в ядре.

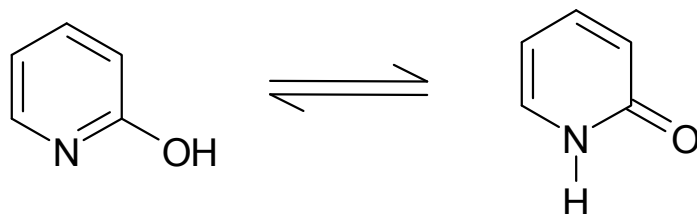
Для замещенных пиридинов очень легко протекают реакции нуклеофильного замещения в α - и γ -положениях (влияние атома азота). Для самого пиридина протекает процесс нуклеофильного замещения водорода – реакция Чичибабина.



Пиридиновое кольцо устойчиво к действию окислителей, но при обработке пиридина гидроперекисью водорода образуется N-окись пиридина:

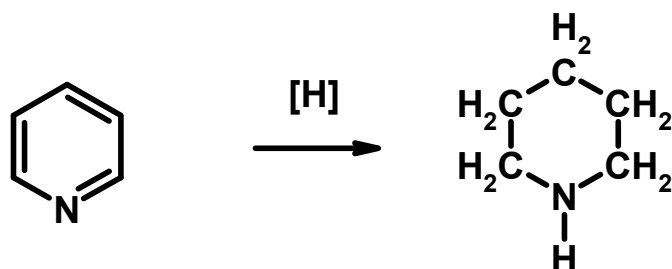


Для 2- и 4-оксипиридинов характерна лактим-лактамная таутомерия.



Лактамная форма (пиридоновая форма) выгодна в силу двух факторов: кросс-сопряжения и большего сродства к протону у атома N, чем у атома O.

Пиридин восстанавливается в пиперидин

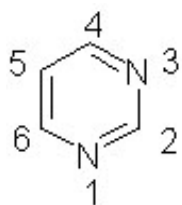


В биохимических процессах наиболее важную роль играют следующие производные пиридина:

- амид пиридин-3-карбоновой кислоты (витамин РР) применяется как противопелларгическое средство;
- изониазид (гидразид пиридин-4-карбоновой кислоты) – одно из самых активных средств против туберкулеза;
- сульфидин – самый активный из сульфамидных препаратов на основе α -аминопиридина.

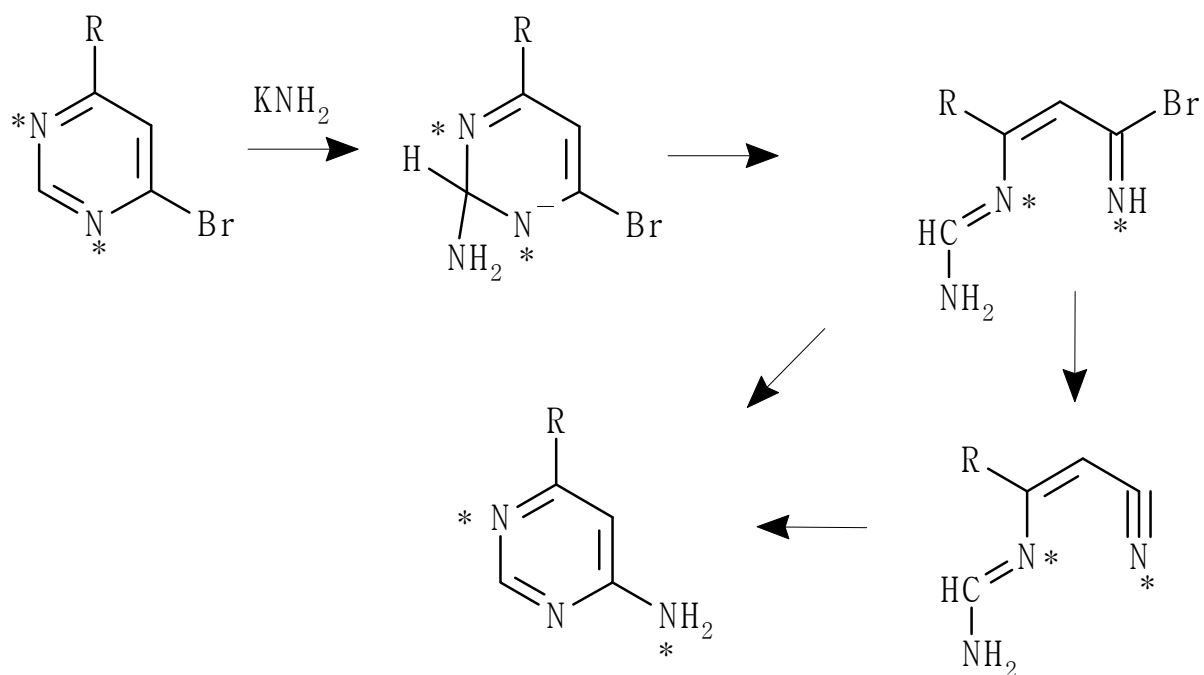
Соединения пиридинового ряда также входят в состав витаминов группы В, которые участвуют в ферментативных окислительно-восстановительных процессах и процессах декарбоксилирования аминокислот.

Пиримидиновое кольцо встречается в многочисленных природных продуктах: витаминах, коферментах и нуклеиновых кислотах. Особенно важную роль играют окси- и аминопиримидины. Пиримидин обладает ароматическими свойствами, растворим в воде, дает соли с 1 эквивалентом кислоты (основные свойства). Протонизация одного атома N понижает основность другого вследствие взаимного влияния в общей ароматической системе.



Электрофильное замещение затруднено и направлено в положение 5, а нуклеофильное – в 4-е и 6-е положения.

Интересный механизм нуклеофильного замещения $S_N(ANRORC)$ для замещенных пиримидинов был открыт Ван-дер-Плассом в 1970-е гг. Название расшифровывается – присоединение нуклеофила, раскрытие ароматического кольца, закрытие цикла.

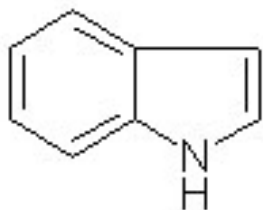


Большое значение в химии нуклеиновых кислот имеют следующие окси- и аминопроизводные пириимидина в кетоформе: 2,4-дигидроксипириимидин (урацил), 5-метил-2,4-дигидроксипириимидин (тимин), 2-гидрокси-4-аминопириимидин (цитозин).

Все три соединения легко могут быть получены синтетически. Они растворимы в воде и нерастворимы в неполярных растворителях. Имеют высокую температуру плавления, указывающую на наличие водородных связей. Обладают ярко выраженной кислотностью, близкой к кислотности фенола.

Конденсированные системы с 5- и 6-членными гетероциклами

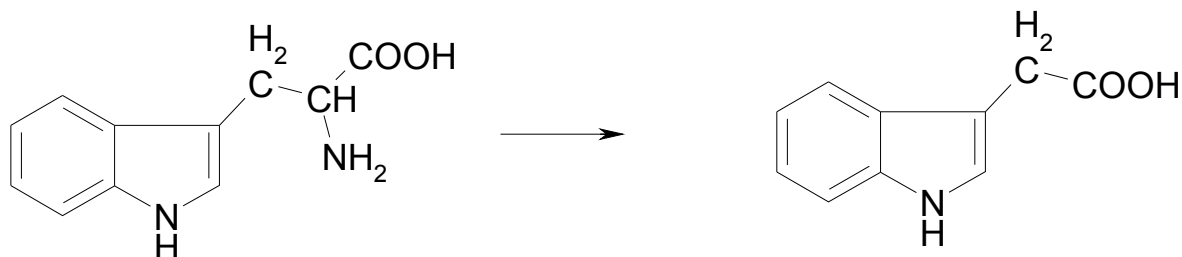
Индол – это бензопиррол.



Он содержит 10 обобщенных электронов в цикле и обладает, согласно правилу Хюккеля ($4n+2$, где $n=2$), ароматическими свойствами. Образуется при гниении белков. В заметных количествах содержится в каменноугольной смоле. Обладает неприятным фекальным запахом. Как и пиррол, не обладает основными свойствами, но не устойчив к действию кислот (осмоляется кислотами). Наиболее реакционным положением для электрофильной атаки в индоле является положение 3 (если оно занято, то 2). Среди всех гетероциклов производные индола занимают исключительно важное

место по многообразию проявлений различных типов физиологической активности даже в очень маленьких концентрациях.

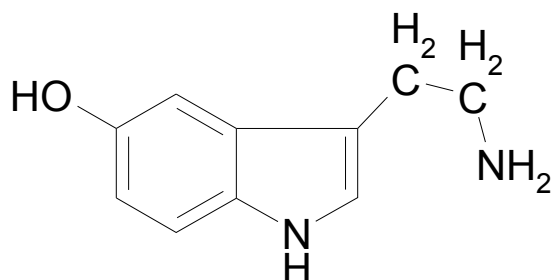
Триптофан – это β -(3-индолил)-аланин. При метаболизме триптофана в живом организме образуется 3-индолилуксусная кислота (гетероауксин) – наиболее широко известный и применяемый стимулятор роста растений.



2-амино-3-индолил-пропановая кислота (триптофан)

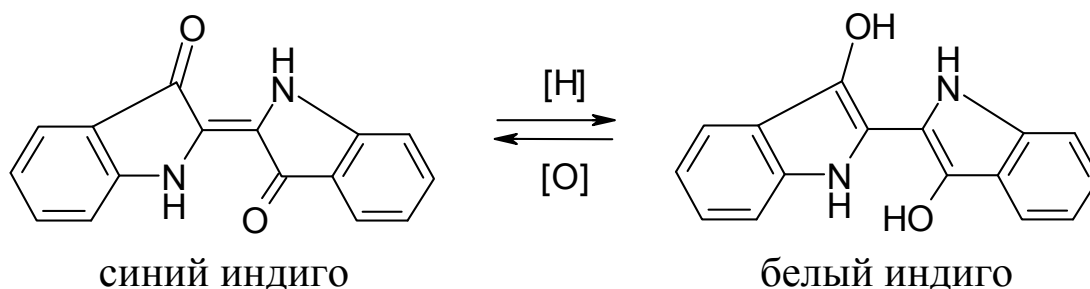
гетероауксин

5-окситриптамин (серотонин) – играет важную роль в биохимии животных организмов, регулируя передачу импульсов в нервных тканях и кровяное давление.



4-окси-N,N-диметилтриптамин (ЛСД – наркотик) вызывает галлюцинации.

Индиго – краситель. Белый индиго растворяется в щелочах (им обрабатывают волокно), на воздухе он окисляется и переходит в синий индиго (это кубовое крашение).

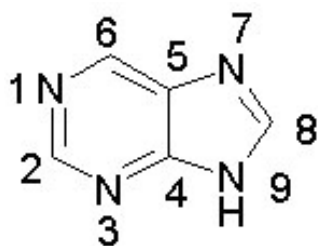


синий индиго

белый индиго

Пурин представляет собой ароматический гетероцикл, образованный сконденсированными по общему ребру ядрами пири-

мидина и имидазола. Нумерация ядер не отвечает общепринятым правилам для поликонденсированных систем:



Восемь р-электронов и неподеленная электронная пара атома N в положении 9 образует децет ароматических электронов. Пурин – слабое основание, он устойчив к действию окислителей, хорошо растворим в воде. Наибольшее практическое значение имеют окси- и

аминопроизводные пурина:

- аденин – 6-аминопурин;
- гуанин – 6-гидрокси-2-аминопурин;
- мочева кислота – 2,4,6-триоксипурин.

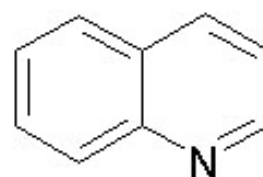
Все окси- и аминопурины – это высокоплавкие (300°C) бесцветные вещества, плохо растворимые в воде, но хорошо растворимые в щелочных растворах. Высокие температуры плавления указывают на образование прочных ассоциатов за счет водородных связей.

Мочевая кислота является конечным продуктом обмена пуринов в живых организмах и выводится из организма с водой. Экскременты змей содержат до 90% мочево́й кислоты.

Аденин и гуанин являются основными частями нуклеиновых кислот, аденин, кроме того, входит в состав коферментов.

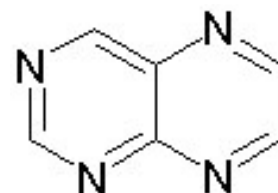
Конденсированная система из бензола и пиридина носит название хинолина:

Хинолин обладает основными свойствами, устойчив к действию окислителей. Соединения ряда хинолина имеют большое значение в синтезе фармацевтических препаратов.



Птери́дин – гетероциклическое соединение с конденсированными ядрами пиримидина и пиазина.

Он хорошо растворим в воде, обладает ярко выраженными основными свойствами, устойчив к действию окислителей. Полиоксиминопроизводные птеридина, например, лейкоптерин, являются красящими веществами покровов насекомых. Птери́диновое кольцо входит в состав двух важнейших витаминов: рибофлавина и фолиевой кислоты.



Рибофлавин (витамин В2) является фактором нормального роста животных организмов. Разработан его промышленный способ получения на основе D-рибозы, аллоксана и о-ксилидина.

Фолиевая кислота широко распространена в растительном мире. Она содержит ядра птеридина, *n*-аминобензойной кислоты, глутаминовой кислоты. Так же как и рибофлавин, является фактором нормального роста. Синтез фолиевой кислоты освоен промышленностью.

Контрольные задания

1. Какими структурными особенностями обусловлен ароматический характер фурана, тиафена и пиррола. Напишите схемы их электронного строения. Какие из перечисленных ниже соединений являются ароматическими: а) 2-фуральдегид; б) пирролин; в) изохинолин; г) тетрагидротиофен; д) бензофуран?

2. Расположите по возрастанию легкости вступления в реакции электрофильного замещения следующие соединения:

А. а) пиррол, б) бензол, в) тиафен, г) фуран;

Б. а) пиррол, б) α -метилпиррол, в) 2-нитропиррол, г) 2-пирролкарбоновая кислота.

Дайте объяснения.

3. Сравните электронное строение пиридина со строением бензола (длина σ -связей, валентные углы, тип гибридизации орбиталей). Нарисуйте схему π -связей в молекуле пиридина.

4. Проведите восстановление пиридина и 2-метилпиридина: а) водородом в момент выделения; б) водородом в присутствии катализатора.

5. Напишите реакции бромирования, сульфирования и нитрования пиридина. Рассмотрите механизм реакций электрофильного замещения.

6. Укажите, в какое положение идет электрофильное замещение для следующих гетероциклов: а) фуран, б) тиафен, в) индол, г) пиридин.

3.5. Функционализированные ароматические соединения

Фенолы и ароматические спирты

Фенолы – органические соединения, содержащие гидроксильные группы (ОН), связанные непосредственно с атомом углерода ароматического ядра.

C_6H_5OH гидроксибензол, оксибензол (русское название), фенол.

Радикал фенил C_6H_5- в научной литературе часто обозначают символом Ph (phenyl),

$PhCH_2$ - бензил.

Если гидроксильная группа удалена от ароматического ядра, то органическое соединение относят к подклассу ароматических спиртов.

$PhCH_2OH$ - бензиловый спирт.

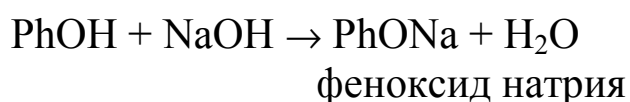
Для фенола более устойчива енольная форма – это вызвано высокой степенью сопряжения по сравнению с кетонной формой.

По количеству гидроксильных групп разделяют одноатомные, двухатомные и многоатомные фенолы.

Фенол и его метильные гомологи (*о*-, *м*- и *п*-крезолы) в значительных количествах находятся в каменноугольной смоле и до сих пор добываются из нее.

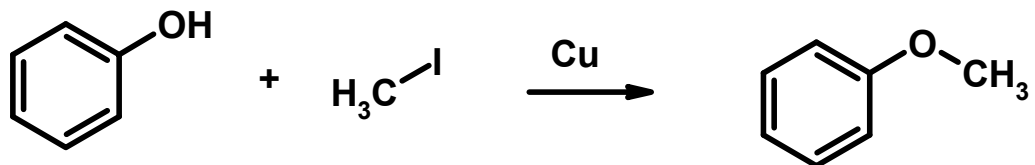
Физические свойства. Фенолы в химически чистом состоянии твердые, бесцветные вещества, имеют специфический запах. При попадании на кожу вызывают ожоги, язвы. Фенолы хорошо растворимы в воде за счет водородных связей. Водные растворы их обладают дезинфицирующим свойством (карболка), вызывают свертывание белка. Для фенола $pK_a=9,7$ (на 8 порядков меньше, чем у алифатических спиртов), следовательно, кислотные свойства выражены ярче. Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома кислорода в феноле оттянута к ядру (+*М*-эффект), что облегчает отрыв протона.

Химические свойства. Фенол реагирует со щелочами (для алифатических спиртов реакция не протекает).

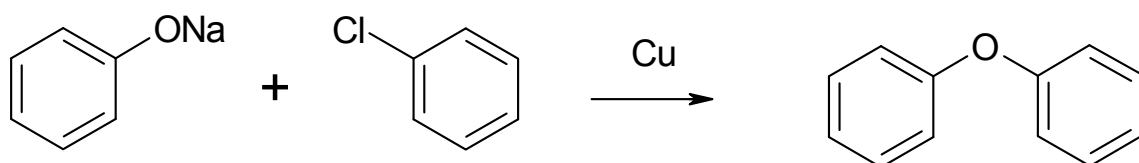


Фенольные соединения взаимодействуют с хлоридом железа и образуют характерные комплексы фиолетового цвета (качественная реакция), крезолы – голубого цвета.

Образование простых эфиров:

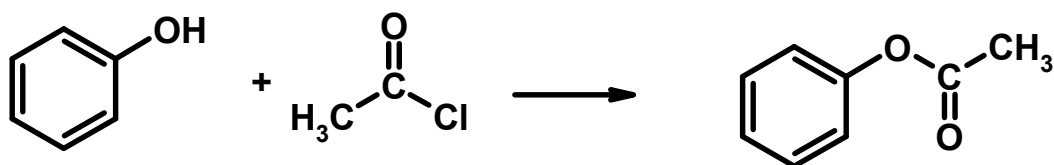


метоксибензол



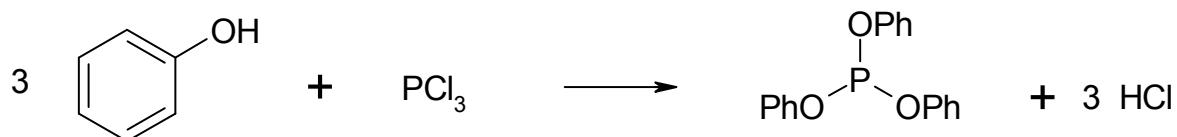
дифенилоксид

Образование сложных эфиров

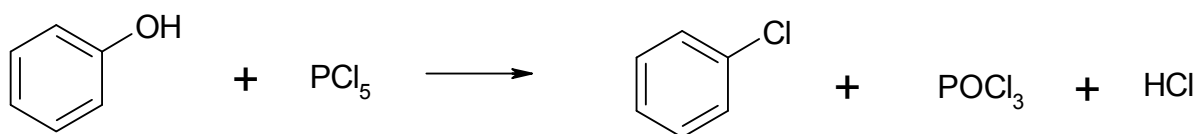


фенилацетат

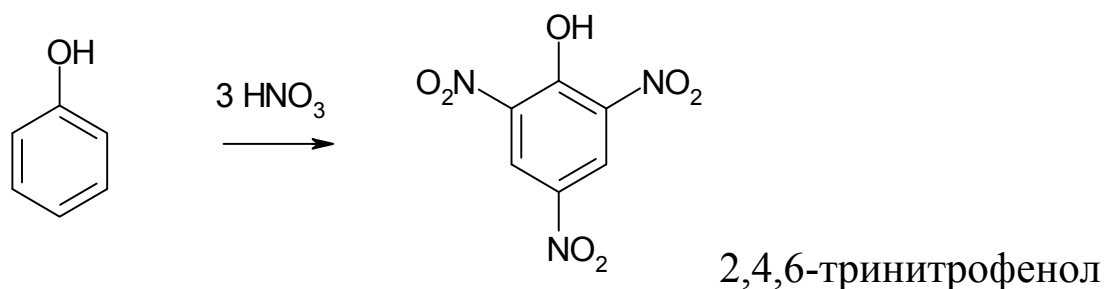
В целом гидроксильная группа фенолов значительно менее подвижна, чем гидроксил алифатических спиртов (свободная электронная пара атома кислорода в феноле сопряжена с π -электронной системой ядра). Фенолы с галогеноводородами не взаимодействуют. Взаимодействие с PCl_3



PCl_5 хлорирует фенолы.

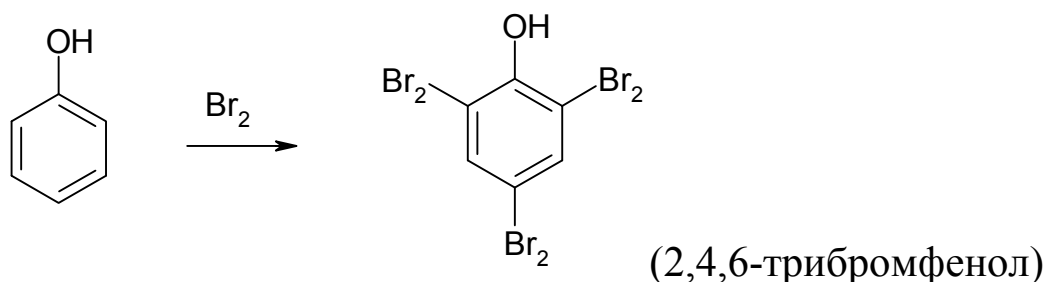


Реакции по ароматическому кольцу. Нитрование.



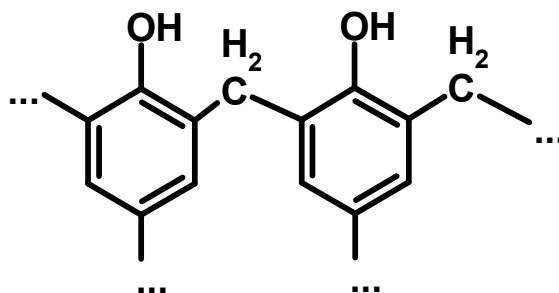
Введение электроноакцепторных заместителей в ядро сильно увеличивает кислотность гидроксила (тринитрофенол или пикриновая кислота по силе приближается к HCl). Пикриновая кислота дает хорошо кристаллизующиеся соединения с большинством органических соединений и применяется для их идентификации. Полинитросоединения – сильные взрывчатые вещества.

Галогенирование

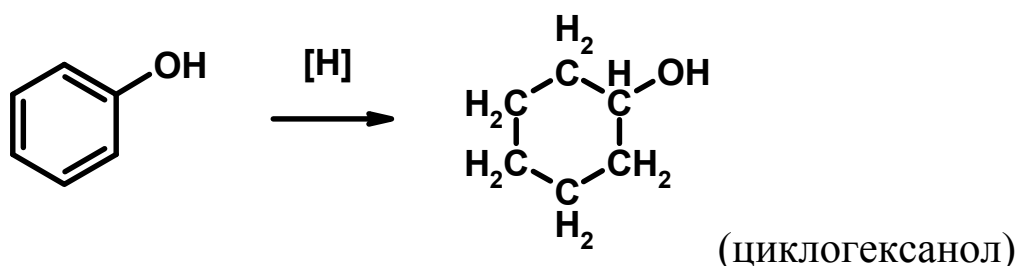


Сульфирование фенола при 25°C протекает в *орто*-положении, а при 100°C – в *пара*-положении.

Активность фенолов в реакциях S_E велика. Даже формальдегид в кислых растворах реагирует с фенолом. На этой реакции основано получение фенол-формальдегидных смол. В конце реакции образуются сетчатые структуры.

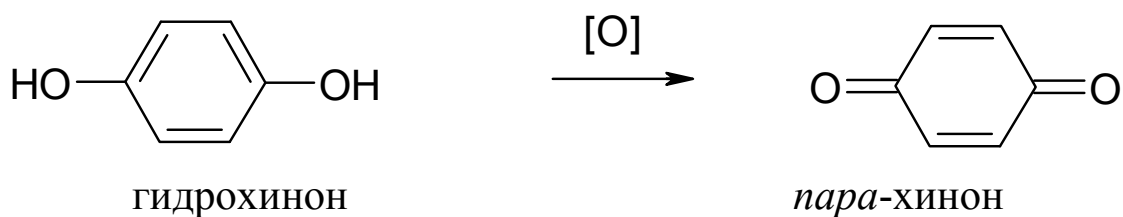


Восстановление.



Многие алкилфенолы благодаря легкой окисляемости применяются в качестве антиоксидантов – ингибиторов окисления (2,4-диметил-6-третбутилфенол – ингибитор окисления бензилов, *p*-трет-бутилпирокатехин – ингибитор полимеризации бутадиена).

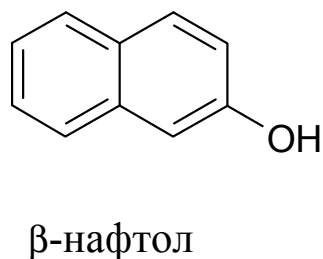
Двухатомные фенолы дают все характерные реакции для фенолов, участвуя одной или двумя гидроксигруппами. С увеличением числа гидроксильных групп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей:



Ароматический характер у двухатомных фенолов менее выражен, чем у фенола. Хотя хиноны и связаны генетически с двухатомными фенолами, но для них характерны реакции непредельных кетонов.

Из трехатомных фенолов широко известны флюороглицин (1,3,5-тригидроксибензол), пирогаллол (1,2,3-тригидроксибензол). Щелочной раствор последнего применяется в анализе поглощения кислорода.

Окисоединения нафталинового ряда называются нафтолами:



Для ароматических спиртов характерны реакции спиртового (но не фенольного) гидроксила и реакции ароматического ядра (группа CH_2OH является ориентантом 1 рода). β -фенилэтиловый спирт – основной компонент природного розового масла и широко используется в парфюмерии.

Ароматические альдегиды и кетоны

Эти соединения характеризуются наличием карбонильной группы, которая связана с атомом углерода бензольного кольца. Имеют большое сходство с алифатическими альдегидами и кетонами, но есть особенности.

PhCHO - бензальдегид

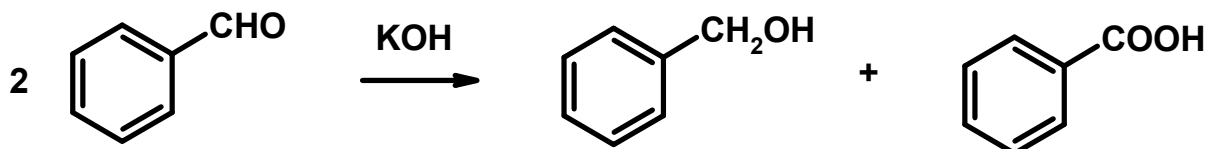
В природе встречается в виде глюкозида амигдалин (горький миндаль). Входит в состав ферромонов (общение между особями).

$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ - *n*-толуиловый альдегид

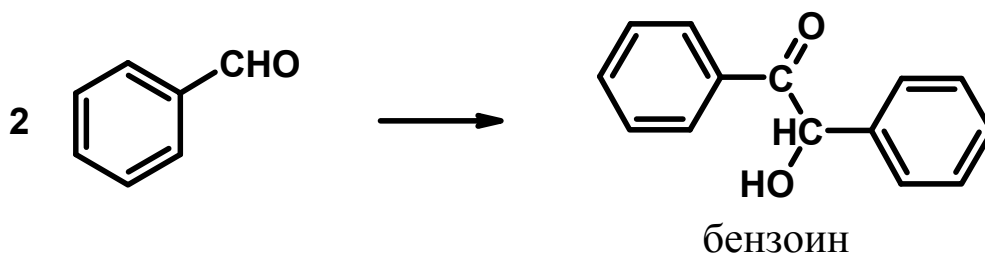
PhCH_2CHO - фенилуксусный альдегид

Чем дальше удалена группа C=O от кольца, тем резче запах.

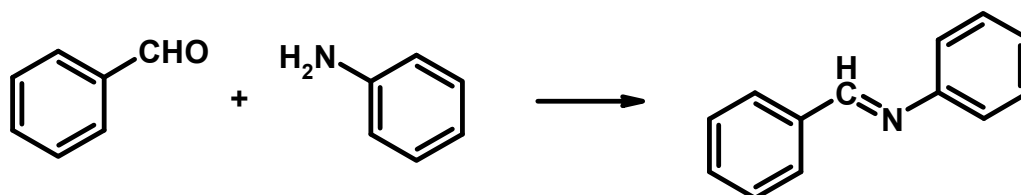
Для ароматических альдегидов характерны реакции присоединения, окисления (мягкие условия), замещения, полимеризации (идут труднее), реакция Канниццаро:



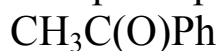
Бензоиновая конденсация протекает в присутствии солей синильной кислоты:



С анилином они образуют Шиффовы основания.



Ароматические кетоны – вещества, имеющие кетогруппу (оксо), связанную с двумя радикалами, по крайней мере один из которых ароматический.



метилфенилкетон
(ацетофенон)



дифенилкетон
(бензофенон)

Они не взаимодействуют с бисульфитом натрия.

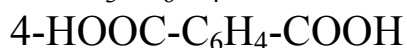
Ароматические кислоты



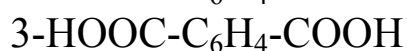
бензойная кислота (бензенкарбоновая)



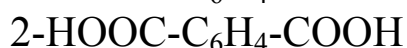
n-толуиловая кислота



терефталевая кислота



изофталеваая кислота

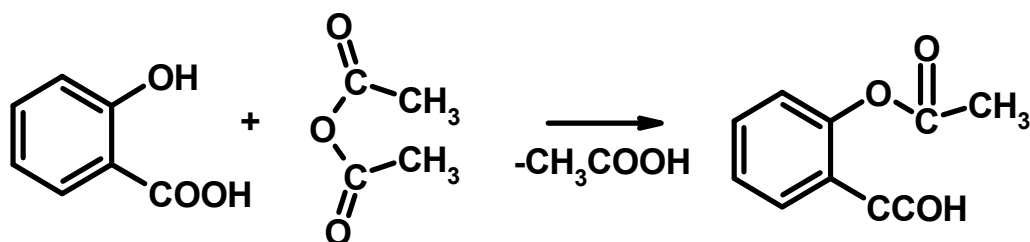


фталевая кислота

Свойства такие же, как у кислот жирного ряда. Возможны реакции ароматического электрофильного замещения водорода в м-положении к карбоксильной группе.

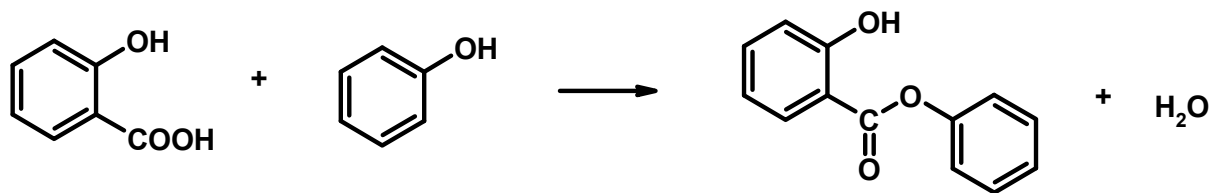
Из *оксибензойных кислот* наибольшее значение имеет *о*-оксибензойная (салициловая) кислота. Салициловая кислота – кристаллическое вещество (бесцветные иглы), имеет $T_{\text{пл.}} 157^\circ\text{C}$, кислотные свойства выражены значительно сильнее, чем у бензойной. Это обусловлено влиянием соседней гидроксигруппы на карбоксильную группу. Салициловая кислота образует два ряда производных по обеим функциональным группам:

1. Ацилирование кислоты по оксигруппе проводится ангидридом или галогеноангидридом кислоты:



ацетилсалициловая кислота
(аспирин)

2. Сложный эфир по карбоксилу образуется при взаимодействии кислоты с фенолом:



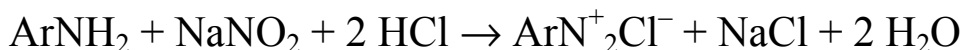
фениловый эфир салициловой
кислоты (салол)

Аспирин является жаропонижающим средством. Салол употребляется как антисептик при желудочных заболеваниях. Сама салициловая кислота – сильное дезинфицирующее средство, ее натриевая соль используется как лекарство при суставном ревматизме. В больших количествах салициловая кислота потребляется в производстве красителей.

Ароматические амины

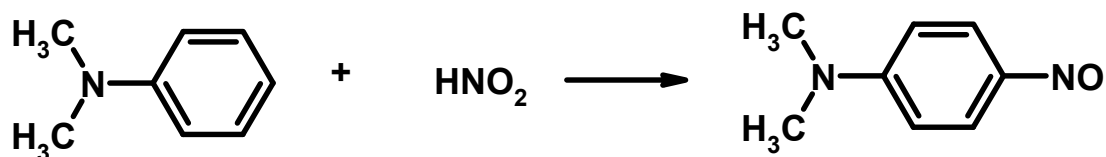
Ароматические амины по свойствам сходны с алифатическими аминами, но имеют и некоторые отличия.

Отличительные свойства ароматических аминов. Ароматические первичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют соли диазония:



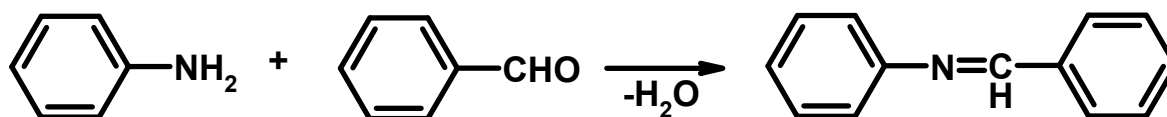
Соли диазония широко применяются при получении других классов соединений и в химии красителей.

Вторичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют N-нитрозосоединения. Третичные ароматические амины – ароматические нитрозосоединения.



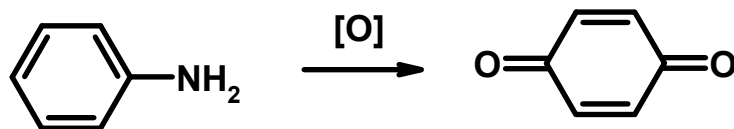
Если *пара*-положение занято, то замещение идет в *орто*-положение.

Первичные ароматические амины с альдегидами вступают в реакцию конденсации (с образованием Шиффовых оснований или азометинов):



Реакции по бензольному кольцу

Ароматические амины легко окисляются, образуя хиноны:



Электрофильное замещение водорода протекает легче, чем у бензола. Предварительно защищают аминогруппу, например ацилированием. Аминогруппа – ориентант I рода.

Гидрирование позволяет получать из анилина циклогексиламин.

Дiazосоединения, азокрасители

К diaзосоединениям относятся:

а) соли diaзония $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+\text{Cl}^-$

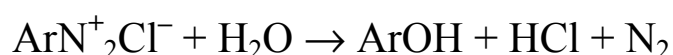
б) diaзогидраты $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ и их соли $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{ONa}$.

В среде галоидводородных кислот образуются соли diaзония. При подщелачивании они превращаются в $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$, реагирующие со щелочью с образованием $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{ONa}$.

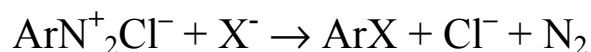
Свойства diaзосоединений.

1. Реакции diaзосоединений с выделением азота.

а) с водой образуют фенолы



б) с анионами



в) восстановление фосфорноватистой кислотой (щелочной раствор формальдегида)



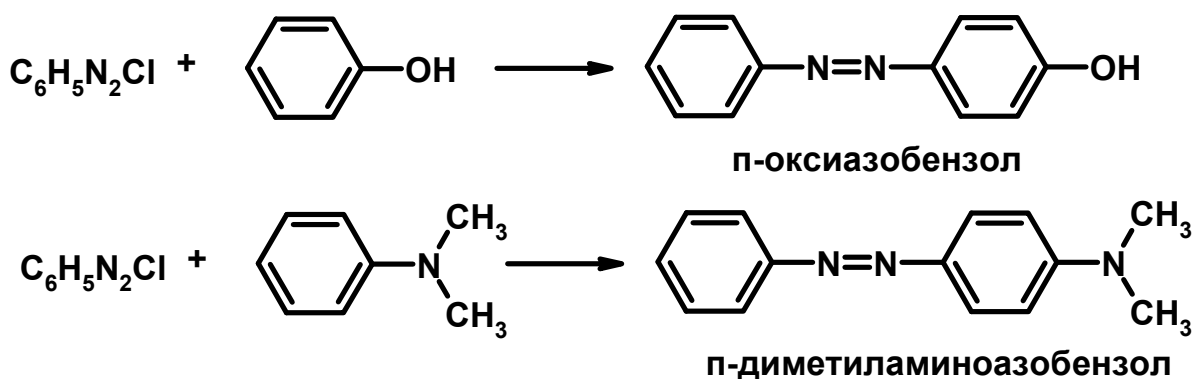
2. Реакции diaзосоединений без выделения азота.

Восстановлением diaзосоединений получают арилгидразины ArNHNH_2 .

Реакции азосочетания. Это взаимодействие солей diaзония с ароматическими соединениями, содержащими сильную электронодонорную группу – OH, NR_2 , NHR , NH_2 . Замещение обычно

протекает в *пара*-положении к активирующей группе (не исключено образование *орто*-изомера). Реакция сочетания относится к реакциям ароматического электрофильного замещения водорода. Введение в *орто*- и *пара*-положение соли диазония электроноакцепторных заместителей увеличивает активность катиона за счет увеличения положительного заряда на диазогруппе.

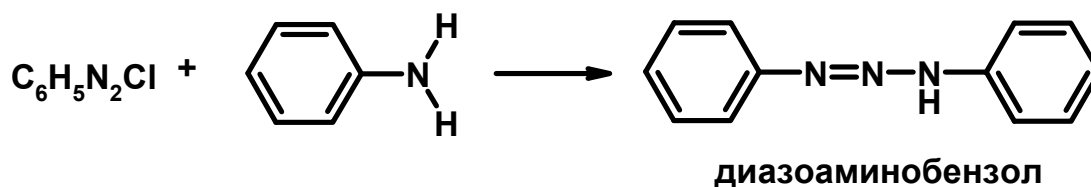
Сочетание солей диазония с фенолами лучше идет в щелочной среде, с аминами – в кислой.



Азосоединения – окрашенные соединения, которые характеризуются наличием хромофорных и ауксохромных групп. Хромофорные группы (N=N, N=O и др.) способствуют поглощению света в видимой области. Ауксохромные группы (OH, NH₂ и др.) способствуют удлинению цепи сопряжения и углублению цвета, связыванию красителя с волокном.

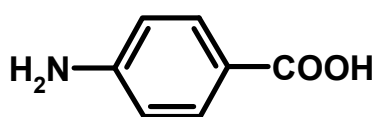
Азокрасители широко применяются для окраски тканей, особенно хлопковых, непосредственным окрашиванием и путем "ледяного крашения", когда ткань пропитывается раствором амина, фенола или др. и опускается в раствор диазосоединения.

Для первичных и вторичных ароматических аминов азогруппа вступает не в ароматическое кольцо, а в аминогруппу:

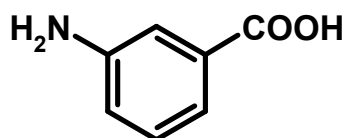


Ароматические аминокислоты

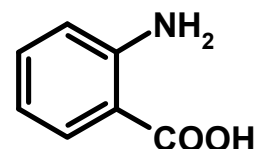
Ароматические аминокислоты – ароматические соединения, у которых и амино-, и карбоксильная группы находятся в ароматическом ядре:



пара-



мета-



орто-

аминобензойные кислоты

Антраниловая (о-аминобензойная) кислота – кристаллическое вещество, легко растворима в воде, используется в синтезе красителей (индиго). Этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты – анестезин. Новокаин – хлористоводородная соль диэтиламинового эфира *n*-аминобензойной кислоты (*n*-АБК).

n-АБК – используется в производстве нового высокомолекулярного корда



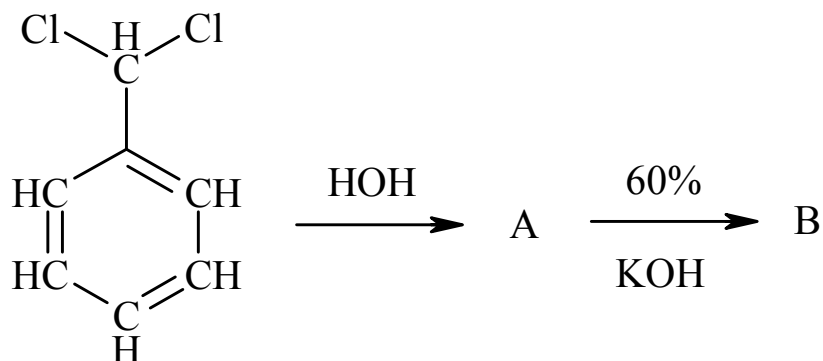
В природе большую роль играют ароматические аминокислоты, содержащие амино- и карбоксильную группы в боковой цепи, например

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ фенилаланин (продукт гидролиза белков).

Контрольные задания

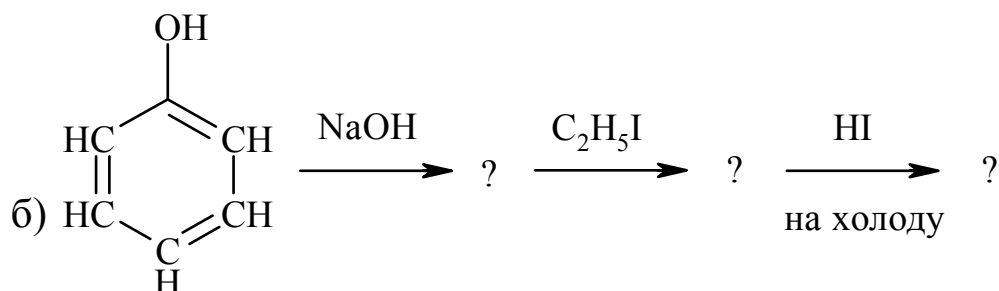
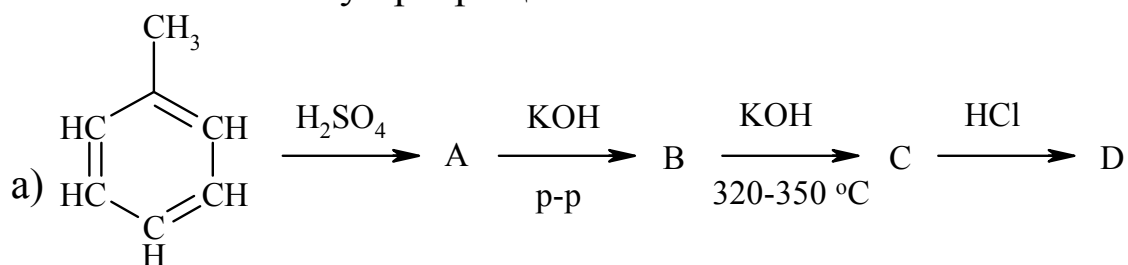
1. Какие соединения получатся при щелочном гидролизе: а) хлорбензола; б) о-нитрохлорбензола; в) 2,4,6-тринитрохлорбензола. Для какого соединения реакция гидролиза пройдет труднее и почему?

2. Напишите схему следующих взаимодействий:

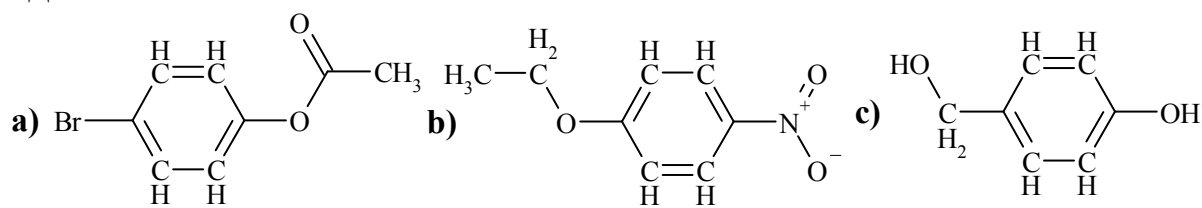


Напишите конечные и промежуточные продукты.

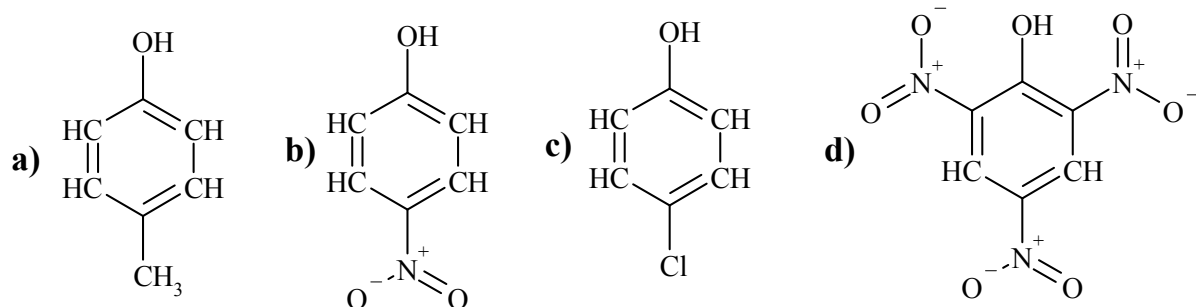
3. Заполните схему превращений:



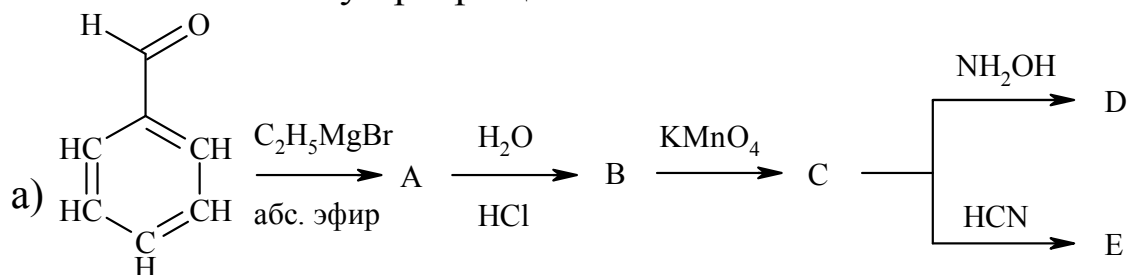
4 Предложите схемы превращения фенола в следующие соединения:

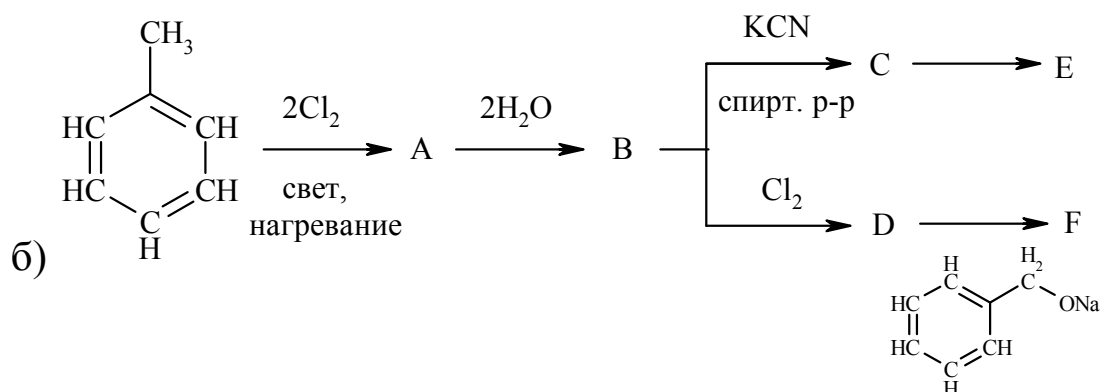


5 Расположите следующие соединения в порядке убывания кислотных свойств:



6. Заполните схему превращений:





7. При помощи каких химических реакций можно отличить ацетофенон от бензальдегида?

8. Какие реакции являются общими для ароматических и жирных альдегидов? Рассмотрите на примере бензальдегида и пропионового альдегида.

9. Какими химическими методами можно разделить следующие смеси веществ: а) бензойная кислота и фенол; б) бензальдегид, бензиловый спирт, бензойная кислота?

10. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) диметиланилина; б) *n*-толуидина; в) бензиламина; г) ди-*n*-толиламина; д) *m*-фенилендиамин; е) *m*-бромацетанилида; ж) солянокислого диметиланилина.

11. Получите бензиламин: а) из хлористого бензила; б) из бензонитрила. Напишите для него реакции солеобразования и ацилирования.

12. Из бензола любым способом получите *m*- и *n*-нитроанилины и напишите для одного из них реакцию с йодистым пропилом.

13. Объясните уменьшение основности ароматических аминов по сравнению с алифатическими на основе современных представлений о строении анилина.

3.6. Углеводы

К углеводам относятся полиоксиальдегиды, полиоксикетоны и их производные. Название углеводы было дано веществам этого класса потому, что известные в то время сахара имели состав $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, т.е. формально их можно рассматривать как соединения углерода с водой. Углеводы, которые имеют физиоло-

гическое значение, можно разделить на моносахариды, дисахариды и полисахариды.

Моносахариды, или простые сахара:

триозы (C_3) – глицериновый альдегид (альдоза), диоксиацетон (кетоза);
пентозы (C_5) – рибоза, дезоксирибоза (альдозы), рибулоза, ксилулоза (кетозы);
гексозы (C_6) – глюкоза, галактоза, манноза (альдозы), фруктоза (кетоза).

Дисахариды (сложные сахара):

(C_{12}) – сахароза, лактоза, мальтоза.

Полисахариды:

гомополисахариды (состоящие из остатков какого-либо одного моносахарида) – крахмал, целлюлоза, декстраны (дают при полном гидролизе глюкозу);
гетерополисахариды (состоящие из остатков различных моносахаридов и их производных);
мукополисахариды – гиалуроновая кислота (при гидролизе дает эквимолекулярные количества D-глюкуроновой кислоты, D-глюкозамина и уксусной кислоты);
иммунополисахариды (построены из аминсахаров и уроновых кислот, связанных через фосфор).

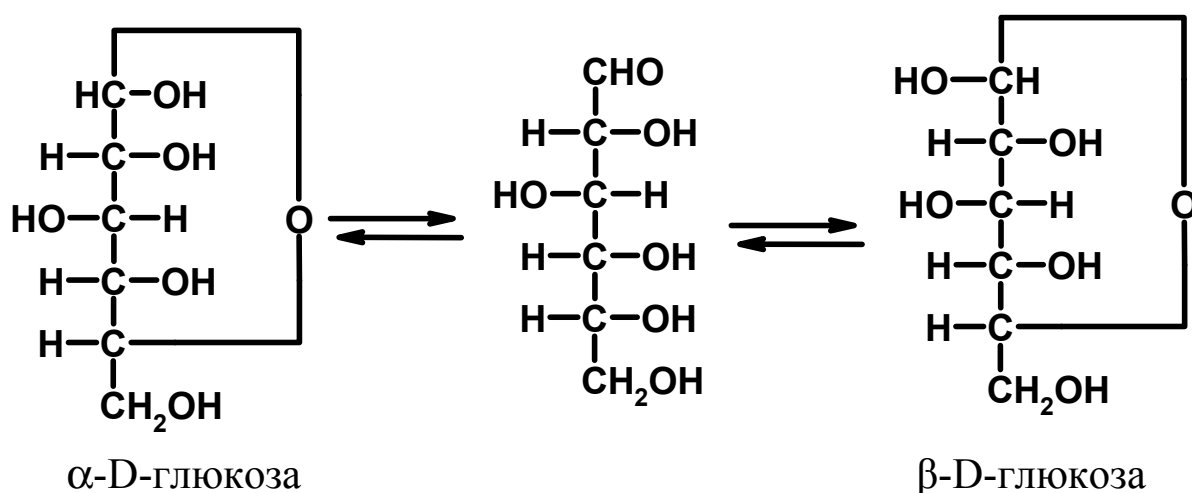
Моносахариды (монозы)

D-глюкоза (виноградный сахар, декстроза) – чрезвычайно распространенный в природе моносахарид. Она содержится во фруктах и в крови человека, образуется при гидролизе крахмала, клетчатки, декстрана и гликогена. Фруктоза (плодовый сахар, левулоза) содержится в тех же природных продуктах, что глюкоза, но в меньших количествах.

Моносахариды содержат асимметрические атомы углерода и поэтому существуют в виде различных стереоизомеров. По пространственной конфигурации они принадлежат или к D-ряду, или к L-ряду. Принадлежность сахара к D- или L-ряду определяется расположением атома водорода и гидроксила у последнего атома

углерода по сравнению с их расположением у D- и L-глицеринового альдегида.

В действительности в моносахаридах свободных альдегидных или кетонных групп нет, так как они взаимодействуют с одной из гидроксильных групп той же молекулы с образованием циклических α - или β -полуацеталей. Буквы α - и β - обозначают положение образовавшейся в результате циклизации гидроксильной группы у атома углерода C¹ моносахарида, например, глюкозы. В β -форме полуацетальный гидроксил расположен так же, как у асимметрического углерода, определяющего принадлежность к D- или L-ряду. У моносахаридов α - и β -формы самопроизвольно превращаются друг в друга через альдегидную форму:



Полуацетальный гидроксил гораздо реакционноспособнее остальных четырех гидроксильных групп. Он легко реагирует со спиртами или со второй молекулой моносахарида с образованием гликозидов, поэтому его называют гликозидным гидроксилом. Гликозиды не способны к таутомерному превращению, так как вместо водорода у них стоит радикал, и α - или β -конфигурация у них закреплена. Знаки (+) и (-) перед названием соединения показывают направление вращения плоскости поляризации света.

Организм человека усваивает только L-аминокислоты и D-глюкозу и не может усваивать D-аминокислоты и L-глюкозу. В мышечных тканях содержится D-молочная кислота, а в кислом молоке в результате жизнедеятельности определенных микроорганизмов образуется L-молочная кислота. Человек может употреблять в пищу крахмал, так как у него есть фермент, катализирующий гидролиз α -гликозидных связей в крахмале. Клетчатка

не усваивается организмом, так как β -гликозидные связи не расщепляются имеющимися ферментами.

Раствор сахарозы вращает плоскость поляризации вправо (+). После гидролиза направление вращения изменяется на обратное (-). Это происходит потому, что образуется эквимольная смесь глюкозы и фруктозы, а фруктоза вращает плоскость поляризации света влево сильнее, чем глюкоза вправо.

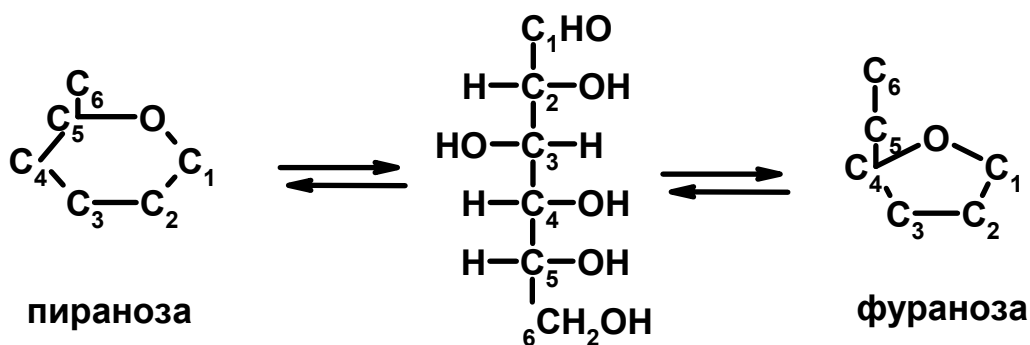
Живые клетки усваивают из смеси изомеров необходимый им изомер даже в тех случаях, когда разделение изомеров какими-либо известными в настоящее время химическими или физическими методами практически невозможно.

Галактоза не встречается в природе в свободном состоянии; она образуется при гидролизе молочного сахара. Рибоза, входящая в состав рибонуклеиновых кислот, содержится в мышцах.

Физические свойства. Моносахариды представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде и сладкие на вкус (фруктоза – самый сладкий сахар). Все они являются оптически активными веществами.

Химические свойства.

Для моносахаридов характерны реакции, свойственные спиртам, альдегидам и кетонам, так как в молекулах моноз содержатся гидроксильные и в скрытом виде карбонильные группы. Монозы могут существовать в двух формах: альдегидной (или кетонной) и циклической, между которыми существует равновесие, и обычно оно сдвинуто почти целиком в сторону циклической формы. Циклическая форма образуется в результате взаимодействия карбонильной и гидроксильной групп внутри одной молекулы, причем может получаться пяти- (фураноза) или шестичленное (пираноза) кольцо. Для альдоз более устойчиво шестичленное кольцо. Например, циклизация глюкозы происходит следующим образом.

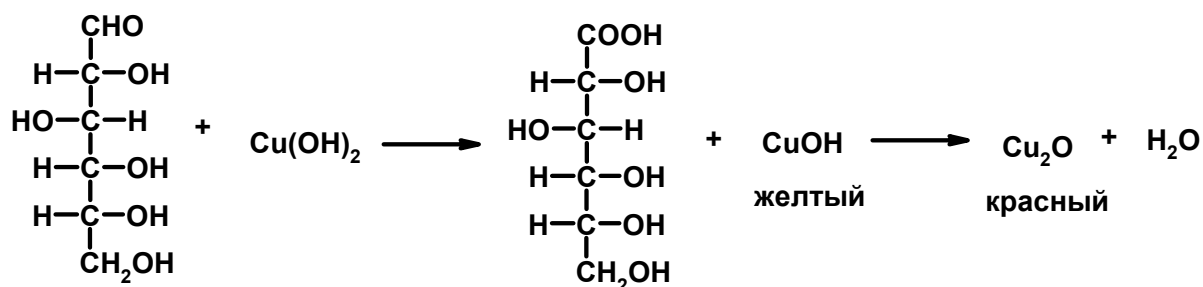


При взаимодействии моноз с другими веществами реакции могут протекать по трем направлениям:

- 1) по карбонильной группе;
- 2) по гидроксильным группам;
- 3) с изменением углеродного скелета молекулы.

Реакции, характерные для карбонильной группы.

Альдегидная группа моноз окисляется при действии фелинговой жидкости, солей серебра (реакция серебряного зеркала) или ртути и других окислителей, при этом образуются альдоновые кислоты.

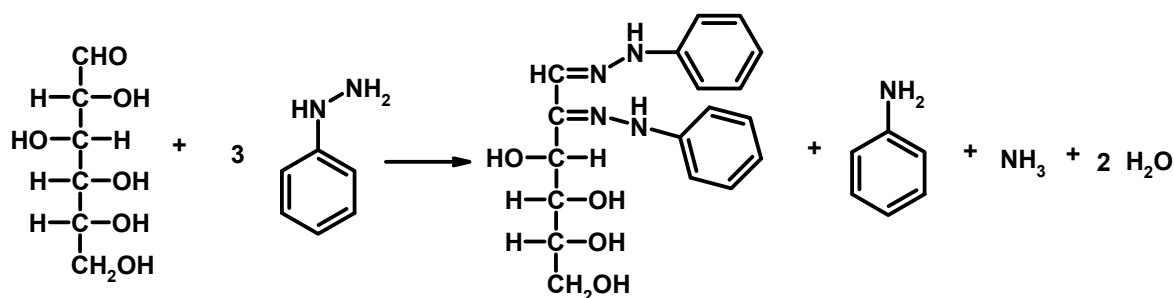


глюкоза

глюконовая кислота

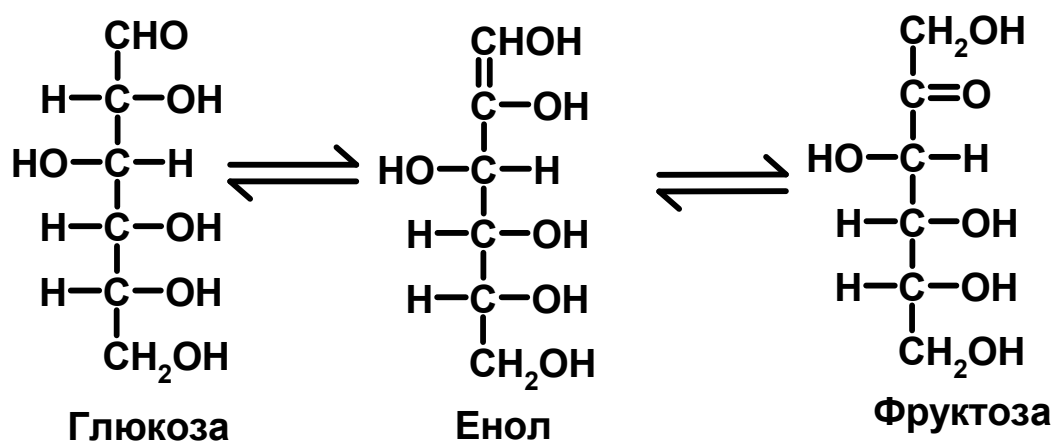
Фелингову жидкость применяют для обнаружения восстанавливающих веществ (обычно глюкозы) в моче и крови.

Очень важной реакцией, позволяющей судить о строении моноз, является взаимодействие их с фенилгидразином. Конечным продуктом взаимодействия являются озоны – кристаллические вещества ярко-желтого цвета с четкой температурой плавления и характерной формой кристаллов. Образование озонов происходит в несколько стадий.



D-глюкоза Фенилгидразин D-глюкозозон Анилин

При взаимодействии с разбавленными растворами щелочей происходит таутомерное превращение альдегидной группы в кетонную и наоборот. При этом образуется двойная связь между первым и вторым атомами углерода и новая гидроксильная группа.

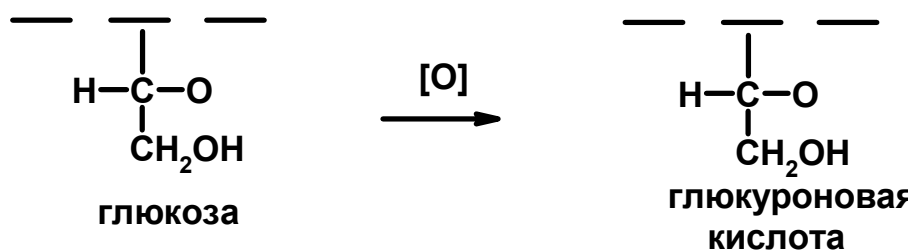


При нагревании моноз с концентрированными растворами щелочей так же, как и в случае альдегидов, происходит побурение или осмоление. Образуются продукты полимеризации и расщепления.

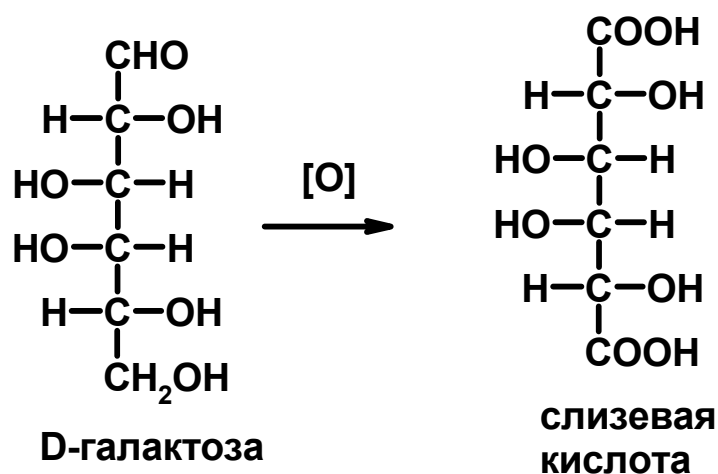
В отличие от обычных альдегидов альдозы, содержащие не меньше четырех атомов углерода, не дают красной окраски с реактивом Шиффа, так как альдозы существуют в основном в циклической форме и не содержат свободной альдегидной группы.

Реакции, характерные для гидроксильной группы

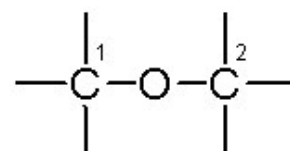
При окислении первичной спиртовой группы альдоз, не затрагивающей альдегидной группы, образуются уроновые кислоты. В организме человека при детоксикации камфоры или бензойной кислоты образуются глюкурониды, которые выделяются с мочой.



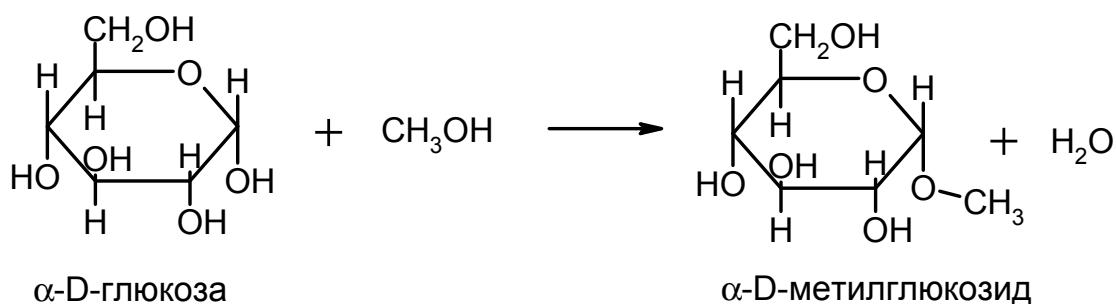
При окислении альдоз азотной кислотой окисляются и карбонильная, и первичная спиртовая группы и образуются двухосновные кислоты. Например, в результате окисления галактозы образуется слизевая кислота:

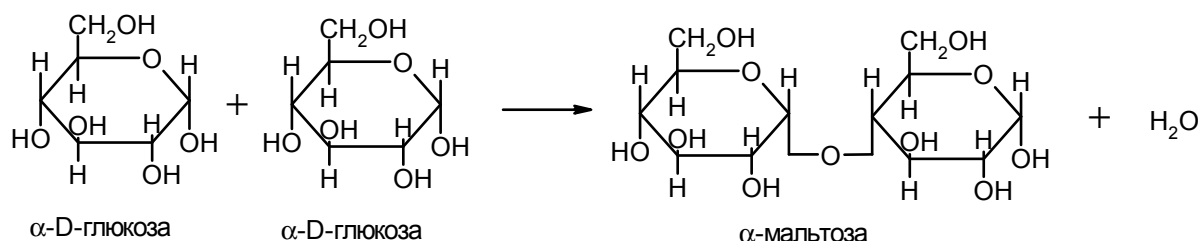


В циклических формах пентоз и гексоз наиболее реакционноспособной является гидроксильная группа, стоящая у первого атома углерода (полуацетальный или гликозидный гидроксил). Водород в полуацетальном гидроксиле замещается на радикал и образуется связь

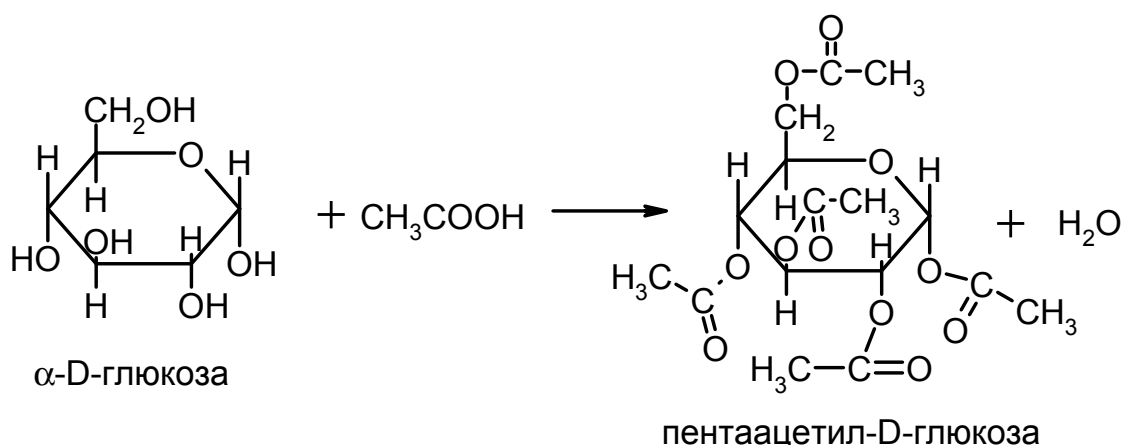
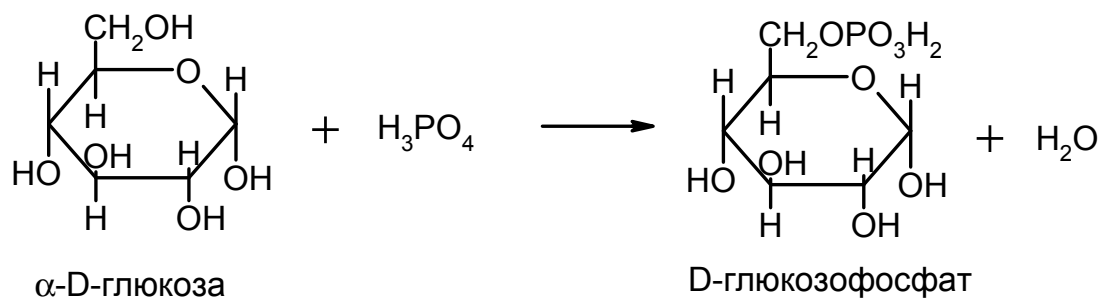


Углерод C^2 может принадлежать алкильной группе. Соединения такого типа называют гликозидами (глюкозидами, если C^1 принадлежит глюкозе). Если углерод C^2 принадлежит другому моносахариду, то образуются дисахариды.





Гидроксильные группы сахаров легко реагируют с кислотами с образованием ацильных производных.



Реакции, при которых изменяется углеродный скелет моносахаридов

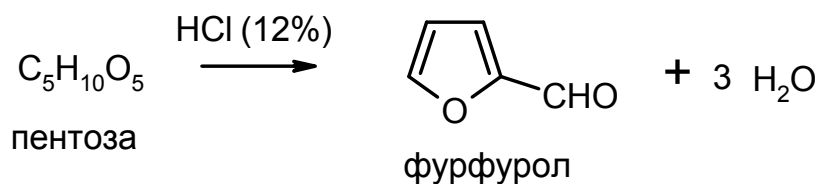
Полное окисление моносахаридов, происходящее в лабораторных условиях или в организме человека, протекает следующим образом:



Некоторые моносахариды D-ряда, например, глюкоза, фруктоза и манноза, расщепляются при каталитическом действии ферментов дрожжей, другие – при действии ферментов бактерий.



Дегидратация



Цветные реакции

Раствор сахара в присутствии α -нафтола и концентрированной H_2SO_4 окрашивается в фиолетовый или красновато-фиолетовый цвет (реакция Молиша).

Моносахариды быстро восстанавливают раствор ацетата меди в уксусной кислоте.

Кетогексозы при кипячении с резорцином в соляной кислоте дают продукты красного цвета (реакция Селиванова).

Пентозы и галактоза реагируют с флороглюцином в соляной кислоте с образованием комплекса вишнево-красного цвета.

Моносахариды не образуют окрашенных продуктов с раствором йода.

Дисахариды (биозы) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

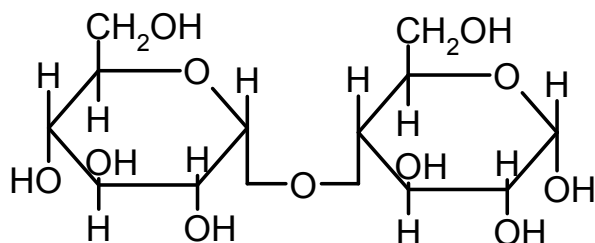
Наиболее распространенным дисахаридом является сахароза (тростниковый или свекловичный сахар). В молоке содержится 5% лактозы (молочный сахар).

Физические свойства. Дисахариды – бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. Из обычных сахаров наименее сладким является лактоза, поэтому ее применяют в пищу в тех случаях, когда необходима диета с высоким содержанием сахара.

Химические свойства. Молекула дисахарида состоит из двух молекул моносахаридов, соединенных гликозидной связью. В зависимости от того, какие атомы углерода участвуют в образовании гликозидной связи, молекула дисахарида может содержать, а может и не содержать свободную карбонильную группу.

В мальтозе гликозидная связь образуется за счет гидроксильной группы у первого атома углерода одной молекулы глюкозы и

гидроксильной группы у четвертого атома углерода второй молекулы глюкозы. Поскольку полуацетальный гидроксил у второй молекулы глюкозы остается несвязанным и кольцо может размыкаться с образованием свободной карбонильной группы, мальтоза является восстанавливающим сахаром.



Лактоза также является восстанавливающим сахаром. У сахарозы полуацетальные гидроксильные группы обеих молекул моносахаридов участвуют в образовании гликозидной связи, вследствие этого сахароза является не восстанавливающим сахаром.

Свойства дисахаридов характеризуют следующие реакции:

1. Одна из самых важных реакций дисахаридов – это их способность гидролизоваться под действием кислоты или соответствующего фермента с разрывом гликозидной связи до соответствующих моносахаридов.

2. Реакции, характерные для карбонильной группы.

Так же как моносахариды, мальтоза и лактоза являются восстанавливающими сахарами. Они окисляются ионами меди, серебра и ртути, образуют озазоны и вступают во все реакции, характерные для карбонильных соединений. В сахарозе нет свободной карбонильной группы, и она не вступает в эти реакции.

3. Реакции, характерные для ОН-групп.

Гидроксильные группы дисахаридов могут принимать участие в образовании гликозидных связей. Продуктами реакций являются три-, тетра- и полисахариды. С кислородсодержащими кислотами дисахариды образуют сложные эфиры.

4. Реакции, протекающие с разрывом углеродной цепи дисахаридов. Дисахариды могут быть окислены до CO_2 и H_2O . Под действием ферментов дрожжей сахароза и мальтоза дают этанол, а лактоза не изменяется.

5. Цветные реакции.

Дисахариды дают реакции Молиша, но не восстанавливают раствор ацетата меди в разбавленной уксусной кислоте и не дают окраски с раствором йода.

Полисахариды ($C_5H_{10}O_5$)_n

В образовании полисахаридов могут принимать участие как пентозы, так и гексозы. Два важных полисахарида – крахмал и клетчатка – построены из остатков D-глюкозы и отличаются строением цепи, числом входящих остатков глюкозы и фосфорной кислоты. Крахмал, один из самых распространенных полисахаридов, находится в зернах злаков (например, пшеницы и кукурузы) и в клубнях растений (картофеля и др.). Он содержит два различных полисахарида – амилозу (10 – 30%) и амилопектин (70 – 90%). Амилоза имеет линейное строение, остатки глюкозы соединены за счет 1,4-гидроксильных групп. Амилоза растворима в воде, дает чисто синюю окраску с йодом; ее молекулярная масса изменяется от 4000 до 50000. Легко гидролизуется ферментами и в присутствии H^+ до мальтозы и глюкозы, практически не восстанавливает оксиды металлов.

В амилопектине глюкозные остатки в каждой цепи связаны 1,4-гликозидными связями, а эти цепи связаны между собой 1,6-гликозидными связями и реже 1,3-гликозид – гликозными связями. В холодной воде амилопектин не растворим; в горячей – сильно набухает, но не растворяется. Амилопектин содержит 5 – 50 тысяч глюкозных остатков и 0,4% H_3PO_4 ; с йодом он дает красно-фиолетовую окраску. Все полисахариды крахмала вращают поляризованный свет вправо.

Нагреванием сухого крахмала при 250° или его частичным гидролизом в присутствии кислоты получают декстрины. Декстрины растворимы в воде, применяются для приготовления сладких сиропов и клея для почтовых марок.

Крахмал представляет собой главную составную часть пищи человека. Во рту начинается гидролиз крахмала под действием слюны. В кислой среде желудка гидролиз завершается расщеплением до глюкозы, которая всасывается в кровь и разносится до каждой клетки. Там глюкоза подвергается ряду превращений, обу-

словливающих теплоту тела, энергию мускульной и мозговой работы. В крови поддерживается строго определенная концентрация глюкозы. При повышении содержания глюкозы в крови избыток ее за счет гормона поджелудочной железы – инсулина откладывается в печени в виде животного крахмала – гликогена. Печень содержит до 20% по весу гликогена, который близок по строению к амилопектину. При недостатке глюкозы в крови часть гликогена печени гидролизуется в глюкозу, и она поступает в кровь. Если деятельность поджелудочной железы нарушена, и она не вырабатывает инсулина, наступает болезнь – сахарный диабет, характеризующаяся повышенным содержанием глюкозы в крови.

Целлюлоза (или клетчатка) является главной составной частью клеточных стенок растений, придает тканям растений механическую прочность, т.е. служит как бы скелетом растений. Молекула целлюлозы, подобно амилозе, представляет собой длинную неразветвленную цепь глюкозных остатков, соединенных β -1,4-гликозидными связями. Молекулярная масса целлюлозы изменяется от 100000 до 570000. Наиболее чистая природная целлюлоза – это хлопковое волокно ~ 90%, древесина хвойных деревьев ~ 50%

Химические свойства

1. Гликозидные связи в полисахаридах гидролизуются под действием кислот или ферментов. Полный гидролиз большинства полисахаридов приводит к образованию глюкозы.

2. В полисахаридах практически не содержится свободных карбонильных групп, поэтому они не являются восстанавливающими веществами и не обладают химическими свойствами, характерными для карбонильных соединений.

3. Гидроксильные группы полисахаридов реагируют с кислотородсодержащими кислотами с образованием сложных эфиров. Действием уксусного ангидрида получают *триацетат целлюлозы*: $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$. Это вещество в отличие от целлюлозы растворимо в ацетоне и сложных эфирах. Ацетаты целлюлозы используются для получения киноплёнки, ацетатного шелка, лаков.

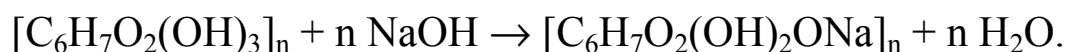
Обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот можно получить *нитроцеллюлозу* $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$. Полностью

нитрованная клетчатка (~13% N) – *пироксилин* – является взрывчатым веществом (бездымный порох).

Менее глубоко нитрованная клетчатка (11% азота) называется *коллоксилин*, она используется для получения нитролаков. Коллоксилин в смеси с камфорой (1/3) образует целлулоид, из которого изготавливают галантерейные изделия, игрушки. Раствор коллоксилина в смеси спирта и эфира называется *коллодий* и используется в медицине. При обработке обычной бумаги серной кислотой получают пергамент.

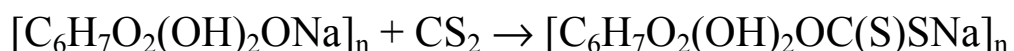
4. Типичная целлюлоза (хлопок) при обработке раствором едкого натра приобретает большую прозрачность и блеск. Этот процесс называется мерсеризацией.

При обработке целлюлозы концентрированной щелочью водород первичного гидроксила замещается на атом Na и получается *щелочная целлюлоза*:



При взаимодействии с водой регенерируется целлюлоза, изменившая свою структуру – *гидрат-целлюлоза*. Этот процесс широко используется в текстильной промышленности для придания тканям лучшего вида и лучшей окрашиваемости.

При действии CS₂ на щелочную целлюлозу, полученную из древесины, образуется соль *ксантогената целлюлозы*:



Эта соль растворима в воде и в слабом растворе едкого натра; такие молекулярные растворы обладают большой вязкостью. Отсюда название – *вискоза*. При продавливании вязкого раствора через тонкие отверстия (фильеры) в кислотную ванну целлюлоза регенерируется в виде тончайших нитей. Так готовят вискозное волокно. Это основной способ производства искусственного волокна для текстильных тканей и для шинного корда. При продавливании вязкого раствора через длинную узкую щель получается *целлофан*.

5. Полисахариды в коллоидных дисперсиях дают положительную реакцию Молиша. С раствором йода крахмал дает синюю окраску, высшие декстрины – красноватую, гликоген – от

темно-коричневой до винно-красной. Целлюлоза и низкомолекулярные декстрины не дают цветной реакции с йодом.

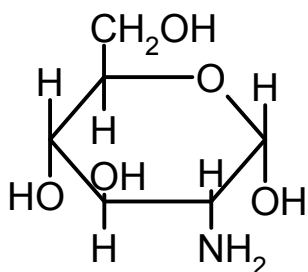
Отдельные представители углеводов и их физиологическое значение

Употребляемые в пищу гексозы в организме могут превращаться в гликоген. Две пентозы – рибоза и дезоксирибоза входят в состав нуклеиновых кислот, важнейших составных частей клетки. D-глицериновый альдегид и диоксиацетон в виде фосфорных эфиров являются промежуточными продуктами гликолиза углеводов.

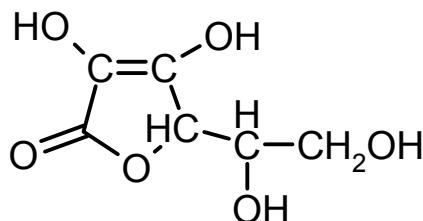
К биологически важным гетерополисахаридам относятся производные полиуроновых кислот. Они содержатся в оболочках пневмококков. Мукополисахариды «А» и «В», связанные с белками оболочек красных кровяных телец, определяют принадлежность крови к группам А, В, АВ или О (если их нет). Гиалуроновая кислота содержится в стекловидном теле и в передней камере глаза, а также в плевральной жидкости. Декстран – это полисахарид, раствор которого применяется как заменитель плазмы крови. Гепарин – полисахаридсульфонат задерживает свертывание крови. Агар-агар, представляющий собой сложный эфир полигалактозы и серной кислоты, применяется в бактериологии для приготовления твердых сред.

Соединения, относящиеся к сахаридам.

Гликозамин входит в состав некоторых полисахаридов. Аскорбиновая кислота (витамин С) представляет собой эндиол, имеющий строение фуранозы. Аскорбиновая кислота в отличие от обычных гексоз окисляется как в кислых, так и в щелочных растворах.



Глюкозамин



Аскорбиновая кислота (витамин С)

Контрольные задания

1. Напишите формулы следующих соединений:

а) метил- α -D-глюкопиранозид; б) метил- β -L-глюкопиранозид; в) метил- α -D-фруктофуранозид; г) метил-2,3,4,6-тетра-O-метил- α -D-глюкопиранозид; д) 4-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкопиранозы; е) α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопиранозид; ж) 4-(β -D-галактопиранозил)-D-глюкопиранозы.

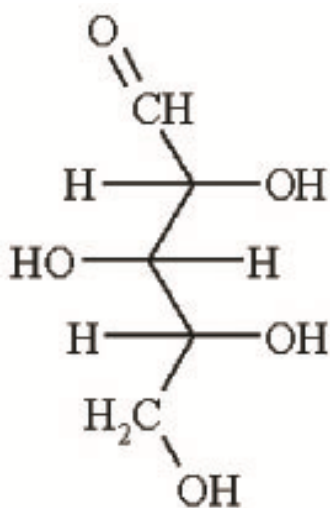
2. Сколько оптических изомеров соответствует альдегидной форме альдогексозы? Напишите их. Сколько оптических изомеров соответствует циклической форме альдогексозы? Сколько стереоизомерных альдогексоз известно в действительности?

3. Напишите проекционные формулы моноз, эпитимных: а) D-глюкозе, б) D-галактозе, в) D-арабинозе.

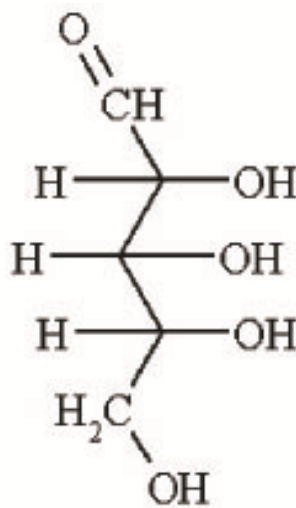
4. Напишите реакции окисления и восстановления следующих моноз: L-глюкозы; D-маннозы; D-галактозы.

5. Приведите реакции, с помощью которых можно отличить: а) D-глюкозу от D-фруктозы; б) D-арабинозу от D-маннозы; в) сахарозу от мальтозы.

6. Будет ли обладать оптической деятельностью спирт, образующийся при восстановлении D-ксилозы и триглутаровая кислота, полученная окислением D-рибозы?



D-ксилоза



D-рибоза

7. Покажите циклоцепную таутомерию: а) глюкозы; б) маннозы; в) фруктозы; г) мальтозы; д) лактозы; е) целлобиозы.

8. Мальтозу, лактозу, целлобиозу подвергните: а) гидролизу; б) окислению.

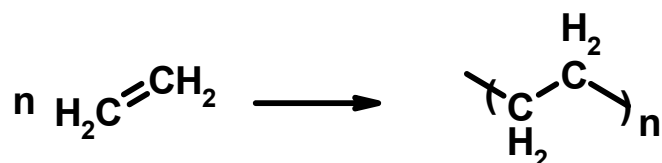
9. Напишите реакции лактозы со следующими веществами: а) уксусным ангидридом; б) гидроксиламином; в) фенилгидразином.

10. Напишите реакции получения: а) нитроклетчатки; б) вискозы. Какие еще эфиры клетчатки находят техническое применение?

3.7. Полимеры. Классификация. Структура. Получение. Свойства

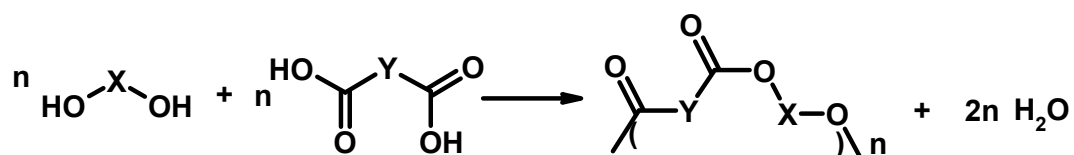
Синтетические органические полимеры получают полимеризацией, поликонденсацией или полиприсоединением.

Полимеризация – реакция соединения мономеров (простых соединений с кратными связями) в полимер:

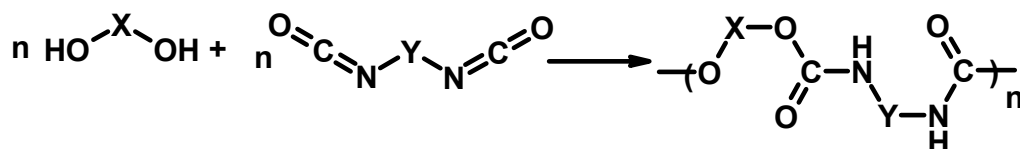


Число n называют степенью полимеризации. Для разных полимеров оно изменяется от ста до сотен тысяч.

Поликонденсация протекает с отщеплением низкомолекулярного соединения, обычно воды:



Полиприсоединение – реакции объединения разных соединений, протекающие без отщепления:



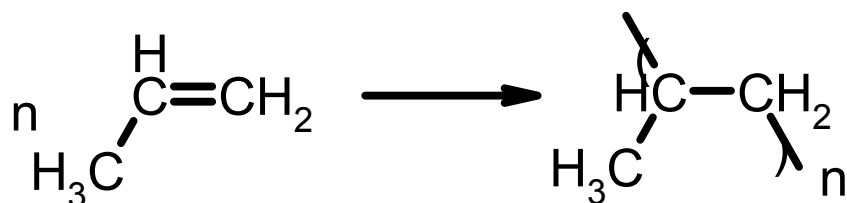
Как правило, полимеры используются не в чистом виде, а с различными добавками – наполнителями, пигментами, пластификаторами, антиоксидантами и др. Для классификации высокомо-

лекулярных соединений можно применять различные критерии – механические свойства, поведение при нагревании, способы соединения единиц и др.

Линейные полимеры с углеродной цепью

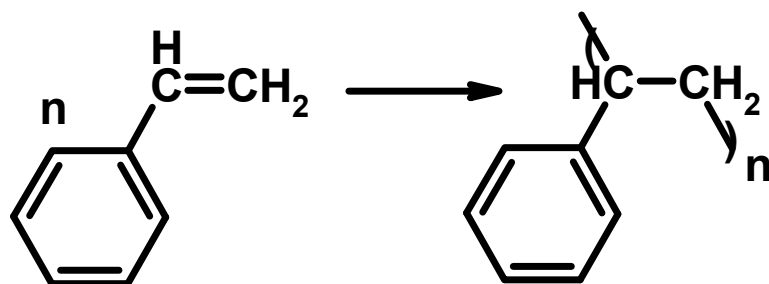
Полиэтилен нашел широкое применение в сельском хозяйстве (материал для теплиц), в быту (пакеты и упаковки), в производстве емкостей и трубопроводов, устойчивых к морозу. В обычных органических растворителях полиэтилен не растворяется.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена:



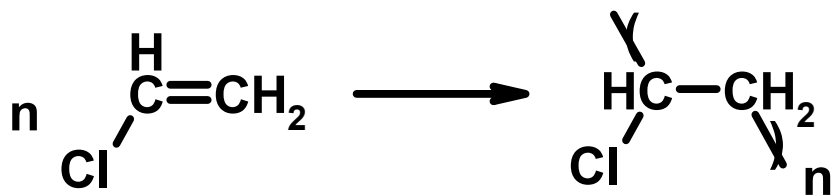
Он применяется там же, где и полиэтилен, кроме того, используется для производства волокон.

Наиболее распространенный полимер – полистирол получают радикальной полимеризацией стирола:



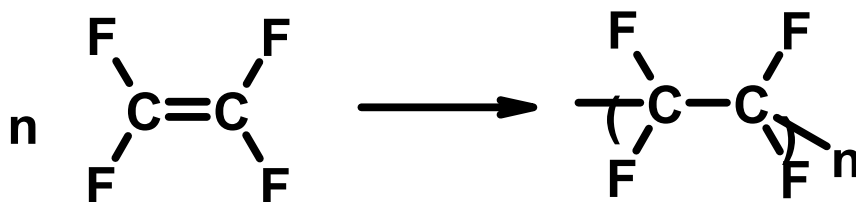
Это очень хороший изоляционный и упаковочный материал. В больших количествах он применяется для производства сополимеров с бутадиеном и акрилонитрилом.

Из винилхлорида полимеризацией получают поливинилхлорид:

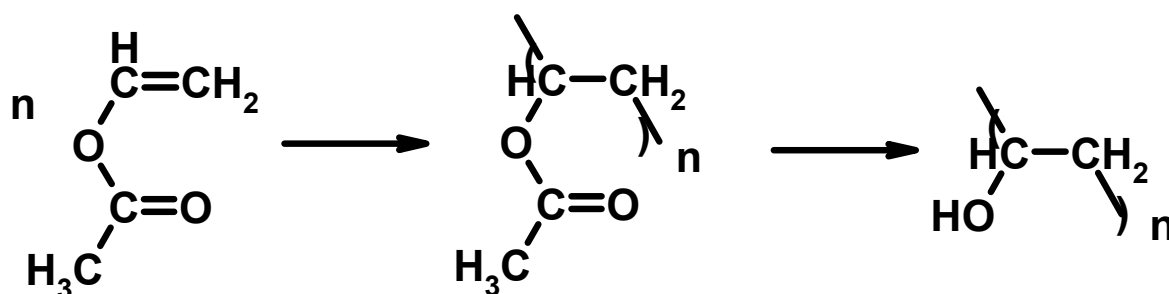


В больших количествах поливинилхлорид идет на производство емкостей, трубок, пленок, покрытий для пола и т.д.

Политетрафторэтилен применяют для изготовления трубопроводов, уплотнительных материалов в химической промышленности, суставных протезов в хирургии, покрытий для сковородок в домашнем хозяйстве. Получают его полимеризацией тетрафторэтилена:



Поливинилацетат и поливиниловый спирт получают из винилацетата:

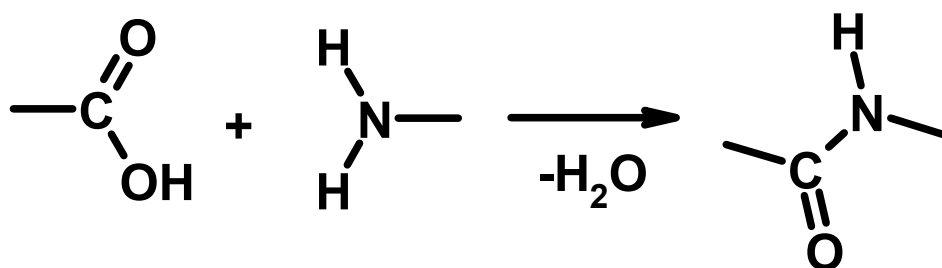


Поливинилацетат используют в производстве эмульсионных лакокрасочных материалов, для пропитки и склеивания бумаги, дерева, линолеума, тканей. Поливиниловый спирт применяют в производстве бесосколочных стекол, клеев и как заменитель пищевой желатины.

Полиметилметакрилат – органическое стекло применяется для изготовления зубных протезов. Полиакрилонитрил служит сырьем для производства волокон. Полиуретаны используют для изготовления обивочных и изоляционных материалов.

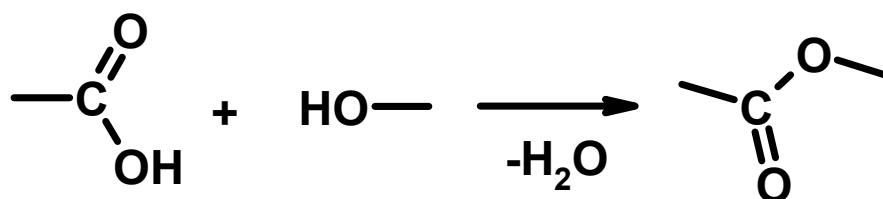
Поликонденсационные материалы

Полиамиды получают межмолекулярной конденсацией аминогруппы одной молекулы с карбоксильной группой другой:



Применяют полиамиды главным образом в производстве волокон.

Полиэфиры – продукты конденсации спиртов с кислотами:



Из полиэфиров получают текстильные волокна, пленки, канаты, магнитофонные ленты и т.д.

Синтетические каучуки

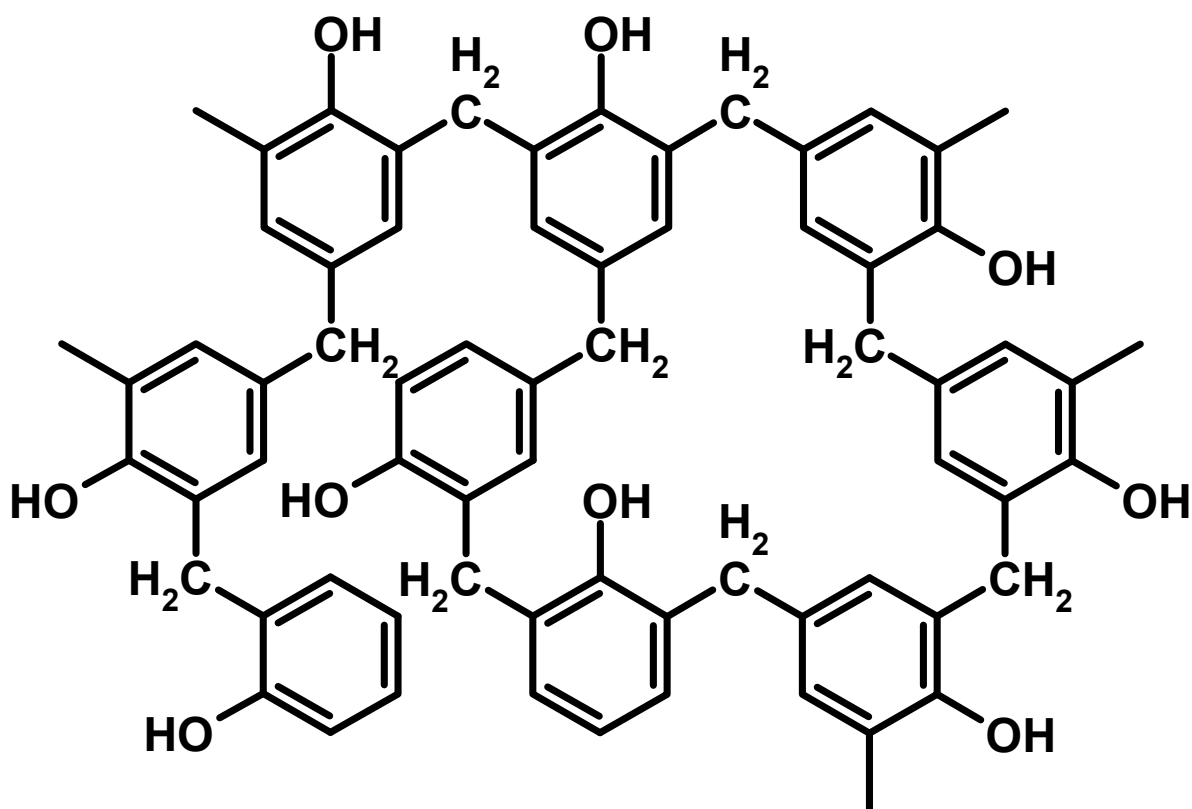
По объему промышленного производства синтетические каучуки давно превышают натуральный каучук. Основным сырьем для их производства являются бутадиен-1,3 и изопрен. Синтетические каучуки применяются в производстве шин, латексов, резиновых изделий.

Синтетические смолы

В качестве лаков используют алкидные смолы, глифталы – полиэфиры фталевой кислоты и спирта – глицерина или пентаэритрита $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$.

Ненасыщенные полиэфиры, полученные из малеиновой кислоты и этиленгликоля, в комбинации со стеклотканями или стекловолокном образуют стеклопластики. Их используют для изготовления кузовов автомобилей, лодок, спортивного инвентаря, строительных материалов.

Фенолформальдегидные смолы в зависимости от условий конденсации имеют различную структуру. Новолаки – несшитые линейные макромолекулы применяются для получения клеев и лакокрасочных материалов. Максимально структурированные – резиты используют в электротехнике и быту:



Аминопласты – продукты конденсации формальдегида с аминсоединениями применяют для получения мастик, клеев, электротехнических изделий, предметов широкого назначения.

Эпоксидные смолы получают конденсацией бис-фенолов с эпихлоргидрином. Они являются уникальными двухкомпонентными клеями.

Полимеры с цепью **-C-O-** и **-Si-O-**

Из полиформальдегида или полиоксиметилена $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ изготавливают подшипники, шестеренки, трубки, электротехнические изделия, потому что он устойчив к действию химикатов и обладает хорошими механическими свойствами.

Силиконы с цепью $(-\text{Si}-\text{O}-)$ получают линейные, циклические, разветвленные и сетчатые. Силиконовые масла применяют для пропитки тканей (придание гидрофобных свойств), обмазывания форм перед отливкой изделий и др.

3.8. Природные соединения

Липиды

Это сложная в химическом отношении группа соединений. К липидам относятся природные органические соединения, не растворимые в воде, а растворимые в органических растворителях. Большинство из них сложные эфиры многоатомных спиртов с высшими жирными кислотами. Животные жиры и растительные масла отличаются: в жирах преобладают кислоты предельные, в маслах – непредельные. Эти молекулы полярны: гидрофобны и гидрофильны. Мембраны представляют собой двойной слой липидов (вкраплены белки).

Жиры и масла представляют собой сложные эфиры глицерина и высших одноосновных карбоновых кислот – глицериды. Кислоты, входящие в состав жиров, имеют, как правило, нормальную цепь и четное число атомов углерода (предельные C_2 , C_4 , C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24} , непредельные с одной или несколькими двойными связями – олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, линолевая $C_{17}H_{31}COOH$, линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$).

В природных жирах три гидроксила глицерина этерифицированы разными кислотами. Так как природные жиры представляют собой сложные смеси глицеридов, они не имеют определенной точки плавления, а плавятся в широком интервале. Для характеристики жиров применяется температура затвердевания. Некоторые природные жиры – твердые вещества, другие – жидкие при комнатной температуре (масла). Температура затвердевания обусловлена характером составляющих кислот. Она тем выше, чем больше содержание предельных кислот (льняное масло $t_{пл.} = -270$, где на 82% и выше содержатся непредельные кислоты). Жиры нерастворимы в воде, легко растворяются в эфире, ароматических углеводородах, галогенопроизводных углеводородов.

Среди реакций жиров особое значение имеет гидролиз или омыление. Добавлением концентрированного раствора $NaCl$ отделяется ядровое мыло и неводный клей, содержащий глицерин. Ядровое мыло используется для стирки белья. Для производства туалетного мыла – ядровое мыло, полученное из более чистых жиров, высушивают, отдушивают и спрессовывают.

Калиевое мыло, используемое в текстильной промышленности, мягкое. Алюминиевое и кальциевое мыла используются для получения замазок, свинцовое мыло, нерастворимое и клейкое, используется для получения пластыря.

Гидрогенизацией (+H₂) растительные масла переводятся в твердые жиры. Подобные твердые жиры используются в мыловарении и производстве пищевого маргарина. В качестве сырья применяются жидкие, отвратительно пахнущие животные масла, такие как жиры рыб и морских млекопитающих, и непредельные растительные масла – хлопковое и др.

Высыхающие масла. Основой наиболее распространенных лаков и красок является жидкое высыхающее масло: льняное, реже конопляное или даже подсолнечное. В тонком слое высыхающие масла спустя некоторое время затвердевают, образуя блестящую гибкую пленку, нерастворимую в бензине и др. органических растворителях.

Маргарин – это эмульсия гидрогенизированного жира в молоке.

Воски – это сложные эфиры высших спиртов с высшими кислотами. Пчелиный воск – сложный эфир пальмитиновой кислоты с мирициловым спиртом (C₃₁H₆₃OH). У растений и животных воски выполняют защитную функцию. Они омыляются труднее, чем жиры, хуже растворимы.

Физиологическое значение липидов

Жиры и масла выполняют в живых клетках несколько функций. Организму человека необходимы сложные эфиры насыщенных кислот – арахидовой, линолевой и линоленовой. При их недостатке начинается дерматит.

Пищевые жиры и масла являются переносчиками жирорастворимых витаминов и источниками энергии. Если человек потребляет пищи больше, чем необходимо для нормальной жизнедеятельности, то в организме откладываются запасы липидов. Эти отложения являются потенциальными источниками энергии и, кроме того, защищают тело от холода. Воска, в состав которых входит холестерин, придают гибкость и мягкость коже и волосам человека.

В противоположность простым липидам сложные липиды – фосфатиды, цереброзиды и холестерин – являются жизненно необходимыми липидами. Даже в периоды голодовок содержание этих липидов в клеточной протоплазме не изменяется. Лецитины необходимы для усвоения жиров, они содействуют проникновению липидов через стенки клеток. Цефалины способствуют свертыванию крови. Сфинголиннелины содержатся в мозге и в нервных тканях, но их роль пока неизвестна. Интересно отметить, что яд кобр, некоторых насекомых и пауков содержит фермент, называемый лецитиназой. Этот фермент гидролизует одну из сложноэфирных связей лецитинов, образуя лизолецитин, который гемолизует красные кровяные клетки и разрушает ткани, находящиеся рядом с местом образования лецитинозы.

Холестерин придает способность жирам и маслам, с которыми он смешан, адсорбировать довольно большие количества воды. Поэтому его применяют для приготовления косметических кремов, предохраняющих кожу от сухости. Холестерин содержится в большом количестве в нервных тканях, надпочечниках, яичном желтке. Мозг содержит 17% холестерина. Холестерин обладает низкой электропроводимостью и высокой диэлектрической проницательностью и, по-видимому, защищает клеточные структуры, производящие и передающие электрические импульсы. Холестерин является предшественником холевой кислоты, прегнандиола и стероидных гормонов коры надпочечников.

При облучении ультрафиолетовым светом эргостерола, содержащегося в дрожжах и грибах, образуется предшественник витамина D-кальциферол.

Гликокортикостероиды и каратиноиды содержатся в организме человека в небольших количествах. Терпены – ментол и камфара – входят в состав некоторых лекарственных препаратов. Ментол обладает анальгетическим, анестезирующим и антисептическим действием, поэтому его вводят в состав для ингаляции, в различные кремы и мази. Камфару применяют как составную часть в косметических и лекарственных препаратах и бальзамирующих жидкостях. Она является также отхаркивающим средством. Липопротейны, которые служат переносчиками липидов и холестерина в сыворотке крови, представляют собой сложные со-

единения, построенные из остатков липидов и протеинов. Это растворимые в воде вещества, которые обычно относят к белкам.

Пчелиный воск – этерификация пальмитиновой кислоты с мирициловым спиртом $C_{31}H_{63}OH$. У растений и животных выполняют защитную функцию. Воски омыляются труднее, хуже растворимы.

Белки и их свойства

Белки, или протеины, – основные и характерные компоненты живых клеток. Название «протеин» происходит от греческого слова, означающего «первый» или «самый важный». Без белков невозможна жизнь, поэтому химия белков представляет особый интерес. Белки – это азотосодержащие соединения, незначительно отличающиеся по элементному составу, но существенно по строению и размерам молекул. Молекулы белков построены из остатков аминокислот.

Карбоксильная группа аминокислоты взаимодействует с аминогруппой другой молекулы, образуя связь $-CO-NH-$, такая связь называется пептидной. Соединения, построенные из нескольких молекул аминокислот, называются пептидами. Соединения, включающие большое количество пептидных звеньев, называются полипептидами.

Большинство белков имеет следующий состав: 53% углерода, 7% водорода, 23% кислорода, 16% азота и 1% серы. Некоторые белки содержат около 0,8% фосфора и очень небольшое количество железа, меди или марганца. В пищевых белках имеется около 16% азота, поэтому для определения содержания белка в пище достаточно определить азот (например, по методу Кьельдаля) и полученный результат умножить на 6,25.

Белки гораздо сложнее полипептидов. Если молекула белка содержит 1000 аминокислотных остатков, то 20 аминокислот (наиболее часто входящие в состав белков) в той же молекуле могут быть расположены 201 тысячей различных способов. Эта изомерия позволяет не только каждому виду или индивидууму иметь свои белки, но и каждой клетке.

Местонахождение белков в природе

Белки имеют для жизни гораздо большее значение, чем какой-либо другой класс соединений. Белки являются основным

материалом ядер клеток, составляют основу мышечной, покровной и опорной ткани. Белками являются гормоны, ферменты, антибиотики, токсины. В состав белков входят около 20 различных аминокислот. Некоторые из них могут быть синтезированы в организме, другие, так называемые «незаменимые», должны быть доставлены с пищей. Общее количество аминокислот, необходимое человеку, составляет 70 – 80 г в сутки. Молекулярная масса белков колеблется от нескольких десятков до многих миллионов (инсулин – 6500, белок вируса гриппа – 320000000).

Если при гидролизе белков образуются только аминокислоты, то это – протеины, если есть неорганика и другие органические классы – протеиды.

Классификация белков

Белки можно классифицировать по продуктам их гидролиза, способности к коагуляции и физическим свойствам (например, по растворимости). При этом соединения, существенно отличающиеся друг от друга, объединяются в одну группу. Такая классификация полезна, несмотря на ее недостатки. Белки можно разделить на такие группы:

1. Простые белки, или протеины (при гидролизе дают α -аминокислоты). К ним относятся альбумины (сыворотка крови, белок яйца), глобулины (сыворотка крови) и другие.

2. Сложные белки, или протеиды (при гидролизе дают α -аминокислоты и небелковые простатические группы). Например, нуклеопротеиды (дрожжи, ядра клеток), липопротеиды (яичный желток, ткани мозга, ядра клеток) и другие.

Другая общая классификация белков основана на форме их молекул. Различают две группы белков – фибриллярные и глобулярные (или корпускулярные). Фибриллярные белки нерастворимы в воде, их молекулы вытянуты в виде нитей, например, фиброин шелка, кератин волос. Они служат строительным материалом для различных тканей животных. У глобулярных белков молекула скручена в клубок, глобулу. Эти белки растворимы в воде. К ним относятся альбумин яичного белка, белки плазмы, козеин.

Белки очень различаются по составу. В настоящее время известно около ста природных аминокислот. Однако было установ-

лено, что обычно в состав белков входит двадцать аминокислот. Чаще всего это лейцин, глутаминовая и аспаргиновая кислоты, реже – гистамин, метионин, тирозин.

Связи в белках

Аминокислоты соединены в белках пептидной связью. Кроме того, между водородом и кислородом различных пептидных цепей возникают водородные связи. Пептидные цепи могут быть связаны также дисульфидными мостиками –S-S-, как, например, в кератине волос. Если в аминокислоте или пептиде содержится гидроксильная группа, то возможно образование сложноэфирной связи между гидроксильной группой этой кислоты и карбоксильной группой аспаргиновой или глутаминовой кислоты. Свободная карбоксильная группа может также образовать внутреннюю соль со свободной аминогруппой другой аминокислоты.

Строение молекулы белка определяется расположением в ней остатков аминокислот и связями, которыми эти остатки связаны. Молекулы глобулярных белков имеют цилиндрическую форму, причем диаметр цилиндра может быть равен его высоте.

Длина молекул фибриллярных белков может быть в сотни раз больше их ширины. Они состоят из цепей полипептидов, соединенных друг с другом водородной или какой-либо другой связью. Как именно располагаются эти цепи в пространстве, пока неизвестно.

Последовательность аминокислотных остатков – один из важнейших факторов, определяющих специфические функции белка в организме. Определение этой последовательности является весьма сложной задачей. В настоящее время известно строение немногих белков.

Химические свойства

1. Сухой белок при нагревании осмоляется, при этом появляется запах жженных перьев.

2. Гидролиз белков под действием ферментов или кислот приводит к образованию менее сложных соединений. Конечным продуктом гидролиза являются аминокислоты.

3. Действие кислот или оснований на белки зависит от присутствия свободной амино- или карбоксильной группы в белке. Белки амфотерны и поэтому являются эффективными буферными соединениями.

4. Белки в значительной степени изменяют свои свойства (денатурируются) под действием кислот, оснований, этанола, ацетона, мочевины или под влиянием физических условий – при нагревании, встряхивании, высоком давлении, облучении рентгеновскими или ультрафиолетовыми лучами. При денатурации общее число молекул белка сохраняется, но нарушаются связи внутри молекул, что приводит к изменению расположения пептидных связей, а следовательно, и свойств белка.

5. Нагревание белков приводит к коагуляции – вначале белки денатурируются, а затем осаждаются, отделяясь от жидкости, в которой они были растворены.

6. Белки осаждаются химическими соединениями различных типов, например, нейтральными солями, солями тяжелых металлов, алкалоидами, некоторыми красителями, минеральными кислотами и т.д.

7. Свободные аминокислоты белка реагируют с азотистой кислотой с образованием оксизамещенного белка и газообразного азота.

8. Свободные аминокислоты белка можно ацилировать хлорангидридом или ангидридом кислоты.

9. При действии на белки формальдегида образуются жесткие кожеподобные соединения неизвестного строения.

Качественные реакции на белки:

Биуретовая – фиолетовое окрашивание при обработке солями меди (II) в аммиаке;

Ксантопротеиновая – желтое окрашивание от HNO_3 , оранжевое – под действием NH_3 ,

Реакция Миллона – нитрат Hg в смеси HNO_3 и HNO_2 – красно-коричневый осадок,

С нингидрином – синее окрашивание.

Сложные белки:

- фосфопротеиды ($\text{АК} + \text{H}_3\text{PO}_4$),

- нуклеопротеиды ($\text{НК} + \text{белки}$),

- хромопротеиды (сочетание белков с окрашенным соединением),
- гликопротеиды (белки + олиго- и полисахариды),
- липопротеиды (белки + растворимые жиры, лецитины, фосфатиды).

Структура белков

Первичная – последовательность аминокислот.

Вторичная – укладка в α -спираль.

Третичная – сворачивание в клубок.

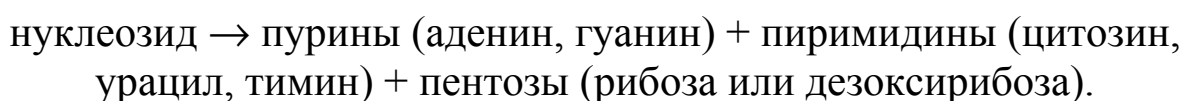
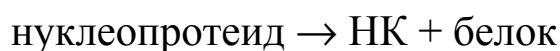
Четвертичная – взаимодействие между цепями (для белков, состоящих из нескольких полипептидных цепей).

Нуклеиновые кислоты и коферменты. Нуклеопротеиды

Нуклеопротеиды – белки, являющиеся важнейшими составными элементами ядер живых клеток и вирусов. Связь белка, обладающего основными свойствами, с молекулой нуклеиновой кислоты осуществляется за счет солеобразных и водородных связей и легко разрушается путем простой солевой коагуляции белков.

Нуклеиновые кислоты (НК) выделены Ф.Мишером в 1868 г. Этот класс соединений связан с передачей наследственных признаков. К 40-м годам XX века работами группы Тодда было показано, что в основе молекулы НК лежат длинные цепи пентоз (β -D-рибофуранозы или 2-дезоксид- β -D-рибофуранозы) и молекул фосфорной кислоты, соединенных посредством эфирных связей. Входящие в состав НК азотистые основания: аденин, гуанин, цитозин, урацил, Тимин – соединены с остатками пентоз. Это первичная структура НК.

Важнейшую роль в выявлении строения НК сыграла реакция гидролиза, которая может быть остановлена на любой стадии:



НК делятся на два больших класса:

1. Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК), которые при полном гидролизе дают аденин, гуанин, цитозин, тимин, дезоксирибозу и фосфорную кислоту.

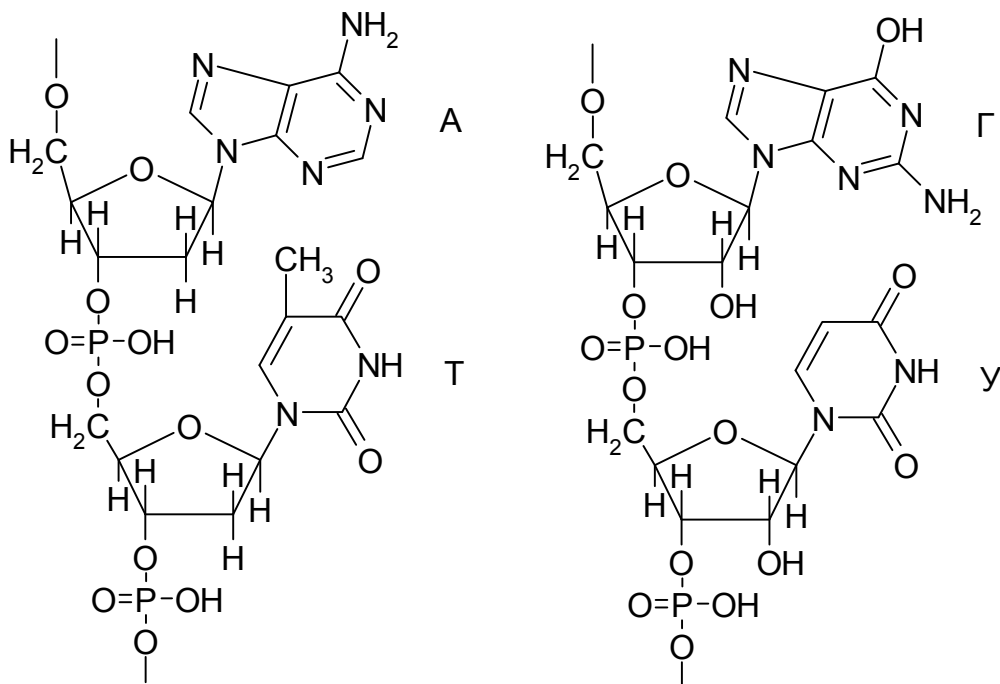
2. Рибонуклеиновые кислоты (РНК), которые при полном гидролизе дают аденин, гуанин, цитозин, урацил, рибозу и фосфорную кислоту.

Отличие ДНК от РНК: в ДНК входит дезоксирибоза и тимин, а в РНК входит рибоза и урацил. Остальные фрагменты одинаковые.

Нуклеотиды. Нуклеозиды. Строение нуклеиновых кислот

Нуклеотиды образуются и выделяются при мягком гидролизе НК. Связь H_3PO_4 с пентозой в них осуществляется по C_3 - и C_5 -углеродным атомам. Более жесткий, но не полный, гидролиз НК приводит к образованию нуклеозидов. Из РНК можно выделить четыре нуклеозидов: цитидин, аденозин, гуанозин, уридин (кроме тимина). Нуклеозиды включают азотистое основание и пентозу. Эти соединения представляют собой азотсодержащие N-гликозиды.

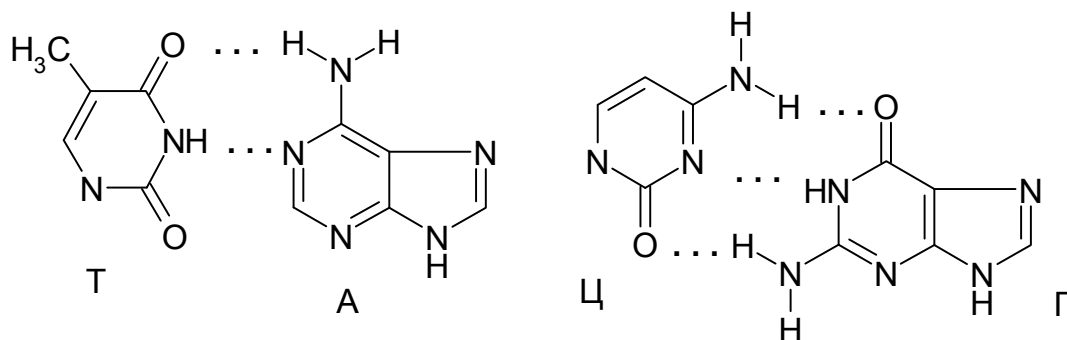
Первичная структура молекулы ДНК представляет собой линейную цепь нуклеозидов, связанную молекулами фосфорной кислоты в положениях 3- и 5- остатков пентозы, т.е. представляют полинуклеотид с молекулярной массой от 200000 до 20000000 единиц.



Фрагменты ДНК (слева) и РНК (справа)

Вторичная структура НК установлена Уотсоном и Криком в 1953 году. Данные, ранее полученные Чаграффом, заключавшиеся в установлении факта, что для любой ДНК соотношение аденин : тимин и гуанин : цитозин равно 1, сыграли существенную роль в установлении вторичной структуры НК. В 1962 году Уотсону, Крику и Уилкинсу, выполнившему рентгеноструктурный анализ НК, присуждена Нобелевская премия.

Вторичная структура молекулы ДНК представляет собой α -спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных одна вокруг другой и вокруг общей для обеих цепей оси. Эти цепи связаны водородными связями между молекулами пиримидиновых и пуриновых оснований, причем прочные связи образуются в парах: аденин – тимин, гуанин – цитозин.



Биологическое значение нуклеиновых кислот

К настоящему времени установлены основные механизмы синтеза белка в организме. ДНК и РНК (по крайней мере одна из них) входит в состав любого живого организма и играет решающую роль. ДНК содержит информацию о наследственности. Отдельные участки длинной цепи ДНК содержат азотистые соединения в определенной последовательности, определяя многовариантность, выполняя функцию так называемых генов, ответственных за тот или иной наследственный признак.

В клетке существуют три вида РНК.

1. Информационные РНК (и-РНК), несущие информацию о том, какой именно белок должен синтезироваться в конкретной точке;
2. Рибосомальные РНК (р-РНК), осуществляющие в рибосомах синтез белка;

3. Транспортные РНК (т-РНК), осуществляющие перенос отдельных аминокислот в рибосомы для использования их в синтезе белков.

Выяснение детальной роли ДНК и всех трех видов РНК является задачей биохимии.

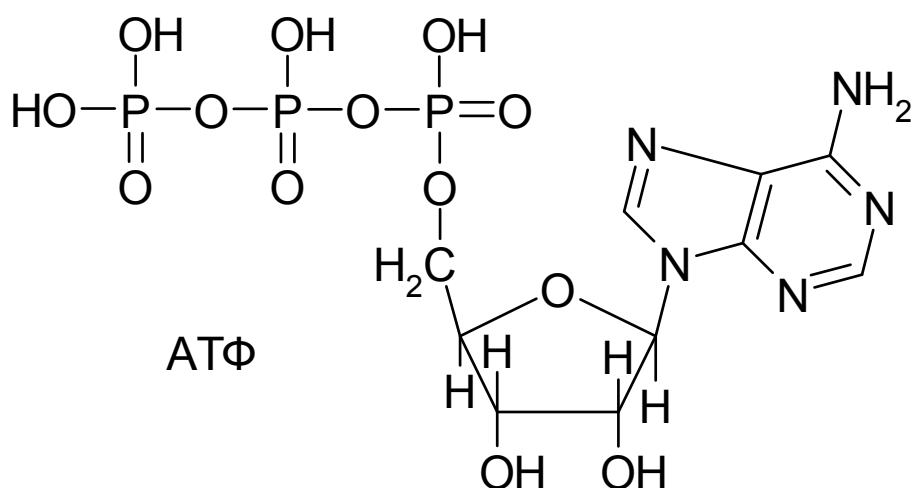
Коферменты

Катализ биохимических реакций, протекающих в живых организмах, осуществляется ферментами. Ферменты могут иметь чисто белковую структуру, однако в большинстве случаев они являются протеидами, т.е. состоят из белковой части – апофермента (апоэнзима) и небелковой простетической группы, называемой коферментом (коэнзимом). Часто коферменты структурно идентичны витаминам, которые используются организмом для построения ферментов.

Свободные нуклеотиды

Наряду с нуклеотидами, входящими в состав НК, некоторые нуклеотиды и их производные содержатся в тканях живых организмов в свободном состоянии и играют исключительно важную роль в обмене веществ.

Так, аденозинмонофосфат (АМФ) может присоединять еще один или два остатка фосфорной кислоты, образуя соответственно АДФ и АТФ.



АДФ и особенно АТФ содержат чрезвычайно богатые энергией фосфатные связи. Поэтому при переносе остатка фосфорной кислоты молекулой АТФ на какой-то биологический акцептор выделяется значительное количество энергии.

3.9. Химия биологически активных соединений и лекарственных препаратов

Классификация лекарственных препаратов

Лекарства могут быть классифицированы в зависимости от методов их получения, химического строения, места действия или терапевтического эффекта. Для большинства целей удобнее всего классификация, основанная на последних двух характеристиках.

Средства, стимулирующие центральную нервную систему. К ним относятся стрихнин, кофеин, теофиллин и теобромин. Эти вещества снимают усталость, стимулируют работу мозга и процесс дыхания. Кофеин стимулирует центральную нервную систему и скелетные мышцы. Теофиллин расширяет кровеносные сосуды сердца, увеличивает диурез, расширяет мышцы бронхов и является хорошим стимулятором процесса дыхания. Теобромин обладает такими же свойствами, но его действие слабее.

Лекарственные вещества, угнетающие центральную нервную систему. Эти вещества классифицируются по их физиологическому действию:

1) Наркотические вещества (общие и местные анестетики).

При действии общих анестезирующих средств человек засыпает не сразу. Вначале происходит учащение пульса, ощущения и мысли становятся расплывчатыми, неясными. Затем человек теряет сознание, но может активно двигаться и разговаривать. На следующей стадии затрудняется дыхание, парализуются мышцы, и человек погружается в глубокий сон, от которого он через некоторое время пробуждается. При слишком большой дозе анестезирующего средства давление крови падает, наступает шоковое состояние, и сердце останавливается. К низкокипящим анестезирующим веществам относятся: этилен, хлороформ, диэтиловый эфир, виниловый эфир, циклопропан, хлористый этил и закись азота.

К наркотическим веществам относятся некоторые производные барбитуровой кислоты, например, тиопентал натрия (вводят внутривенно), нарколан (вводят ректально) и др. К веществам, которые вызывают местную анестезию, относятся соединения группы кокаина, сложные эфиры п-аминобензойной кислоты

(группа прокаина – бензокаина), а также производные хинолина и изохинолина. Анестетики этой группы действуют на чувствительные нервные окончания, вызывая анестезию соответствующей части тела, и тормозят передачу возбуждения по нервным волокнам.

2) Снотворные вещества и вещества седативного действия.

Седативные вещества успокаивают нервную систему и способствуют естественному сну. Снотворные вещества вызывают сон. К ним относятся бромиды натрия, калия и аммония. Они особенно успокаивают нервные центры головного мозга, регулирующие мышечные движения и психику. Хлоралгидрид и паральдегид являются снотворными. Производные барбитуровой кислоты обладают седативными, снотворными и наркотическими свойствами.

3) Анальгезирующие вещества.

Такие вещества понижают чувствительность к боли, не вызывая сна или потери сознания, часто являясь и жаропонижающими средствами. К наиболее известным относятся алкалоиды опиума – морфин, кодеин и пантопон.

4) Жаропонижающие средства.

К ним относятся аспирин (ацетилсалициловокислый натрий), ацетанилид (антиферин) и метилсалицилат.

Лекарственные вещества, действующие на вегетативную нервную систему

Вегетативная нервная система регулирует такие, не подчиняющиеся волевому контролю автоматические функции тела, как работа сердца или желез внутренней секреции. Эта нервная система делится на симпатическую и парасимпатическую системы, которые оказывают на различные органы противоположное действие. Например, стимулирование симпатической системы вызывает сердцебиение, ослабляет сокращения желудка и кишечника, расслабляет желчный пузырь, мочеточники и бронхиальные мышцы. Стимулирование парасимпатической системы дает противоположные эффекты.

Нервный импульс передается от одного нейрона к следующему в результате химического процесса. Посредниками и переносчиками импульсов являются ацетилхолин в парасимпатиче-

ской системе и гормоны адреналин и норадреналин в симпатической системе. Общая конфигурация молекул физиологически активных веществ должна отвечать структуре определенных молекул клеток, чтобы могли в достаточной мере проявиться силы Ван-дер-Ваальса, способствующие сближению молекул и последующим химическим реакциям с образованием новых химических связей.

Антигистаминные связи

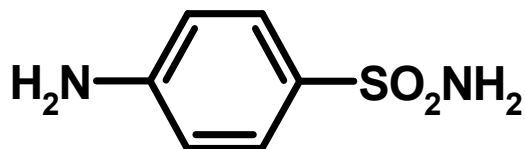
Гистамин образуется из гистидина в кишечнике и внутри клеток при реакциях антиген-антитело. Если антигенами являются пыльца цветов, пыль или какие-либо химические вещества, то их взаимодействие со специфическими антителами может давать резкий физиологический эффект, который называется аллергической реакцией организма. Например, пыльца цветов вызывает сенную лихорадку или астму, некоторые ягоды (клубника, земляника) – крапивницу и т.д.

Гистамин вызывает спазмы бронхиальных мышц, отеки тканей, усиливает выделение желудочного сока. Антигистаминные препараты оказывают успокаивающее действие на центральную нервную систему, снимают спазмы бронхиальных мышц, предупреждают развитие отека тканей. Большинство антигистаминных препаратов – производные дилатилэтиламина, например, димедрол и пирибензамин.

Химиотерапевтические вещества

Строение и действие сульфамидных препаратов.

Все активные сульфамидные препараты представляют собой производные сульфаниламида.



Замещение атома водорода у N-1 различными гетероциклами приводит к образованию активных веществ. Замещение атома водорода у N-4 на метильную, гидроксильную или карбоксильную группу или галоген уменьшает активность. Если при N-4 находится какая-либо группа атомов, которая внутри организма животного легко отщепляется с образованием свободной NH_2 –

группы, то такое соединение также является активным. Сульфамидные препараты проявляют биологическую активность, благодаря химическому сходству с п-аминобензойной кислотой, из которой образуется фолиевая кислота – витамин, необходимый для большинства бактерий, чувствительных к действию сульфамидных препаратов. Последние угнетают биосинтез фолиевой кислоты, заменяя в фермент-субстратном комплексе п-аминобензойную кислоту. В результате этого процесса бактерии перестают расти и размножаться, и защитные силы организма могут справиться с ослабленными бактериями.

Антибиотики

Пенициллин – антибиотик, являющийся продуктом жизнедеятельности различных видов плесневого грибка пенициллиума. В результате жизнедеятельности этих грибков образуется несколько видов пенициллина, отличающихся друг от друга по химическому строению и бактерицидной активности.

Большое практическое значение имеют антибиотики: левомицетин, биомицин и тетрацилин.

Орбитальная структура и биологическая активность

Трудность сопоставления структуры индивидуальных молекул с их свойствами возрастает при переходе от органических реакций в газовой фазе или в растворителе к реакциям в живых организмах. К биологически активным относятся соединения с чрезвычайно широким спектром действия в живых системах: фармацевтические препараты, средства защиты растений, душистые вещества, вещества с токсическим эффектом и т.д. Механизмы их действия разнообразны и во многом еще не ясны. Например, гормоны находятся в организме в очень небольших количествах, но могут оказывать огромный эффект на его рост и функции. Велика роль в нормальном функционировании сложных организмов ферментов, веществ, участвующих в передаче нервного возбуждения и т.д.

Механизмы биологического действия органических молекул интенсивно изучаются. Известны успехи молекулярной биологии в объяснении строения и принципов работы макромолекул в живых организмах. Квантовая биология и молекулярная фармакология начали развиваться гораздо позже. Их цель – установление

характеристик молекулярной структуры, определяющих различные виды биологической активности органических молекул.

Механизм действия малых молекул (лекарств, витаминов, ферментов и т.д.) в биологических системах включает взаимодействие этих молекул со специфическими активными макромолекулами, называемыми рецепторами. При этом синтетические молекулы могут оказывать эффект, подобный природному соединению; такие молекулы называются агонистами. Другие соединения могут присоединяться к тому же самому рецептору (что и природные активные молекулы) и при этом блокировать рецептор; такие блокирующие молекулы называются антагонистами. В молекулярной фармакологии лекарства можно рассматривать и как агонисты, и как антагонисты, в зависимости от механизма их влияния в каждом конкретном случае.

Универсальным методом молекулярной фармакологии является изучение зависимостей, связывающих реакцию живой системы с дозой лекарства. Дозу оценивают величиной ЛД₅₀, смертельной для 50% животных подопытной группы, или величиной ЕД₅₀, эффективной (на основе заранее обусловленных показателей) для 50% животных подопытной группы. Вид соответствующих кривых доза (или lg) – реакция системы оказался настолько подобен изотермам адсорбции, наблюдаемым в гетерогенном катализе, что общепринятый подход моделирует соответствующую стадию фармакологического эффекта адсорбцией. Молекулы лекарства связываются с рецептором, причем чем больше рецепторных центров в результате этого оказываются занятыми, тем выше лекарственный эффект:



При такой интерпретации в случае введения антагониста в биологическую систему для достижения заданного фармакологического эффекта требуется увеличение дозы лекарства.

Многочисленные примеры говорят об исключительно высокой специфичности взаимодействия биологически активного вещества с рецептором. Самые незначительные изменения в строении молекулы могут иметь огромное влияние на биологический эффект. К примеру, среди четырех геометрических изомеров 10,12-гексадекадиен-1-ола лишь один является половым аттрак-

тантом (производится женской особью шелкопряда), его эффективность в миллиард раз превышает действие других изомеров. Естественно, что если бы химическая структура или параметры электронной плотности активного центра соответствующего рецептора были известны, поиск активных молекул был бы значительно эффективнее. Получить экспериментальные характеристики указанных центров оказалось непросто. Даже выделяя любыми средствами рецептор из живой системы и изучая его структуру, химики не могли ответить на вопрос о том, как этот рецептор работает в действительности. Современный подход к межмолекулярным взаимодействиям в живых организмах – модель “ключ – замок” – перспективен при предположении, что оба участника взаимодействия могут быть весьма лабильны и при соответствующих контактах изменяют свою форму.

Накопление спектральных характеристик и других данных об электронной структуре молекул привело к появлению новых гипотез. В них оценивается влияние различных параметров электронной структуры на интенсивность биологического эффекта. Ни одно из отдельных свойств молекулы не в состоянии объяснить ее действие в живом организме. Особенно важны свойства, оценивающие ее транспорт к рецептору, и способность молекулы взаимодействовать с рецептором. Роль орбитальной структуры может оказаться решающей при определении каждого из названных свойств. Большое число исследований посвящено изучению на молекулярном уровне механизмов действия органических веществ, регулирующих деятельность нервной системы. Независимо от тонких особенностей механизма их действия, обсуждается, прежде всего, способность соответствующих молекул к комплексообразованию с рецепторами (или с их моделями). И в этих взаимодействиях наиболее значимыми являются граничные электронные уровни молекул. Есть корреляции психотропной активности препаратов со значениями энергий их ВЗМО. Ряд психотропных препаратов: дофамин; мескалин; 2,5-диметокси-4-метил-амфетамин; N,N-диметилтриптамин; серотонин; хлорпромазин; диэтиламид лизергиновой кислоты (ЛСД).

В оценках нейротропной активности следует учитывать не только первый, но и последующий потенциалы ионизации моле-

кул препаратов. Далее представлена зависимость между относительной активностью и усредненным значением первого и второго потенциалов ионизации:

Вещество	дофамин	мескалин	2,5-диметокси-4-метил-амфетамин	N,N-диметил-триптамин	Хлорпромазин	ЛСД
$(I_1+I_2)/2$, эВ	8.54	8.16	8.15	7.90	7.71	7.65
$-\lg ED_{50}$	3.52	4.40	5.30	6.52	7.00	8.22

Значением $\lg ED_{50}$ оценивали способность молекулы препарата замещать специфически связанный на соответствующем рецепторе в опытах *in vitro* образец [3H]-ЛСД.

Корреляция биологической активности со значениями потенциалов ионизации соответствует механизму переноса заряда, при котором электронодонорная π -система молекулы психотропного препарата вступает во взаимодействие с электроноакцепторным центром рецептора. Этим взаимодействием может быть комплексобразование, электрофильное замещение по ароматическому кольцу препарата, образование π -связи рецептора с ароматическим кольцом и т.д. Роль граничных орбиталей (ГО) в определении психотропного действия представляется весьма убедительной.

Рассмотрим примеры зависимости фармакологического эффекта от рассчитанных методами квантовой химии параметров электронной структуры. Квантово-химические расчеты не только могут решать, какая из двух форм молекулы – найденная в кристаллографических измерениях или при измерениях в растворе – наиболее вероятна, но дать целый набор возможных структур внутри определенного интервала значений полных энергий молекулы. Из расчетов доступны не только значения полных энергий молекул в тех или иных конформациях, но и оценки их разнообразных свойств. Среди этих свойств исключительно важным является распределение электронов или потенциального поля, которое генерируют электроны и ядра.

Электростатические потенциалы формируются на основе информации, выражаемой волновыми функциями МО. Электростатический потенциал $U(r)$ рассчитывают на основе распределения электронной плотности $\rho(r)$ в молекуле

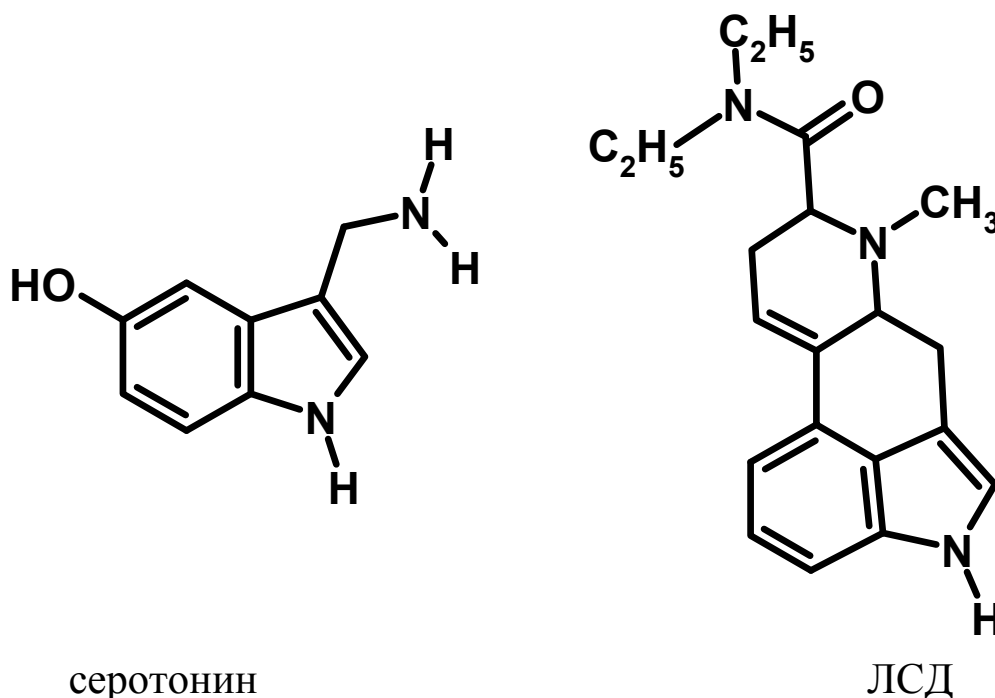
$$U(r) = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{ядрам } \mu}} \frac{Z_{\mu}}{R_{\mu}-r} - \int \frac{\rho(r')}{r'-r} d\tau$$

и изображают в виде карты. Соединяя линиями положения, имеющие одинаковые энергии взаимодействия невозмущенной молекулы с единичным положительным зарядом – протоном, получают контуры потенциалов. Ценность электростатических потенциалов заключается в том, что они малочувствительны к качеству волновых функций. Электростатические потенциалы вокруг ароматических фрагментов обусловлены, как правило, высшими занятыми, нежели другими орбиталями молекул. До недавнего времени существенным ограничением в использовании этой фундаментальной информации оставалась трудность ее представления в компактной форме. Создание графических систем на основе ЭВМ решило указанную проблему.

Одним из примеров корреляции биологической активности с распределением электростатического потенциала в молекуле может служить изучение взаимодействия ЛСД и серотонина (и его аналогов – изомерных гидрокситриптофанов) с соответствующим рецептором.

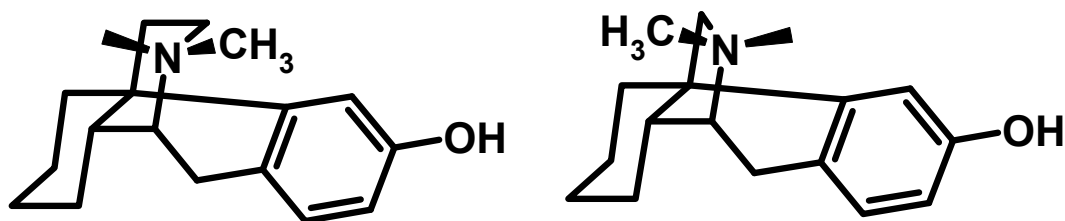
Были рассчитаны контуры молекулярных электростатических потенциалов, показывающие векторы предпочтительной ориентации молекулы по отношению к полю, генерируемому положительным зарядом. Оказалось, что направления этих векторов существенно различаются для различных гидрокситриптамиинов: вектор молекулы 6-гидрокситриптамина почти перпендикулярен вектору 5-гидрокситриптамина. Такое различие в условиях взаимодействия с рецептором может быть причиной неодинаковой биологической активности серотонина и его аналогов. Карта электростатического потенциала серотонина в значительной мере воспроизводится в молекуле ЛСД, что, по-видимому, и объясняет их чувствительность к одному и тому же рецептору. Известно,

что оба соединения способны оказывать сильные эффекты на деятельность центральной нервной системы.



Отметим еще один пример сопоставления особенностей орбитальной структуры с эффектами молекул в биологических системах. Изучены стереохимические условия взаимодействия молекул морфинов и их аналогов как агонистов с анальгетическим рецептором. Оказалось, что стереоэлектронные эффекты, обусловленные смешиванием неподеленной электронной пары азота с ее окружением, конкурируют с пространственной изомерией относительно хиральных углеродных атомов при объяснении взаимных контактов молекулы морфина с рецептором.

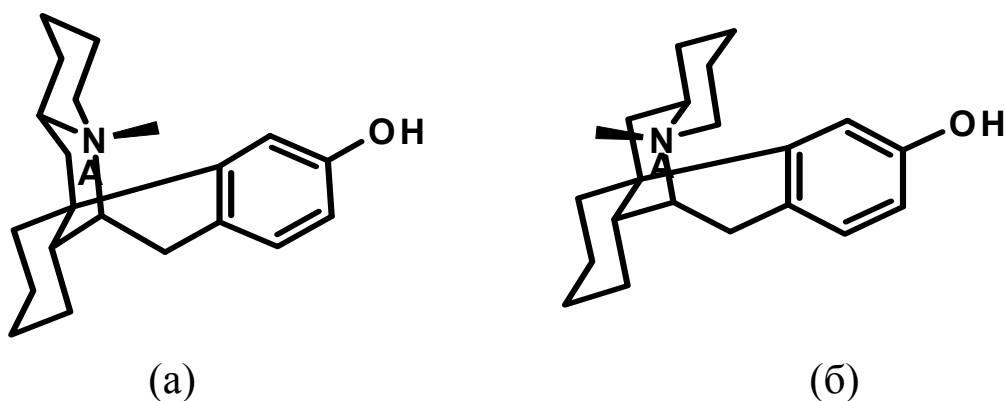
Наблюдали полную потерю активности при замене шестичленного пиперидинового кольца, имеющегося в морфине, на пятичленное кольцо в D-норморфине:



Рентгеноструктурное исследование показало, что N-метильная группа в D-норморфине направлена в противоположную

сторону от фенила и неактивность соединения объясняется тем, что несвязанная электронная пара атома азота, ответственная за связывание с рецептором, имеет неблагоприятную ориентацию.

Было получено еще одно доказательство важности эффекта ориентации несвязанной электронной пары как параметра, контролирующего связывание у рецептора:



Известно, что 16- α -бутаноморфинан существует в конформации (а), в которой пиперидиновое кольцо находится в конформации ванны: НЭП азота жестко ориентирована на фенил, что исключает возможность связывания этого морфина с рецептором. Напротив, 16- β -изомер существует в другой конформации (б), “разрешающей” координацию на рецепторе, и проявляет себя как анальгетик. Отсутствие активности у D-норморфина и 16- α -бутаноморфина (б) нельзя объяснить аномальной основностью (например, N-метилпирролидин примерно на 0,38 ед. pK_a основнее, чем N-метилпиперидин) или сколько-нибудь значительным пространственным искажением циклогексановых колец. Чтобы полностью исключить влияние изменений в основности, сравнили активности N-CH₃ и N-CD₃-морфинов на том же рецепторе: дейтерированный морфин оказался менее активен, хотя его основность на 0,12 ед. pK_a выше.

Предполагают, что взаимодействие неподеленной электронной пары атома азота морфина с электрофильным центром рецептора ведет к переносу электрона на рецептор, к созданию, тем самым, межнейронных связей и к биологическому эффекту.

Предсказуемость биотических превращений по структуре химических соединений

Если для определенного класса соединений собрано достаточно данных об их превращениях в различных организмах, то на основе оценки соотношений между химической структурой исходных веществ, видом и количеством продуктов превращений можно сделать некоторые выводы и прогнозы о поведении в окружающей среде аналогичных или близких по химической структуре веществ. Для класса полихлорированных бифенилов (ПХБФ) можно, например, на основе многочисленных модельных опытов с животными, растениями, микроорганизмами, а также по результатам анализа проб окружающей среды сделать вывод, что их биологическая разлагаемость уменьшается с увеличением степени хлорирования. Положение заместителя в молекуле также играет существенную роль при ее расщеплении. Полихлорированные бифенилы метаболизируются теплокровными животными, если по крайней мере на одном кольце два соседних атома углерода не имеют заместителей: реакции идут особенно легко, если заместители находятся в *м*- или *п*-положении. Также *о,п*-ДДТ вследствие одного свободного *п*-положения рядом с *м*-положением вступает в реакцию легче, чем *п,п*-изомер. Подобные результаты были получены при сравнительных исследованиях 37 аналогов ДДТ. Незамещенные химические соединения, а также такие, в которых только одно *п*-положение занято гидрокси-, амино- или метоксигруппой, легче разрушаются микроорганизмами, чем соединения с двумя замещенными *п*-положениями (заместители -ОН, ОСН₃ или С1).

Для класса циклодиеновых инсектицидов присутствие эпоксигруппы вместо двойной связи (диэльдрин, эндрин, гептахлорэпоксид) оказывает стабилизирующее действие: *эндо-эндо*-конфигурация (изодрин) имеет большую устойчивость кольцевой структуры к окислительному расщеплению по сравнению с *эндо-экзо*-конфигурацией (альдрин). Изомеры БГХ “гексахлорциклогексан” вследствие различий в конфигурации также заметно различаются по скорости метаболического расщепления в организмах.

Радиус Ван-дер-Ваальса заместителей коррелирует с константами скорости реакции бактериального гидроксирования ароматических соединений (фенолов до кахетинов). Его можно использовать для прогноза скорости этой реакции данной группы соединений.

В ограниченном масштабе для предварительного расчета констант скорости микробиологических реакций, например гидролиза эфиров хлорированных карбоновых кислот, можно использовать физико-химические свойства веществ, например коэффициент распределения в смеси *n*-октиловый спирт/вода. Количественные данные о процессе гидролиза таких хлорированных эфиров бактериями хорошо коррелируют с коэффициентом распределения в системе *n*-октиловый спирт/вода при сравнении ряда эфиров с одинаковыми алкильными заместителями различной длины. Степень корреляции снижается при сравнении ряда эфиров с одинаковыми алкильными заместителями и различным количеством замещенных атомов хлора. Из этих результатов следует, что гидролиз эфира происходит при проникновении молекулы эфира в клетку бактерии, т.е. вне клетки процесс гидролиза не идет.

Для новых соединений, которые постоянно поступают в окружающую среду (по аналогии с рассмотренными выше примерами), возможно сравнение их структуры с уже исследованными посторонними веществами и прогнозирование их биологической устойчивости.

Заключение

В настоящем пособии рассмотрено современное состояние теории строения органических соединений, методы установления их структуры, основные классы органических соединений и их реакционная способность. Для более углубленного изучения этих вопросов рекомендуем использовать следующие научные и учебные издания:

Литература

Березин, Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – 2-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2003. – 768 с.

Робертс, Дж. Основы органической химии: В 2 т. / Дж. Робертс, М. Кассерио. – М.: Мир, 1978. – Т. 1, 2.

Нейланд, О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд. – М.: Высш. шк., 1990. – 750 с.

Марч, Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы, структура: В 4 т. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – Т. 1, 2, 3, 4.

Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – М.: Мир, 1991. – 448 с.

Горелик, М.В. Основы химии и технологии ароматических соединений / М.В. Горелик, Л.С. Эфрос. – М.: Химия, 1992. – 640 с.

Травень, В.Ф. Органическая химия: В 2 т. / В.Ф. Травень. – М.: Академкнига, 2004. – Т. 1, 2.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	4
1.1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	4
1.2. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	22
1.2.1. Атомная эмиссионная спектроскопия	23
1.2.2. Электронная спектроскопия (ультрафиолетовая и видимая области спектра).....	24
1.2.3. Методы колебательной спектроскопии	28
1.2.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	34
1.2.5. Метод электронного парамагнитного резонанса	41
1.2.6. Метод масс-спектрометрии.....	44
1.3. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	47
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	48
2. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	50
2.1. СВЯЗЬ СТРУКТУРА – СВОЙСТВА	50
2.2. МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	55
2.3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИНТЕРМЕДИАТОВ	60
2.4. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	62
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	67
3. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ	68
3.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ, ПАРАФИНЫ).....	68
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	73
3.2. ЦИКЛОАЛКАНЫ (ЦИКЛОПАРАФИНЫ, ПОЛИМЕТИЛЕНА, ЦИКЛАНЫ)	75
3.3. ЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ С ГЕТЕРОАТОМНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ	78
3.3.1. Галогенпроизводные ациклических углеводородов	78
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	80
3.3.2. Моно- и полиатомные спирты с алифатическим радикалом ..	82
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	87
3.3.3. Монотиолы с алифатическим радикалом	88
3.3.4. Алифатические амины	88
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	90
3.4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ. СВОЙСТВА.....	91

3.4.1. Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)	91
3.4.2. Диеновые углеводороды (алкадиены)	97
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	103
3.4.3. Ароматические углеводороды	104
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	120
3.4.4. Углеводороды с тройной связью	121
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	127
3.4.5. Ненасыщенные системы с гетероатомами	128
3.4.5.1. Оксосоединения. Альдегиды и кетоны	128
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	133
3.4.5.2. Карбоновые кислоты и их производные	134
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	147
3.4.5.3. Ароматические гетероциклические соединения	149
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	159
3.5. Функционализированные ароматические соединения	160
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	169
3.6. Углеводы	171
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	185
3.7. Полимеры. Классификация. Строение. Получение. Свойства	186
3.8. Природные соединения	191
3.9. Химия биологически активных соединений и лекарственных препаратов	202
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	214
ЛИТЕРАТУРА	214

Учебное издание

Котов Александр Дмитриевич, Миронов Герман Севинович
Орлов Владимир Юрьевич, Русаков Александр Ильич

Органическая химия

Учебное пособие

Редактор, корректор А.А. Аладьева
Компьютерная верстка И.Н. Ивановой

Подписано в печать 14.11.2007. Формат 60х84/16. Бумага тип.
Усл. печ. л. 12,54. Уч.-изд. л. 9,7. Тираж 150 экз. Заказ
Оригинал-макет подготовлен в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.
Ярославский государственный университет
150000 Ярославль, ул. Советская, 14

Отпечатано ООО «Ремдер» ЛР ИД № 06151 от 26.10.2001.
г. Ярославль, пр. Октября, 94, оф. 37 тел. (4852) 73-35-03, 58-03-48, факс 58-03-49.