Министерство науки и образования Украины

Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

Глинская Людмила Яковлевна

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Одесса — 2001

УДК 547 (076.1)

Автор:

к.х.н. Глинская Людмила Яковлевна

Рекомендовано к печати ученым советом химического факультета Одесского национального университета им. И. И. Мечникова

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основу «Курса лекций по органической химии» составили лекции, прочитанные студентам биологического факультета Одесского университета им. И.И.Мечникова. Данный выпуск представляет собой второе издание, переработанное и дополненное.

Выпуск второго издания вызван острой потребностью в учебной литературе, т.к. объем фактического и сложность теоретического материала органической химии требует простой, лаконичной и удобной для педагогического процесса формы изложения изучаемого материала.

Уместно привести мудрые слова А.Франса: «Не гонитесь за количеством преподанного материала. Разбудите только любопытство! Откройте своим слушателям глаза, но не перегружайте их; зароните искру. Огонь сам разгорится там, где для него найдется пища».

ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Среди естественных наук одной из наиболее увлекательных является органическая химия. Благодаря исключительно большой роли органических веществ в жизнедеятельности животных и растительных организмов, учитывая многообразие практического применения органических веществ в самых различных областях хозяйства, органическая химия занимает важное место в системе химических наук.

Предметом изучения органической химии являются углеводороды (соединения, состоящие из атомов углерода и водорода) и их производные (соединения, в состав которых кроме углерода и водорода входят другие атомы: кислород, азот, галогены и др. — большинство элементов периодической системы элементов Д.И.Менделеева).

Органические соединения сложнее неорганических. Их многочисленность вызвана способностью атома углерода соединяться с атомами других элементов, образовывать углерод-углеродные цепи различного строения с практически неограниченным числом атомов. Атомы углерода способны образовывать не только одинарные, но также двойные и тройные связи. В органической химии чрезвычайно распространено явление *изомерии*, заключающееся в существовании соединений с одинаковым составом и молекулярной массой, но с различными физическими и химическими свойствами. Так, углеводород состава $C_{20}H_{42}$ существует в виде 336319 изомеров. Изомерия резко увеличивает число органических соединений.

Органические соединения отличаются от неорганических меньшей химической и термической устойчивостью. Наличие в них ковалентных связей приводит к медленному течению химических реакций, по сравнению с очень быстро идущими реакциями между неорганическими соединениями. Все это и послужило причиной выделения органической химии в самостоятельную науку..

Следовательно, органическая химия — наука об органических соединениях, о законах, которым они подчиняются. Она изучает методы получения, строение, превращения и пути практического применения органических соединений.

Органические соединения широко распространены в окружающем мире. К ним относятся:

1) органические ископаемые (нефть, уголь, природные газы — основное сырье для получения большинства продуктов промышленного органического синтеза);
2) органические вещества растений — углеводы, древесина, волокна (лен, хлопок) и основные пищевые продукты (зерно, сахар, растительные масла);

3) органические вещества животных организмов — белки: животные волокна (шерсть и шелк);
4) органические вещества планктона — микроорганизмов, населяющих моря и океаны.

В растениях и планктоне сосредоточена основная масса органических веществ на нашей планете.

Название *органическая* произошло от слова *организм*, т.к. на заре возникновения этой науки все органические вещества получали только из организмов животных или растений. Считалось, что органические соединения образуются под действием *жизненной силы*, заключенной в клетках живых организмов.Такие взгляды ученых назывались *виталистическими* (от лат. vis vitalis — жизненная сила). Сокрушительный удар взглядам виталистов нанес немецкий химик Фридрих Вёлер. Он впервые синтезировал органические вещества из неорганических и опроверг участие в химических реакциях жизненной силы. В 1824 г. он получил щавелевую кислоту гидролизом неорганического дициана:

$$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O,\ H^+} HOOC{-}COOH$$

а в 1828 г. осуществил синтез мочевины из аммиака и углекислого газа:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$$

Дальнейшие органические синтезы (в 1845 г. немецкий химик Кольбе, исходя из угля, синтезировал уксусную кислоту; в 1854 г. француз М.Бертло синтезировал жир; в 1861 г. А.М.Бутлеров получил сахаристое вещество) полностью подтвердили возможность синтеза органических веществ без участия в реакциях жизненной силы.В «дремучий лес» (органическую химию), в который, по словам Вёлера, «не отважишься войти» — химики вошли уверенно. В настоящее время миллионы органических соединений получены путем органического синтеза.

Теория строения органических соединений А.М.Бутлерова

В 60-е годы XIX в. русский ученый А.М.Бутлеров разработал теорию строения органических соединений. До ее создания органическая химия представляла собой сумму не связанных между собой сведений о колоссальном количестве органических веществ. Каждое новое вещество изучали независимо от других.

В органической химии было много непонятных фактов: почему атомы углерода образуют огромное количество соединений, почему вещества с одинаковым качественным и количественным составом различаются по свойствам и т.д.

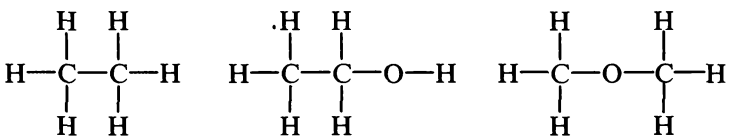
Появлению теории Бутлерова предшествовал ряд теорий, пытавшихся раскрыть сущность строения органических соединений. Немецкий химик А.Кекуле установил валентность атома углерода, шотландский химик Купер показал его способность к образованию цепей. Это помогло Бутлерову в создании теории строения. Однако все предшествующие теории, основанные на представлении о непознаваемости внутренней природы молекул, не могли служить научной основой классификации органических соединений, не позволяли предсказывать их свойства.

Бутлеров исходил из представления реального существования органических молекул как материальных частиц и доступности их познания.

Основные положения теории:

1. Атомы элементов, образующие молекулы, соединяются в определенном порядке согласно их валентности. Порядок соединения и характер связи атомов в молекуле Бутлеров назвал *химическим строением.*

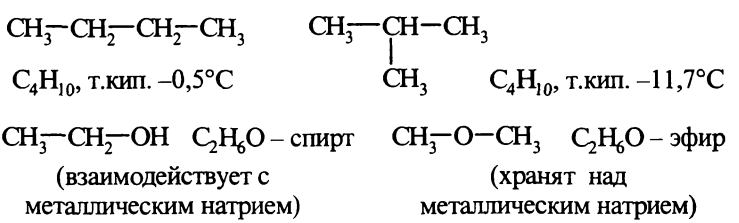
Построение любой органической молекулы начинается с четырехвалентного атома углерода:



Или в полуразвернутом виде: CH_3–CH_3 этан; CH_3–CH_2–OH этанол; CH_3–O–CH_3 диметиловый эфир.

2. Химическое строение молекул органических соединений определяет их химические и физические свойства. Т.е. свойства органических веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от того, в каком порядке соединены атомы в молекулах, т.е. от их *химического строения.*

Это положение объясняет явление *изомерии*: при одинаковом качественном и количественном составе вещества — разные свойства. Например:

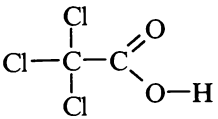


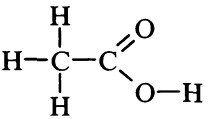
3. Изучая свойства данного вещества, можно определить строение и выразить его определенной формулой, отражающей как реальное строение, так и (в известной степени) — свойства данного вещества.

4. Атомы, связанные в молекулу, влияют друг на друга. Наиболее сильное влияние оказывают атомы, связанные непосредственно друг с другом. Например:

а) SiH_4 — силан, т.кип. –112°С, реагирует с водой;

б) CH_4 — метан, т.кип. —161°С, не реагирует с водой.

в) 



Трихлоруксусная кислота в 20 000 раз сильнее, уксусной

Согласно теории Бутлерова становится очевидным, что если известна структурная формула вещества, можно прогнозировать его свойства, т.е. химические превращения, в которые будет вступать данное соединение. Если же имеется информация о свойствах соединения, можно представить его строение.

Значение теории строения органических соединений А.М.Бутлерова можно сравнить со значением Периодического закона Д.И.Менделеева. Теория Бутлерова позволила научно классифицировать органические соединения, объяснила многие ранее непонятные явления, открыла возможность синтеза новых соединений с заранее заданными свойствами.

Дальнейшее развитие теории химического строения проходило по двум направлениям. Одно из них — *стереохимическое* (греч. stereos — пространственный). Стереохимия занимается установлением зависимости между пространственным строением органических веществ и их реакционной способностью.

Другое направление — *электронные представления* в органической химии: объяснение химического поведения органических молекул посредством определенного распределения электронной плотности в молекуле, что, в свою очередь, обусловлено электронными эффектами заместителей. В настоящее время понятие *химического строения* включает в себя не только *порядок* соединения атомов в молекулах, но и электронную структуру и пространственное расположение заместителей в молекуле.

Стереохимические и электронные представления в органической химии

В 1862 г. А.М.Бутлеров высказал мысль, что некоторые случаи изомерии, необъяснимые изомерией углеродной цепи, могут быть поняты путем рассмотрения пространственного строения молекулы. Он писал: «Если атомы действительно существуют, то я не вижу, почему должны быть тщетными попытки определить пространственное расположение последних, почему будущее не должно научить нас производить подобное определение».

Предположение Бутлерова было подтверждено Вант-Гоффом (Голландия) и Ле-Белем (Франция) в 1874 г. Одновременно и независимо друг от друга они высказали гипотезу, что молекулы органических веществ имеют пространственное объемное строение. В насыщенных (предельных) углеводородах атом углерода находится как бы в центре тетраэдра, а четыре его связи направлены к его вершинам под углом 109°28':

а б в

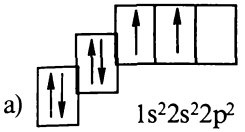
Пространственные модели молекулы метана:
а — тетраэдрическая; б — шаростержневая; в — Стюарта-Бриглеба

Стереохимические представления дали возможность объяснить виды пространственной изомерии и послужили основой для создания раздела органической химии, называемого *стереохимией*.

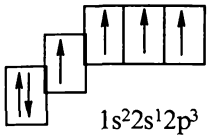
Стереохимические представления оказались плодотворными для объяснения оптической и геометрической изомерии, т.е. таких видов изомерии, которые представлялись необъяснимыми.

Велико значение стереохимии для биологии, т.к. большинство природных веществ существуют в строго определенных пространственных формах. Большое значение приобрела стереохимия для получения полимерных материалов с заранее заданными свойствами, которые зависят от пространственного строения полимера.

Теория химического строения не могла решить на уровне знаний XIX в. вопрос о природе химических связей. Только после открытия



а) $1s^22s^22p^2$



б) $1s^22s^12p^3$

электрона и появления теории строения атома электронные представления были использованы в органической химии.

Углерод - главный элемент органических соединений. Основное состояние атома углерода $1s^22s^22p^2$ s- и p-орбитали имеют различную энергию и конфигурацию: s-орбиталь - форму шара, p-орбиталь - форму гантели (восьмерки). Для атома углерода энергетически выгодно, чтобы один электрон с 2s-орбитали перешел на свободную2p орбиталь, при этом образуется четыре непарных электрона (б), что и определяет валентность углерода. В насыщенных соединениях атом углерода образует четыре ***одинаковых*** связи за счет *гибридизации* непарных электронов (процесс выравнивания различных по форме и энергии орбиталей — рис.1). Энергия, необходимая для перемещения электронов углеродного атома с чисто атомных орбиталей (основного состояния) на гибридные орбитали, с избытком компенсируется энергией образования четырех прочных связей (413,7·4 = 1654,8 кДж). Таким образом, четыре простые ковалентные связи в метане образованы перекрыванием четырех sp^3-гибридных орбиталей атома углерода с s-орбиталями четырех атомов водорода. Атом углерода в молекулах метана и других насыщенных углеводородах находится в состоянии sp^3-гибридизации (первое валентное состояние атома углерода).

Для атома углерода возможны три типа гибридизации: sp^3, sp^2, sp. sp^3-Гибридизация атомных орбиталей атома углерода происходит при смешении одной s- и трех p-орбиталей.При этом получаются четыре гибридные орбитали, направленные к углам тетраэдра (рис.1).

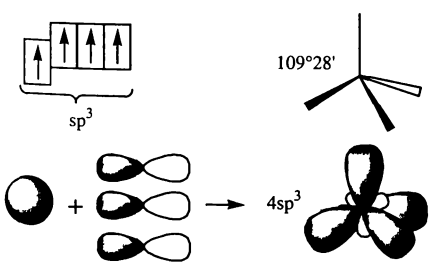


Рис. 1. Образование sp^3-гибридных орбиталей

При sp^2-гибридизации (второе валентное состояние) смешиваются одна s- и две p-орбитали: образуются три гибридные орбитали с осями,

расположенными в одной плоскости и направленными относительно друг друга под углом 120° Направление негибридизованной p-орбитали перпендикулярно к плоскости гибридизованных (рис.2).

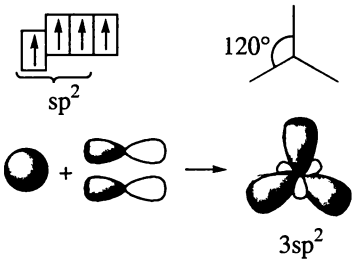


Рис. 2. Образование sp^2-гибридных орбиталей

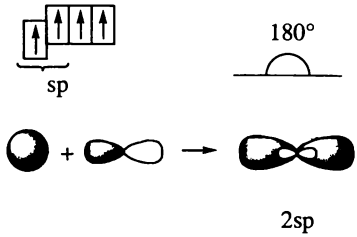


Рис. 3. Образование sp-гибридных орбиталей

При sp-гибридизации (третье валентное состояние) смешиваются одна s- и одна p-орбиталь и образуются две гибридные орбитали, которые расположены линейно и направлены в разные стороны от ядра атома углерода. Две оставшиеся негибридизованными p-орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис.3).

Особенности химической связи в органических соединениях

Ковалентная связь является основным типом связи в органических соединениях. В отличие от ионной, где химическая связь образуется за счет передачи неспаренного электрона одного атома к другому с образованием разноименно заряженных ионов, которые взаимно притягиваются, ковалентная связь возникает либо в результате обобщения неспаренных валентных электронов с противоположными спинами, либо образование связывающей электронной пары происходит за счет электронной пары одной частицы (донора) и вакантной орбитали другой частицы (акцептора) (координационная связь):

$$A\cdot + \cdot Б \longrightarrow A^+ + :Б^-; \quad A\cdot + \cdot Б \longrightarrow A:Б$$

ионная связь ковалентная связь

$$:NH_3 + H^+ \longrightarrow [NH_4]^+$$ координационная связь

Простейший пример ковалентной связи — образование молекулы водорода. Электроны атомов водорода спариваются, т.к. у них противоположные спины. Эта пара электронов становится общей и атомы

приобретают устойчивую электронную оболочку инертного газа гелия. В результате перекрывания двух атомных орбиталей s-электронов возникает единая орбиталь, включающая оба ядра. Между ядрами электронная плотность максимальна, она и стягивает ядра атомов (рис.4).

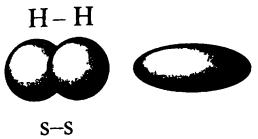


Рис. 4. Образование связи в молекуле H_2

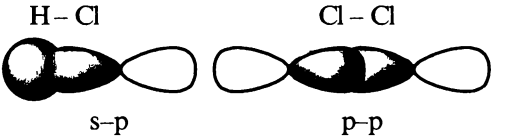


Рис. 5. Образование связи в молекулах HCl и Cl_2

Ковалентная связь может образоваться при перекрывании s- и p-орбиталей, двух p-орбиталей (рис.5).

Во всех случаях перекрывание орбиталей осуществляется по прямой, соединяющей ядра атомов. Такая связь называется σ-связью.Образование связи между атомами сопряжено с выделением энергии, называемой ***энергией связи***. Эта энергия указывает на прочность ковалентной связи и измеряется в килоджоулях на моль.

Таблица 1. Некоторые параметры ковалентной связи

Тип связи	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Полярность, Д*	Поляризуемость, $см^3$	Тип связи	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Полярность, Д*	Поляризуемость, $см^3$
C–C	0,154	350	0	1,3	C–F	0,140	485	1,39	1,4
C=C	0,133	620	0	4,2	C–Cl	1,176	330	1,47	6,5
C≡C	0,120	810	0	6,2	C–Br	0,191	280	1,42	9,4
C–O	0,143	340	0,7	1,5	C–I	0,212	240	1,25	14,6
C=O	0,121	710	2,4	3,3	H–Cl	0,127	430	1,03	7,1
H–C	0,109	415	0,4	1,7	H–I	0,161	300	0,78	15,0
H–O	0,096	465	1,51	1,7	Cl–Cl	0,196	240	0	11,9
H–N	0,101	390	1,31	1,8	I–I	0,266	150	0	27,8

Первым написан атом, образующий положительный конец диполя.
* 1 Д = 10^{-18} эл.ст.ед.

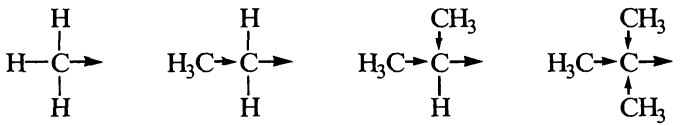
Образование *полярных* молекул является результатом *поляризации* связей, поскольку атомы, образующие молекулы, могут обладать разным сродством к электронам (различаться электроотрицательностью). *Поляризация* связей — важнейшее свойство ковалентных связей, определяющее реакционные возможности молекул. Важной характери-

стикой ковалентных связей является их *поляризуемость*, т.е. их способность изменять свою полярность под действием внешнего электромагнитного поля. Такое влияние может оказывать и частица, приближающаяся в ходе химической реакции.

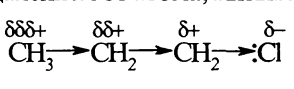
Кроме простых ковалентных связей, образованных парой электронов (σ-связи), в органических соединениях встречаются связи, образованные четырьмя электронами (двойные связи), шестью электронами (тройные связи). Такие связи называются *кратными* или *π-связями*.

Распределение электронной плотности в молекулах. Эффекты электронных смещений

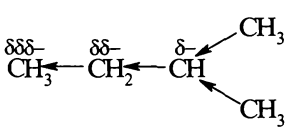
В молекулах, состоящих из тождественных атомов (H–H, Cl–Cl), или в симметричных молекулах ($H_3C–CH_3$) электронная плотность σ-связи распределена равномерно. Когда же связанные σ-связью атомы разнородны (обладают разной электроотрицательностью) или молекулы несимметричны ($^{\delta+}H \rightarrow Br^{\delta-}$, $^{\delta+}CH_3 \rightarrow Cl^{\delta-}$), то электроны, образующие связь, смещены к более электроотрицательному атому. Такое смещение называют *индуктивным эффектом* (*I*). Символ δ (дельта) обозначает частичный заряд на атомах: δ^- — избыточную электронную плотность; δ+ — дефицит электронной плотности. Чем больше разница в электроотрицательности атомов, тем более полярна молекула, тем более реакционноспособна. Электроотрицательность элемента зависит от его положения а таблице Менделеева: она повышается в периоде слева направо и в группе — снизу вверх: C < N < O < F; I < Br < Cl < F. Электроотрицательные элементы обладают отрицательным индуктивным эффектом (–*I*). Если индуктивный эффект направлен от атома или функциональной группы (электронодонорный толчок), то его считают положительным (+*I*). Таким эффектом обладают алкильные группы R:



При наличии цепи углеродных атомов величина дробного заряда убывает с удалением от атома, вызывающего индуктивный эффект:



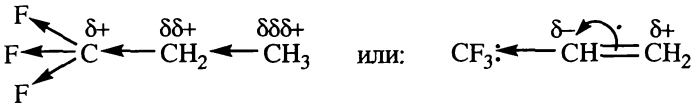
δ+ > δδ+ > δδδ+



δ– >> δδ– > δδδ–

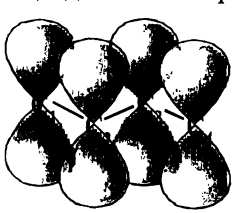
Это объясняется малой подвижностью электронов σ-связей. Наибольшей величины индуктивный эффект достигает в том случае, когда на атоме или группе атомов имеется полный заряд:

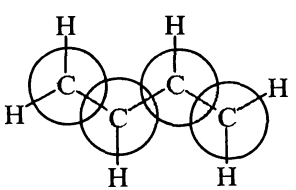
Индуктивные эффекты аддитивны, поэтому группа CF_3 обладает очень сильным $-I$ эффектом:



На величину индуктивного эффекта влияет степень гибридизации атома. Чем больше доля s-орбитали в гибридизации, тем большей тягой к электронам обладает атом углерода: $C(sp) > C(sp^2) > C(sp^3)$. Так, группы $-C{\equiv}CH$ и $-CH{=}CH_2$ обладают $-I$ эффектом по отношению к атому углерода в состоянии sp^3-гибридизации.

В молекулах с несколькими двойными связями строение и свойства электронных оболочек существенно зависят от взаимного расположения двойных связей. Молекулы, в которых двойные связи разделены одной σ-связью (сопряженные связи, например, в бутадиене-1,3 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, пентадиене-1,3 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ и т.д.) обладают рядом специфических особенностей. Негибридизованные p-электроны sp^2-гибридных атомов углерода перекрываются не только у C_1–C_2 и C_3–C_4, но и, вследствие пространственного положения, также у C_2–C_3, образуя общее для всех четырех атомов углерода π-электронное облако:





Выравнивание электронной плотности в сопряженной системе (наличие эффекта *сопряжения* или *мезомерного* эффекта) приводит к изменению длин связей в сопряженной молекуле, следовательно, к своеобразному поведению в химических реакциях. Физико-химическими методами установлено, что длина связи C_2–C_3 меньше по сравнению со стандартным значением одинарной σ(C–C): не 0,154 нм, а 0,148 нм, следовательно, атомы C_2 и C_3 связаны дополнительными силами.

Структуры с изолированными двойными связями вступают в реакции присоединения сначала по одной, а затем по второй двойной связи:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+Br_2} \underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+Br_2}$$

4,5-дибромпентен-1

$$\longrightarrow \underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_2{-}\underset{Br}{CH}{-}\underset{Br}{CH_2}$$

1,2,4,5-тетрабромпентан

Сопряженная система реагирует *как единое целое*: присоединение брома происходит в положения «1-4» и только при –80°С бром присоединяется по месту «1-2»:

$$\overset{1}{CH_2}{=}\overset{2}{CH}{-}\overset{3}{CH}{=}\overset{4}{CH_2}$$

$+Br_2$, +40°С, 1,4-присоединение

$+Br_2$, –80°С, 1,2-присоединение

$$\underset{Br}{CH_2}{-}CH{=}CH{-}\underset{Br}{CH_2}$$

1,4-дибромбутен-2

$$\underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH{=}CH_2$$

3,4-дибромбутен-1

$+Br_2$ $+Br_2$

$$\underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}\underset{Br}{CH}{-}\underset{Br}{CH_2}$$

1,2,3,4-тетрабромбутан

Природу сопряжения двойных связей можно интерпретировать как результат большой подвижности π-электронов («π–π»-сопряжение). Роль π-электронной пары может играть необобщенная (неподеленная пара) р-электронов атомов азота, кислорода, галогенов («р–π»-сопряжение). Например:

$$\delta{-}\ CH_2{=}\overset{\delta+}{C}H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Отрицательный индуктивный эффект атома хлора оттягивает электронную плотность σ-связи на себя, но его р-электронное окружение через

одну σ-связь взаимодействует (вступает в сопряжение) с подвижной парой π-электронов (+М эффект «р–π»), поляризуя двойную связь. Наличие +М эффекта доказано уменьшением длины σ-связи по сравнению с обычной связью:

$$CH_2{=}CH{-}Cl \qquad\qquad CH_3{-}CH_2{-}Cl$$

0,169 нм 0,177 нм

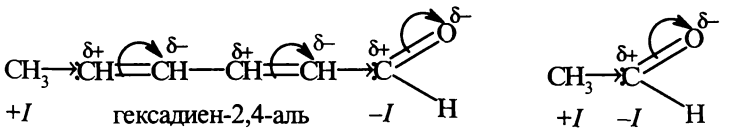
Вследствие сокращения связи она становится прочнее, что доказывается невозможностью реакций винилхлорида с $AgNO_2$, NH_3, NaCN.

Атом галогена обладает двойственной природой: сильным *–I* эффектом и +М эффектом («р–π»). Мезомерный эффект всегда положителен у атомов с неподеленными электронными парами. Последовательность величины +М эффекта у галогенов F > Cl > Br > I основана на том, что у атома фтора, как и у углерода, валентные электроны находятся на 2р-уровне, а у Cl, Br, I — на 3р-, 4р- и 5р-уровнях.Отрицательным мезомерным эффектом обладают группы: $-NO_2$, –CN, >CO, $-SO_3H$. Двумя противоположными эффектами (–I и +М) обладают группы $-NH_2$, –OH, –OR.

Основные характеристики мезомерного эффекта:

1. Мезомерный эффект возможен только в копланарной (плоской) сопряженной системе.

2. В отличие от индуктивного эффекта, затухающего по цепи, мезомерный эффект по системе сопряженных связей может передаваться очень далеко без затухания, создавая в молекуле альтернирующие (чередующиеся) заряды:



гексадиен-2,4-аль
(сорбиновый альдегид)

CH_3-группа в сорбиновом альдегиде подвергается воздействию карбонильной группы точно так же, как и в уксусном альдегиде.

3. Индуктивный эффект не изменяет характера перекрывания атомных орбиталей (происходит только сдвиг электронов), а мезомерный эффект изменяет характер перекрывания атомных орбиталей, изменяя длины связей.

Индуктивный и мезомерный эффекты действуют и в нереагирующей молекуле. Когда к такой молекуле подходит полярный реагент (тем более ионный), эффекты значительно усиливаются, что характеризует уже не *полярность*, а *поляризуемость* молекулы (см. табл.1).

Классификация органических реакций и реагентов

Органические реакции можно классифицировать по характеру химических превращений (по результатам реакции):

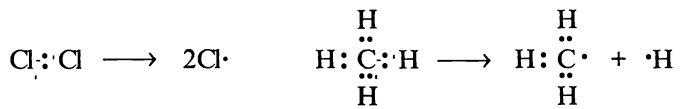
реакции замещения (S — substitution) $CH_4 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + HBr$

реакции присоединения (A — addition) $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$

реакции отщепления (E — elimination) $Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br + Zn \rightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$

В современной органической химии появилась возможность классифицировать реакции по их механизмам. При изучении механизмов устанавливают, какие именно, в каком порядке и каким путем разрываются старые ковалентные связи и образуются новые связи. По способу разрыва ковалентной связи различают: *гомолитический* (радикальный) и *гетеролитический* (ионный) разрывы.

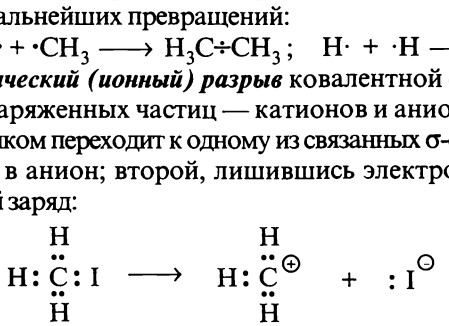
Гомолитический разрыв связи заключается в том, что общая электронная пара разъединяется, каждый из образующихся осколков (свободных радикалов, атомов) получает один неспаренный электрон:



Радикальному разрыву подвергаются обычно неполярные или малополярные ковалентные связи при высокой температуре, под действием ультрафиолетового света или радиоактивного излучения, под воздействием свободных радикалов. Свободные радикалы неустойчивы (для свободного радикала $^{\cdot}CH_3$ время существования составляет приблизительно 10^{-3} с), чрезвычайно реакционноспособны, стабилизируются путем дальнейших превращений:

$$H_3C^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3 \longrightarrow H_3C{\div}CH_3; \quad H^{\cdot} + {}^{\cdot}H \longrightarrow H_2$$

Гетеролитический (ионный) разрыв ковалентной связи приводит к образованию заряженных частиц — катионов и анионов. Общая пара электронов целиком переходит к одному из связанных σ-связью партнеров, превращая его в анион; второй, лишившись электрона, приобретает положительный заряд:



иодметан — метилкатион (карбкатион) — иод-анион

К гетеролитическому разрыву склонны сильно полярные и легко поляризуемые связи. Ему способствуют растворители с высокой диэлектрической постоянной и большой полярностью, катализаторы, высокая температура. Карбкатионы проявляют *электрофильный характер*, т.е. легко вступают в реакции с частицами, несущими неподеленную электронную пару — нуклеофилами («любящими ядро»). Например:

$$\underset{\text{электрофил}}{CH_3^{\oplus}} + \underset{\text{нуклеофил}}{^{\ominus}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H} \longrightarrow \underset{\text{нейтральная молекула}}{CH_3:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H}$$

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

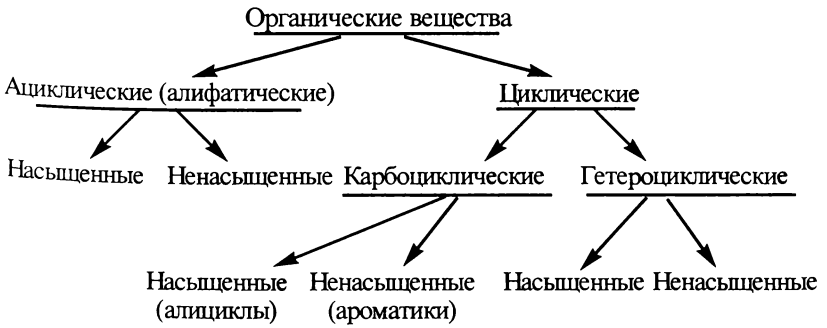
$$CH_3:Na \longrightarrow CH_3^{\ominus}: + Na^{\oplus}$$

Карбанионы взаимодействуют с *электрофильными* («любящими электроны») реагентами (протонами, катионами металлов, карбкатионами).

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На основе теории Бутлерова была построена классификация органических соединений. В ее основу положен генетический принцип (принцип развития), согласно которому все органические вещества рассматриваются как производные углеводородов.

I. Классификация соединений по характеру углеродной цепи:



II. Классификация соединений по характеру функциональной группы:

1. Углеводороды R–H
2. Галогенопроизводные углеводородов R–X
3. Спирты R–OH
4. Альдегиды $R-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ кетоны $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}>C=O$
5. Кислоты $R-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$
6. Простые эфиры R_1-O-R_2
7. Сложные эфиры $R_1-C\begin{matrix}O\\OR_2\end{matrix}$
8. N-Содержащие соединения
9. S-Содержащие соединения
10. Металлоорганические соединения
11. Сложные органические соединения:
    а) белки;
    б) нуклеиновые кислоты;
    в) углеводы;
    г) витамины;
    д) антибиотики
    и т.д.

Самый простой класс — углеводороды. Замещая атомы водорода на функциональные группы, получают разнообразные производные углеводородов. Функциональные группы обладают характерной реакционной способностью, определяют химическое поведение молекулы и ее принадлежность к определенному классу органических соединений.

Если в молекуле несколько одинаковых функциональных групп, вещество называется *полифункциональным*:

CH_3-CH_2-OH

монофункциональное гидроксильное соединение (этанол)

$$\begin{matrix}CH_2-&CH-&CH_2\\|&|&|\\OH&OH&OH\end{matrix}$$

полифункциональное гидроксильное соединение (глицерин)

Органические соединения, характеризующиеся присутствием в молекуле нескольких разных функциональных групп, называются *гетерофункциональными*:

$$\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\NH_2\end{matrix}$$

аминоуксусная кислота (глицин)

Важным в органической химии является понятие о *гомологическом ряде*. Так называют ряд соединений, обладающих сходными химическими свойствами и отличающихся на одну или несколько метиленовых групп $-CH_2-$. Так, гомологами являются CH_3-CH_3 и $CH_3(CH_2)_3CH_3$; CH_3OH и $CH_3CH_2CH_2OH$; CH_3COOH и $CH_3(CH_2)_{16}COOH$.

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Правила международной номенклатуры (IUPAC) рекомендуют для образования названий органических соединений несколько принципов, один из которых — принцип замещения.

Основные правила заместительной номенклатуры:

1. В основе названия лежит главная цепь молекулы.
2. Характеристические группы и заместители обозначаются префиксами и суффиксами.
3. Нумеруются атомы углерода главной цепи.
4. Характеристические группы подразделяются по старшинству. Например, группы: –COOH, –COOR, –C≡N, –CH=O, >C=O, –OH, $–NH_2$ перечислены в порядке уменьшения старшинства.

В название в виде суффиксов включают обозначение двойных и тройных связей и главную (старшую) характеристическую группу, остальные характеристические группы называют в префиксах в алфавитном порядке. Нумерацию начинают с того конца углеродной цепи, к которому ближе расположена старшая характеристическая группа.

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды являются родоначальниками всех остальных классов органических соединений. В зависимости от строения они делятся на предельные углеводороды (алканы) и непредельные (алкены, алкины, алкадиены). Различают углеводороды с открытой цепью атомов — ациклические и замкнутые в циклы — циклические.

Углеводороды

Ациклические (алифатические)

Предельные (насыщенные, алканы)

Непредельные (ненасыщенные)

Алкены (этиленовые)

Алкадиены (диеновые)

Алкины (ацетиленовые)

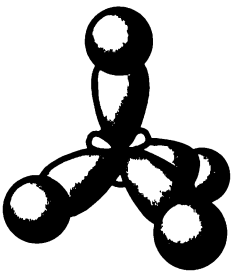
Циклические

Алицикли-ческие

Аромати-ческие

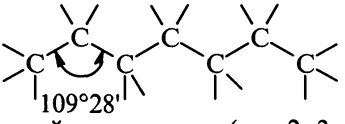
Гетероцик-лические

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ — АЛКАНЫ



Общая формула алканов — C_nH_{2n+2}, все атомы углерода в sp^3-гибридизации, каждый образует четыре σ-связи, направленные под углом 109°28'. Простейший представитель алканов — метан CH_4 (n=1). Четыре sp^3-гибридные орбитали атома углерода в молекуле метана направлены к углам тетраэдра и перекрываются с s-орбиталями четырех атомов водорода, образуя 4 σ-связи.

Молекулы алканов с большим числом углеродных атомов имеют зигзагообразное строение:



Каждый последующий углеводород (n = 2, 3, 4,) отличается от предыдущего на CH_2-группу (гомологическая разность). Углеводороды составляют *гомологический ряд* (от греч. homologos — сходный). Электронное и пространственное строение алканов сходно со строением метана.

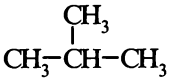
Одновалентные остатки, получающиеся при отнятии атома водорода от алканов, получили название алкильных радикалов. В табл.2 приведены первые члены гомологического ряда алканов и их углеводородные радикалы.

Таблица 2. Гомологический ряд алканов

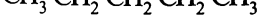
Формула	Название	Т.кип., °С		Радикал	Название радикала
CH_4	метан	–161,6	газы	CH_3–	метил
C_2H_6	этан	–88,6		CH_3CH_2–	этил
C_3H_8	пропан	–42,1		$CH_3CH_2CH_2$–	пропил
C_4H_{10}	бутан	–0,5		$CH_3(CH_2)_2CH_2$–	бутил
C_5H_{12}	пентан	+36,1		$CH_3(CH_2)_3CH_2$–	пентил
C_6H_{14}	гексан	+68,7		$CH_3(CH_2)_4CH_2$–	гексил
C_7H_{16}	гептан	+98,5	жид-	$CH_3(CH_2)_5CH_2$–	гептил
C_8H_{18}	октан	+125,6	кости	$CH_3(CH_2)_6CH_2$–	октил
C_9H_{20}	нонан	+150,7		C_9H_{19}–	нонил
$C_{10}H_{22}$	декан	+174,0		$C_{10}H_{21}$–	децил

Начиная с бутана, у алканов возможно наличие изомеров. Бутан имеет два изомера, пентан — три, декан — 75 изомеров.

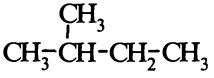
н-бутан



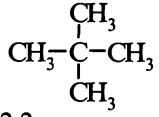
2-метилпропан, изобутан



н-пентан



2-метилбутан, изопентан



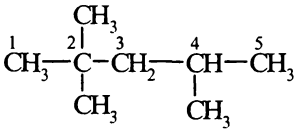
2,2-диметилпропан, неопентан

Названия алканов с разветвленной цепью строятся следующим образом:

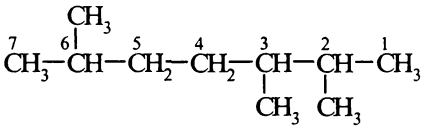
1. За основу названия берут самую длинную, с максимальным числом разветвлений, углеродную цепь.

2. Нумерацию цепи проводят с того конца, к которому ближе заместитель. Если разные алкилы находятся на равном расстоянии от обоих концов цепи, нумерацию ведут таким образом, чтобы заместители назывались по алфавиту.

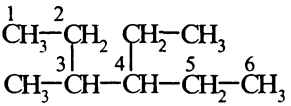
Примеры:



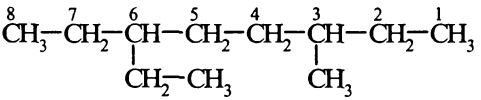
2,2,4-триметилпентан (но не 2,4,4-триметилпентан)



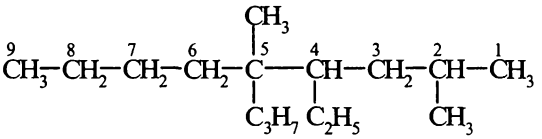
2,3,6-триметилгептан (но не 2,5,6-триметилгептан)



3-метил-4-этилгексан

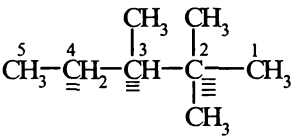


3-метил-6-этилоктан (но не 3-этил-6-метилоктан)



2,5-диметил -5-пропил- 4-этилнонан

«а»



2,2,3-триметилпентан

Цифра перед названием радикала соответствует номеру углеродного атома главной цепи, при котором стоит радикал. Несколько одинаковых радикалов обозначают греческими числительными ди-, три-, тетра-...

Атом углерода, соединенный только с одним другим атомом углерода, называется *первичным*, с двумя другими атомами — *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. В молекуле «а» пять первичных, один вторичный, один третичный и один четвертичный атом углерода.

Получение алканов

Главный природный источник алканов — нефть, а для низкомолекулярных алканов — газ. В лаборатории их можно получить следующими способами:

Реакция Вюрца:

$$CH_3{-}Br + 2Na + Br{-}CH_3 \xrightarrow{t^\circ} CH_3{-}CH_3 + 2NaBr$$

В случае применения разных галогенопроизводных получают смесь углеводородов:

$$3R{-}X + 6Na + 3X{-}R' \xrightarrow[-6NaX]{} \begin{cases} R{-}R' \\ R{-}R \\ R'{-}R' \end{cases}$$

Реакция Дюма:

$$CH_3{-}C{<}^{O}_{ONa} + NaOH \xrightarrow{>t^\circ} CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

Восстановление

а) алкенов или алкинов: $CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{кат.} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$;

б) галогенопроизводных: $CH_3{-}CH_2{-}I + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + HI$.

Гидролиз карбида алюминия:

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4\,.$$

Физические свойства алканов

Четыре первых гомолога ряда метана — газообразные вещества; от пентана (C_5) до пентадекана (C_{15}) — жидкости; начиная с гексадекана и выше — твердые вещества. С ростом молекулярной массы углеводорода возрастают температуры кипения и плавления, плотность. Алканы легче воды, в ней нерастворимы, однако хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства алканов

При обычных условиях алканы обладают большой химической инертностью. Конц. H_2SO_4 и $KMnO_4$ при комнатной температуре на алканы не действуют. Их химические превращения могут происходить либо за счет разрыва цепи углеродных атомов (реакции расщепления), либо за счет отрыва атомов водорода с последующим замещением их другими атомами или группами (реакции замещения).

1. ***Галогенирование***. Замещение атомов водорода в алканах галогенами — одна из наиболее характерных реакций. Со свободным фтором реакция идет со взрывом. Разбавление фтора азотом позволяет получить с высокими выходами полифторзамещенные соединения — ценные химически стойкие вещества:

$$CH_4 + 4F_2 \xrightarrow{N_2} CF_4 + 4HF$$

Хлор реагирует с алканами только под влиянием света, нагревания (300°С) или в присутствии катализаторов.

В результате многочисленных работ по фотохимическому хлорированию был установлен цепной радикальный механизм реакции (S_R):

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

Под влиянием света происходит гомолитический разрыв связи в молекуле хлора —она распадается на два свободных радикала:

$$Cl{:}Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot.$$

Связь разрывается именно в молекуле хлора, а не метана, т.к. энергия связи С–Н составляет 435 кДж/моль, а связи Cl–Cl — 243 кДж/моль. Радикал Cl· атакует молекулу алкана:

$$H_3C{\div}H + \cdot Cl \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl$$

Образовавшийся свободный радикал $\cdot CH_3$ может реагировать:

$$\cdot CH_3 \xrightarrow{Cl\cdot} CH_3{\div}Cl \quad \text{(обрыв цепи)}$$

$$\cdot CH_3 \xrightarrow{Cl{:}Cl} CH_3{\div}Cl + Cl\cdot \quad \text{(развитие цепи)}$$

Когда бóльшая часть метана перейдет в хлорметан, реакция замещения может пойти дальше:

$$CH_3{-}Cl + Cl\cdot \longrightarrow H{+}Cl + \cdot CH_2Cl$$

Новый свободный радикал $\cdot CH_2Cl$ вступит в реакции:

$$\cdot CH_2Cl \xrightarrow{Cl\cdot} CH_2Cl_2 \quad \text{(обрыв цепи)}$$

$$\cdot CH_2Cl \xrightarrow{Cl{:}Cl} CH_2Cl_2 + Cl\cdot \quad \text{(развитие цепи)}$$

дихлорметан

Дальнейший ход радикальной цепной реакции может привести к образованию хлороформа $CHCl_3$ и четыреххлористого углерода CCl_4.

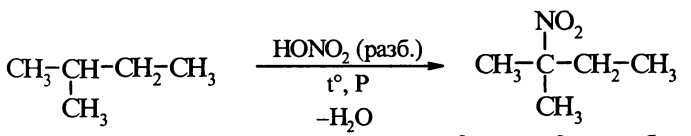
Марковников установил, что после замещения одного атома водорода хлором облегчается замещение оставшихся атомов водорода.

Разработаны промышленные методы хлорирования, при которых получаются преимущественно монохлорпроизводные.

Если в молекуле алкана имеются неравноценные атомы углерода (первичные, вторичные, третичные), то преимущественное направление вступления галогена определяется закономерностями, изученными Марковниковым: легче всего идет реакция замещения у третичного, затем — у вторичного, в последнюю очередь у первичного атома углерода. Эти закономерности, объясняются тем, что энергия связи водорода с первичным, вторичным и третичным атомом углерода неодинакова, она составляет соответственно 415, 390 и 376 кДж/моль. Кроме того, место вступления заместителя в молекулу алкана определяется вероятностью образования того или иного радикала, его стабильностью, его энергетической выгодностью. Радикалы со свободным электроном на третичном атоме углерода более стабильны благодаря сопряжению непарного электрона с электронами соседних С–Н σ-связей.

Фотохимическое бромирование алканов обычно проходит строго избирательно (селективно): скорости бромирования у первичных, вторичных, третичных атомов углерода относятся как 1:82:1600. Для хлорирования это соотношение равно 1:4:5, т.е. проявляется общее правило: более активный реагент действует менее избирательно.

2. ***Нитрование*** (введение нитрогруппы). В 1889 г. Коновалов открыл метод нитрования алканов разбавленной азотной кислотой при нагревании и под давлением. Он исходил из того, что конц. HNO_3 при обычной температуре на алканы не действует, а при повышении температуры вызывает их окисление.



2-метилбутан 2-метил-2-нитробутан

3. ***Сульфохлорирование*** проходит при действии на алканы смеси газов SO_2 и Cl_2:

$$R\text{–}H + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow R\text{–}SO_2Cl + HCl$$

Сульфохлориды легко гидролизуются до сульфокислот:

$$R\text{–}SO_2Cl + HOH \longrightarrow R\text{–}SO_2OH + HCl$$

Соли сульфокислот в смеси с содой или силикатами использовались в качестве моющих средств.

4. ***Реакции окисления***

а) Алканы горят некоптящим пламенем с выделением большого количества теплоты. При сжигании 16 г CH_4 (1 моль) выделяется теплота,

которой вполне достаточно для повышения температуры 2 л воды от 0° до 100°С:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 880 \text{ кДж}$$

б) При 1000°С и выше алканы образуют сажу:

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2\uparrow$$

в) Неполное сгорание алканов приводит к значительному накоплению в атмосфере угарного газа CO, способного соединяться с гемоглобином крови, образуя устойчивый комплекс, вследствие чего гемоглобин теряет способность переносить кислород. В выхлопных газах содержится около 5% CO. У транспортных средств, использующих в качестве топлива CH_4, выбросы CO уменьшаются на 99%.

г) окислением метана получают метиловый спирт и формальдегид:

$$CH_4 \xrightarrow{O_2} CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{O_2} H_2C{=}O$$

Пиролиз метана:

$$2CH_4 + O_2 \cdot \xrightarrow{1500°C} 2CO + 4H_2$$

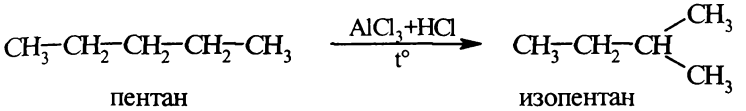
В качестве побочного продукта здесь образуется ацетилен:

$$2CH_4 \xrightarrow{t^\circ} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

5. Термическое разложение алканов. При нагревании (до 500°С) длинноцепные алканы разлагаются с разрывом связей С–С (реакция расщепления) и С–Н (реакции дегидрирования). Химические процессы, происходящие при термическом разложении углеводородов, называют *крекингом*. Термическое разложение молекул при более высоких температурах (до 700°С) — пиролиз — приводит к более глубоким изменениям и частичному образованию углерода:

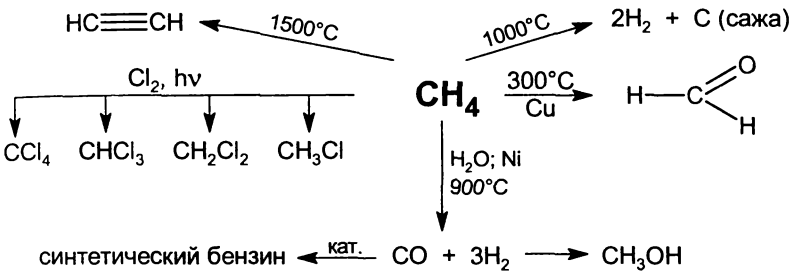
$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2 \\ CH_2{=}CH{-}CH_3 + CH_4 \\ CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2 \\ CH_3{-}CH_3 + CH_4 + C \\ 2CH{\equiv}CH + 3H_2 \end{cases}$$

6. ***Изомеризация*** алканов (при нагревании в присутствии кислот)



Применение метана

Метан — ценное природное сырье. Основные направления использования метана можно представить схемой:

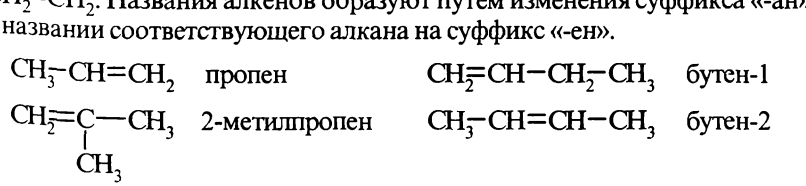


Непредельные углеводороды

В составе молекул этих углеводородов наряду с σ-связями есть и π-связи. Основные реакции, характерные для ненасыщенных углеводородов — реакции присоединения. Однако внутри каждого класса непредельных углеводородов имеются свои особенности, обусловленные строением, распределением электронной плотности.

Алкены. Этиленовые углеводороды

Общая формула алкенов C_nH_{2n}. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Как и алканы, алкены образуют гомологический ряд, простейший представитель которого — этен (этилен) $CH_2=CH_2$. Названия алкенов образуют путем изменения суффикса «-ан» в названии соответствующего алкана на суффикс «-ен».



Наиболее важные углеводородные радикалы: $CH_2=CH–$ этенил (винил); $CH_2=CH–CH_2–$ пропенил-2- (аллил).

Изомерия в ряду алкенов

1. Структурная (изомерия углеродного скелета).

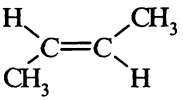
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ $\qquad$ $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$

2. Изомерия положения двойной связи.

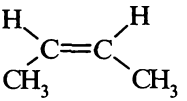
$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_3$ $\qquad$ $\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{4}{C}H_3$

3. Пространственная или стереоизомерия.

транс-изомер



бутен-2

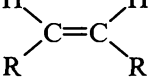


цис-изомер

Для сложных молекул пользуются более общей Z,E-системой обозначения пространственных изомеров:

малый заместитель

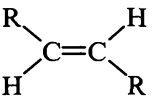
большой заместитель



Z-изомер (zusammen)

малый заместитель

большой заместитель



E-изомер (entgegen)

Номенклатура алкенов

При названии алкена наиболее длинную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе двойная связь:

$\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{5}{C}H_2{-}\overset{6}{C}H_2{-}\overset{7}{C}H_3$ $\qquad$ гептен-2

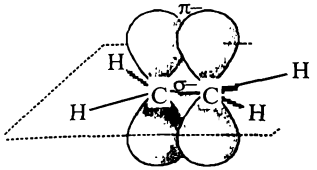
$\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}(CH_3){-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{5}{C}H_3$ $\qquad$ 3-метилпентен-2

$\overset{5}{C}H_3{-}\overset{4}{C}H(CH_3){-}\overset{3}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{1}{C}H_3$ $\qquad$ 4-метилпентен-2

$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}(CH_3)_2{-}\overset{4}{C}H_3$ $\qquad$ 3,3-диметилбутен-1

Строение этилена

Три sp^2-гибридные орбитали каждого атома углерода при двойной связи лежат в одной плоскости под углом 120°. Негибридизованные p-орбитали расположены перпендикулярно этой плоскости и образуют общую пару — π-связь. Энергия разрыва молекулы по двойной связи C=C равна 611 кДж/моль, а по σ-связи 339 кДж/моль. Следовательно, энергия разрыва π-связи составляет 611 – 339 = 272 кДж/моль. π-Электроны легче поддаются влиянию поляризующих растворителей или воздействию атакующих реагентов.



Способы получения алкенов

Дегидрирование алканов:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[t^\circ]{Kat} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2\uparrow$$

$$(CH_2=CH-\dot{C}H_2-CH_3)$$

Дегалогенирование дигалогенопроизводных (атомы галогена рядом):

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}-CH_3 \xrightarrow{Zn\ (пыль)} CH_3-CH=CH-CH_3 + ZnBr_2$$

Дегидрогалогенирование моногалогенопроизводных

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{H}{CH}-CH_3 \xrightarrow[\text{спиртовый раствор}]{NaOH} CH_3-CH=CH-CH_3 + NaBr + H_2O$$

Na^+ $:OH^-$

Реакция подчиняется правилу Зайцева: водород уходит от менее гидрированного атома углерода.

Дегидратация спиртов

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{H}{CH}-CH_3 \xrightarrow[t^\circ]{Al_2O_3\ (H_2SO_4)} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O$$

Реакция подчиняется правилу Зайцева

Неполное гидрирование ацетиленовых углеводородов

Осуществляется над катализатором с пониженной активностью (Fe или «отравленные» серосодержащими соединениями Pt и Pd):

$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[\text{кат.}]{H_2} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

Крекинг нефти (алканов)

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{\text{Кат., t°}} \begin{cases} CH_3{-}CH_3 \quad CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \\ CH_2{=}CH_2 \quad CH_2{=}CH{-}CH_3 \end{cases}$$

Физические свойства алкенов

Этен, пропен и три изомера бутена при комнатной температуре — газы; алкены с числом атомов углерода от 5 до 18 — жидкости; начиная с C_{18} — твердые вещества. Алкены имеют более низкие температуры кипения, чем соответствующие им алканы. Гомологи нормального строения кипят при более высокой температуре, чем их изомеры разветвленного строения.

Химические свойства алкенов

I. Реакции электрофильного присоединения

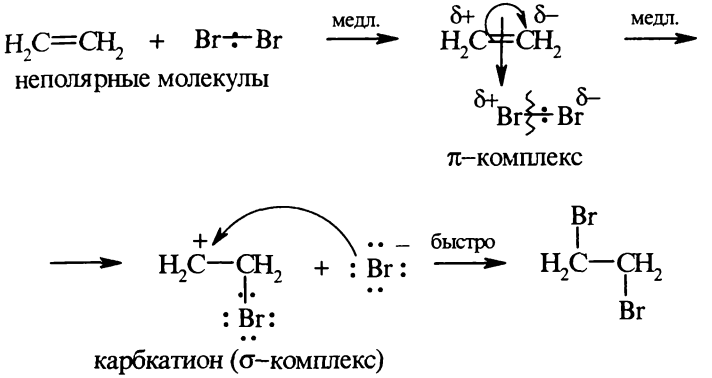
В отличие от насыщенных углеводородов, алкены вступают в реакции присоединения:

$$CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow[\text{Kat}]{H_2} CH_3{-}CH_3 & \text{(гидрирование)} \\ \xrightarrow{Hal_2} Hal{-}CH_2{-}CH_2{-}Hal & \text{(галогенирование)} \\ \xrightarrow{H{-}Hal} CH_3{-}CH_2{-}Hal & \text{(гидрогалогенирование)} \\ \xrightarrow[(H^+)]{HOH} CH_3{-}CH_2{-}OH & \text{(гидратация)} \end{cases}$$

Обесцвечивание бромной воды при пропускании через нее тока этилена объясняется присоединением брома (реакция бромирования) — это качественная реакция на двойную связь.

В химических превращениях алкены выступают в качестве доноров электронов. Естественно, что с ними будут взаимодействовать электрофильные реагенты (обладающие незаполненными валентными

орбиталями). Эти реакции, протекающие по гетеролитическому механизму, называются ***реакциями электрофильного присоединения*** (A_E). Рассмотрим в качестве примера реакцию бромирования этилена:



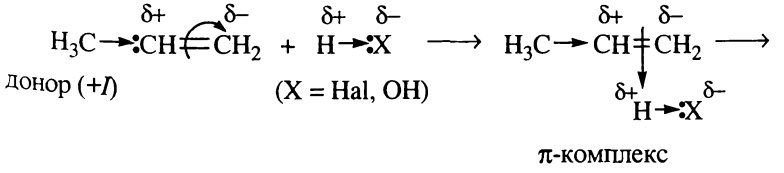
При сближении две неполярные молекулы взаимно поляризуют друг друга, образуя неустойчивый π-комплекс. Затем π-связь и σ-связь Br–Br гетеролитически разрываются. Электрофил $Br^{\oplus}$, захватив π-электроны, образует обычную σ-связь с одним из sp^2-гибридизованных атомов углерода, другой углеродный атом, лишившись своего электрона, заряжается положительно, в результате чего образуется карбкатион (σ-комплекс). Медленные стадии реакции завершаются быстрым взаимодействием карбкатиона с Br-анионом с образованием 1,2-дибромэтана.

Таким же образом идет присоединение к двойной связи галогеноводородов, воды, серной кислоты и других реагентов.

Фтор с алкенами взаимодействует со взрывом, труднее всего присоединяется иод.

Присоединение галогеноводородов

При взаимодействии полярных молекул H–X с несимметричными алкенами реакция проходит по ***правилу Марковникова***: водород присоединяется к более гидрированному атому углерода при двойной связи, а X — к менее гидрированному. Дадим объяснение этому правилу с точки зрения механизма электрофильного присоединения.



$$\longrightarrow \underset{\sigma\text{-комплекс}}{H_3C-\overset{+}{C}H-CH_3} + :X^- \longrightarrow H_3C-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

В молекуле пропена CH_3-группа, обладая избытком электронной плотности на атоме углерода, положительным индуктивным эффектом смещает подвижную пару π-электронов двойной связи на CH_2-группу и предопределяет присоединение полярных молекул HX (HCl, HBr, HI), HOH и т.д. Поляризация двойной связи наблюдается уже в исходной нереагирующей молекуле (*статический эффект*); в образовавшемся π-комплексе полярность связей в обеих молекулах усиливается; разрывается связь в молекуле HX, образовавшийся протон H^+ присоединяется к тому атому углерода, на котором сконцентрирован избыток электронной плотности.

Для более полного объяснения правила Марковникова нужно рассматривать еще и *динамический эффект*, проявляющийся в момент реакции: в первую стадию реакции A_E протон может присоединиться к алкену по-разному. В зависимости от места его присоединения могут получиться два катиона:

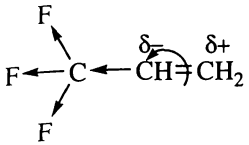
$$CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow \begin{cases} CH_3\rightarrow\overset{+}{C}H\leftarrow CH_3 & 1 \\ CH_3-CH_2\rightarrow\overset{+}{C}H_2 & 2 \end{cases}$$

Катион (1) энергетически выгоднее катиона (2), т.к. положительный заряд на вторичном атоме углерода частично гасится $+I$ эффектом двух метильных групп. В катионе (2) положительный заряд находится под влиянием только одного радикала CH_3CH_2–, обладающего $+I$ эффектом, поэтому более вероятно образование катиона (1). На второй быстрой стадии реакции он вступит во взаимодействие с анионом X^-

Обобщая этот пример, можно сказать, что органические реакции вообще предпочтительнее идут через те промежуточно образующиеся частицы, в которых заряд не остается сосредоточенным у одного атома, а делокализуется между несколькими атомами. Вероятность образования частиц с делокализованными зарядами (или электронами, см. реакции A_R) возрастает, т.к. они обладают меньшей энергией.

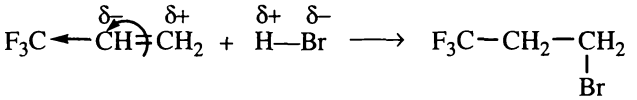
Рассмотренный пример реакций присоединения позволяет сделать заключение, что $+I$ эффект углеводородного радикала повышает электронную плотность π-связи, поляризуя ее. Поэтому реакции присоединения к пропену идут быстрее, чем к этилену.

Правило Марковникова ***не выполняется***, если в молекуле имеются электроотрицательные атомы. Например:

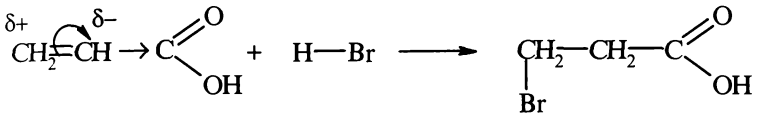


Электронная плотность в группе CF_3 смещена к атомам фтора. Для компенсации возникшего положительного заряда углерод группы CF_3 стягивает на себя π-электроны двойной связи и вызывает ее поляризацию.

Например, присоединение бромоводорода будет проходить против правила Марковникова:



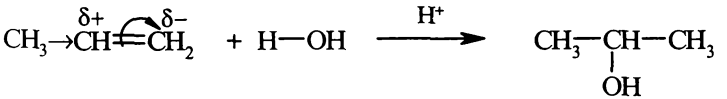
Аналогично пойдет реакция:



3-бромпропановая кислота

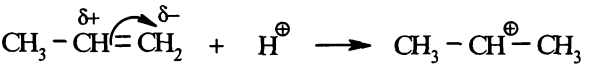
Присоединение воды

В присутствии кислот вода присоединяется к алканам по правилу Марковникова:



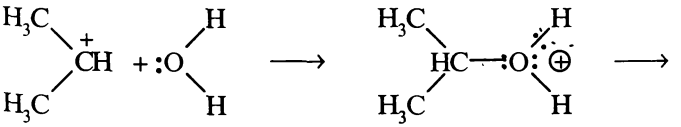
Механизм реакции — A_E.

Алкен и вода — основания (доноры электронов). Минеральная кислота понижает основность алкена, переводя его в кислоту (карбкатион):

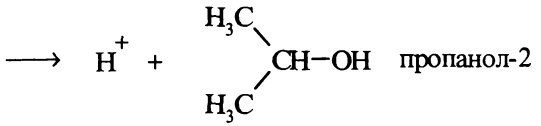


основание кислота

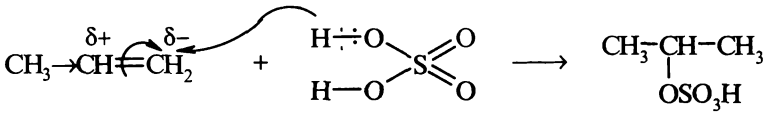
Карбкатион взаимодействует с водой:



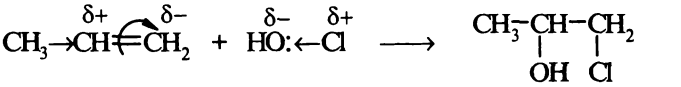
кислота основание оксониевый катион



Подобным же образом идет реакция и с серной кислотой:



Присоединение хлорноватистой кислоты:

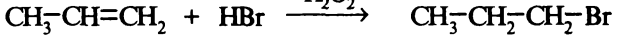


1-хлорпропанол-2

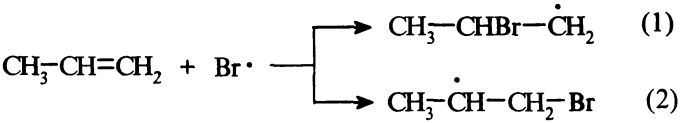
II. Реакции радикального механизма A_R

В присутствии пероксидов бромоводород присоединяется к алкен против правила Марковникова (эффект Хараша), т.к. реакция в этом случ идет по радикальному механизму A_R:

Первая стадия реакции — образование свободного радикала:



Возникший радикал, атакуя пропен, обобщает свой непарный электр либо с p-электроном атома углерода группы –CH= с образовани свободного радикала, в котором непарный электрон на первичном ато углерода (1), либо с p-электроном группы $=CH_2$ с образовани вторичного свободного радикала (2) — *энергетически более выгодно* который и продолжает реакцию с HBr:



В более жестких условиях (газовая фаза, 500°С) галогены не присоединяются по двойной связи, а происходит галогенирование в α-положение («аллильное» замещение):

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

III. Реакции окисления

Реакция Вагнера

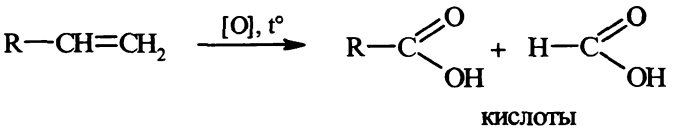
Качественная реакция — обесцвечивание раствора перманганата при комнатной температуре:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + 2KOH + 2MnO_2$$

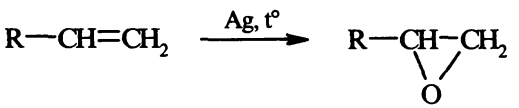
или схема:

$$CH_2{=}CH_2 + [O] + HOH \longrightarrow HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

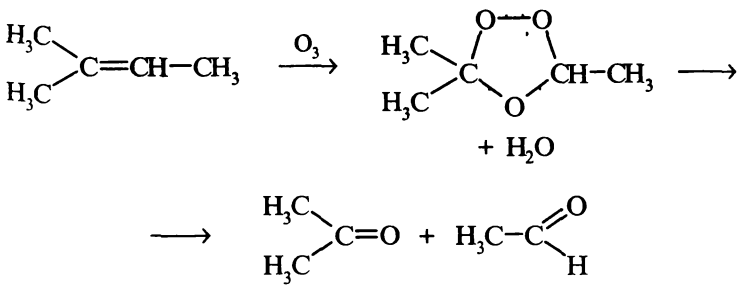
Энергичное окисление



Окисление в присутствии серебра при нагревании:



Озонирование — реакция Гарриеса:



По полученным продуктам реакции можно установить строение непредельных углеводородов.

Горение

Как и все углеводороды, алкены горят:

$$C_4H_8 + 6O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 4H_2O$$

IV. Реакции полимеризации алкенов

Полимеризация — последовательное соединение молекул в длинные цепи (образование высокомолекулярных соединений). Особо важное значение получила реакция полимеризации этилена и пропена в полимеры с молекулярной массой ~10^5. Процесс полимеризации может активироваться как свободными радикалами, так и ионами.

$$n(CH_2{=}CH_2) \xrightarrow{\text{кат.; P; t°}} \ldots\!\left(CH_2{-}CH_2\right)_m\!\ldots \qquad \text{полиэтилен}$$

$$n(CH_3{-}CH{=}CH_2) \xrightarrow{\text{кат.; P; t°}} \ldots\!\left(CH(CH_3){-}CH_2\right)_m\!\ldots \qquad \text{полипропилен}$$

m – степень полимеризации

Прочные эластичные полимеры являются одним из лучших материалов для изготовления сосудов, используемых в хирургической практике.

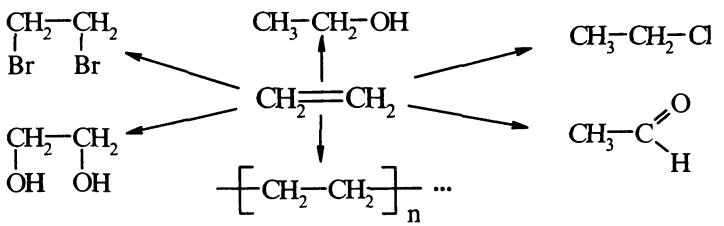
V. Изомеризация алкенов

Под влиянием различных катализаторов (кислоты, $ZnCl_2$) при нагревании происходит перемещение двойной связи в цепи:

$$(H_3C)_2CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{кат.; t°}} (H_3C)_2C{=}CH{-}CH_3$$

Применение этилена

К числу производств, основанных на использовании этилена, получивших широкое промышленное развитие, относятся в первую очередь его полимеризация, его окисление в окись этилена, гидратация в этиловый спирт. Многообразие синтезов, основанных на использовании этилена, можно проиллюстрировать следующей схемой:

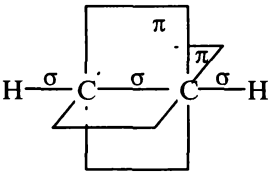


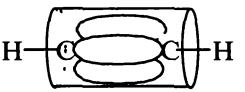
Алкины. Ацетиленовые углеводороды

Алкины – ацетиленовые углеводороды общей формулы C_nH_{2n-2}; содержат тройную связь между sp-гибридными атомами углерода. Тройная связь образована одной σ- (перекрыванием двух гибридизованных орбиталей под углом 180°) и двумя π-связями (перекрыванием двух негибридизованных p-электронов одного атома углерода с двумя p-электронами другого). π-Связи расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях:

C_2H_2
этин;
ацетилен

$H-C\equiv C-H$





Молекула ацетилена характеризуется цилиндрическим распределением электронной плотности.

Названия алкинов образуют путем изменения суффикса «-ан» соответствующего алкана на суффикс «-ин».

$CH\equiv C-CH_3$ — C_3H_4, пропин

$CH\equiv C-CH_2-CH_3$ — C_4H_6, бутин-1

$CH_3-C\equiv C-CH_3$ — C_4H_6, бутин-2

$CH\equiv C-CH(CH_3)-CH_3$ — C_5H_8, 3-метилбутин-1

$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ — C_5H_8, пентин-1

$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$ — C_5H_8, пентин-2

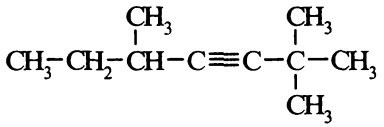
Для алкинов характерны два вида изомерии: структурная и изомерия положения тройной связи.

Номенклатура

$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$ — пентин-2

$CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)-CH_3$ — 4-метилпентин-2

$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H(\overset{6}{C}H_2\overset{7}{C}H_3)-CH_3$ — 5-метилгептин-2



2,2,5-триметилгептин-3

Способы получения алкинов

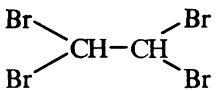
Дегидрирование алканов или алкенов

$$H_3C{-}CH_3 \xrightarrow{\text{Кат., t°}} HC{\equiv}CH + 2H_2$$

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{Кат., t°}} HC{\equiv}CH + H_2$$

Дегалогенирование тетрагалогенпроизводных

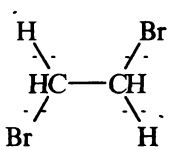
Атомы галогена расположены у соседних атомов углерода:



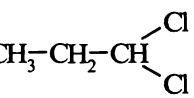
$$\xrightarrow{\text{Zn (Mg)}} HC{\equiv}CH + 2ZnBr_2\ (2MgBr_2)$$

Дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных

Атомы галогена расположены у соседних или у одного атома углеро

а) 

$$\xrightarrow[\text{(спирт)}]{2NaOH} HC{\equiv}CH + 2NaBr + 2H_2O$$

б) 

$$\xrightarrow[\text{(спирт)}]{2NaOH} CH_3{-}C{\equiv}CH + 2NaCl + 2H_2O$$

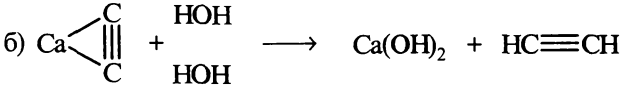
Пиролиз метана:

$$2CH_4 \xrightarrow{1400°C} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

Синтез ацетилена из неорганических соединений

Гидролиз карбида кальция:

$$\text{а)}\ CaO + 3C \xrightarrow{2500°C} CaC_2 + CO$$



Физические свойства

Алкины C_2–C_4 — газы; C_5–C_{13} — жидкости; начиная с C_{16} — твердые вещества. Положение тройной связи в молекуле влияет на температуру кипения.

Химические свойства

Химические свойства ацетилена обусловлены строением его молекулы. Ацетилен обладает менее кислыми свойствами, чем вода, но он в $\sim 10^{18}$ раз сильнее как кислота, чем этилен. Вклад s-орбитали при гибридизации в ацетилене больше, чем в алканах и алкенах (50%), поэтому форма sp-орбитали приближается к сферической, электроны располагаются ближе к ядру углеродного атома и, следовательно, удерживаются более прочно. Поэтому C(sp) более электроотрицателен, чем $C(sp^2)$ и $C(sp^3)$. Ряд электроотрицательности:

H 2,1; $C(sp^3)$ 2,5; $C(sp^2)$ 2,8; C(sp) 3,1; Cl 3,0.

Сдвиг электронов связи C:←H в сторону атома углерода вызывает увеличение кислых свойств водорода в ацетилене. Ацетилен — «псевдокислота».

$$\overset{\delta+}{H}\rightarrow:\overset{\delta-}{C}\equiv\overset{\delta-}{C}:\leftarrow\overset{\delta+}{H}$$

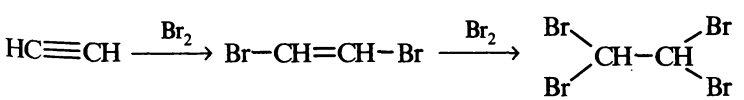
Подобно этиленовым углеводородам, алкины вступают в реакции присоединения (в основном — по механизму электрофильного присоединения A_E).

Гидрирование алкинов

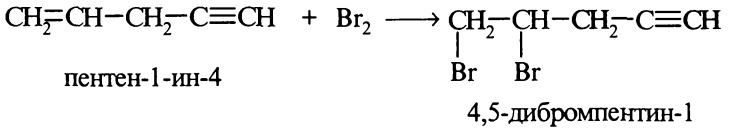
Проходит в присутствии катализатора (Pt, Pd, Ni):

$$HC\equiv CH \xrightarrow{H_2,\ кат.} H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H_2,\ кат.} H_3C{-}CH_3$$

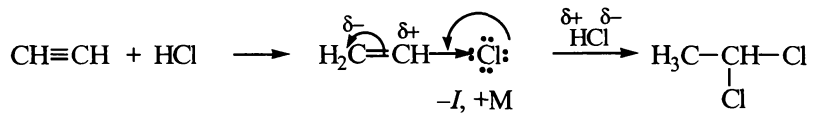
Галогенирование



По отношению к галогенам тройная связь менее реакционна, чем двойная



Гидрогалогенирование алкинов



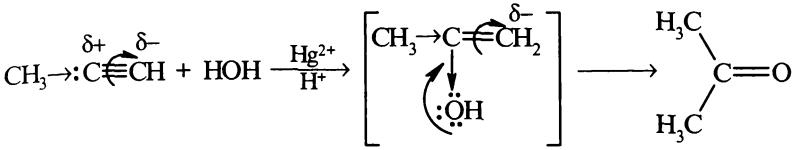
Вторая молекула галогеноводорода присоединяется уже к полярной молекуле хлористого винила, в которой +M эффект хлора (сопряжение электронов хлора через одну σ-связь с π-электронами двойной связи) в момент реакции больше отрицательного –*I*-эффекта — электроны π-связи смещены к более гидрированному атому углерода — присоединение второй молекулы HCl идет по правилу Марковникова.

Гидратация алкинов — реакция Кучерова

Проходит аналогичным образом. Вода присоединяется в кислой среде в присутствии солей ртути (II):

В неустойчивой молекуле винилового спирта +M эффект гидроксигруппы в момент реакции преобладает над –I эффектом, смещая p-электроны π-связи на CH_2-группу. Сдвиг p-электронов с атома кислорода в сопряжение в π-электронами двойной связи ослабляет связь атома водорода с кислородом в OH-группе, водород легко отрывается в виде протона и, захватив пару электронов π-связи, присоединяется по правилу Марковникова: неустойчивый виниловый спирт перегруппировывается в молекулу уксусного альдегида (этаналя).

Присоединение воды к несимметричным алкинам идет по правилу Марковникова (на более гидрированном атоме углерода избыток электронной плотности):



кетон (ацетон)

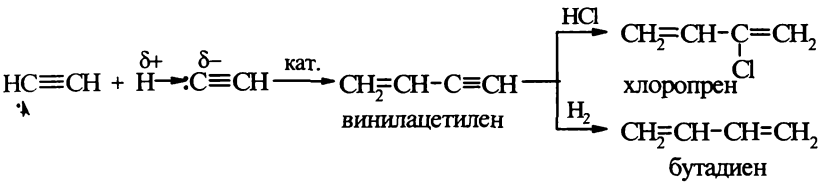
Гидратация ацетилена водяным паром в присутствии катализатора, содержащего оксиды железа и марганца, при 400-460°С приводит к образованию ацетона:

$$2CH{\equiv}CH + 3H_2O \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_3{-}CO{-}CH_3 + 2H_2 + CO_2$$

Этот метод выгоден экономически.

Реакция димеризации ацетилена

Ацетилен пропускают в кислые растворы, содержащие NH_4Cl и Cu_2Cl_2:



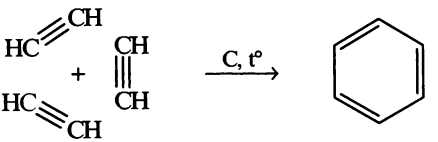
винилацетилен

хлоропрен

бутадиен

Реакция тримеризации ацетилена

Впервые была осуществлена Бертло при длительном нагревании при 400-500°С; усовершенствована Н.Д.Зелинским и Б.А.Казанским (в качестве катализатора был предложен активированный уголь):



Предложенный катализатор позволил увеличить выход бензола с 30 до 70%.

Электронное строение ацетилена и его гомологов обусловливает у них некоторые специфические свойства, отличающие их от этиленовых углеводородов. Это реакции *нуклеофильного присоединения* (A_N) и *реакции замещения*.

Реакции присоединения

а) присоединение спиртов:

$$HC{\equiv}CH + CH_3CH_2OH \xrightarrow[P]{KOH} CH_2{=}CH{-}OCH_2CH_3$$

этилвиниловий ефир

Механизм реакции:

$$HC{\equiv}CH + R\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H \longrightarrow \overset{\ominus}{H}C{=}CH{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}R \xrightarrow{H^+} H_2C{=}CH{-}OR$$

б) присоединение карбоновых кислот:

$$HC{\equiv}CH + H{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{H_3PO_4} H_2C{=}CH{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

винилацетат

в) присоединение HCN:

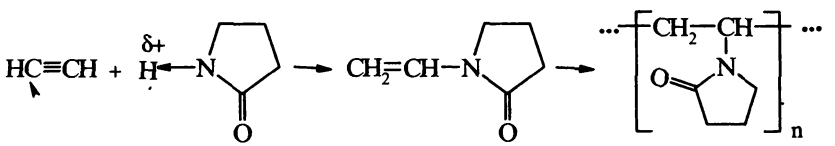
$$HC{\equiv}CH + H{-}{:}CN \xrightarrow{кат.} H_2C{=}CH{-}CN$$ акрилонитрил

Продукты реакций нуклеофильного присоединения — важные мономеры для реакций полимеризации. Их используют для получения каучука, синтетического волокна. Шостаковский (1939 г.) на основе поливинилбутилового эфира создал лекарственный препарат («бальзам Шостаковского») — прекрасное средство для заживления ожогов, ран, язв, обморожений.

$$n\,CH_2{=}\underset{\underset{OC_4H_9}{|}}{CH} \longrightarrow \left[CH_2{-}\underset{\underset{OC_4H_9}{|}}{CH}\right]_m$$

Взаимодействие бутиролактама с ацетиленом

По этой реакции получают N-винилпирролидон, при полимеризации которого образуется поливинилпирролидон. Это синтетическая плазма, используемая при переливании крови любой группы; имеет неограниченный срок хранения.



Реакции замещения

Получение ацетиленидов. Характерным свойством ацетилена и его монозамещенных гомологов является способность замещать на металлы атомы водорода у тройной связи (связь ≡C–H полярна, т.к. C(sp) обладает значительной электроотрицательностью):

$$R{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[-NH_3]{NaNH_2} R{-}C{\equiv}C{-}Na \xrightarrow[-NaBr]{CH_3Br} R{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

Реакция применима для получения дизамещенных гомологов. При пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или меди получаются ацетилениды, выпадающие в виде осадка: ацетилениды серебра желтые, ацетилениды меди — красные.

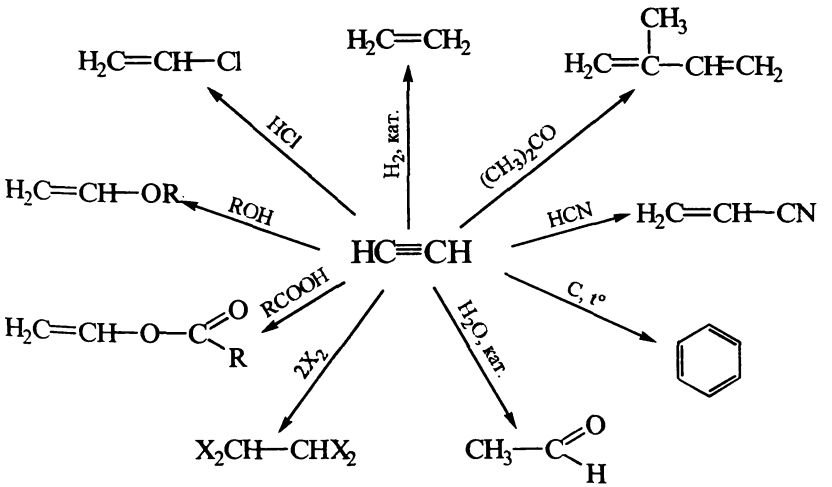
Реакция используется для открытия тройной связи и для выделения ацетиленовых углеводородов из смеси (качественная реакция).

$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

В сухом виде ацетилениды взрывают от трения, удара, нагревания. Во влажном состоянии они нечувствительны к механическим воздействиям.

Применение ацетилена

Мировое производство ацетилена — миллионы тонн. Применяется для сварки металлов, т.к. при горении его в кислороде температура достигает 2800°C. Основные направления органического синтеза на основе ацетилена можно представить схемой:



Алкадиены. Диеновые углеводороды

Диены изомерны алкинам и имеют ту же общую формулу C_nH_{2n-2}. Изомерия диенов обусловлена относительным расположением двойных связей и строением углеродного скелета. По взаимному расположению двойных связей и химическим свойствам диены делятся на три группы:

1. Диены с соседним положением двойных связей — кумулированные (алленовые); они малоустойчивы, легко перегруппировываются в алкины.

$H_2C{=}C{=}CH_2$ аллен

$H_2C{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ пентадиен-1,2

2. Диены с изолированными связями. Их реакции ничем не отличаются от реакций алкенов:

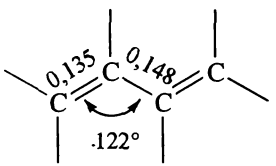
$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{5}{C}H_2{-}\overset{6}{C}H{=}\overset{7}{C}H_2$ гептадиен-1,6

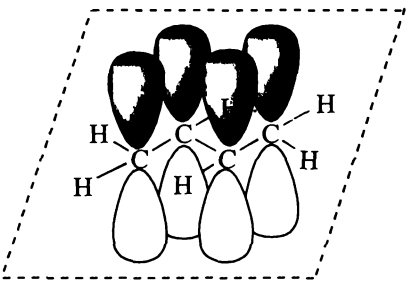
3. Диены, где двойные связи разделены одной σ-связью. Они несколько отличаются по свойствам от алкенов и настолько важны с практической точки зрения, что это послужило причиной выделения их в отдельную группу. Эти диены называют *сопряженными*.

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ бутадиен-1,3

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ пентадиен-1,3

Особые свойства сопряженных диенов объясняются их электронным строением. Рассмотрим строение бутадиена. Экспериментально установлено, что атомы углерода расположены в одной плоскости (sp^2-гибридизация), крайние связи (C_1–C_2 и C_3–C_4) имеют несколько бо́льшую длину, чем в этилене (0,135 нм), а центральная связь (C_2–C_3) короче простой σ-связи в этане (0,148 нм).





Негибридизованные p-электронные орбитали (их четыре), образующие π-связи, перекрываются не только между C_1 и C_2, C_3 и C_4 атомами углерода, но также между C_2 и C_3; хотя в этом случае перекрывание меньше, тем не менее оно вызывает уменьшение длины связи C_2–C_3.

В сопряженных системах образуется общее для всей молекулы электронное облако. Основная особенность сопряженной системы — она реагирует как единое целое.

Химические свойства

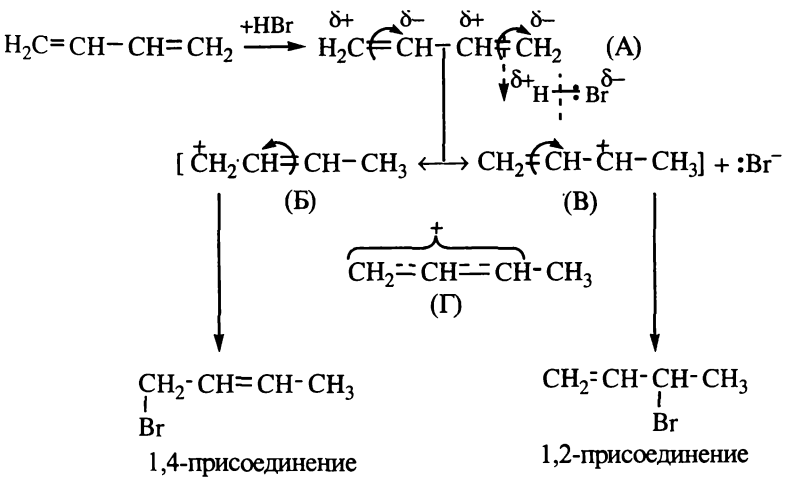
Взаимодействие бутадиена с бромоводородом

Подобно всем реакциям A_E механизма, она начинается с присоединения протона по правилу Марковникова.

Образовавшийся π-комплекс (А) при присоединении протона превращается в *сопряженный* карбкатион с положительным зарядом на 2 и 4 атомах углерода. Его можно изобразить либо формулами (Б) и (В), соединенными обоюдоострой стрелкой, показывающей, что реальная частица представляет собой нечто среднее между ними, либо одной «усредненной» структурой (Г) с делокализованным положительным зарядом.

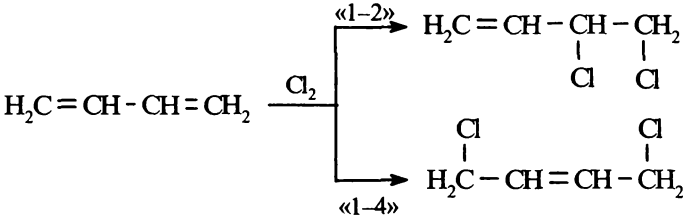
Таким образом, вторая стадия реакции — присоединение $:Br^-$ может протекать как по (В) карбкатиону, так и по (Б). Получаются продукты «1-4-» и «1-2»-присоединения.

Процентный выход того или иного продукта зависит от условий протекания реакции: температурного режима, растворителя.



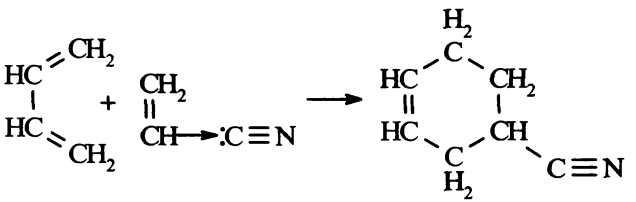
Реакции бромирования, хлорирования и др.

Проходят аналогично, например:



Реакция диенового синтеза (Дильса-Альдера)

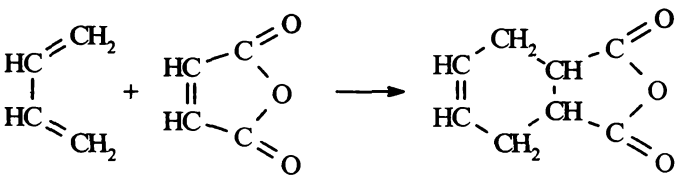
Сопряженные диены взаимодействуют с алкенами, имеющими активированную π-связь (двойная связь называется активированной, если по соседству с нею расположена какая-либо акцепторная или донорная группа). Реакция важна для синтеза сложных природных полициклических структур.



нитрил циклогексенкарбоновой кислоты

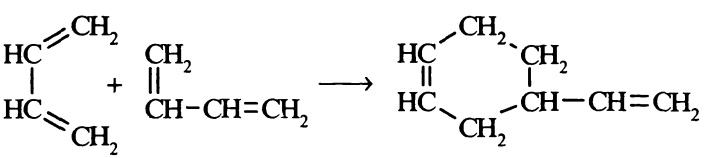
В 1950 г. авторы получили Нобелевскую премию.

Количественно проходит присоединение малеинового ангидрида:



Димеризация бутадиена

Большое значение имеет открытая С.В.Лебедевым димеризация бутадиена в винилциклогексен:



Полимеризация диенов

Для диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями особенно характерна способность под действием различных катализаторов или света, особенно ультрафиолетовых лучей, а иногда самопроизвольно *полимеризоваться* с образованием высокомолекулярных углеводородов. Молекулярная масса таких полимеров достигает нескольких миллионов. Эта реакция лежит в основе получения синтетических каучуков.

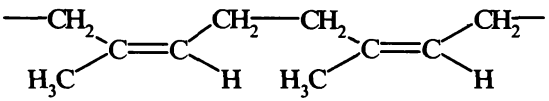
Каучук и изделия из вулканизированного каучука (резины) играют огромную роль в технике и быту. Нет ни одной отрасли народного хозяйства, где бы не применялись резиновые изделия. Поэтому понятен тот огромный интерес, который проявляется к производству искусственного каучука во всех странах.

Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосов (бразильская гевея). Сырой каучук после отделения белковых веществ и кислородсодержащих смол обрабатывают серой или другими содержащими серу веществами и превращают в эластичную массу (резину), содержащую 0,5-5% серы. Вулканизация приводит к потере пластичности, но увеличивается прочность, эластичность. Эбонит содержит 30-50% серы.

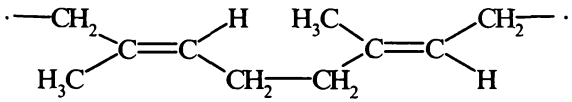
Натуральный каучук представляет собой высокомолекулярный ненасыщенный углеводород, состоящий из повторяющихся изопреновых звеньев (2-метилбутадиеновых фрагментов):

$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \ldots\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2\right)_n\cdots$$

Особенностью каучука является его стереоспецифичность — он имеет *цис*-строение:



Подобным каучуку продуктом является гуттаперча, получаемая из млечного сока растений, произрастающих в Индонезии. Применяется как изоляционный материал. При обычной температуре она жесткая, при нагревании в горячей воде становится мягкой. Представляет собой высокомолекулярный углеводород, имеет *транс*-строение:



Синтетический каучук впервые был получен по способу С.В.Лебедева полимеризацией бутадиена, вырабатываемого из этилового спирта:

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{кат.}} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Позже бутадиен был получен конденсацией ацетилена с формальдегидом:

$$HC{\equiv}CH + 2CH_2O \xrightarrow{\text{кат.}} HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2}$$

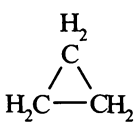
$$\longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{кат.}} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

В настоящее время его получают каталитическим дегидрированием природных газов.

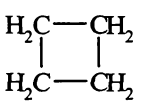
Циклоалканы

Циклоалканы (алициклические углеводороды, полиметиленовые углеводороды, циклопарафины) имеют тот же состав, что и углеводороды ряда этилена C_nH_{2n}, однако это предельные циклические углеводороды, их углеродные атомы связаны лишь σ-связями.

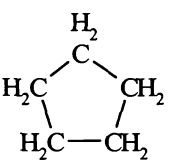
Хотя состав циклоалканов и выражается одной формулой, они не являются гомологами, т.к. их реакционная способность сильно различается.



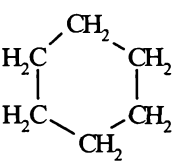
циклопропан



циклобутан



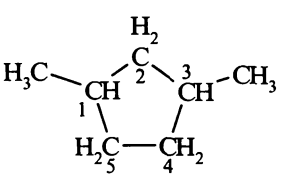
циклопентан



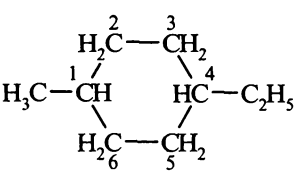
циклогексан

Номенклатура

Заместители в цикле нумеруются таким образом, чтобы сумма номеров была минимальной:



1,3-диметилциклопентан (но не 1,4-диметилциклопентан)



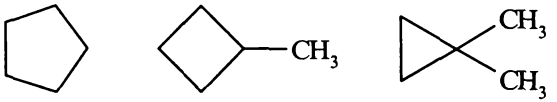
1-метил-4-этилциклогексан

Изомерия

В ряду циклоалканов имеются следующие виды изомерии:

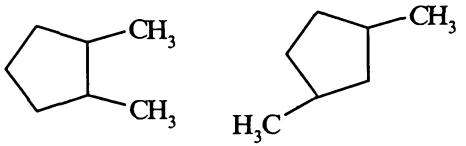
а) изомерия по величине цикла:

C_5H_{10}:



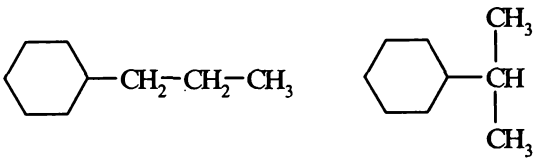
б) изомерия положения заместителей в цикле:

C_7H_{14}:

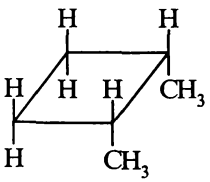


в) изомерия в боковых цепях

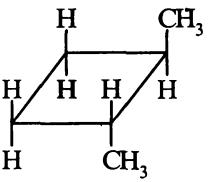
C_9H_{18}:



г) наличие *цис-транс*-изомеров



цис-1,2-диметилциклобутан



транс-1,2-диметилциклобутан

Напряженность циклов. Теория Байера

После того, как было доказано существование циклов с разным числом атомов углерода в кольце, возник вопрос об их относительной устойчивости. Была установлена непрочность трех- и четырехчленных циклов, а шестичленному циклу долгое время приписывали исключительно большую устойчивость по сравнению с другими. Однако постепенно выяснилось, что все циклы, начиная с пятичленного, довольно близки по устойчивости.

Первые общие теоретические представления, касающиеся устойчивости циклов, были высказаны в 1885 г. Байером: 1) циклы должны быть

плоскими; 2) отклонение валентных углов от нормального угла 109°28' является мерой напряженности цикла. Например, для циклопропана такое отклонение равно:

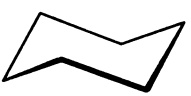
$$\frac{109°28' - 60°}{2} \qquad 24°44'$$

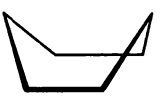
Теоретически для простейших циклов эти отклонения составляют:

циклопропан	+24°44'
циклобутан	+9°44'
циклопентан	+0°44'
циклогексан	–5°16'
циклогептан	–9°33'

Мера напряженности цикла обусловливает легкость или трудность образования цикла и его относительную устойчивость. Таким образом, по Байеру, наиболее устойчивым должен быть циклопентан, а затем — циклогексан. А циклобутан и циклогептан должны обладать меньшей и почти одинаковой устойчивостью. Высшие циклы должны быть все менее и менее устойчивыми.

В дальнейшем оказалось, что этот вывод неверен, т.к. циклы с числом метиленовых групп больше четырех не являются плоскими, их угол не отличается от 109°28' и они почти свободны от напряжения. Для циклогексана, например, существуют две формы (*конформации*) без углового напряжения — «кресло» и «ванна»:


«кресло»

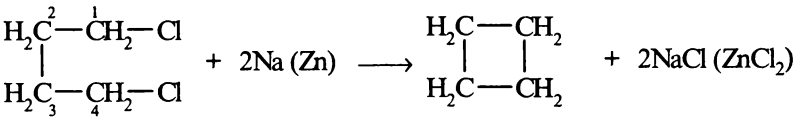

«ванна»

Конформации — это энергетически неравноценные формы молекул, переходящие друг в друга только за счет свободного вращения или изгиба связей.

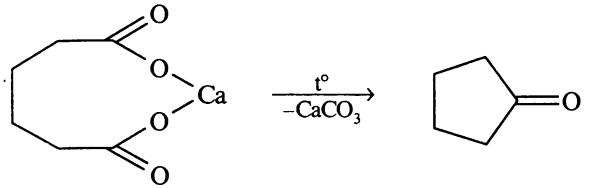
Получение циклоалканов

Реакция Вюрца

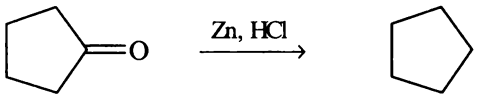
Получают трех-, четырех-, пятичленные циклы:



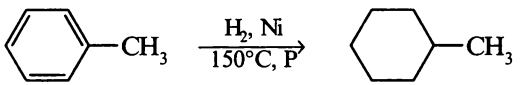
Пиролиз кальциевых солей дикарбоновых кислот



Полученный кетон восстанавливают в углеводород:



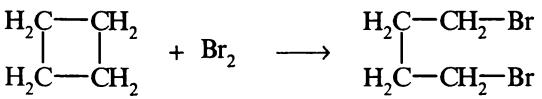
Гидрирование производных бензола:



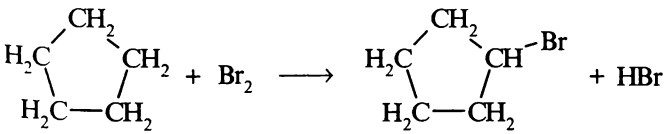
метилбензол (толуол) метилциклогексан

Химические свойства

Циклоалканы, содержащие циклы различного размера, неодинаково ведут себя в химических реакциях. Трех- и четырехчленные циклы отличаются повышенной активностью, для них характерны реакции присоединения, а пятичленные циклы и циклы с бóльшим числом атомов углерода устойчивы и вступают в реакции замещения. Первые ведут себя как алкены, вторые — как алканы.



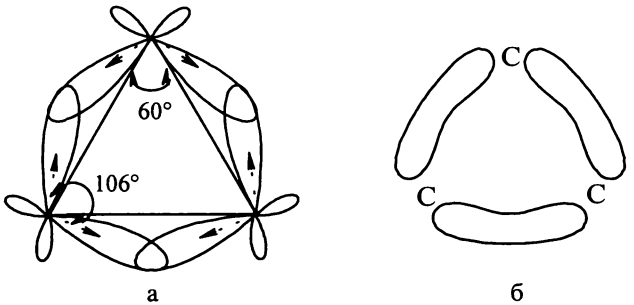
1,4-дибромбутан



бромциклопентан

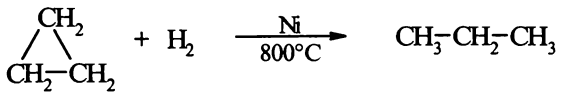
Циклопропан занимает особое место. По современным представлениям σ-связи в циклопропане отличаются от обычных σ-связей. По-видимому, в образовании связей циклопропана участвуют атомные орбитали, не имеющие «чистой» sp^3- или sp^2-гибридизации. Максимумы

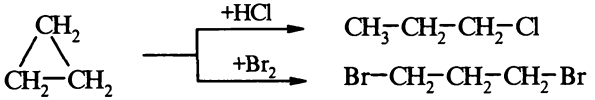
перекрывания электронных облаков вследствие взаимног отталкивания располагаются не на прямых, соединяющих атом углерода. За счет этого напряжение кольца уменьшается (уго увеличивается от 60° до 106°), но связи приобретают частичн ненасыщенный характер («банановые связи»), т.к. в этом случа максимальная электронная плотность расположена вне линии связ между атомами, так же как у π-связи в алкенах.



Перекрывание электронных облаков в циклопропане (а) и распределение максимума электронной плотности (б)

Именно поэтому в циклопропане очень легко разрывается цикл проходят реакции присоединения.

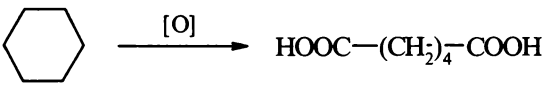




Циклопропан обладает наркотическим действием и применяется медицине для общей анестезии.

Окисление

Циклоалканы (даже первые два члена ряда) довольно стойки действию окислителей. При повышенных температурах сильны окислители разрывают циклы с образованием дикарбоновых кислот:



Нахождение в природе

Нефть — основной природный источник циклоалканов с пятью и шестью атомами углерода в цикле (до 50%), поэтому их называли нафтенами.

В эфирных маслах содержатся в основном циклы с десятью атомами углерода (терпены). В растительных и животных тканях широко распространены производные гексаоксициклогексана — инозиты.

Нефть и ее переработка

Главным природным источником углеводородов является нефть.

Состав нефти различных месторождений неодинаков: в одних случаях преобладают алканы, в других - циклоалканы или ароматики, однако все нефти при перегонке обычно разделяются на фракции: газовая фракция, бензин, реактивное топливо, керосин, дизельное топливо, смазочные масла, парафин, гудрон.

Газовая фракция (т.кип. до 40°С) содержит алканы до C_5, в основном C_3H_8 и C_4H_{10}. Природный газ из газовых месторождений состоит в основном из метана и этана.

Бензин авиационный (т.кип. 40-189°С) — углеводороды C_6–C_{10}. В бензине обнаружено более 100 индивидуальных соединений — нормальные и разветвленные алканы, цикланы и арены.

Реактивное топливо (т.кип. 150-280°С).

Керосин (т.кип. 140-300°С) содержит углеводороды C_7–C_{14}.

Дизельное топливо (200-330°С) углеводороды C_{13}-C_{18}.

Смазочные масла (340-400°С) углеводороды C_{18}-C_{25}.

Парафин (320-500°С) C_{26}-C_{38}; из них выделяют вазелин.

Остаток после перегонки нефти называют асфальтом или гудроном.

Большое значение имеют процессы вторичной переработки нефтяных фракций — их *крекинг*. Дизельное топливо, например, нагревают до 500°С, происходит разрыв связей С–С с образованием алканов и алкенов:

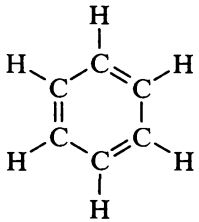
$$C_{13}H_{28} \longrightarrow C_8H_{16} + C_5H_{12}.$$

При *термокаталитическом крекинге* помимо превращения длинных молекул в алканы и алкены с короткими цепями, образуются разветвленные молекулы, циклические; при этом не только увеличивается выход бензина, но и повышается его качество. Если простая перегонка нефти дает около 20% бензина, то в случае термокаталитического крекинга его выход достигает 80%.

Арены. Ароматические углеводороды

В начале второй половины XIX в. ароматическими называли вещества, выделенные из природных душистых веществ — растительных смол,

бальзамов, эфирных масел. В настоящее время к ароматически углеводородам относят соединения с определенным строение Простейший представитель этого класса — бензол — впервые бы получен в 1749 г. Глаубером при разгонке каменноугольной смолы. 1825 г. М.Фарадей выделил его из светильного газа и определ элементный состав — C_6H_6.

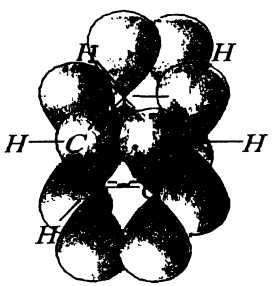


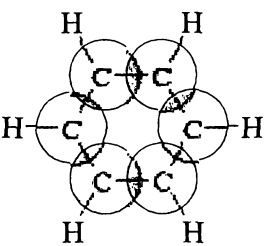
Из многочисленных формул строения, которы предлагались для бензола, начиная с 60-х годо XIX в., наиболее удачной оказалась формул Кекуле (1865 г.), согласно которой бензо представляет собой циклогексатриен — шести членный циклический углеводород с трем сопряженными двойными связями.

Оказалось, что при явной ненасыщенности бензол проявля насыщенный характер (склонность к реакциям замещения, устойчивос к окислению). Реакции присоединения требуют особых условий. Форму Кекуле правильно отражала равноценность всех атомов водорода, но объясняла, почему бензол не имеет типичных свойств непредельно углеводорода. Развитие электронных представлений позволило объясни особенности строения, а следовательно, и химических свойств бензол его гомологов и производных.

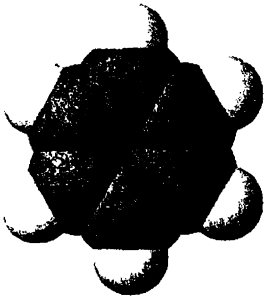
Современные представления о строении бензола

По современным представлениям, атомы углерода в бензоле образу правильный шестиугольник со сторонами длиной 0,140 нм (напомни что длина простой С–С связи 0,154 нм, длина двойной С=С связи 0,1 нм). Все шесть атомов углерода в цикле находятся в состоянии sp^2-гибр дизации, следовательно, вместе с атомами водорода они лежат в одн плоскости; шесть негибридизованных р-электронов каждого атома угл рода расположены перпендикулярно плоскости кольца и образуют *един* *π-электронное* облако над и под кольцом.





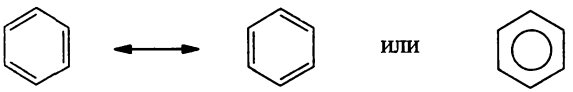
Схематическое из бражение молекул бензола



Модель молекулы бензола Стюарта-Бриглеба

У бензола наблюдается явление кругового сопряжения, что придает ему особую устойчивость: углерод-углеродные связи в кольце обладают повышенной прочностью. Именно этим и объясняются особенности химического поведения бензола и его гомологов. Это в первую очередь легкость образования бензольного кольца, его устойчивость к окислителям и повышенной температуре, инертность по сравнению с алкенами в реакциях присоединения, склонность к реакциям замещения. Совокупность этих свойств получила название «ароматический характер».

Таким образом, истинное строение бензола является мезомерным (промежуточным) между крайними возможностями, изображаемыми формулами Кекуле:

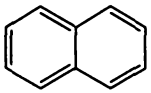


Хотя именно эти формулы более точно отражают особенности строения бензола, формула Кекуле продолжает применяться. Однако, используя ее, нельзя забывать о ее недостатках.

Реальная молекула бензола обладает энергией (*энергия сопряжения*) на 153 кДж/моль меньшей, чем рассчитанная по формуле Кекуле (содержащей три π-связи). $E_{сопр}$ бензола примерно в 10 раз превышает $E_{сопр}$ бутадиена.

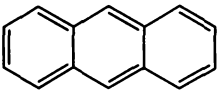
В 1931 г. Хюккель на основании квантово-механических расчетов сформулировал правило, согласно которому соединение должно проявлять ароматические свойства, если: 1) в его молекуле содержится плоское кольцо (sp^2-гибридизация атомов углерода); 2) сопряженная система p-электронных орбиталей, образующих π-связи (необходимым условием сопряжения является параллельность осей p-орбиталей, т.к. иначе сопряжение нарушается и ароматический характер системы исчезает); 3) количество сопряженных электронных орбиталей должно подчиняться

формуле Хюккеля (4n+2), где n — любое целое число. Примерами таких углеводородов могут служить (помимо бензола, n=1):

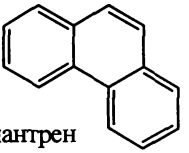


нафталин

n = 2,
10π-электронов



антрацен



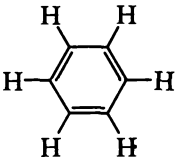
фенантрен

n = 3, 14π-электронов

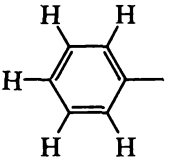
Гомологический ряд бензола. Изомерия

Общая формула гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6}.

C_6H_6

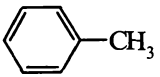


C_6H_5– фенил
(Ar – арил)



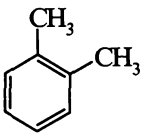
У монозамещенных бензола изомеров нет (атомы углерода в кольце равноценны).

C_7H_8:

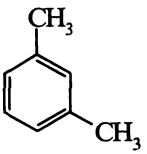


метилбензол (толуол); C_6H_5—CH_3

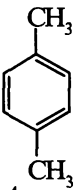
C_8H_{10}



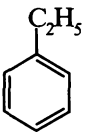
1,2-диметилбензол (орто-ксилол)



1,3-диметилбензол (мета-ксилол)



1,4-диметилбензол (пара-ксилол)

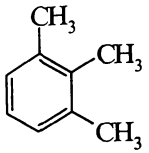


этилбензол
C_6H_5–C_2H_5

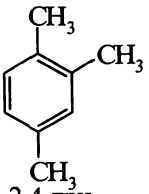
$C_6H_4(CH_3)_2$

Как видно из приведенного примера, изомерия ароматических углеводородов C_8H_{10} обусловлена положением заместителей относительно друг друга (*о*-, *м*-, *п*-диметилбензол) и характером заместителей (CH_3- и C_2H_5-).

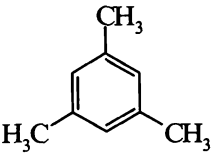
C_9H_{12}



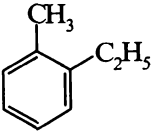
1,2,3-триметилбензол



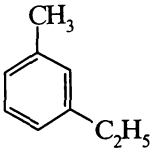
1,2,4-триметилбензол



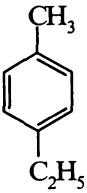
1,3,5-триметилбензол



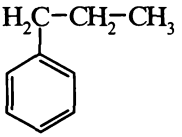
орто-метилэтилбензол



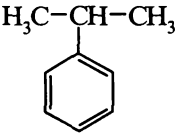
мета-метилэтилбензол



пара-метилэтилбензол



пропилбензол

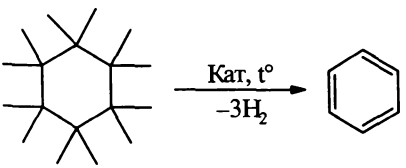


изопропилбензол

Способы получения бензола и его гомологов

Наиболее ценным источником ароматических соединений является ***каменный уголь***. При нагревании его без доступа воздуха при 1000°С в коксовых печах получают смолу, содержащую свыше 300 ароматических соединений (из которых выделяют более 160 продуктов). Из 1000 кг каменноугольной смолы получают: 16 кг бензола, 2,5 кг толуола, 0,3 кг ксилолов, 20 кг фенола и крезолов, от 20 до 60 кг нафталина, от 5 до 20 кг антрацена.

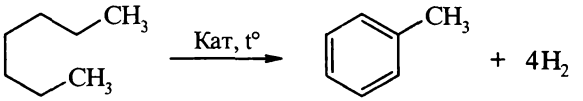
Основное количество аренов получают при ***химической переработке нефти*** (ее ароматизация). Сущность процесса — термическое каталитическое дегидрирование циклогексана и его гомологов, содержащихся в нефти:



Катализатор – Pt на Al_2O_3

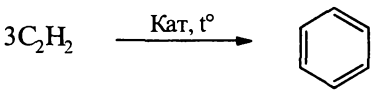
циклогексан

Каталитическая дегидроциклизация алканов



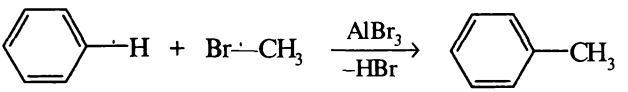
гептан

Тримеризация ацетилена (реакция Бертло)

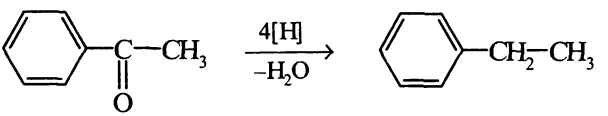


Реакция Фриделя-Крафтса

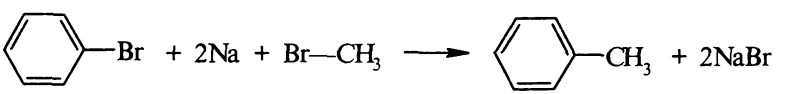
Алкилированием бензола получают его гомологи:



Восстановление ароматических кетонов

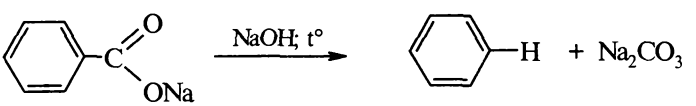


Синтез Вюрца-Фиттига



Реакция Дюма

Сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щелочью:



Физические и химические свойства аренов

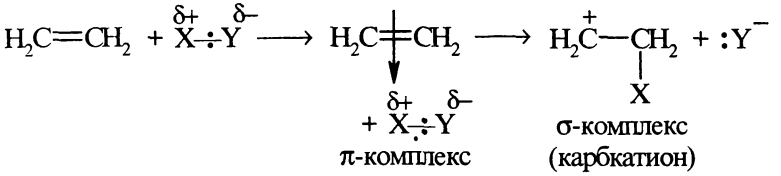
Ароматические углеводороды — жидкости или твердые веществ легче воды и практически в ней нерастворимы. Хорошо растворяются

органических растворителях. Горят ярким коптящим пламенем. Температуры кипения и плавления аренов сильно зависят от их строения: т.кип. C_6H_6 80°C; $C_6H_5CH_3$ 110°C; $C_6H_5C_2H_5$ 136°C.

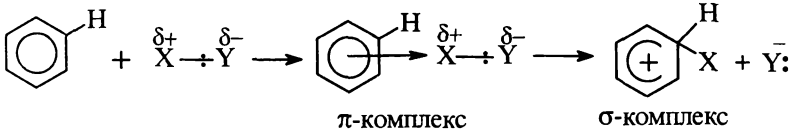
При работе с аренами следует помнить, что в большинстве случаев они токсичны.

Химические свойства ароматического кольца определяются прежде всего способностью бензола вступать в реакции ***электрофильного замещения (S_E)***. Механизм S_E в ароматическом кольце сходен с механизмом электрофильного присоединения A_E к алкенам: это двухстадийный ионный процесс, который начинается с атаки электрофильной частицы. В обоих случаях реакции предшествует образование π-комплекса, затем переход его в σ-комплекс:

A_E (первая стадия):



S_E (первая стадия)

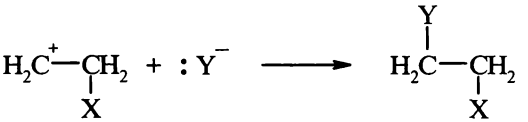


π-Комплекс ароматического кольца с атакующей молекулой медленно превращается в положительно заряженный σ-комплекс с образованием ковалентной σ-связи электрофильный реагент X – ароматическое соединение.

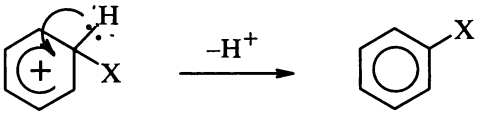
σ-Комплекс — нестойкий катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя π-электронами, делокализованными на пяти С-атомах. Шестой С-атом при образовании σ-комплекса перешел в sp^3-состояние, приобретая тетраэдрическую симметрию.

Вторые стадии реакций S_E и A_E протекают различно. В реакции S_E σ-комплекс, теряя протон, быстро превращается в стабильный замещенный бензол с восстановлением ароматической системы. В случае же алкенов (при реакции A_E) потеря протона не приводит к значительному выигрышу энергии, поэтому карбкатион быстро реагирует с анионом $:Y^-$

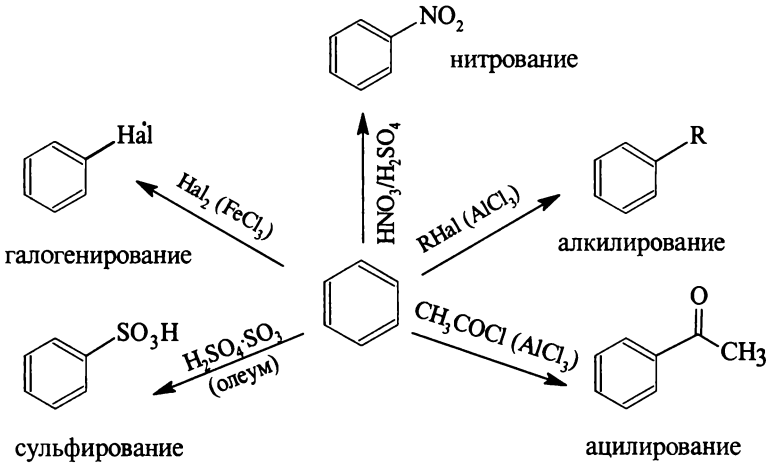
A_E (вторая стадия):



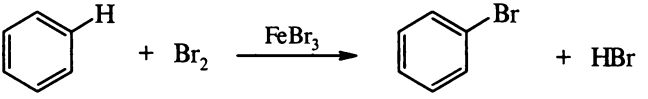
S_E (вторая стадия):



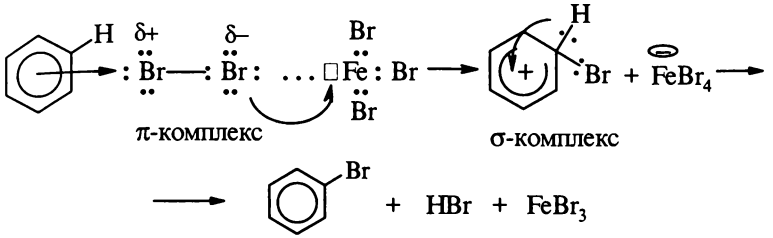
Бензол вступает в такие реакции замещения S_E:



Рассмотрим механизм реакции ***бромирования*** бензола:

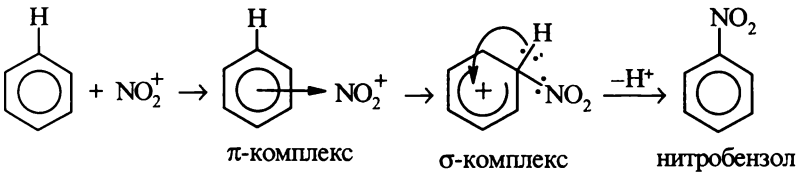


Неполярная молекуля брома поляризуется (под влиянием катализатора, бензола, растворителя); σ-связь разрывается гетеролитически, образовавшаяся электрофильная частица Br^+ атакует кольцо, захватывает пару электронов и присоединяется с образованием σ-комплекса; выброс протона приводит к устойчивой молекуле бромбензола:



Нитрование бензола осуществляют «нитрующей смесью», которая состоит из концентрированной азотной и серной кислот. H_2SO_4 более сильная кислота, чем HNO_3, и служит донором протонов. Второе назначение H_2SO_4 — связывать образующуюся воду.

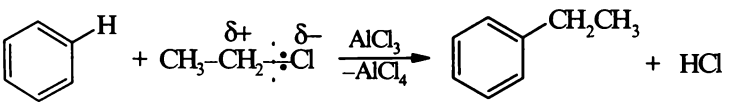
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{ион нитрония } (E^+)}{NO_2^+} + 2HSO_4^- + H_3O^+$$



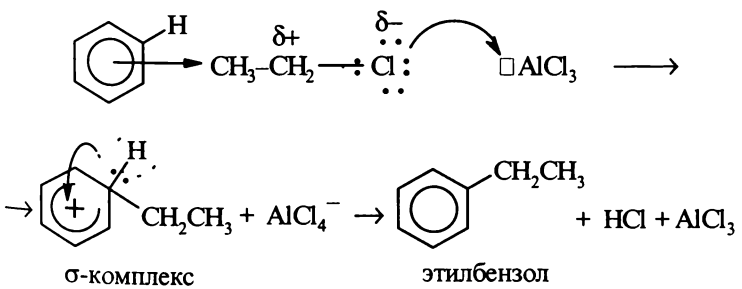
Алкилирование бензола

Можно проводить несколькими способами:

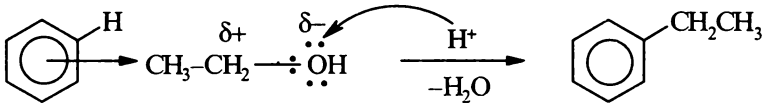
а) *реакция Фриделя-Крафтса* — алкилирование алкилгалогенидами:



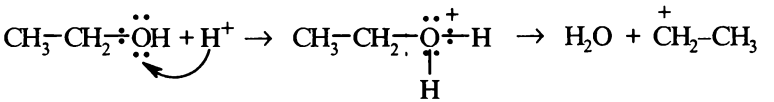
Роль катализатора:

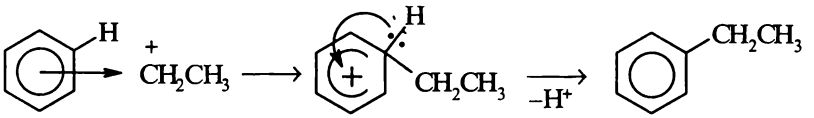


б) алкилирование спиртами (в присутствии кислот)

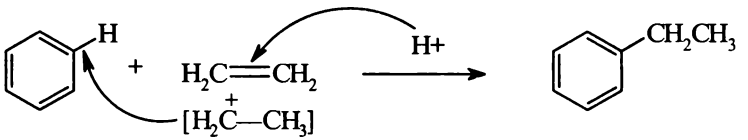


Кислота (как катализатор) создает электрофильную частицу, которая атакует бензольное кольцо:



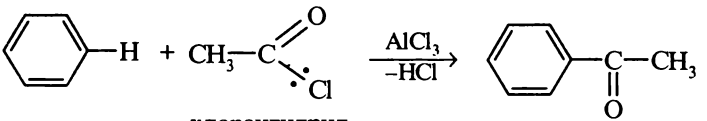


в) *алкилирование алкенами* (в кислой среде):



Реакция ацилирования

При действии на арены хлорангидридов или ангидридов кислот в присутствии $AlCl_3$ получают кетоны:



хлорангидрид уксусной кислоты

метилфенилкетон

Ориентирующее действие заместителей

После вхождения в кольцо одного заместителя реакция замещения может продолжаться с образованием ди-, тризамещенных продуктов. Возникает вопрос: в какое положение кольца войдет второй заместитель? Экспериментально установлено, что положение, в которое вступает второй заместитель, зависит от природы первого заместителя и условий проведения реакции.

По ориентирующей способности заместители делятся на две группы: заместители ***первого*** и ***второго*** рода (см. таблицу).

Заместители первого рода (электронодонорные) нагнетают электронную плотность в кольцо, обогащают *о*- и *п*-положения (положения 2-, 4-, 6-) и направляют в эти положения вновь входящую электрофильную частицу. Реакция S_E для входящего второго заместителя проходит в значительно более мягких условиях (по сравнению с бензолом).

Влияние заместителей на реакционную способность ароматических соединений и на положение вхождения второго заместителя

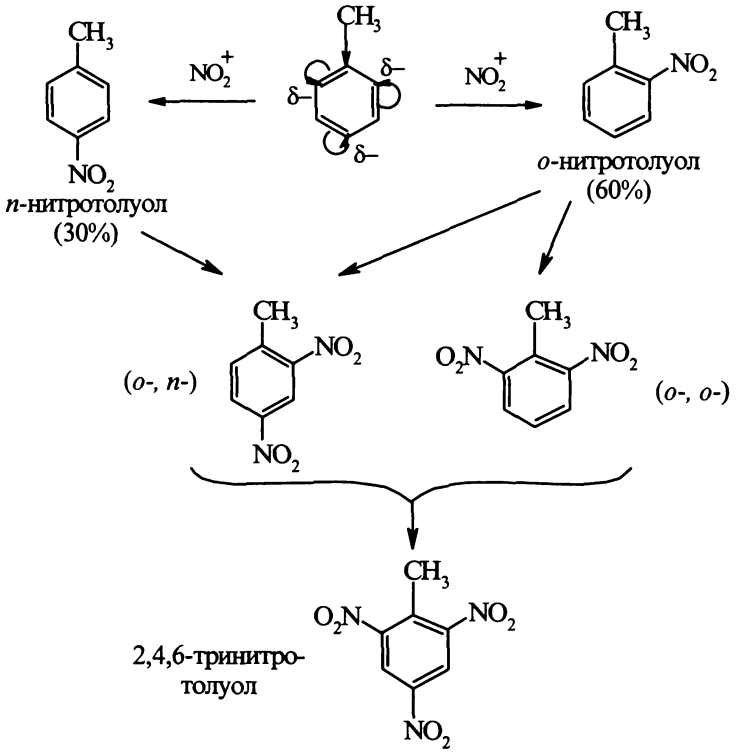
Активаторы	Дезактиваторы	
орто-пара-ориентанты	*орто-пара*-ориентанты	*мета*-ориентанты
$-:O:$	$-F:$	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$
$-N(CH_3)_2$	$-Cl:$	$-NO_2$
$-NH_2$	$-Br:$	$-CF_3$
$-OH$	$-I:$	$-CN$
$-OCH_3$		$-SO_3H$
$-R$		$-\overset{\delta+}{C}(H)=\overset{\delta-}{O}$; $-\overset{\delta+}{C}(R)=\overset{\delta-}{O}$
		$-\overset{\delta+}{C}(OH)=\overset{\delta-}{O}$

Заместители второго рода (электроноакцепторные) оттягивают электронную плотность с кольца, обедняют *о*- и *п*-положения, направляют входящую электрофильную группу в *м*-положение (положения 3- или 5-). Если заместители I рода называют *активаторами* реакций S_E, то заместители II рода — *дезактиваторами*. При наличии в бензольном кольце акцепторов реакции электрофильного замещения проходят труднее, чем с незамещенным бензолом.

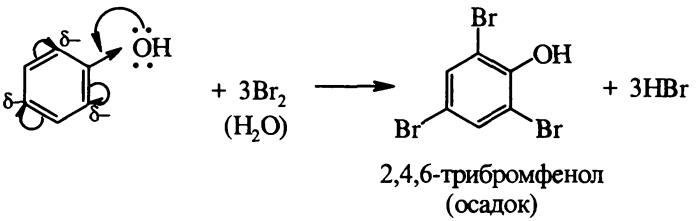
Рассмотрим реакции электрофильного замещения монозамещенных производных бензола.

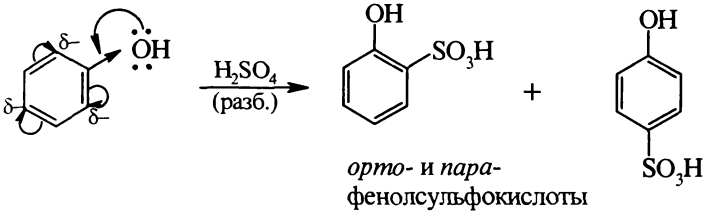
I. В бензольном кольце — электронодонорный заместитель, активатор бензольного кольца. Реакции замещения в этом случае проходят *легче*, чем в незамещенном бензоле (разбавленная азотная кислота). При нитровании толуола образуются *орто*- и *пара*-нитротолуолы. При

дальнейшем нитровании получаются динитротолуолы и, наконец, 2,4,6-тринитротолуол — не очень мощное, но технически ценное взрывчатое вещество:

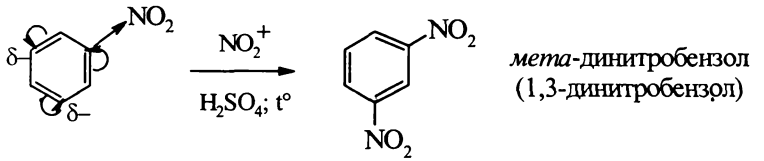


Очень легко проходят реакции бромирования и сульфирования фенола. В первом случае достаточно бромной воды, во втором — разбавленной серной кислоты:



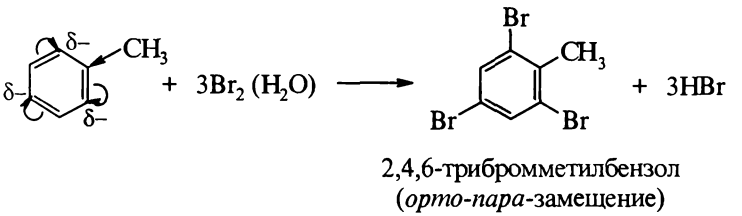


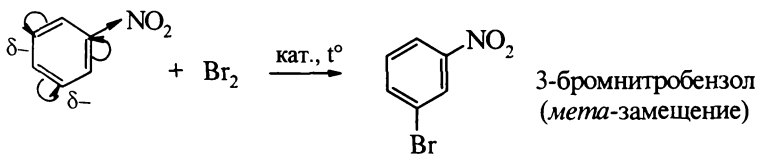
II. В бензольном кольце — электроноакцепторный заместитель нитрогруппа. Она оттягивает электронную плотность с кольца, обедняет *орто*- и *пара*-положения, остается некоторый избыток электронной плотности в *мета*-положении, из которого «отток» электронной плотности меньше и тем самым сохраняется способность к реакциям электрофильного замещения. При введении второй нитрогруппы в нитробензол образуется *мета*-изомер:



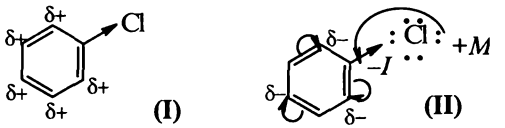
Реакция проходит труднее, чем с бензолом.

Если сравнить условия реакции бромирования метилбензола (заместитель I рода), бензола и, например, нитробензола (заместитель II рода), то легче всего пойдет реакция бромирования метилбензола (под действием бромной воды), труднее — бензола (бромом в присутствии катализатора) и еще труднее — бромирование нитробензола (бромом в присутствии катализатора при нагревании):



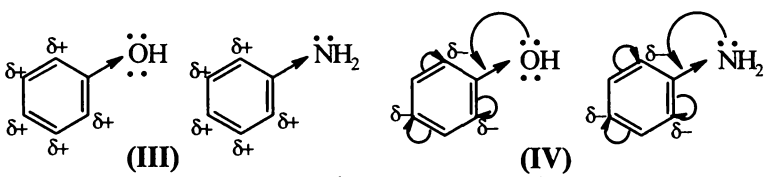


III. В кольце заместитель галоген, например, хлор, который обладает $-I$ эффектом. Этот эффект вызывает обеднение бензольного кольца, появление частичного δ+ у всех атомов углерода (I). Однако атом хлора способен к проявлению положительного эффекта сопряжения +М («р-π» сопряжение электронов хлора через одну σ-связь с электронами кольца). +М-Эффект, действуя в противоположном направлении, приводит к некоторому повышению электронной плотности в *о*- и *п*-положениях (II).



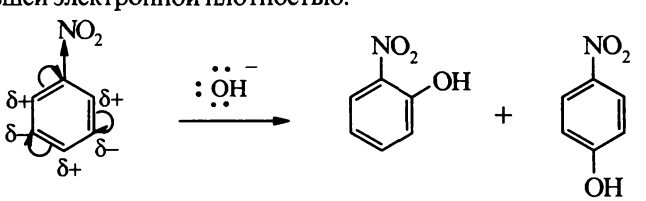
Поэтому замещение атомов водорода в молекуле хлорбензола в первую очередь идет в *о*- и *п*-положения по отношению к атому галогена, но, естественно, труднее, чем даже в незамещенном бензоле; вот почему галогены хотя и направляют заместитель в *о*- и *п*-положения кольца, но не облегчают реакции электрофильного замещения и являются дезактиваторами.

В молекулах фенола и анилина (III) заместители обладают слабым отрицательным индуктивным эффектом ($-I$) и большим положительным эффектом сопряжения (+М), что приводит к значительному повышению электронной плотности в *о*- и *п*-положениях бензольного кольца (IV).



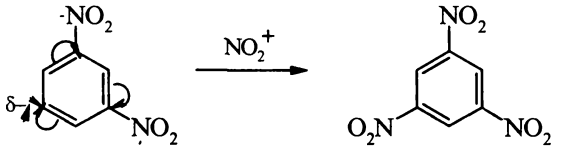
Естественно, что электрофильная атака будет идти в места с избытком электронной плотности (δ–) и значительно легче, чем в молекуле бензола.

Следует отметить, что при реакциях нуклеофильного замещения (S_N) все рассмотренные заместители будут оказывать противоположное направляющее действие, т.к. нуклеофильная частица атакует места с наименьшей электронной плотностью:

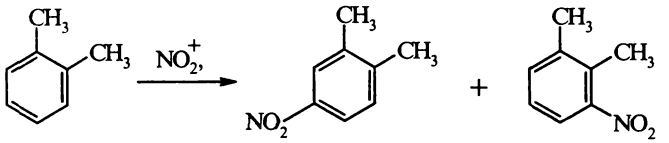


Согласованная и несогласованная ориентация заместителей

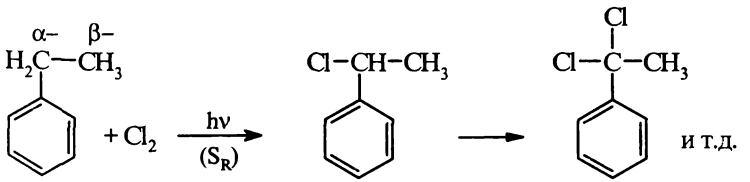
Если в бензольном кольце уже есть два заместителя, то вхождение третьего будут определять оба уже имеющиеся в кольце. Два заместителя, одинаковые по своей природе, расположенные в *м*-положении, действуют согласованно:

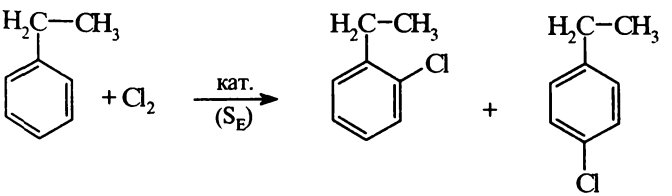


Два имеющиеся заместителя могут направлять третий в разные положения (несогласованная ориентация):



В случае галогенирования алкилзамещенных бензола, в зависимости от условий реакция может пойти либо в кольце (S_E), либо в заместителе (S_R)(в α-положение):



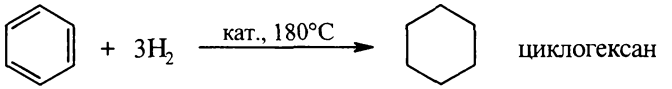


Реакции присоединения

В отдельных редких случаях бензол вступает в реакции присоединения. Проходят они с большим трудом, обычно при высоких температурах, давлении, в присутствии катализаторов и т.д.

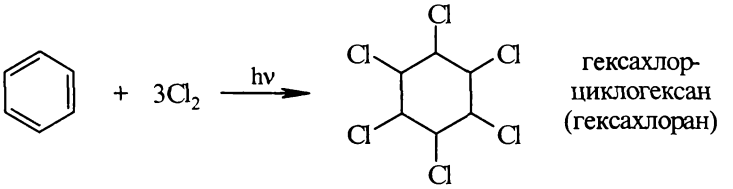
Гидрирование бензола

Проходит в жестких условиях (катализатор — Ni, Pt, Pd):

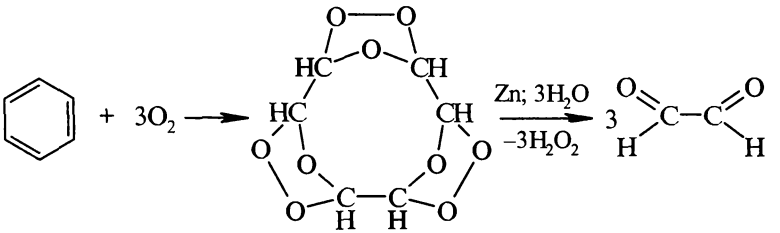


Выделить промежуточные продукты гидрирования (циклогексадиен, циклогексен) не удается, т.к. они гидрируются легче бензола.

Хлорирование бензола:

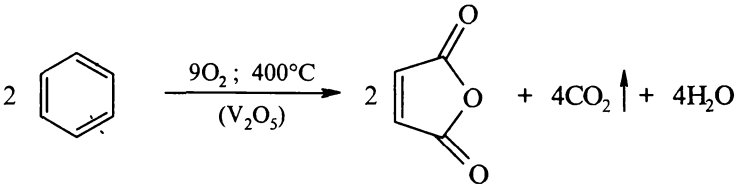


Реакция Гарриеса — озонирование бензола:

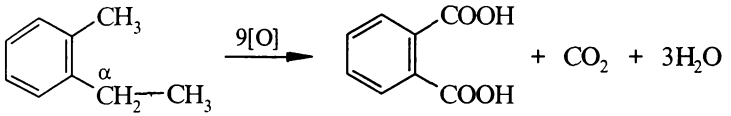


Окисление аренов

Бензольное кольцо отличается исключительной устойчивостью к действию окислителей. При очень энергичном окислении кольцо разрушается с образованием малеинового ангидрида:



Легче окисляются гомологи бензола. При этом кольцо не затрагивается, окисляются боковые цепи (α-углеродные атомы):



Каталитическое окисление изопропилбензола (кумола) является основным промышленным способом получения фенола и ацетона (см. Фенолы).

Применение аренов

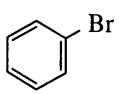
Бензол и его гомологи применяются как химическое сырье для производства лекарств, пластмасс, красителей, взрывчатых веществ; используются как растворители. Бензол применяется как добавка, улучшающая качество моторного топлива.

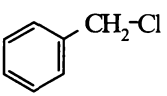
ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

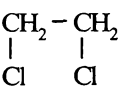
Галогенопроизводные углеводородов

Производные углеводородов, содержащие вместо одного или нескольких атомов водорода галогены: фтор, хлор, бром, иод, называются галогенопроизводными.

CH_3-Cl	$CH_2=CH-Cl$	$CH_2=CH-CH_2-Br$
метилхлорид	винилхлорид	аллилбромид



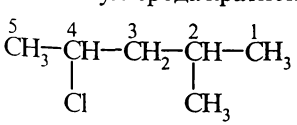




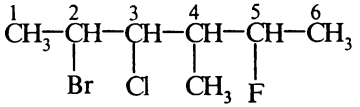
бромбензол бензилхлорид 1,2-дихлорэтан

Номенклатура галогенопроизводных

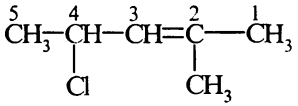
В основе названия лежит название самой длинной неразветвленной цепи углеродных атомов. Атомы углерода нумеруют таким образом, чтобы меньший номер (локант) получил заместитель, который в названии пишется первым, а сами заместители перечисляются в алфавитном порядке. В алкенах и алкинах цепь нумеруют так, чтобы меньшие локанты получили атомы углерода кратной связи:



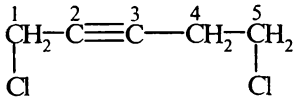
2-метил-4-хлорпентан



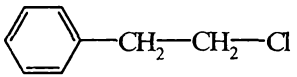
2-бром-4-метил-5-фтор-3-хлоргексан



2-метил-4-хлорпентен-2



1,5-дихлорпентин-2



1-фенил-2-хлорэтан

Сохраняются и некоторые тривиальные названия: $CHCl_3$ — хлороформ; $CHBr_3$ — бромоформ; CHI_3 — иодоформ; CH_3Cl — метилхлорид; $C_6H_5CH_2Cl$ — бензилхлорид.

Получение галогеноуглеводородов

Получают галогенопроизводные углеводородов прямым галогенированием углеводородов, присоединением галогенов или галогеноводородов к алкенам или алкинам, замещением гидроксигруппы в спиртах галогеном.

Галогенирование алканов

$$\text{а)}\ CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3 + HCl$$

Активность галогенов падает в ряду хлор – бром – иод.

Реакции со фтором протекают очень бурно, часто со взрывом, поэтому фторпроизводные углеводородов получают из иодпроизводных:

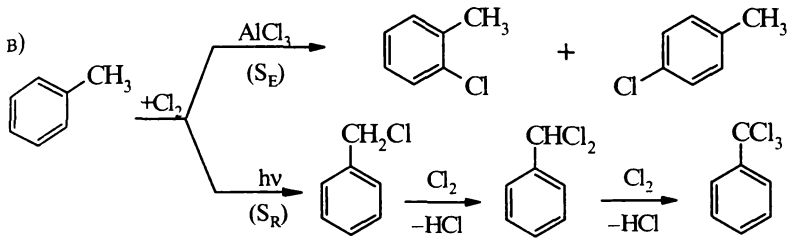
$$CH_3{-}CH_2{-}I + AgF \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}F + AgI\downarrow$$

Полностью замещенные фторпроизводные (перфторалканы) получают, действуя на алканы CoF_3, который при 200°C медленно выделяет F_2:

$$2CoF_3 \xrightarrow{200°C} 2CoF_2 + F_2$$

$$CH_3{-}CH_3 + 12CoF_3 \longrightarrow CF_3{-}CF_3 + 6HF + 12CoF_2$$

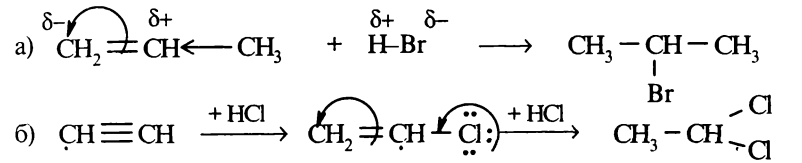
$$\text{б)}\ CH_3{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500°C} Cl{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + HCl$$



Присоединение галогенов

$$CH_3–CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3–CHBr–CH_2Br$$

Гидрогалогенирование



Хорошо идут реакции с HI, HBr, HCl. Присоединение HF в обычных условиях не дает хороших результатов.

Получение из спиртов

а) $CH_3CH_2–OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3CH_2–Cl + HCl + POCl_3$

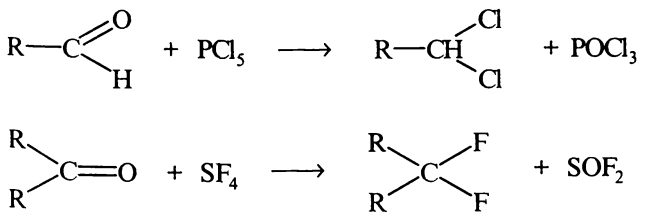
б) $CH_3–OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3–Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$

в) $CH_3–OH + HCl \xrightarrow[t^\circ]{ZnCl_2} CH_3–Cl + H_2O$

Легкость галогенирования спиртов возрастает от первичных к вторичным и третичным спиртам. Очень эффективным реагентом фторирования является SF_4:

$$2R–CH_2–OH + SF_4 \longrightarrow 2R–CH_2–F + SO_2 + 2HF$$

Получение из альдегидов и кетонов:



Физические свойства

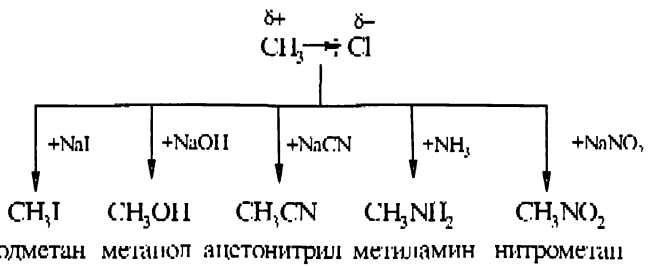
Низшие алкилгалогениды — газообразные вещества, средние — жидкости, высшие — твердые. Все галогенопроизводные практически нерастворимы в воде, обладают резким запахом, некоторые оказывают наркотическое действие (CH_2Cl_2, $CHCl_3$), токсичны, являются антисептиками (CHI_3).

Химические свойства

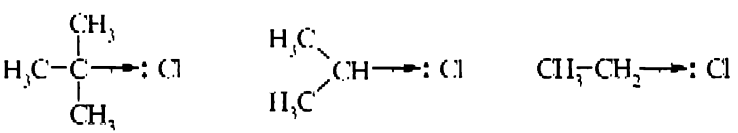
Галогенопроизводные — один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. Так как галоген обладает большей электроотрицательностью, чем атом углерода, σ-связь в молекуле $^{\delta+}R \rightarrow :X^{\delta-}$ сильно поляризована. Для органических молекул характерна также *поляризуемость*, т.е. способность увеличивать полярность связи при подходе атакующего реагента. Полярности связей C–F, C–Cl, C–Br и C–I довольно близки (см. табл.1, с.10), а поляризуемость связи C–I значительно больше, чем связи C–F, поэтому R–I во всех реакциях нуклеофильного замещения (S_N) максимально активны, а R–F не реакционноспособны.

Реакции нуклеофильного замещения S_N

Примерами реакций замещения могут служить следующие превращения:

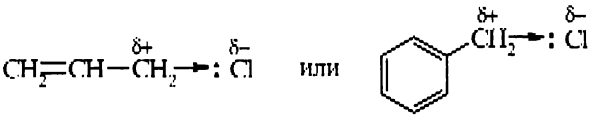


Реакционная способность галогенопроизводных в реакциях нуклеофильного замещения зависит не только от природы галогена, но и от строения углеводородного радикала (R–), от условий реакции (температуры, катализатора) и характера растворителя, в среде которого проходит реакция. Легче всего замещается атом галогена у третичного атома углерода, труднее — у вторичного и еще труднее — у первичного:



У ненасыщенных галогенопроизводных подвижность галогена зависит от его положения относительно двойной связи:

В молекулах винилхлорида и хлорбензола в результате сопряжения электронов галогена через одну σ-связь с электронами π-связи (или с π-электронами бензольного кольца) подвижность атома галогена резко снижается и он с трудом замещается на другие атомы. Если же галоген находится в α-положении относительно π-связи

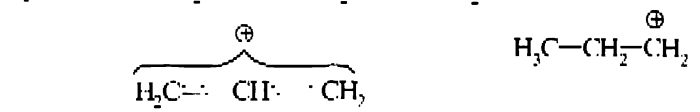


то он отличается повышенной реакционной способностью. Так, например, скорость обменной реакции при синтезе нитроаллила в 80 раз больше скорости аналогичной реакции образования нитропропана:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[AgCl]{AgNO_2} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}NO_2$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[-AgCl]{AgNO_2} CH_3\ CH_2\ CH_2\ NO_2$$

Это объясняется большей стабильностью возникающего в этой реакции сопряженного аллильного карбкатиона и меньшей энергией его образования, чем первичного пропильного карбкатиона:



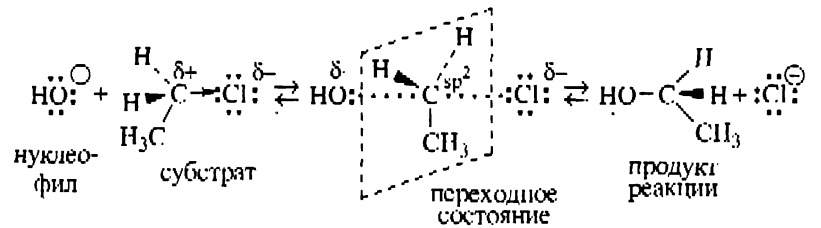
Атом галогена, удаленный от π-связи на две и больше углерод-углеродных σ-связи, по своему поведению не отличается от атома галогена в галогеналканах.

Рассмотрим механизм реакции нуклеофильного замещения на примере щелочного гидролиза галогеналканов.

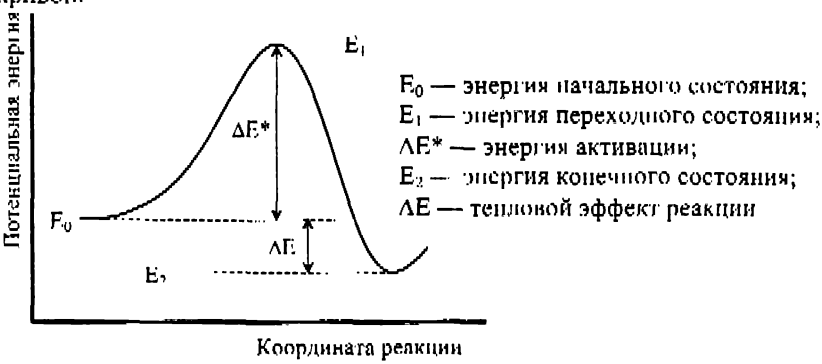
А. Галоген находится у первичного атома углерода:

$$CH_3\text{–}\overset{\delta+}{C}H_2 \rightarrow \overset{\delta-}{:Cl} + \overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{O}H \rightarrow CH_3\text{–}CH_2OH + NaCl$$

Группа $:\overset{\ominus}{O}H$, несущая отрицательный заряд, атакует частично положительно заряженный атом углерода. Возникает переходный комплекс (переходное состояние) в котором в результате одновременного присоединения одной группы ($:\overset{\ominus}{O}H$) и отщепления другой ($:Cl^-$) происходит образование и разрыв ковалентных связей. Причем анион $:\overset{\ominus}{O}H$ атакует молекулу галогеналкана со стороны, противоположной уходящему галогену. Переходное состояние не является промежуточным соединением; оно обладает максимальной энергией (энергия активации) по сравнению с энергией начального и конечного состояния системы:

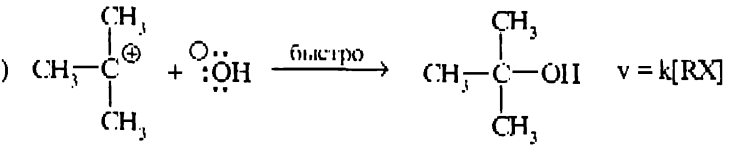


Изменение энергии в процессе реакции показано на энергетической кривой:



Экспериментальные данные показывают, что эта одностадийная реакция является *бимолекулярной* реакцией нуклеофильного замещения S_N2. Ее структурный признак заключается в том, что ковалентным изменениям подвергаются два рода частиц ($:\overset{\ominus}{O}H$ и R–Cl).

Б. Галоген стоит у третичного атома углерода. Изменение строения углеводородного радикала в молекуле RX приводит к изменению механизма реакции гидролиза. Так, третичный бутилхлорид гидролизуется в две стадии: 1) медленная — диссоциация молекулы на ионы; 2) быстрая взаимодействие образовавшегося карбкатиона с атакующим его нуклеофилом $:\overset{\ominus}{O}H$:

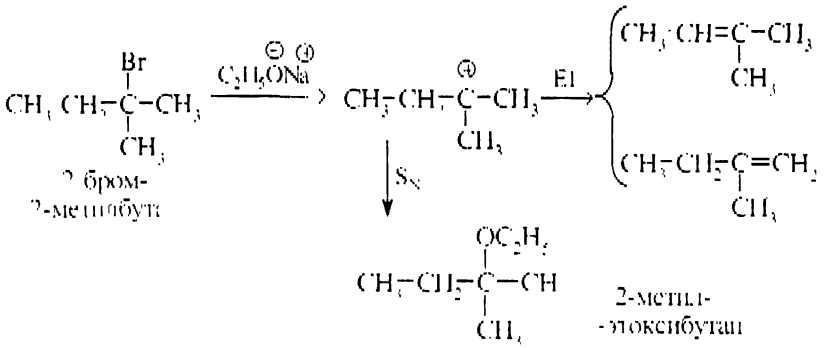


Эта реакция также протекает по механизму нуклеофильного замещения. Она двухстадийна и *мономолекулярна*, т.к. на медленной стадии ковалентным изменениям подвергается только субстрат. Механизм S_N1 возможен при условии образования стабильного карбкатиона (третичного). Движущая сила реакции — сольватация растворителем образовавшихся ионов. Карбкатионы наиболее эффективно сольватируются соединениями, содержащими атомы с неподеленными парами электронов: аммиак, амины, вода, спирты.

Нуклеофильное замещение, как правило, конкурирует с реакцией отщепления (элиминирования). Образовавшийся карбкатион стабилизируется выбросом протона из α- положения к вакантной орбитали (E1).

При отщеплении образуется преимущественно наиболее устойчивый в термодинамическом отношении алкен (правило Зайцева).

Реакции элиминирования способствует повышение температуры, применение малополярных растворителей (диэтилового эфира, диоксана) и сильных оснований (спиртовый раствор NaOH, порошок NaOH).



Реакции восстанов

а) каталитическое

$$CH_3\ CH_2\text{-}Cl + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3\ CH_3 + HCl$$

б) восстановление активным водородом

$$CH_3\ Cl + Zn + HCl \longrightarrow CH_4 + ZnC$$

Реакции дегидрогалогенирования

$$CH_3\text{-}\underset{Cl}{CH}\text{-}\underset{H}{CH}\text{-}CH_3 \xrightarrow[NaCl,\ H_2O]{+\ NaOH\ (сп.р\text{-}р)} CH_3\text{-}CH=CH\ CH_3$$

По правилу Зайцева

Образование магнийорганических соединений

$$CH_3I + Mg \xrightarrow[абс.\ эфир]{} CH_3\text{-}MgI$$

Реакция Вюрца

$$RX + 2Na + XR \longrightarrow R\text{-}R + 2NaX$$

Изомеризация галогеналканов

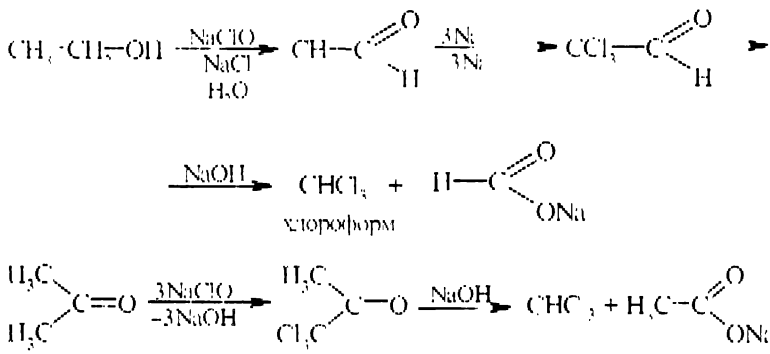
1-Бромпропан и 2-бромпропан при комнатной температуре — устойчивые соединения, однако при нагревании до 250°С они образуют равновесную смесь:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{Br}{CH_2} \underset{}{\overset{250°C}{\rightleftharpoons}} CH_3\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}CH_3$$

Известно множество подобных превращений, которые объединены общим понятием *равновесной изомерии*.

Полигалогенопроизводные

Наиболее ценные трига. лканы — производные метана, оторые получаются действие логена в присутствии щел ано: ли ацетон (часто используют гипохлорит):



В логичных условиях образуется бромоформ Иодоформ итезируют из этанола или ацетона при действии иода в присутствии aOH или Na_2CO_3. Иодоформ используют в медицине как антисептик. лороформ – как анестезирующее средство. Тетрахлорметан CCl_4 примеется для получения фреонов, в качестве негорючего растворителя.

Дихлордифторметан CF_2Cl_2 представитель фреонов («фреон-12») получают из CCl_4 в присутствии $SbCl_5$:

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CF_2Cl_2 + 2HCl$$

Тетрафторэтилен $CF_2{=}CF_2$ является исходным сырьем для получения имера тефлона, отличающегося высокой химической стойкостью.

Кислородсодержащие производные углеводородов

К этой исключительно важной группе органических соединений носятся: спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, кислоты и их многочисленные производные (простые и сложные эфиры, ангидри логенангидриды кислот и т.д.).

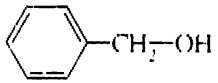
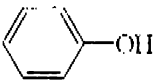
Спирты

Производные углеводородов, содержащие в молекуле одну или есколько гидроксигрупп, называются *спиртами (алкоголями), фено*

В зависимости от строения углеводородного радикала различают: редельные **(I)**, непредельные **(II)** спирты, ароматические оксисоединения дроксисоединения)**(III), (IV)**.

(I) CH_3OH CH_3-CH_2-OH (II) $CH_2=CH-CH_2-OH$:

метиловый спирт — этиловый спирт — аллиловый спирт

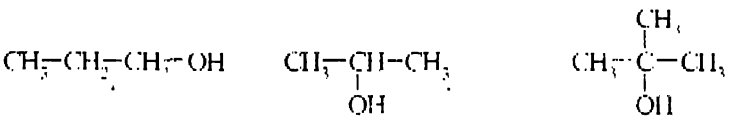
(III)  (IV) 

ловый спирт — фенол

Пос[illegible]дние в зависиме[illegible] положения гидроксигруппы принято [illegible]лить на спирты (HO-группа в боковой цепи) и фенолы (HO-группа связана с ароматическим кольцом). В зависимости от числа гидроксигрупп спирты [illegible]лятся на одноатомные и многоатомные (двух- [illegible]рех- [illegible]).

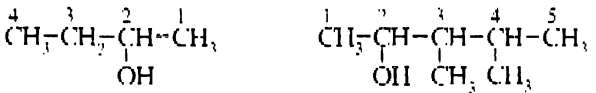
Одноатомные спирты

Общая формула R–OH; $C_nH_{2n+1}OH$.



пропиловый спирт (первичный) пропанол-1 — изопропиловый спирт (вторичный) пропанол-2 — третичный бутиловый спирт (2-метилпропанол-2)

По современной номенклатуре HO-группу обозначают окончанием «ол», цепь нумеруют с того конца, к которому ближе HO-группа.



бутанол-2 (вторичный бутиловый спирт) — 3,4-диметилпентанол-2 (вторичный спирт)

Получение спиртов

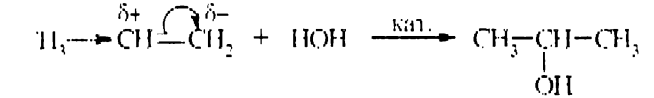
Одноатомные спирты в природе в свободном состоянии встречаются в небольших количествах, но их производные (особенно сложные эфиры) не только широко распространены, но могут быть использованы в качестве промышленных источников получения спиртов. Из тонны сухой древесины (опилки, щепки) получают от 160 до 200 л «гидролизного» этилового спирта, применяемого для технических целей. Экономически выгоден способ получения этанола гидратацией этилена. Метиловый спирт входит в состав лигнина (сложное вещество ароматического характера в древесине), высокомолекулярные спирты C_{16}-C_{30} являются структурными

компонентами восков. При щелочном гидролизе воска спирты выделяются в свободном состоянии (промышленный способ получения высокомолекулярных спиртов).

Синтетические способы

Гидратация алкенов

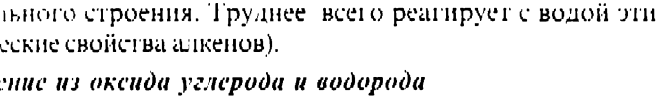
Присоединение воды происходит по правилу Марковникова. Катализаторы Al_2O_3, ZnO, H_3PO_4, H_2SO_4.



Гидратация алкенов — важный промышленный способ получения спиртов. Алкены изостроения реагируют быстрее, чем алкены нормального строения. Труднее всего реагирует с водой этилен (см. Химические свойства алкенов).

Получение из оксида углерода и водорода

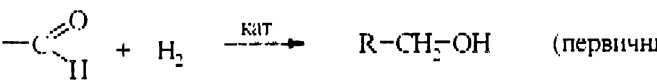
Катализаторы: Cr_2O_3, ZnO, Fe, Co.



$$nCO + 2H_2 \xrightarrow{t^\circ} C_nH_{2n+1}OH + (n+1)H_2O$$

Восстановление альдегидов и кетонов

Катализаторы: Ni, Pt, Co, Pt.



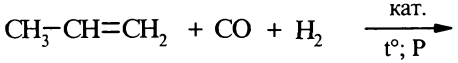
Гидролиз галогенопроизводных

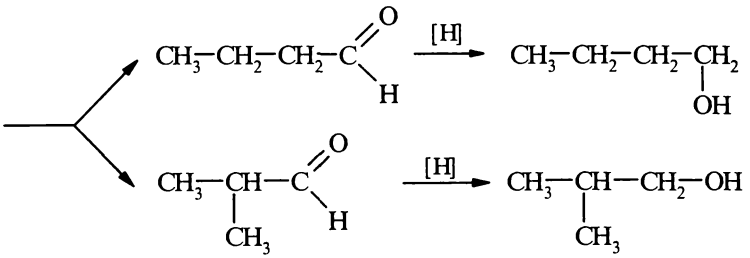
$$R-X + NaOH\ (раствор) \longrightarrow R-OH + NaX\ (X = Cl, Br, I)$$

Гидролиз сложных эфиров

Этот способ применяется в промышленности для получения некоторых высокомолекулярных спиртов из восков (воск — сложный эфир, входящий в состав липидов, в котором остаток кислоты может содержать от 24 до 32 атомов углерода, а остаток спирта — от 16 до 30):

Оксосинтез





Получающиеся альдегиды восстанавливают до спиртов

Ферментативное брожение сахаров

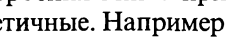
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Реакции Бутлерова, Тищенко, Вагнера, Зайцева

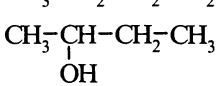
Это реакции взаимодействия альдегидов или кетонов с металлоорганическими соединениями (см. Химические свойства альдегидов и кетонов).

Химические свойства

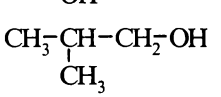
Первые гомологи спиртов хорошо растворимы в воде, с увеличением молекулярной массы растворимость падает. Спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем вторичные и третичные. Например C_4H_9OH бутиловые спирты:



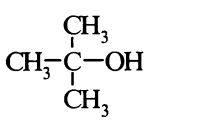
117,7°C



99,5C



107,3°C



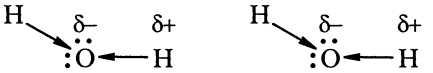
82,8°C

При сравнении температур кипения спиртов с температурами кипения представителей других классов органических соединений оказывается, что у спиртов она выше:

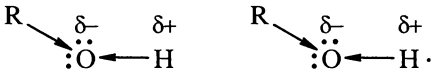
$CH_3–CH_2–OH$	$CH_3–CH_2–Cl$	$CH_3–O–CH_3$
78,3°C	12,4°C	–23,7°C

Это различие вызвано тем, что спирты R–OH, как и вода, являются ассоциированными жидкостями. Отдельные молекулы соединены между собой водородными связями:

$(H_2O)_n$:

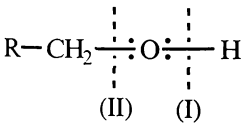


$(ROH)_n$:



Таким образом, более высокие температуры кипения спиртов обусловлены необходимостью разрыва водородных связей при переходе молекул в газовую фазу, для чего требуется дополнительная энергия.

Химические свойства спиртов

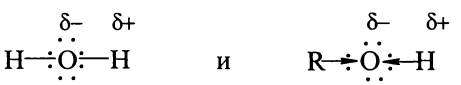


Химическое поведение спиртов связано с наличием в их молекуле гидроксигруппы. Реакции спиртов идут по двум путям: разрыв связи C–OH (II) и разрыв связи O–H (I).

Положение HO-группы в молекуле (у первичного, вторичного или третичного атома углерода) существенно влияет на ее поведение в химических реакциях.

I. Реакции, протекающие с разрывом связи O–H

Спирты не обладают ярко выраженными кислотными или основными свойствами. Если сравнить кислотность воды и спирта, то из-за донорного характера углеводородного радикала (R→) в спиртах электронная плотность на атоме кислорода повышена и диссоциация связи O–H проходит еще в меньшей степени, чем в молекуле воды:



Спирты более слабые кислоты, чем вода.

Заместить водород в гидроксигруппе можно только активным металлом (Na, K, Mg, Al):

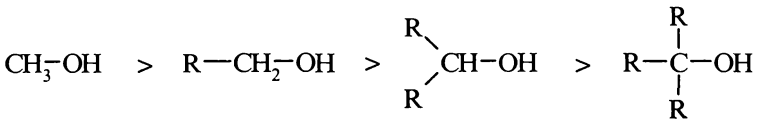
$$2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

этилат натрия
(алкоголят натрия)

В присутствии следов влаги алкоголяты разлагаются:

$$C_2H_5ONa + HOH \longrightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

Реакционная способность спиртов в реакции с металлом убывает в ряду:



Взаимодействие спиртов с магнийорганическими соединениями

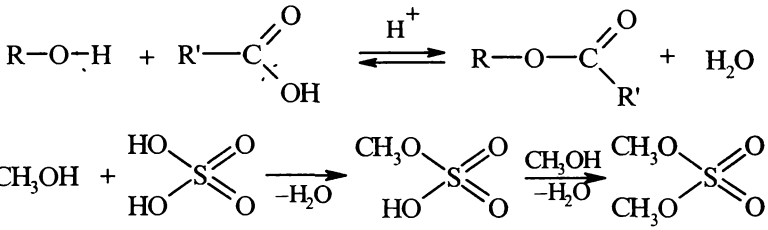
Магнийорганические соединения — реактивы Гриньяра.

$$R\text{–}OH + CH_3MgI \longrightarrow ROMgI + CH_4\uparrow$$

По объему выделившегося метана определяют число OH-групп в спирте.

Реакция этерификации

Реакция этерификации — образование сложных эфиров.



II. Реакции, протекающие с разрывом связи R—OH (реакции S_N)

Замещение гидроксигруппы на галоген

Водоотнимающие средства: $ZnCl_2$, $CaCl_2$, H_2SO_4, HCl, HBr, HI:

а) $R\text{–}OH + HX \rightleftarrows R\text{–}X + H_2O$

б) $R\text{–}OH + PCl_5 \rightarrow R\text{–}Cl + POCl_3 + HCl$

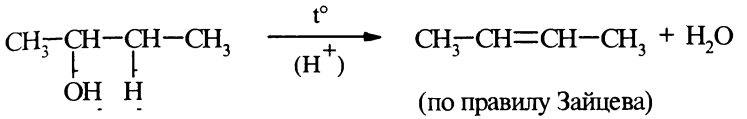
в) $3R\text{–}OH + PCl_3 \rightarrow 3R\text{–}Cl + H_3PO_3$

в) $R\text{–}OH + SOCl_2 \rightarrow RCl + SO_2 + HCl$

В реакцию с галогеноводородами труднее всего вступают первичные, легче — третичные спирты.

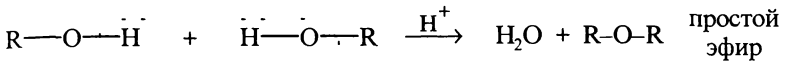
Дегидратация спиртов

а) Внутримолекулярная:



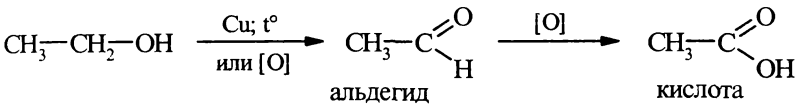
Легче всего вода отнимается от третичных спиртов

б) Межмолекулярная:

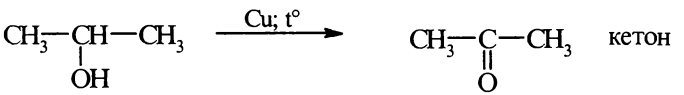


III. Окисление спиртов. Дегидрирование

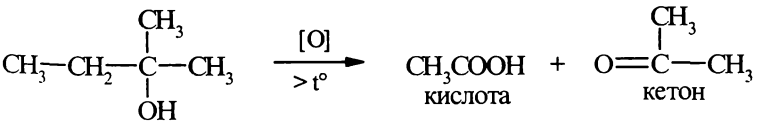
а) первичных



б) вторичных



в) окисление третичных спиртов идет с трудом и сопровождается разрывом цепи углеродных атомов:

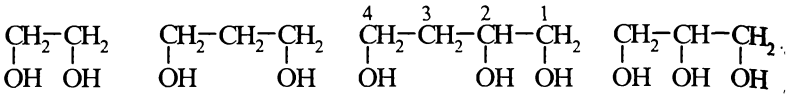


Аллиловый спирт $CH_2=CH-CH_2-OH$ — простейший представитель одноатомных ненасыщенных спиртов; получают из пропена замещением водорода в «аллильном положении» на хлор с последующим гидролизом образовавшегося хлористого аллила:

Аллиловый спирт обладает высокой реакционной способностью: его применяют для получения глицерина, в производстве смол, в парфюмерной промышленности.

Многоатомные спирты

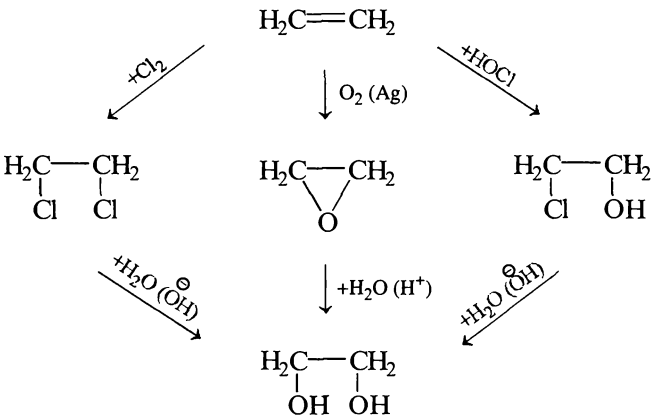
Многоатомные спирты делятся на *двухатомные* (две группы OH) или *диолы*, *трехатомные* или *триолы* и т.д. У одного атома углерода может находиться только одна гидроксигруппа — в этом случае спирты устойчивы. Например:



этандиол (этиленгликоль) | пропандиол-1,3 | бутантриол-1,2,4 | пропантриол (глицерин)

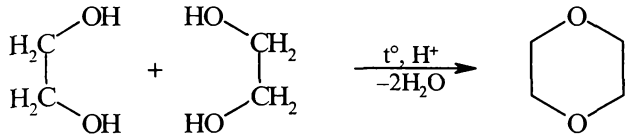
Получают многоатомные спирты теми же способами, что и одноатомные. Кроме того, их синтезируют специальными методами.

Этиленгликоль в производственных условиях образуется при газофазном каталитическом окислении этилена. Полученную при этом окись этилена гидратируют в кислой среде. Этиленгликоль также может быть получен щелочным гидролизом 1,2-дихлорэтана или 2-хлорэтанола (хлоргидрина):

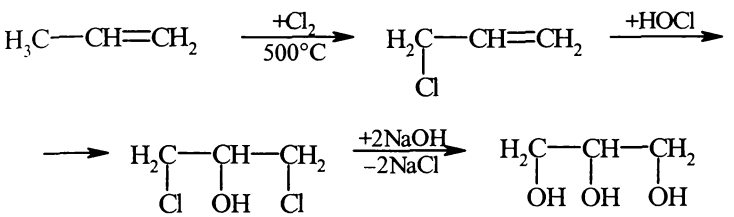


Окисление гликолей протекает с бóльшей легкостью, чем одноатомных спиртов. В зависимости от строения гликолей и условий реакции образуются: альдегиды, кетоны, кислоты.

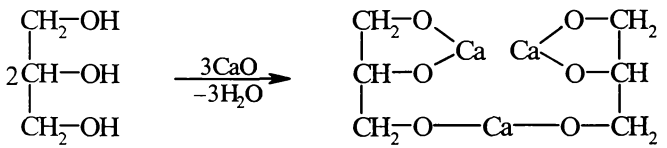
Этиленгликоль при нагревании с концентрированной серной кислотой образует циклический диэтиленовый эфир — 1,4-диоксан (реакция Фаворского):



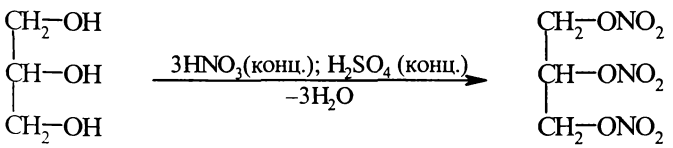
Глицерин — простейший трехатомный спирт; входит в состав животных и растительных жиров. Получают его каталитическим гидролизом жиров. Синтетический метод получения глицерина включает несколько стадий: хлорирование пропена, гипохлорирование аллилхлорида и гидролиз 1,3-дихлорпропанола-2:



Кислотность глицерина выше, чем одноатомных спиртов, поэтому он образуёт растворимые в воде глицераты не только со щелочными металлами, но и с оксидами, например, с CaO:



Большое практическое значение имеет сложный эфир глицерина с азотной кислотой (нитроглицерин):

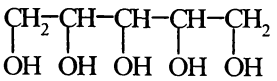


Нитроглицерин взрывается с огромной силой от удара или детонации. Взрыв сопровождается выделением большого объема сильно нагретых газов — из 4 моль (350 г) нитроглицерина образуется 650 л газообразных продуктов:

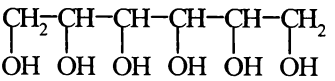
$$4C_3H_5(ONO_2)_3 \longrightarrow 12CO_2 + 6N_2 + O_2 + 10H_2O$$

Глицерин применяется в производстве пластмасс, в пищевой, парфюмерной промышленности.

Представители спиртов, содержащих в молекуле пять или шесть гидроксигрупп — ксилит и сорбит – применяются больными диабетом в качестве заменителей сахара.

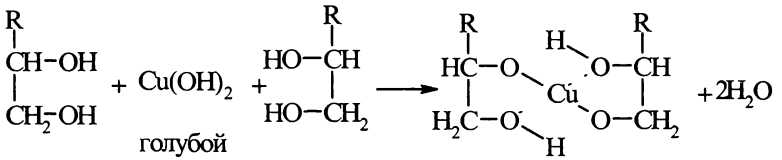


ксилит



сорбит

Качественная реакция на две *соседние* гидроксигруппы в многоатомных спиртах — реакция с гидроксидом меди:

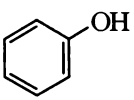


голубой осадок

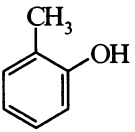
синий раствор медного комплекса

Фенолы

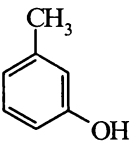
Гидроксилсодержащие соединения, у которых одна или несколько НО-групп связаны с атомами углерода ароматического кольца, называются *фенолами*.



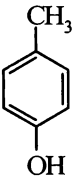
фенол (оксибензол)



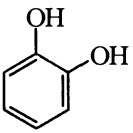
о-крезол (2-окситолуол)



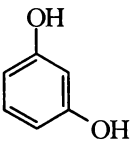
м-крезол (3-окситолуол)



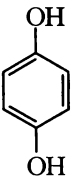
п-крезол (4-окситолуол)



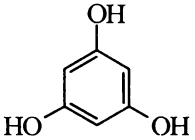
пирокатехин (*о*-дигидроксибензол)



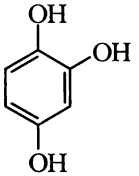
резорцин (*м*-дигидроксибензол)



гидрохинон (*п*-дигидроксибензол)



флороглюцин (1,3,5-тригидроксибензол)



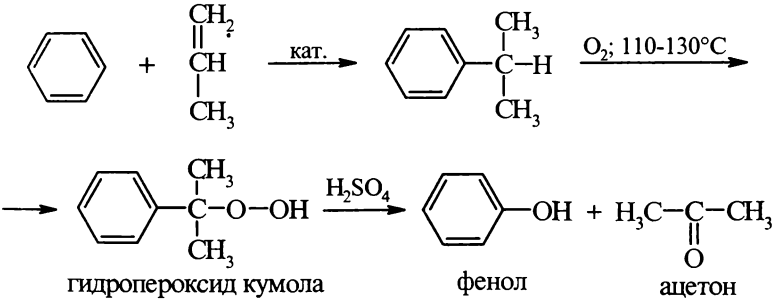
оксигидрохинон (1,2,4-тригидроксибензол)

Фенолы находят разностороннее применение при получении фармацевтических препаратов, красителей, ядохимикатов.

Основные промышленные способы получения фенола

Кумольный способ

Фенол получают каталитическим окислением изопропилбензола (кумола). Исходное сырье — бензол и пропен.

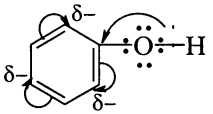


Сплавление солей сульфокислот с NaOH

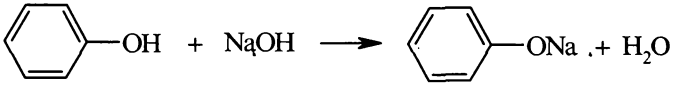
Парофазный каталитический гидролиз хлорбензола

Физические и химические свойства фенола

Фенол — кристаллическое вещество с характерным запахом, трудно растворим в воде. Обладает бактерицидным действием даже в очень слабых концентрациях. Применяется в медицине и ветеринарии в качестве дезинфицирующего средства.



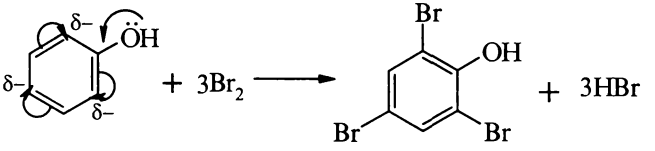
В отличие от спиртов, кислотные свойства которых ниже, чем у воды, *фенол обладает ярко выраженными кислотными свойствами.* Это объясняется тем, что электронная плотность атома кислорода вовлечена в сопряжение с электронами кольца (+М-эффект) и атом водорода ОН-группы приобретает бóльшую подвижность. В отличие от спиртов, фенол легко вступает в реакцию со щелочами (реакцию нейтрализации):



соль – фенолят натрия

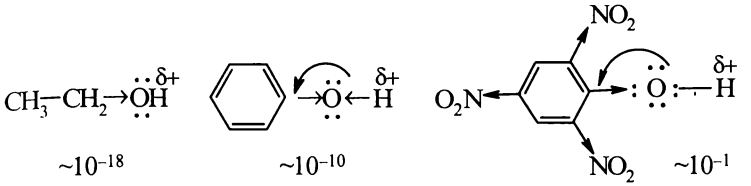
Реакции, связанные с замещением ОН-группы в молекуле фенола протекают значительно труднее, чем у спиртов.

Положительный мезомерный эффект гидроксигруппы (заместитель I рода, электронодонор, активатор реакций S_E — см. Химические свойства производных бензола) повышает электронную плотность в *орто-* и *пара-*положениях ароматического кольца. При действии на фенол бромной воды выпадает белый осадок 2,4,6-трибромфенола (качественная реакция):



Реакция проходит очень легко.

Введение в ароматическое кольцо фенола электроноакцепторных заместителей (II рода) сильно увеличивает кислотность гидроксила. Кислотность 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты) приближается к кислотности соляной кислоты. Константы ионизации соединений:

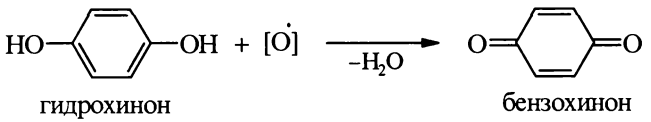


Взаимодействие фенолов с хлоридом железа (III) приводит к образованию окрашенного в красно-фиолетовый цвет комплекса фенолята железа (III) (качественная реакция):

$$6C_6H_5OH \xrightarrow[(-3HCl)]{+FeCl_3} (C_6H_5O)_3Fe^{3+}\cdot(C_6H_5OH)_3 + 3Cl^-$$

Крезолы с раствором $FeCl_3$ дают голубое окрашивание.

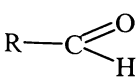
Двухатомные фенолы дают все характерные для фенолов реакции. В них могут участвовать как одна, так и обе гидроксигруппы. С увеличением числа гидроксигрупп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей.



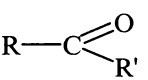
Трехатомные фенолы так легко окисляются, что их применяют в газовом анализе для поглощения кислорода. Легкая окисляемость позволяет использовать их в качестве антиокислителей (антиоксидантов). Антиоксиданты фенольной природы применяются для стабилизации бензинов, замедления старения каучуков.

Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения)

К альдегидам и кетонам относятся органические вещества, содержащие группу >C=O, которая называется ***карбонильной*** или ***карбонилом***.Две валентности атома углерода карбонильной группы могут быть связаны с алкильным радикалом и атомом водорода или с двумя алкильными радикалами:



альдегиды ;



кетоны .

Реакции альдегидов и кетонов похожи, что и позволяет рассматривать их вместе, однако имеются и различия, обусловленные их строением.

Общая формула гомологического ряда предельных алифатических альдегидов и кетонов $C_nH_{2n}O$.

Гомологические ряды:

Альдегидов		Кетонов	
$H-C(=O)-H$	метаналь, муравьиный альдегид, формальдегид		—
$CH_3-C(=O)-H$	этаналь, уксусный альдегид, ацетальдегид		—
$CH_3-CH_2-C(=O)-H$	пропаналь, пропионовый альдегид	$CH_3-C(=O)-CH_3$	пропанон, диметилкетон, ацетон
$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-H$	бутаналь, масляный альдегид	$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$	бутанон, метилэтилкетон
$CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-H$	2-метилпропаналь, изомасляный альдегид		

Изомерия

Изомерия в ряду альдегидов обусловлена только строением углеводородного радикала:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C(=O)-H$

пентаналь

$^{4}CH_3-^{3}CH(CH_3)-^{2}CH_2-^{1}C(=O)-H$

3-метилбутаналь

У кетонов различают еще и положение карбонильной группы:

$^{6}CH_3-^{5}CH_2-^{4}CH(CH_3)-^{3}C(=O)-^{2}CH_2-^{1}CH_3$

4-метилгексанон-3

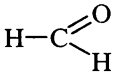
$^{6}CH_3-^{5}CH_2-^{4}CH(CH_3)-^{3}CH_2-^{2}C(=O)-^{1}CH_3$

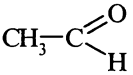
4-метилгексанон-2

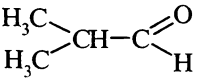
Номенклатура

Названия альдегидов образуются:

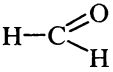
1) от соответствующих кислот, в которые они окисляются:

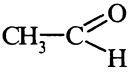

муравьиный;

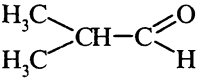

уксусный;


изомасляный;

2) от соответствующих углеводородов с добавлением окончания «-аль»:

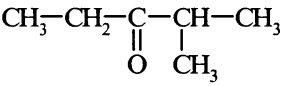

метаналь


этаналь

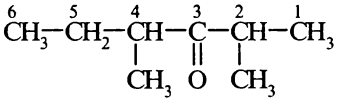

2-метилпропаналь.

Названия кетонов образуются:

1) от названия радикалов, связанных с карбонилом, и окончания «кетон»:


изопропилэтилкетон

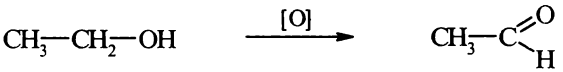
2) для сложных кетонов по современной номенклатуре используют окончание «-он»:


2,4-диметилгексанон-3

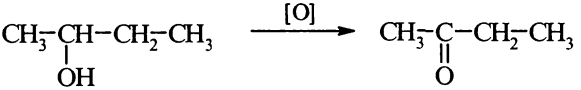
Способы получения альдегидов и кетонов

Окисление спиртов

При окислении первичных спиртов получаются альдегиды:

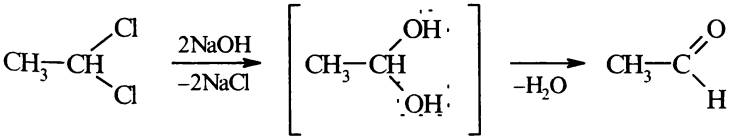


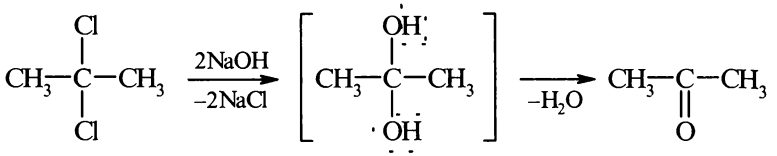
а вторичных — кетоны:



Щелочной гидролиз дигалогенопроизводных

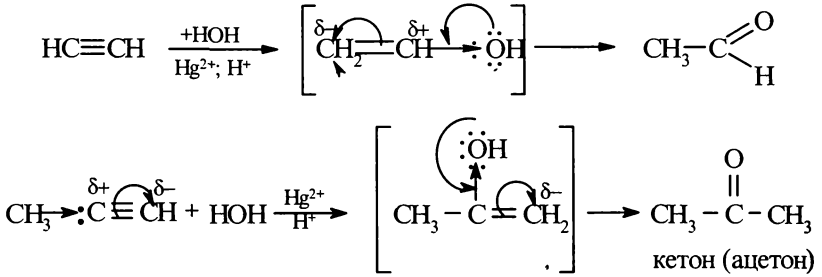
Атомы галогена расположены у одного атома углерода.



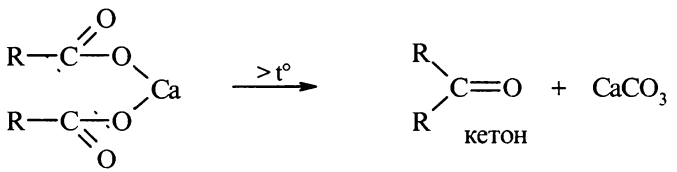


Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

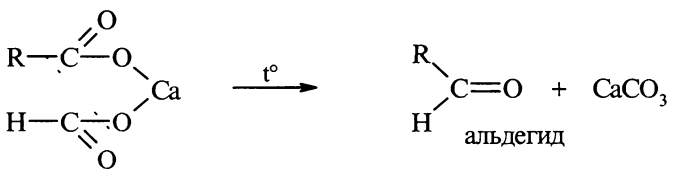
Из ацетилена получается ацетальдегид, а из гомологов ацетилена — кетоны соответствующего строения.



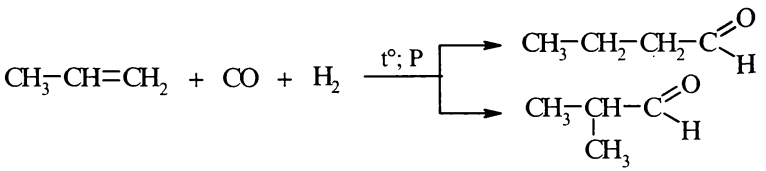
Разложение кальциевых и бариевых солей органических кислот



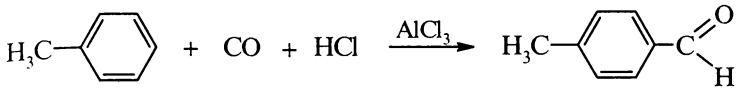
или



Оксосинтез

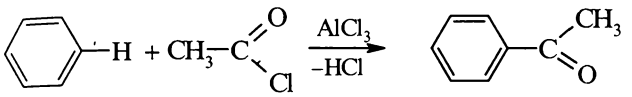


Реакция Гаттермана-Коха



4-метилбензальдегид

Ацилирование аренов (реакция Фриделя-Крафтса)



метилфенилкетон (ацетофенон)

Физические свойства

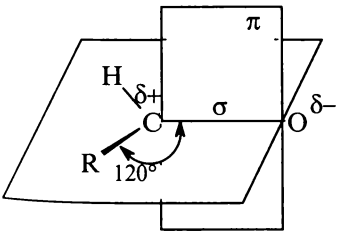
Муравьиный альдегид (метаналь) — газ, уксусный альдегид (этаналь) — жидкость, кипящая при 20,8°С, температуры кипения пропаналя и пропанона близки: 49°С и 56°С, соответственно. С увеличением числа атомов углерода температуры кипения растут. Ароматические карбонилсодержащие соединения имеют высокие температуры кипения: бензальдегид C_6H_5CHO 178°С, бензофенон $(C_6H_5)_2CO$ 307°С. Многие из альдегидов и кетонов хорошо растворимы в воде.

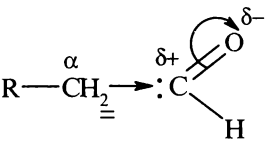
Химические свойства

Альдегиды и кетоны принадлежат к числу наиболее реакционноспособных органических соединений. Они могут вступать в реакции нуклеофильного присоединения A_N с основаниями, псевдокислотами («скрытыми» кислотами), криптооснованиями («скрытыми» основаниями). Для них характерны реакции окисления, замещения, конденсации и полимеризации.

Строение карбонильной группы

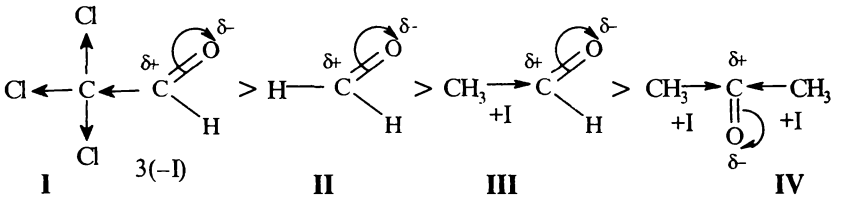
В карбонильной группе >С=О атом углерода находится в состоянии sp^2-гибридизации, конфигурация ее плоская.





В отличие от двойной >C=C< связи, в альдегидах и кетонах вследствие большой электроотрицательности кислорода связь C=O поляризована, π-электроны смещены к атому кислорода, что вызывает появление избыточной электронной плотности на атоме кислорода и ее недостаток на атоме углерода. Атом углерода карбонильной группы приобретает электрофильные свойства (δ+) и активно взаимодействует с нуклеофильными реагентами (реакции A_N). Наоборот, атом кислорода становится нуклеофильным, поэтому он способен взаимодействовать с электрофильными реагентами. Сильно поляризованная карбонильная группа в альдегидах и кетонах оказывает очень большое влияние на водородные атомы, находящиеся у соседнего с карбонильной группой атома углерода (α-атом углерода); в результате пониженной электронной плотности на α-углеродном атоме атомы водорода приобретают повышенную подвижность и способны легко замещаться на хлор или бром.

Большинство реакций карбонильных соединений — это реакции, в которых электрофильный центр молекулы (атом углерода карбонильной группы с частичным положительным зарядом δ+) взаимодействует с нуклеофильными реагентами. Молекула будет реагировать тем активнее, чем больше δ+ на атоме углерода.



В приведенном ряду карбонильных соединений величина δ+ на атоме углерода карбонильной группы зависит от влияния соседних атомов или групп атомов. В метанале **(II)** δ+ на атоме углерода зависит только от влияния атома кислорода. В этанале **(III)** δ+ гасится донорным толчком (+*I*-эффектом) метильной группы. В пропаноне **(IV)** погашение δ+ идет с двух сторон, поэтому дефицит электронной плотности в этом случае незначителен. В молекуле хлораля **(I)** наличие электроотрицательных атомов хлора, обладающих –*I*-эффектом, приводит к противоположному смещению электронной плотности — от карбонильного атома углерода, что резко увеличивает δ+.

Следовательно, в реакциях нуклеофильного присоединения A_N альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны; метаналь активнее остальных альдегидов; введение электроноакцепторных заместителей в α-положение увеличивает δ+ на карбонильном атоме углерода и повышает активность соединения.

На реакционную способность карбонильной группы влияет не только характер заместителей, но и их объем. С увеличением объема заместителя реакционная способность альдегидов и кетонов снижается. Именно поэтому альдегиды, карбонильная группа которых связана с одним радикалом и с атомом водорода, обладают большей реакционной способностью, чем кетоны.

I. Реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе

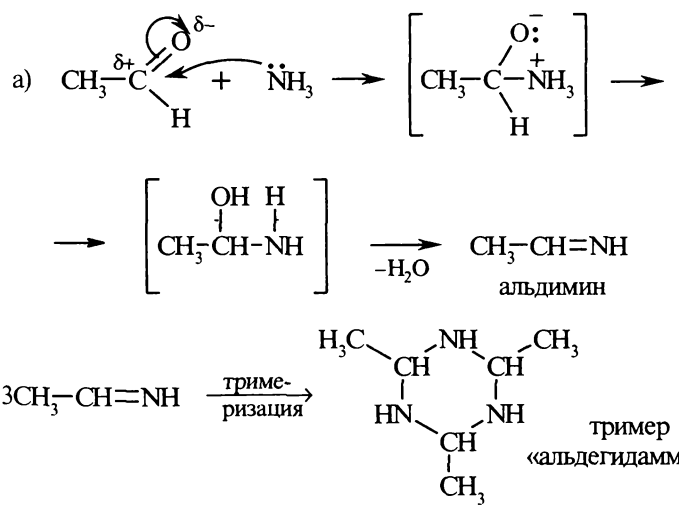
В представленной таблице указаны нуклеофильные реагенты, которые вступают в реакции присоединения с альдегидами и кетонами:

Основания	*Псевдокислоты*	*Криптооснования*
NH_3 и его производные: $R–NH_2$; $NH_2–OH$; $NH_2–NH_2$; $NH_2–NH–C_6H_5$; ROH; HOH	*$R–CH_2 \rightarrow X$, где X: $–NO_2$; –CH=O; >C=O; –COOH; –C≡N. H–C≡C–R, H–C≡N*	*Реактив Гриньяра: R–MgX (X – галоген)*

А. Реакции с основаниями

Взаимодействие с аммиаком

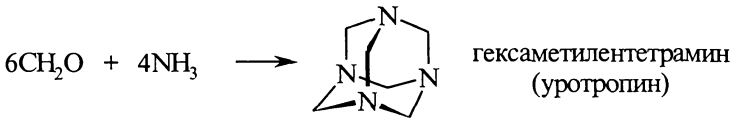
Альдегиды легко вступают в реакцию с аммиаком с образованием кристаллических соединений — альдегидаммиаков:



Первая стадия этой реакции — нуклеофильное присоединение молекулы NH_3 по двойной связи карбонильной группы, образование

диполярного иона, переход протона от азота к оксониевому иону, отщепление молекулы воды. Образовавшийся альдимин сразу же тримеризуется.

Своеобразно реагирует с аммиаком формальдегид (реакция Бутлерова). Реакция проходит количественно в мягких условиях:

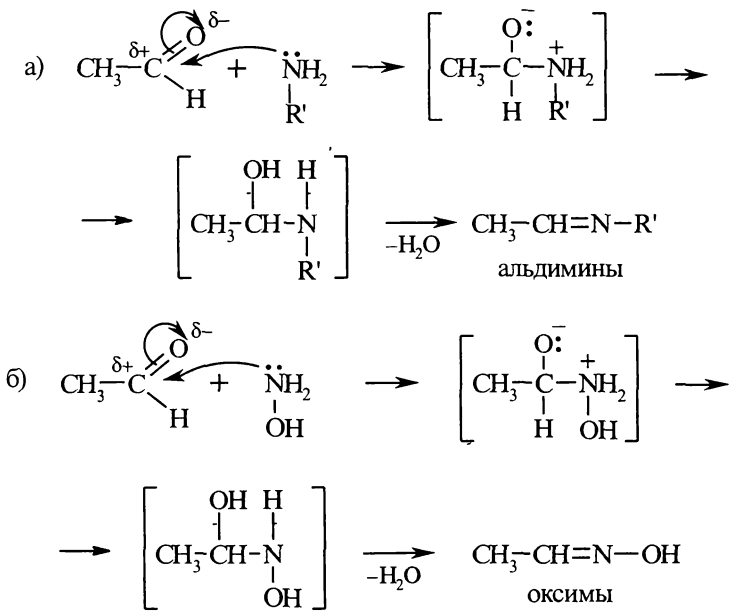


Комплекс уротропина с $CaCl_2$ называется *кальцекс*, обладает жаропонижающим действием

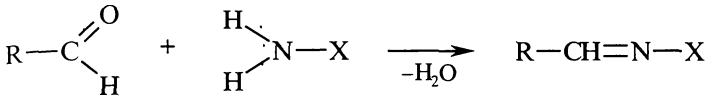
Кетоны реагируют с аммиаком в более жестких условиях и дают продукты сложных превращений.

Реакции с аминами, гидроксиламином

Проходят аналогично:



Схематически реакция присоединения A_N аммиака и его производных, гидразина и его производных проходит как реакция замещения атома кислорода карбонильной группы:



X = –R' (имины); –OH (оксимы); $-NH_2$ (гидразоны); $-NH-C_6H_5$ (фенилгидразоны)

в) реакция с гидразином

$$R-CH=O + H_2N-NH_2 \longrightarrow R-CH=N-NH_2 + H_2O$$

гидразоны

г) реакция с фенилгидразином

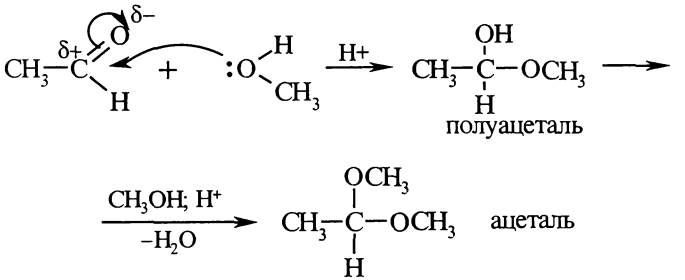
$$R-CH=O + H_2N-NH-C_6H_5 \longrightarrow R-CH=N-NH-C_6H_5 + H_2O$$

фенилгидразоны

Реакция используется для идентификации карбонильных соединений.

Присоединение спиртов

В присутствии каталитических количеств сильных кислот к альдегидам легко присоединяются спирты:

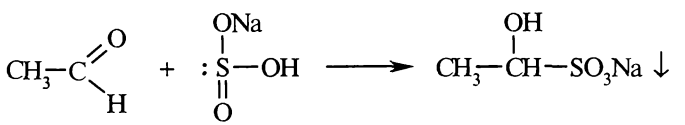


полуацеталь

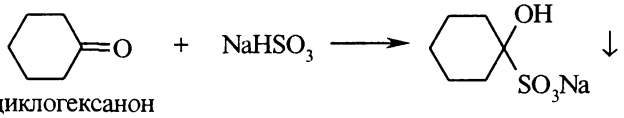
ацеталь

С кетонами эта реакция проходит труднее (в присутствии кислот Льюиса).

Присоединение гидросульфита натрия



Из кетонов в эту реакцию вступают те, которые содержат метильную группу рядом с карбонильной (т.е. группу CH_3–CO), а также циклопентанон и циклогексанон, например:



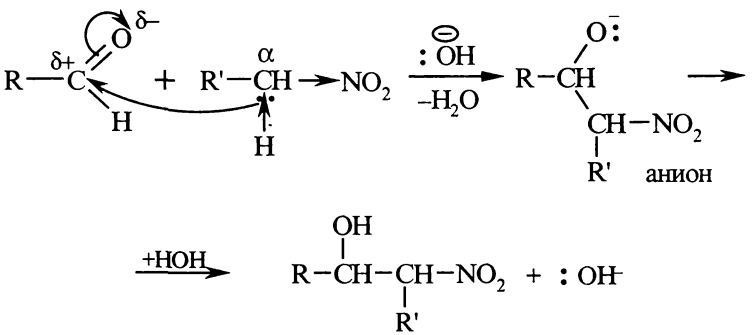
циклогексанон

Гидросульфитные (бисульфитные) производные — кристаллические вещества, легко расщепляются при нагревании с растворами соды или кислоты с образованием исходных альдегидов и кетонов. Реакция применяется для выделения и количественного определения карбонилсодержащих соединений (качественная реакция на карбонильную группу). В пищевой промышленности этим методом устанавливают содержание альдегидов в веществах, определяющих аромат и вкус пищевых продуктов.

Б. Реакции с псевдокислотами

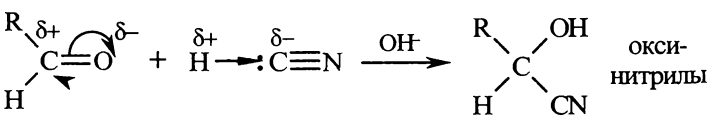
Альдегиды и кетоны присоединяют псевдокислоты. Реакция катализируется основаниями.

Взаимодействие с нитросоединениями



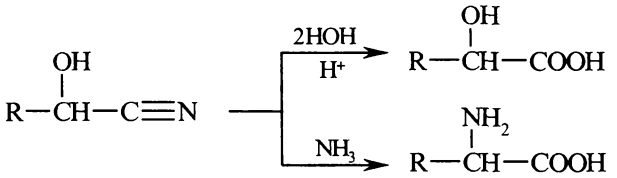
Образовавшийся анион отрывает протон от молекулы воды, образуя нитроспирт.

Реакция с синильной кислотой

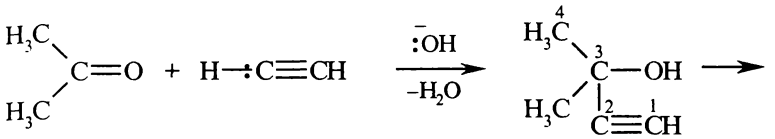


Реакция катализируется щелочью, которая повышает концентрацию ионов CN^-

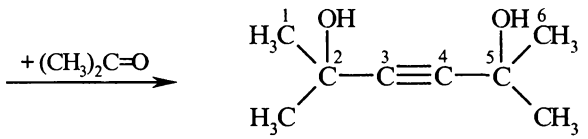
Оксинитрилы легко превращаются в α-окси- и α-аминокислоты:



Реакция с ацетиленом (реакция Фаворского)



3-гидрокси-3-метилбутин-1



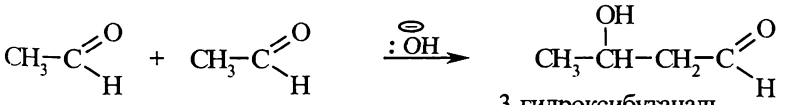
2,5-дигидрокси-2,5-диметилгексин-3

Реакции конденсации

Большое значение имеют реакции конденсации альдегидов и кетонов в щелочных и кислых растворах

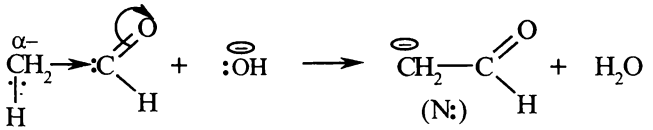
Альдольная конденсация

Уксусный альдегид на холоду в присутствии раствора щелочи превращается в альдоль:

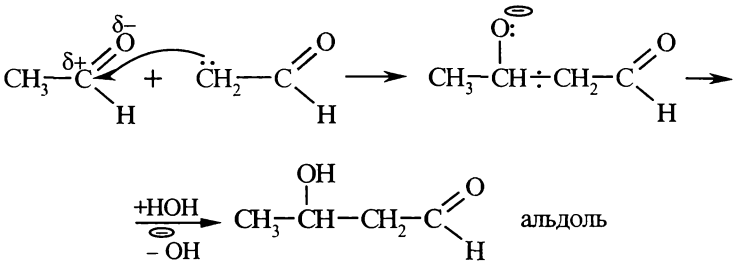


3-гидроксибутаналь
(3-оксибутаналь)

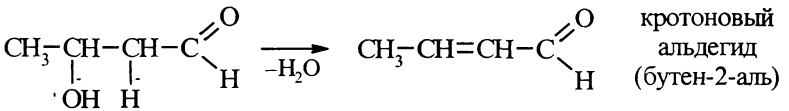
Роль катализатора — образование нуклеофильной частицы (карбаниона):



Образовавшийся нуклеофил (N:) атакует >C=O группу другой молекулы альдегида. Возникший новый анион стабилизируется за счет отрыва протона от молекулы воды с регенерацией катализатора:



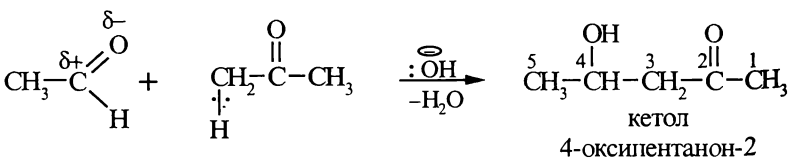
Альдоли — малоустойчивые соединения, при нагревании они легко теряют воду:



Аналогично идет реакция и для гомологов уксусного альдегида. Такая конденсация называется *альдольно-кротоновой*. Фактически это реакция A_N с псевдокислотами.

Конденсация альдегида и кетона

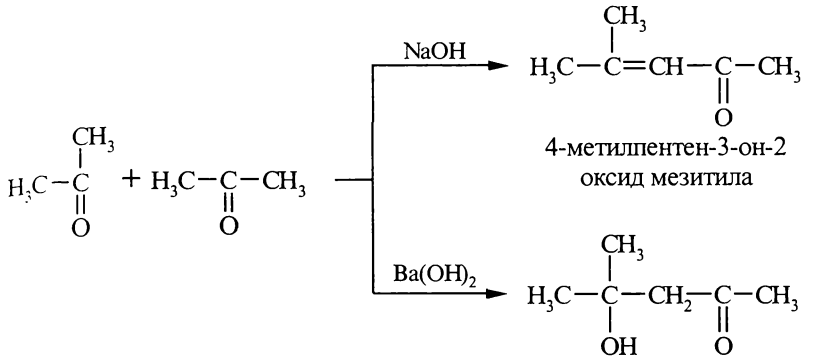
В этом случае нуклеофильная частица (карбанион) образуется из кетона. Молекула альдегида представляет собой карбонильную компоненту:



Кетолы устойчивее альдолей.

Альдольная и кротоновая конденсация кетонов

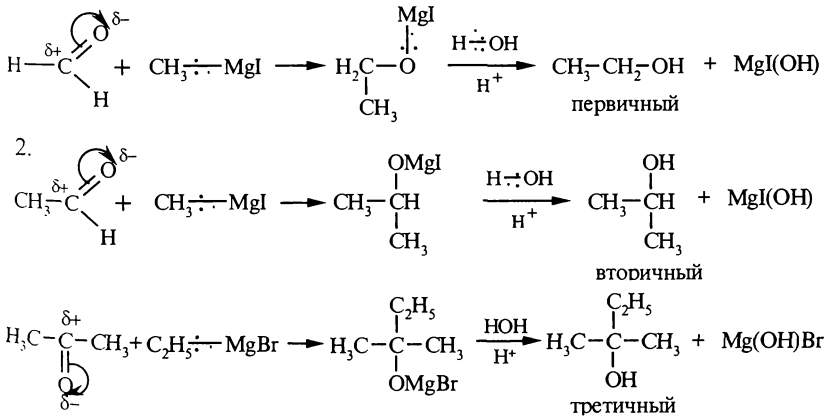
Кетоны могут вступать в реакции альдольной и кротоновой конденсации. Например, ацетон при действии основания уплотняется по типу альдольной конденсации, а в присутствии щелочи – по типу кротоновой:



В. Реакции с криптооснованиями (способ получения спиртов)

Реакция с магнийорганическими соединениями

Реактивы Гриньяра RMgX (где X — галоген) способны взаимодействовать как нуклеофилы с карбонильными соединениями:

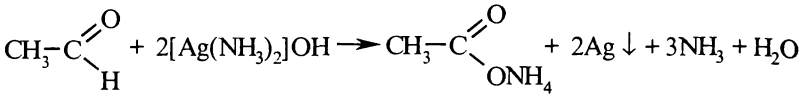


Г Реакции окисления

Окисление альдегидов

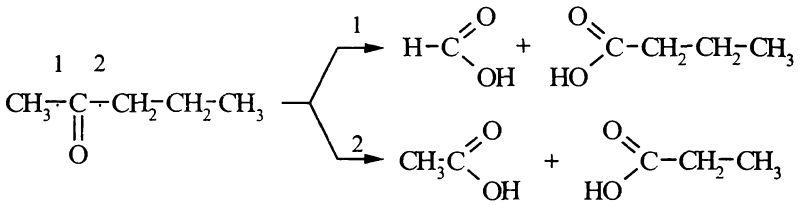
Альдегиды очень легко окисляются даже кислородом воздуха. Аммиачный раствор оксида серебра при легком нагревании с альдегидами (но не с кетонами) окисляет альдегид в кислоту с образованием

«серебряного зеркала» (качественная реакция на альдегидную группу — реакция Толленса):



Окисление кетонов

Проходит в более жестких условиях, сильными окислителями и сопровождается разрывом углеродного скелета с любой стороны от карбонильной группы:



смесь кислот

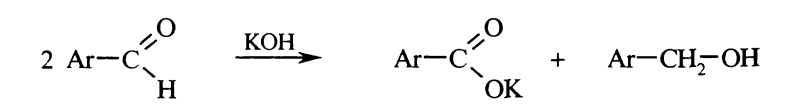
По образовавшимся продуктам реакции можно судить о строении кетона, а так как кетоны образуются при окислении вторичных спиртов, то, следовательно, и о строении этих спиртов.

Реакция с фелинговой жидкостью

Окисление альдегидов фелинговой жидкостью (водно-щелочной раствор медного комплекса, образовавшегося из гидроксида меди и калийнатриевой соли винной кислоты $C_4H_4O_6KNa$). При нагревании альдегида с реактивом Фелинга медь (II) восстанавливается до оксида меди (I) Cu_2O, а альдегид окисляется в кислоту. С кетонами эта реакция не идет.

Реакция Канниццаро

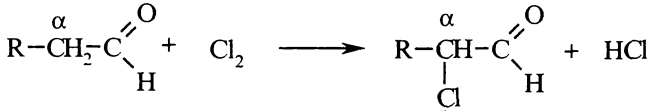
Альдегиды, у которых нет углеводородного радикала с α-атомом водорода (муравьиный, бензальдегид), в щелочной среде подвергаются реакции окисления-восстановления:



Одни молекулы окисляются до кислот, другие — восстанавливаются до спиртов.

Д. Реакции галогенирования

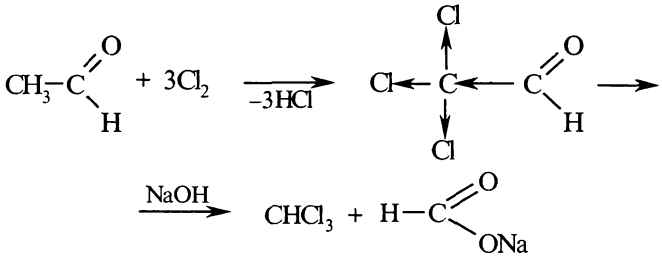
Галогенирование в α-положение



Атомы галогена в α-положении к карбонильной группе очень реакционноспособны. Эти соединения — сильные лакриматоры (lacrima — слеза), их пары раздражают слизистые оболочки носа и глаз.

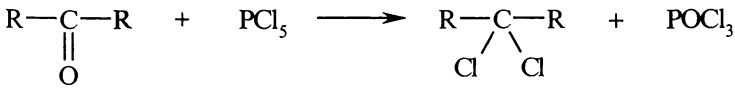
Хлорирование этаналя в щелочной среде

Образуется хлораль, который легко переходит в хлороформ:



Взаимодействие с пентахлоридом фосфора

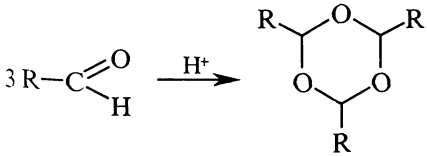
Альдегиды и кетоны при взаимодействии с PCl_5 обменивают атом кислорода на два атома хлора:



Е. Реакции полимеризации

Характерны только для альдегидов.

а) Под влиянием разбавленных кислот муравьиный и уксусный альдегиды образуют тримеры.



где: R = H — триоксиметилен;
R = CH_3 — паральдегид.

При нагревании тримеры деполимеризуются с регенерацией альдегидов.

б) Совершенно сухой газообразный формальдегид в присутствии катализатора образует высокомолекулярный *полиформальдегид* с т.пл. 185°С, который при обычной температуре не растворяется ни в одном растворителе, обладает высокой прочностью и применяется для изготовления разнообразных изделий (труб, листов и т.д.):

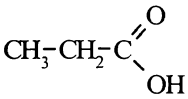
$$n\,CH_2{=}O \longrightarrow \left(CH_2{-}O\right)_n \quad \text{линейный полимер}$$

В водном растворе формальдегида (формалине) образуются полимеры формальдегида формулы $HO{-}(CH_2{-}O{-}CH_2{-}O)_n{-}H$, где величина n колеблется в широких пределах. Это *параформ*. Он выпадает в виде белого осадка при стоянии концентрированных растворов формалина. При нагревании в присутствии разбавленной серной кислоты параформ превращается в газообразный формальдегид; на этом свойстве основано применение параформа в качестве транспортабельного сырья для получения формальдегида.

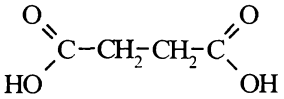
Спрессованные таблетки уротропина (гексаметилентетрамина), параформа, а также триоксиметилена применяются в качестве горючего (сухой спирт).

Карбоновые кислоты и их производные

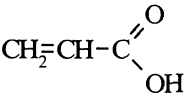
Карбоновые кислоты — производные углеводородов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп –COOH. В зависимости от их количества кислоты делят на моно-, ди-, три- и поликарбоновые. В зависимости от характера углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты делят на алифатические (предельные и непредельные) и ароматические.



пропановая кислота (монокарбоновая)



бутандиовая кислота (янтарная; дикарбоновая)



пропеновая(акриловая) кислота (непредельная, монокарбоновая)

Высокомолекулярные монокарбоновые кислоты:

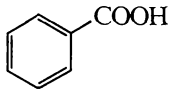
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
пальмитиновая кислота
(гексадекановая)

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
стеариновая кислота
(октадекановая)

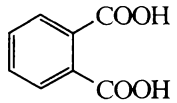
$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

олеиновая кислота линолевая кислота

Ароматические кислоты:



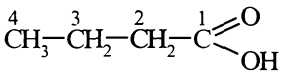
бензойная кислота



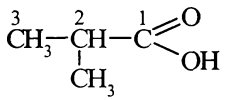
орто-фталевая кислота

Монокарбоновые кислоты

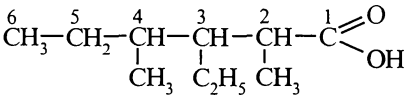
Общая формула монокарбоновых насыщенных кислот $C_nH_{2n+1}COOH$. Гомологический ряд начинается с метановой (муравьиной) кислоты HCOOH; затем — этановая (уксусная) кислота CH_3COOH; пропановая (пропионовая) кислота CH_3CH_2COOH. Начиная с бутановой (масляной) кислоты, появляется изомерия углеродной цепи:



бутановая (масляная) кислота



2-метилпропановая (изомасляная) кислота



2,4-диметил-3-этил-гексановая кислота

Нумерацию атомов углерода в кислотах начинают с карбоксильной группы.

Получение монокарбоновых кислот

Карбоновые кислоты широко распространены в природе как в свободном состоянии, так и в виде структурных компонентов многих природных соединений. Несмотря на это, получение кислот из природных источников большого практического значения не имеет. В основном их получают синтетическими методами.

Промышленный способ получения муравьиной кислоты

а) $CO + NaOH \longrightarrow H-C(=O)ONa$ натриевая соль муравьиной к-ты

б) $H-C(=O)ONa + H_2SO_4 \longrightarrow H-C(=O)OH + NaHSO_4$

Промышленный способ получения уксусной кислоты

Каталитическое окисление бутана:

$$2\,CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{\text{кат., t°, P}} 4\,CH_3{-}C{<}^{O}_{OH} + 2H_2O$$

Окисление углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов

Эти способы получения карбоновых кислот были рассмотрены ранее в соответствующих разделах.

Гидролиз нитрилов

$$R{-}Cl + KCN \longrightarrow R{-}CN + KCl$$

$$R{-}CN + 2H_2O \xrightarrow{H^+} R{-}COOH + NH_4^+$$

Гидролиз тригалогенопроизводных

Атомы галогена находятся у одного атома углерода.

$$R{-}C(Br)_3 + 3H_2O \xrightarrow[-3NaBr]{3NaOH} \left[R{-}C(OH)_3\right] \longrightarrow R{-}C{<}^{O}_{OH} + H_2O$$

Оксосинтез

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH(CH_3){-}COOH$$

Реакция проходит при 300-400°C в присутствии катализаторов ($Ni(CO)_4$, H_3PO_4 и др.), под давлением.

Взаимодействие магнийорганических соединений с CO_2

$$CH_3{-}MgI + C(=O)_2 \longrightarrow CH_3{-}C(=O)_2{-}O{-}MgI \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3{-}C{<}^{O}_{OH} + MgI(OH)$$

Mg соль уксусной и иодоводородной кислот

Декарбоксилирование 1,2- и 1,3-дикарбоновых кислот

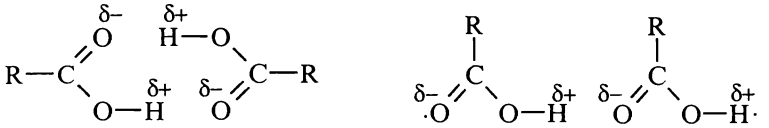
$$HOOC–COOH \xrightarrow{t^\circ} H–COOH + CO_2\uparrow$$

$$HOOC–CH_2–COOH \xrightarrow{t^\circ} CH_3–COOH + CO_2\uparrow$$

Физические свойства

Муравьиная и уксусная кислоты — подвижные жидкости с резким запахом; кислоты C_4-C_9 — маслянистые жидкости с неприятным запахом. Начиная с C_{10} — твердые вещества без запаха.

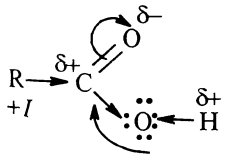
С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде резко падает. На физические свойства кислот большое влияние оказывает их способность к ассоциации с образованием линейных или циклических димеров за счет водородных связей (более прочных, чем в спиртах).



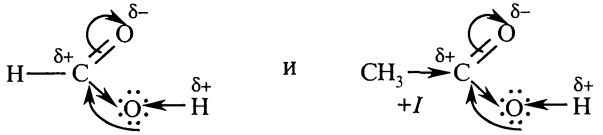
Температуры кипения кислот выше, чем спиртов с тем же числом атомов углерода. Температура плавления кислот зависит от количества атомов углерода в цепи: кислоты с четным числом атомов углерода плавятся выше, чем кислоты с нечетным числом атомов.

Химические свойства монокарбоновых кислот

Химическое поведение кислот связано со строением карбоксильной группы и характером углеводородного радикала R. Недостаток электронной плотности на атоме углерода карбоксильной группы заставляет его оттягивать электроны с атома кислорода гидроксигруппы. В результате этого атом водорода приобретает подвижность и может отщепляться в виде протона. Следовательно, кислотные свойства кислот объясняются сопряжением электронов атома кислорода –OH группы с электронами двойной связи >C=O группы (+M эффект, «p-π»-сопряжение).

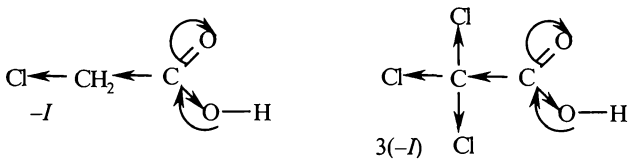


Муравьиная кислота сильнее уксусной, т.к. дефицит электронной плотности на атоме углерода в карбонильной группе (из-за отсутствия углеводородного радикала в молекуле муравьиной кислоты) значительно больше, чем в уксусной кислоте (здесь дефицит электронной плотности частично гасится *+I* эффектом электронодонорной метильной группы).



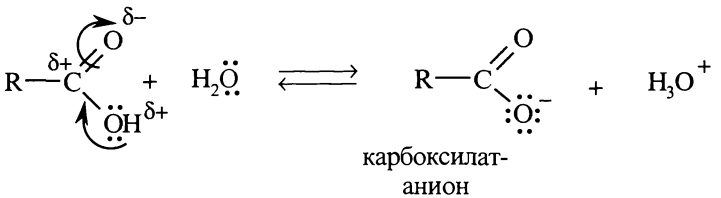
Чем больше дефицит электронов, тем больше потребность в электронах атома кислорода –OH группы. Оттягивание электронов с кислорода ослабляет связь с водородом и он легко отрывается в виде протона.

Введение в α-положение углеводородного радикала электроноакцепторных заместителей еще больше понижает электронную плотность на атоме углерода карбонильной группы, что вызывает бóльшую оттяжку электронов с атома кислорода OH-группы. Это приводит к значительному увеличению силы кислоты:

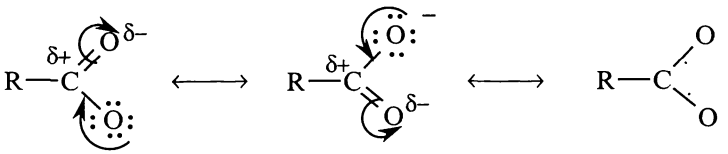


Трихлоруксусная кислота в 20 тыс. раз сильнее уксусной.

Диссоциация кислот в водных растворах:

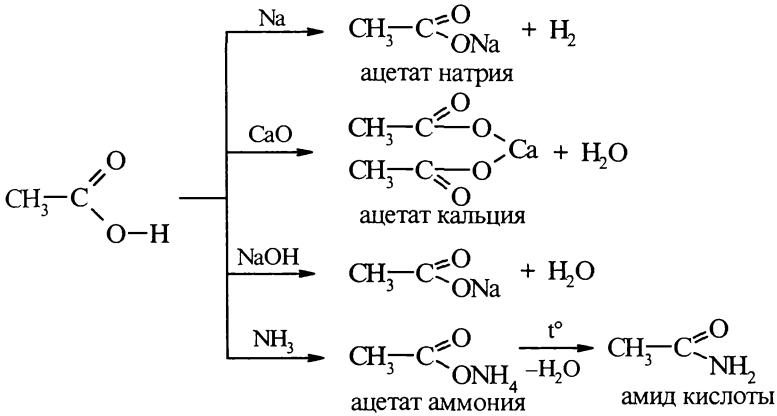


Отрицательный заряд в анионе не локализован на одном атоме кислорода, а делокализован.



Такое «выравнивание» электронной плотности с энергетической точки зрения всегда более выгодно; карбоксилат-анион обладает меньшей энергией, следовательно, он более устойчив чем кислота. Возможность выигрыша энергии при образовании аниона является основной причиной проявления кислотных свойств молекулы.

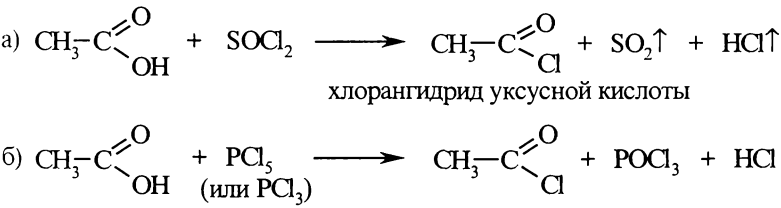
I. Реакции, характеризующие кислотные свойства (разрыв связи O–H)



II. Реакции с разрывом связи C–OH

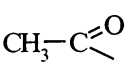
Образование галогенангидридов кислот

Галогенангидриды кислот легко образуются при замещении OH-группы карбоксила на галоген:

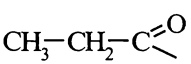


Кислотный остаток $R-C\overset{O}{\diagdown}$ (ацил-) каждой конкретной кислоты называют:

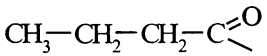
формил (метаноил) радикал муравьиной кислоты



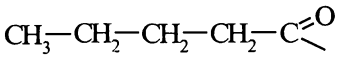
ацетил (этаноил) радикал уксусной кислоты



пропионил (пропаноил) радикал пропионовой кислоты

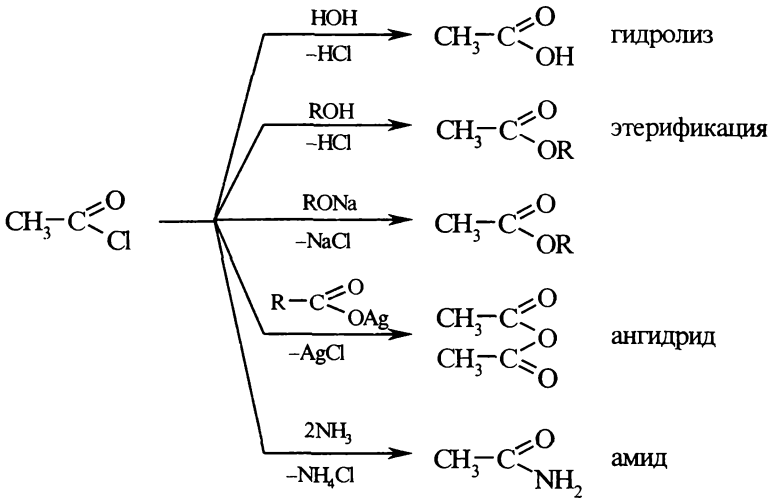


бутирил (бутаноил) радикал масляной кислоты



валерил (пентаноил) радикал валериановой кислоты

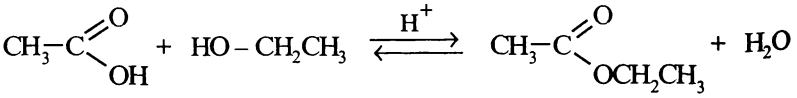
Галоген в ангидридах обладает большой реакционной способностью. При взаимодействии с соединениями, содержащими атом металла или активный атом водорода, происходит замена их кислотным остатком. Эти реакции называют ***ацилированием***:



Реакции идут по механизму нуклеофильного замещения S_N.

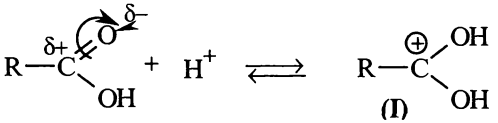
Реакция этерификации

Это реакция образования сложных эфиров —ацилирование спиртов (в присутствии минеральных кислот):

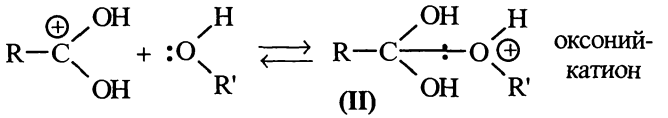


Реакция обратима. Скорость реакции образования сложного эфира зависит от строения углеводородных радикалов спиртов и кислот. Кислоты строения RCH_2COOH скорее вступают в реакцию, чем $R_2CHCOOH$ и R_3CCOOH. При одной и той же кислоте первичные спирты реагируют в два раза быстрее, чем вторичные и в 20 раз быстрее, чем третичные (исследования Меншуткина).

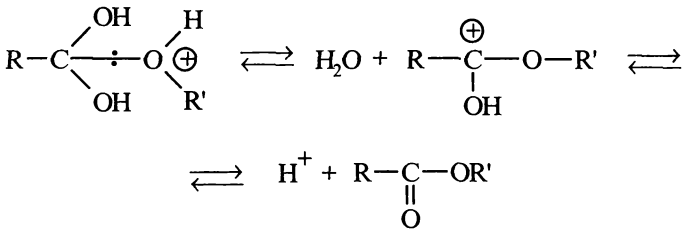
Роль катализатора (протона) — повысить активность карбоновой кислоты.



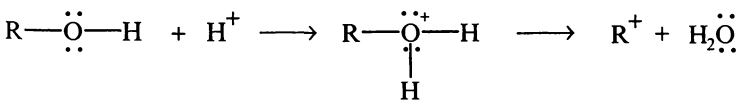
Протон, присоединяясь к атому кислорода карбонильной группы, превращает органическую кислоту в карбкатион **(I)**, облегчая тем самым нуклеофильную атаку спиртом:



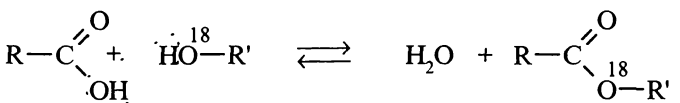
Продукт присоединения отщепляет воду и через ониевое производное превращается в сложный эфир:



Избыток минеральной кислоты в реакции этерификации недопустим, т.к. кислота в избытке блокирует неподеленную пару электронов спирта, ликвидируя его нуклеофильную активность:

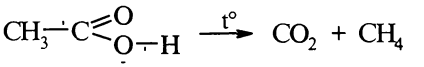


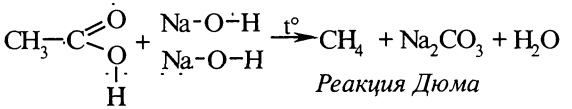
С помощью «меченых атомов» (изотоп O^{18}) было показано, что вода при реакции образуется за счет атома водорода спирта и гидроксигруппы кислоты:



Сложные эфиры — жидкости, практически нерастворимые в воде. Приятный запах многих цветов и фруктов обусловлен присутствием в них смеси различных сложных эфиров.

III. Реакции декарбоксилирования кислот или их солей

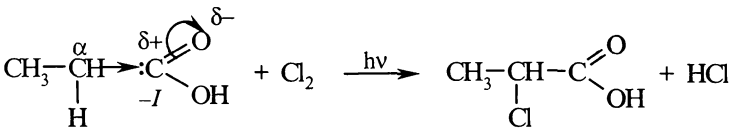




Реакция Дюма

IV. Реакции с участием углеводородного радикала

Являясь сильным электроноакцепторным заместителем, карбоксильная группа оттягивает электронную плотность с углеводородного радикала и заметно увеличивает подвижность, а следовательно, и реакционную способность соседних с карбоксильной группой атомов водорода (α-водородные атомы).

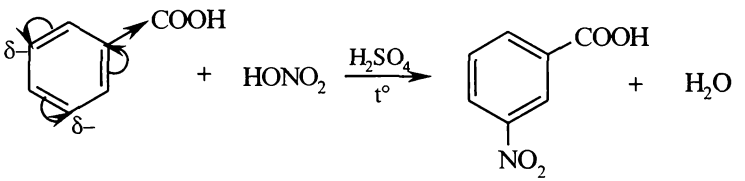


2-хлорпропановая к-та

Реакция проходит легче, чем с алканами.

V. Реакции ароматических кислот

Карбоксильная группа — заместитель II рода (электроноакцептор), ориентант в *мета*-положение (реакция замещения проходит трудно):



м-нитробензойная кислота

VI. Реакции окисления

Под действием окислителей в большинстве случаев происходит разрушение молекулы кислоты. Однако разбавленная перекись водорода медленно окисляет карбоновую кислоту с образованием сначала

оксикислоты, а затем — кетонокислоты (окисление происходит в β-положении):

$$R-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH_2}-COOH \xrightarrow{[O]} R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH \xrightarrow{[O]} R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-COOH$$

Кетокислоты неустойчивы и тут же декарбоксилируются:

$$R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-COOH \longrightarrow R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + CO_2\uparrow$$

Эта реакция проходит в организме больных диабетом.

Если в молекуле карбоновой кислоты имеется третичный атом углерода, то реакция окисления останавливается на стадии образования оксикислоты с тем же числом атомов углерода:

$$R-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{[O]} R-\overset{OH}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH$$

α-гидрокси-кислота

В живом организме кислоты могут окисляться и в наиболее удаленном положении от карбоксильной группы с образованием дикарбоновых кислот:

$$CH_3(CH_2)_nCOOH \xrightarrow{[O]} HOOC(CH_2)_nCOOH$$

VII. Реакции восстановления

Кислоты можно восстановить в альдегиды и затем в первичные спирты:

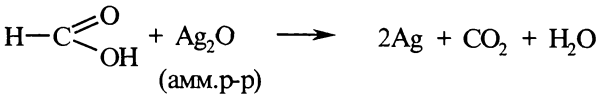
$$R-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow{[H]} R-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow{[H]} R-CH_2-OH$$

Очень энергичным восстановлением можно превратить кислоту в углеводород:

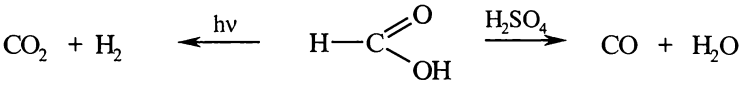
$$R-COOH + 6HI \longrightarrow R-CH_3 + 2H_2O + 3I_2$$

Особенности муравьиной кислоты

Муравьиная кислота кипит при 100,7°С; вызывает ожоги. В ее формуле можно выделить альдегидную группу, что подтверждается реакцией «серебряного зеркала»:



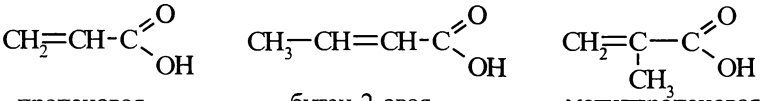
С концентрированной серной кислотой муравьиная кислота образует оксид углерода (II), а при облучении дает оксид углерода (IV).



Высшие жирные кислоты

Пальмитиновая (гексадекановая) $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая (октадекановая) $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты. Их получают омылением жиров, каталитическим окислением парафинов. Смесь этих кислот составляет *стеарин*.

Одноосновные ненасыщенные карбоновые кислоты



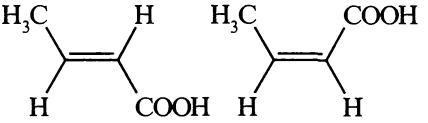
пропеновая (акриловая) | бутен-2-овая (кротоновая) | метилпропеновая (метакриловая)

$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOH$ — гексадиен-2,4-овая (сорбиновая)

$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ — олеиновая кислота

При наименовании этих кислот часто используют тривиальные названия. Кроме структурной изомерии, изомерии положения двойных связей, для ненасыщенных жирных кислот возможна пространственная (геометрическая, *цис-транс*-) изомерия:

транс-изомер
т.пл. 72°С;
т.кип.189°С

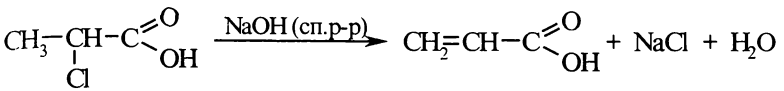


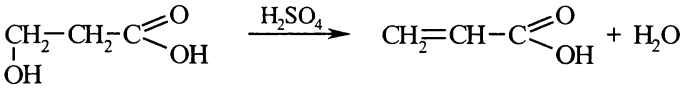
цис-изомер
т.пл.14,5°С;
т.кип.172°С

кротоновая кислота

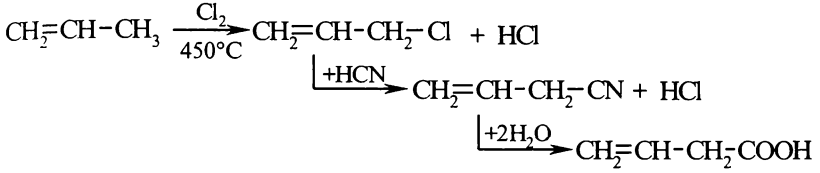
Получение ненасыщенных кислот

Для получения ненасыщенных кислот могут быть использованы соединения, в молекуле которых уже есть карбоксильная группа:





Если в молекуле уже есть двойная связь, то создается карбоксильная группа:

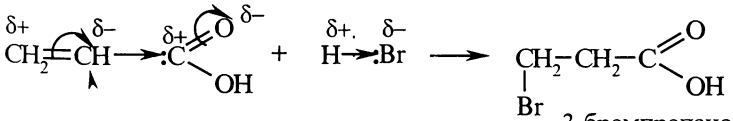


Физические свойства

Ненасыщенные кислоты — жидкости или твердые вещества; низшие — со специфическим запахом, растворимы в воде; высшие — без запаха, в воде не растворяются.

Химические свойства

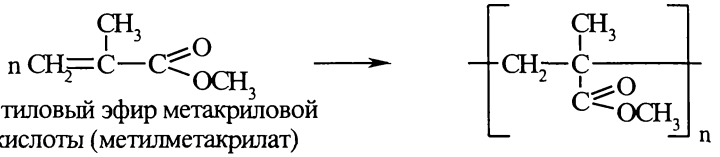
Химические свойства непредельных кислот, например, акриловой, обусловлены сопряжением электронов π-связи с π-электронами карбонильной группы. Поэтому, например, реакция гидрогалогенирования идет против правила Марковникова (однако в соответствии с распределением электронной плотности в молекулах):



3-бромпропановая кислота

С другой стороны, двойная связь увеличивает силу кислоты. Влияние двойной связи снижается по мере удаления ее от карбоксильной группы.

Характерная особенность непредельных кислот и их эфиров — способность к полимеризации.



метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат)

полиметилметакрилат («органическое стекло»)

Ценным техническим свойством полиакрилатов является способность пропускать ультрафиолетовые лучи: до 75% (обычное силикатное стекло пропускает 0,6% УФ). «Органическое стекло» в 10 раз прочнее силикатного по отношению к удару.

Акриловые водные эмульсии применяются в производстве медицинских пластырей.

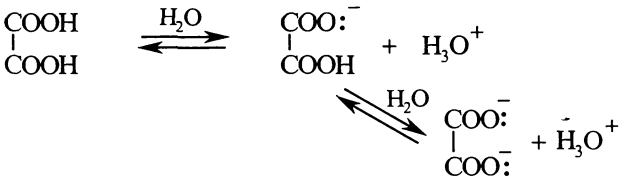
Двухосновные карбоновые кислоты (дикарбоновые кислоты)

Общая формула гомологического ряда $C_nH_{2n}(COOH)_2$.

$HOOC-COOH$	$HOOC-CH_2-COOH$	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$
щавелевая, этандиовая	малоновая, пропандиовая	янтарная, бутандиовая

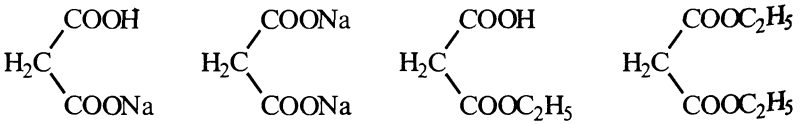
$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	$HOOC-(CH_2)_4-COOH$
глутаровая, пентандиовая	адипиновая, гександиовая

Диссоциируют двухосновные кислоты последовательно:



Дикарбоновые кислоты сильнее соответствующих одноосновных кислот.

Дают два ряда производных, например, средние и кислые соли, средние и кислые сложные эфиры:



Химические свойства

Наличие двух карбоксильных групп в одной молекуле обусловливает некоторые особенности в химических свойствах двухосновных кислот.

Декарбоксилирование

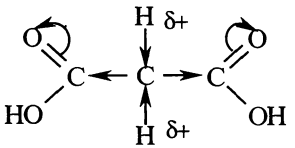
Щавелевая и малоновая кислоты, а также замещенные гомологи последней при нагревании декарбоксилируются:

$$\begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array} \xrightarrow{t^\circ} CO_2\uparrow + HCOOH;$$

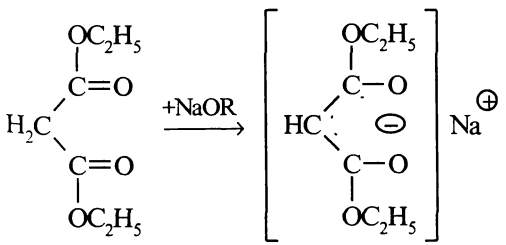
$$H_2C\begin{array}{l}\diagup COOH\\\diagdown COOH\end{array} \xrightarrow{t^\circ} CO_2\uparrow + CH_3COOH;$$

$$R-CH\begin{array}{l}\diagup COOH\\\diagdown COOH\end{array} \xrightarrow{t^\circ} \begin{array}{c}COOH\\|\\CH_2-R\end{array} + CO_2\uparrow$$

С другой стороны в малоновой кислоте водородные атомы метиленовой группы подвижны, т.к. карбоксильные группы оттягивают с нее электронную плотность.



В эфирах малоновой кислоты атомы водорода метиленовой группы легко замещаются атомами щелочных металлов (малоновый эфир является С–Н-кислотой):

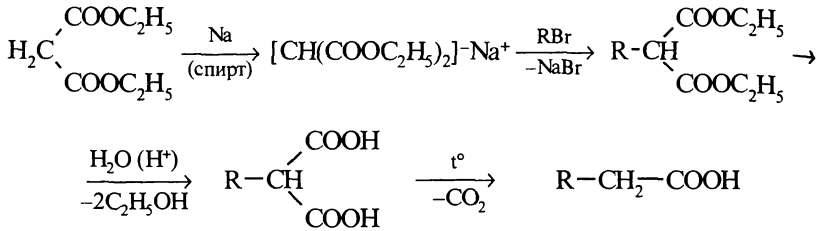


Отрицательный заряд рассредоточен между углеродным и двумя кислородными атомами.

диэтиловый эфир малоновой кислоты (малоновый эфир)

натриймалоновый эфир

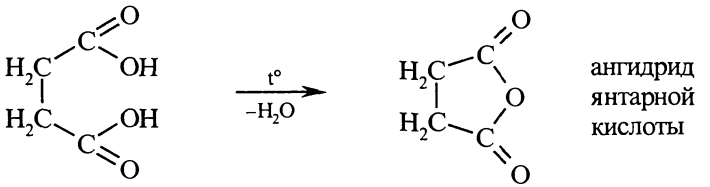
С помощью малонового эфира можно синтезировать моно- и дикарбоновые кислоты:



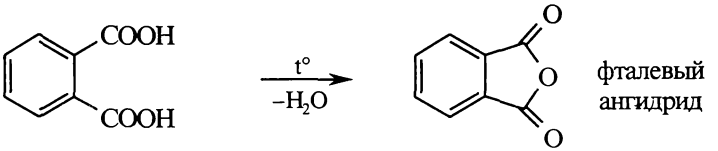
Если вместо RBr ввести $Br-CH_2-COOC_2H_5$, то получится двухосновная кислота.

Дегидратация

Янтарная и глутаровая кислоты (карбоксильные группы в положениях 1,4 и 1,5) при нагревании подвергаются дегидратации с образованием циклических ангидридов:

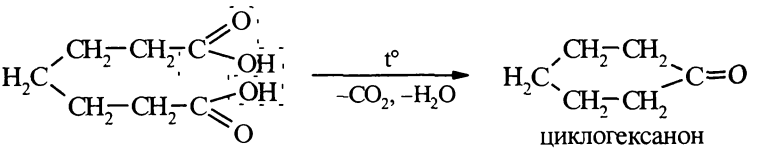


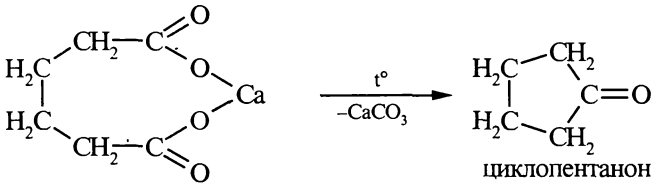
Аналогично ведет себя фталевая кислота:



Терефталевая *п*-$HOOC-C_6H_4-COOH$ и изофталевая *м*-$HOOC-C_6H_4-COOH$ кислоты ангидридов при нагревании не образуют.

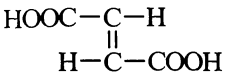
Остальные дикарбоновые кислоты (от C_6 и выше) и их кальциевые или бариевые соли при нагревании дают циклические кетоны:



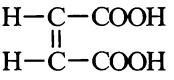


Дикарбоновые непредельные кислоты

Простейшими из двухосновных непредельных кислот являются *фумаровая* и *малеиновая* общей формулы $C_4H_4O_4$.

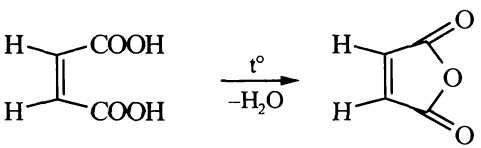


фумаровая кислота; т.пл.287°С



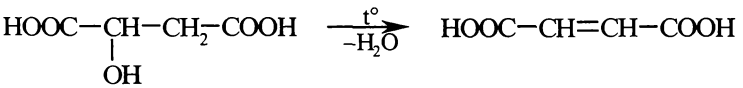
малеиновая кислота; т.пл.130°С

Фумаровая кислота (*транс*-изомер) содержится во многих растениях, не ядовита, а малеиновая (*цис*-изомер) — в природе не найдена, ядовита. Кислоты различаются и по химическим свойствам: малеиновая кислота при нагревании легко теряет воду, превращаясь в ангидрид:



Фумаровая кислота в этих условиях не дает циклического ангидрида.

Обе кислоты получаются при нагревании яблочной кислоты:



В зависимости от режима нагревания получается *цис*- или *транс*-изомер.

Малеиновая кислота получается в промышленности каталитическим окислением бензола и нафталина.

Малеиновая и фумаровая кислоты сходны между собой по реакциям присоединения водорода (в обоих случаях образуется янтарная кислота), галогенов, галогеноводородов, воды. Окисление их раствором $KMnO_4$ приводит к винным кислотам.

Обе кислоты способны за счет карбоксильных групп образовывать соли, сложные эфиры, амиды и некоторые другие производные кислот.

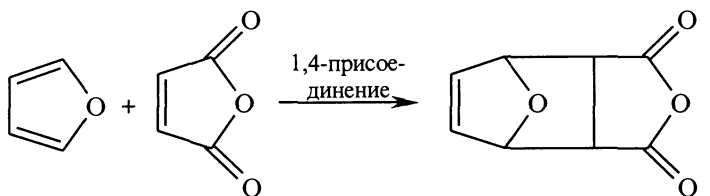
Малеиновая кислота значительно сильнее фумаровой. Малеиновая кислота (лабильная форма) в присутствии следов иода (особенно на

свету), следов азотистой кислоты легко переходит в устойчивую, стабильную форму — фумаровую кислоту. Обратный переход осуществляется под действием ультрафиолетовых лучей.

Малеиновый ангидрид служит характерным реактивом для обнаружения 1,3-диеновых соединений: он очень легко образует продукты присоединения с веществами, содержащими такие связи. Эта реакция была открыта Дильсом и Альдером. Она получила название «диенового синтеза» и широко применяется для получения циклических соединений, особенно с мостиковыми связями. При взаимодействии с циклопентадиеном образуется соединение с метиленовым мостиком в цикле:

«диен» «диенофил»

При реакции с фураном образуется соединение с кислородным мостиком:



«диен» «диенофил»

Реакция Дильса-Альдера используется для количественного определения диенов в газах при производстве синтетического каучука, т.к. образующиеся продукты имеют характерные температуры плавления. Продукт присоединения ангидрида к дивинилу — т.пл. 103-104°С; продукт присоединения к изопрену — т.пл.63-64°С.

Олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ входит в состав почти всех жиров. Так, в арахисовом масле ее содержание 50-80%, в оливковом — 70-85%. Она используется в качестве пластификатора в производстве пластмасс, а также в производстве мыла.

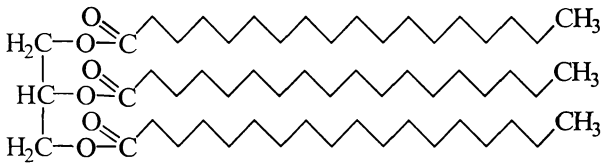
Линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$ содержится в подсолнечном и кукурузном маслах (до 70%), является незаменимой кислотой, т.к. организм человека и большинства животных не способен ее синтезировать, она должна входить в состав продуктов питания.

Производные карбоновых кислот — жиры

Жиры —сложные эфиры глицерина и высокомолекулярных карбоновых кислот. Карбоновые кислоты могут быть предельными и непредельными, но всегда нормального строения и преимущественно с четным числом атомов углерода: пальмитиновая $C_{17}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, олеиновая $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ ($C_{17}H_{33}COOH$), линолевая $CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ ($C_{17}H_{31}COOH$), линоленовая $CH_3CH_2CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ ($C_{17}H_{29}COOH$).

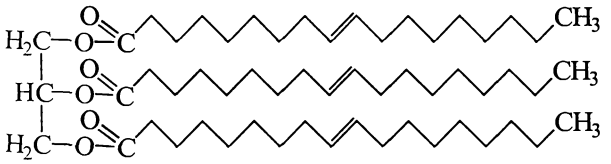
Жиры являются глицеридами не только одинаковых (простые глицериды), но в основном разных кислот (смешанные глицериды). Животные жиры, содержащие главным образом глицериды предельных кислот, — твердые вещества. Растительные жиры, часто называемые *маслами*, содержат глицериды непредельных кислот. Они являются преимущественно жидкостями (подсолнечное, конопляное, льняное масло).

Жиры получают реакцией этерификации глицерина с кислотами в присутствии минеральных кислот:



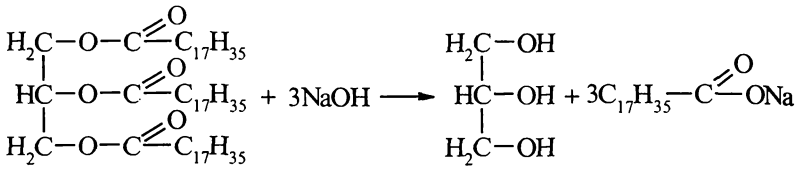
триглицерид стеариновой кислоты (твёрдый жир)

Твердые жиры образованы предельными кислотами пальмитиновой и стеариновой. Жидкие (масла) — непредельными кислотами — олеиновой, линолевой.



триглицерид олеиновой кислоты (жидкий жир)

Как и все сложные эфиры, жиры подвергаются гидролизу. Гидролиз в кислой среде дает исходные глицерин и кислоты. Щелочной гидролиз (реакция *омыления*) приводит к образованию глицерина и соли высокомолекулярной кислоты (мыла):



Насыщая жидкий жир водородом в присутствии катализатора при нагревании, его переводят в твердый жир (реакция *гидрогенизации* — присоединение водорода по кратной связи):

Триглицерид олеиновой кислоты $\xrightarrow[t^\circ;\ Ni]{H_2}$ Триглицерид стеариновой кислоты

Природные жиры — смеси различных триглицеридов.

Применение жиров

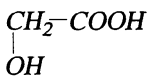
Жиры в основном применяются в качестве пищевого продукта. С жирами организм человека получает большое количество энергии. Жиры самого организма служат питательным (резервным) веществом, теплоизоляционным материалом, препятствующим переохлаждению организма.

Еще недавно жиры использовались для получения мыла, однако в настоящее время на производство моющих средств идут продукты переработки нефти.

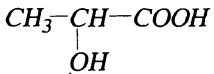
Основное количество масла (жира) в мире вырабатывается из сои, арахиса, хлопка, пальмы. В Украине масло получают главным образом из семян подсолнечника.

Оксикислоты (гидроксикислоты)

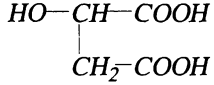
Оксикислотами называются производные углеводородов, содержащие в молекуле два вида функциональных групп: гидроксильные –OH и карбоксильные –COOH.



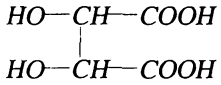
оксиуксусная (гликолевая); одноосновная, двухатомная



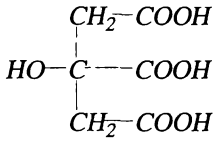
молочная (α-оксипропионовая, 2-гидроксипропановая)



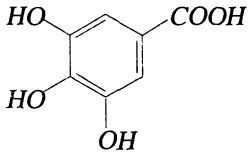
яблочная (оксиянтарная); двухосновная, трехатомная



винная (α,α'-диоксиянтарная);
двухосновная, четырехатомная



лимонная
трехосновная, четырехатомная



галловая кислота
одноосновная, четырехатомная

В русской химическое литературе прочно укоренилось название *окси-* для OH-группы. Строгое следование современной номенклатуре IUPAC требует называть OH-группу *гидрокси-*.

Получение оксикислот

Гидролиз галогензамещенных кислот

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COOH + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH + HCl$$

Гидратация непредельных кислот

$$H_2\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{C}H-\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O})OH + HOH \xrightarrow{H^+} H_2C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H_2-COOH$$

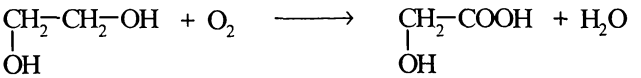
Из альдегидов и кетонов (циангидринный синтез)

$$CH_3-C(=O)H \xrightarrow{HC\equiv N} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C\equiv N \xrightarrow[H^+]{2H_2O} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH$$

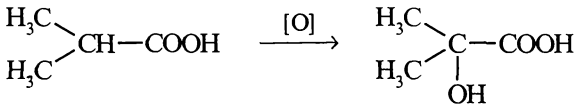
$$(CH_3)_2C=O \xrightarrow{HC\equiv N} (CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv N \xrightarrow[H^+]{2H_2O} (CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}-COOH$$

Окисление

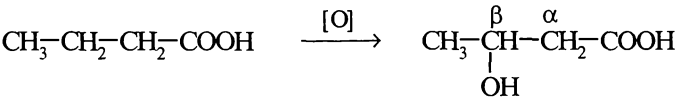
а) гликолей



б) кислот с третичным атомом углерода в α-положении перманганатом калия



в) ферментативное окисление насыщенных кислот в β-положение



Физические свойства

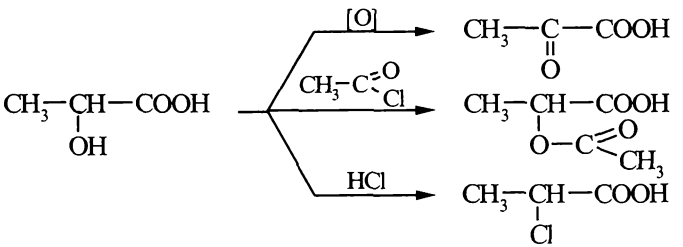
Оксикислоты — вязкие бесцветные жидкости или кристаллические вещества. Низшие хорошо растворимы в воде; с ростом молекулярной массы растворимость уменьшается.

Химические свойства

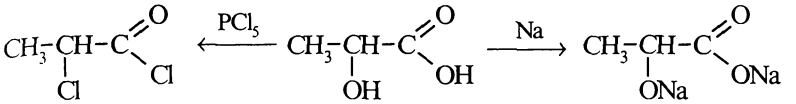
Оксикислоты вступают в реакции, характерные и для кислот, и для спиртов. Строение углеводородного радикала также сказывается на их химическом поведении: ароматические оксикислоты вступают во многие реакции, характерные для производных бензола.

Кислотные свойства. Оксигруппа повышает силу кислоты: оксикислоты — более сильные, чем соответствующие им карбоновые кислоты. Они могут образовывать соли, сложные эфиры, галогенангидриды (см. Свойства кислот).

Спиртовые свойства. Подобно спиртам оксикислоты реагируют:

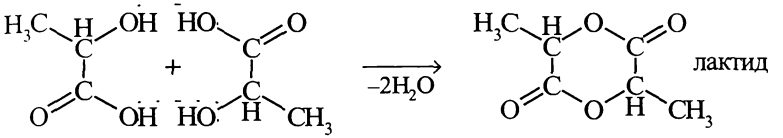


Взаимодействие с Na (мет.), PCl_5

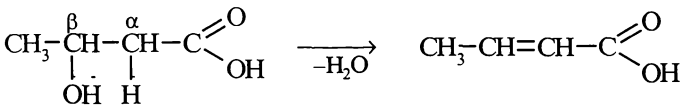


Отношение оксикислот к нагреванию

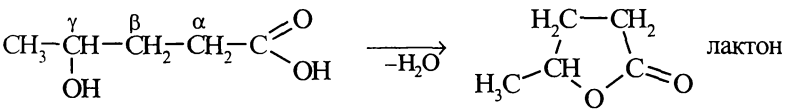
α-Оксикислоты образуют циклические сложные эфиры лактиды:



β-Оксикислоты дают непредельные кислоты:

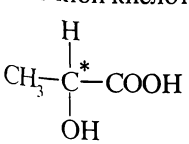


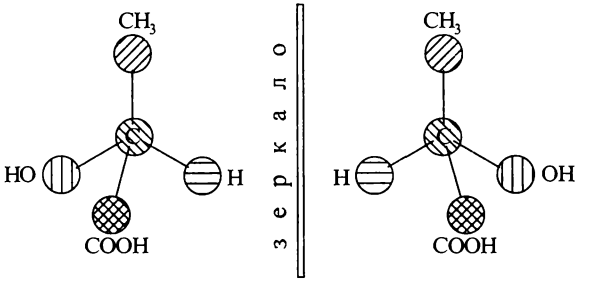
γ- и δ- — лактоны:



Оптическая изомерия

В 1815 г. французский химик Био обнаружил, что некоторые органические вещества в жидком состоянии и в растворе способны вращать плоскость поляризации поляризованного света. Ранее эта особенность была обнаружена для кристаллов кварца: при прохождении через них поляризованного луча происходит вращение плоскости поляризации, причем одни кристаллы вращают ее вправо, другие — влево. В 1848 г. Луи Пастер обнаружил эту особенность у винных кислот. Это явление, названное ***оптической изомерией***, получило объяснение в работах Вант-Гоффа и Ле Беля: оно связано с наличием в молекуле атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями. В молекуле молочной кислоты есть такой атом углерода — *асимметрический атом* (он отмечен звездочкой) или *хиральный центр* (греч. cheir – рука). Наличие C* приводит к образованию двух пространственных изомеров. Они отличаются друг от друга так, как несимметричный предмет от своего изображения в зеркале («зеркальная изомерия»).





Если модели молочной кислоты спроектировать на плоскость, получаются проекционные формулы (формулы Фишера):

D-изомер L-изомер

Один из изомеров — правовращающий «+», другой — левовращающий «–». Условно было принято соединения, содержащие OH-группу в проекционных формулах справа от C*, относить к D-ряду, слева — к L-ряду. С помощью разработанных физических методов исследования была установлена абсолютная конфигурация молочной кислоты: правовращающей (+) оказалась L-форма.

Оптически неактивная смесь (или соединение) равных количеств лево- и правовращающих антиподов называется *рацематом* или *рацемической смесью* (±).

По химическим и большинству физических свойств, в том числе и по величине угла вращения, оптические антиподы не отличаются друг от друга.

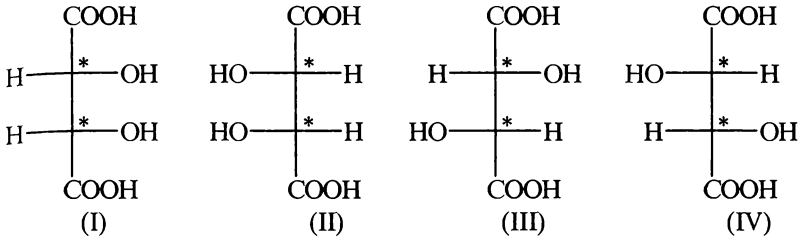
Молочные кислоты: L(+) т.пл. 25-26°C, $[\alpha]_D^{20} = +3{,}8°$ ·

D(–) т.пл. 25-26°C, $[\alpha]_D^{20} = -3{,}8°$

(±) т.пл. 18°C, $[\alpha]_D^{20} = 0°$

Все формы встречаются в природе.

В молекуле ***винной кислоты*** два асимметрических атома углерода, число зеркальных изомеров (оптических антиподов) $N = 2^n$, где n — количество C*; следует ожидать существования четырех антиподов:



Каждый асимметрический центр может обеспечить левое (–) или правое (+) вращение. Следовательно, возможны следующие комбинации: *1)* ± ; *2)* ∓ ; *3)* ‡ ; *4)* ⊟ .

При рассмотрении формул можно убедиться, что структуры (III) и (IV) являются зеркальными изомерами (оптическими антиподами), а (I) и (II) при повороте на 180° в плоскости чертежа совпадают, т.е. они соответствуют конфигурации одной молекулы (I ≡ II), получившей название *мезовинной кислоты*. Мезовинная кислота не обладает оптической активностью вследствие внутримолекулярной компенсации. Следовательно, для винной кислоты возможно существование двух оптических антиподов (III) и (IV), их рацемической смеси и неактивной мезовинной кислоты (I). Если сравнить стереоизомеры (III) и (IV) с мезоформой, то у них при одном C* одинаковое расположение групп H и OH и разное при другом C* Такие стереоизомеры называются *диастереомерами*. Они отличаются друг от друга не только по величине угла вращения, но и по физическим и химическим свойствам.

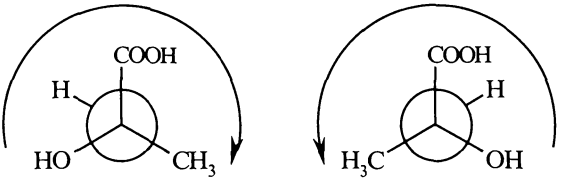
Синтетическим путем и в ходе многих биохимических процессов часто получаются рацемические смеси, разделение которых на оптические антиподы, учитывая, что их физические и химические свойства одинаковы, представляет собой трудную задачу.

R,S-Номенклатура оптических изомеров.

D- и L-система обозначения конфигурации используется в основном в химии углеводов и аминокислот.

Более универсальная номенклатурная система обозначения конфигурации центров хиральности — R,S-система (лат. rectus — правый, sinister — левый). В основе этой системы лежит принцип старшинства заместителей, что определяется атомным номером элемента.

Для молекулы молочной кислоты порядок старшинства заместителей такой: OH > COOH > CH_3 > H. Молекулу располагают так, чтобы младший атом был направлен от наблюдателя. Тогда, если старшинство оставшихся трех заместителей уменьшается по часовой стрелке, конфигурацию обозначают R-, если против — S-.



R- S-

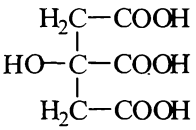
Символы D- и L-, R- и S- не имеют отношения к знаку вращения. Например, D-глицериновый альдегид — правовращающий, а D-молочная кислота — левовращающая. Между D,L- и R,S-системами корреляция отсутствует.

Отдельные представители оксикислот

Молочная кислота была открыта в 1780 г. шведским химиком и фармацевтом Шееле в кислом молоке. Значительно позднее обнаружили, что кислота той же формулы содержится в мышечной ткани; ее назвали в отличие от кислоты брожения — мясомолочной кислотой. Мясомолочная кислота является продуктом расщепления полисахарида мышц — животного крахмала (гликогена). Во время работы содержание молочной кислоты в мышцах резко возрастает; во время отдыха мышц часть молочной кислоты превращается опять в гликоген, а другая часть окисляется до CO_2 и H_2O. Только одно отличие существует у этих кислот: молочная кислота брожения не обладает оптической активностью, тогда как мясомолочная — правовращающая. В дальнейшем при сбраживании сахаров с помощью особого возбудителя брожения получили левовращающую кислоту. Соли молочной кислоты — лактаты (лат. lac, lactis — молоко) используются в медицине (лактаты кальция и железа).

Яблочная кислота $HOOC–CH_2–CH(OH)–COOH$ встречается в виде двух антиподов и рацемата. В растительном мире широко распространена L(–)-яблочная кислота (яблоки, груша, кизил, рябина).

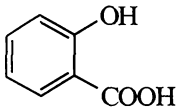
Винная кислота $HOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH$ встречается в виде двух антиподов, рацемата и мезовинной кислоты. В винограде находится D(+)-винная кислота. Соли — тартраты.



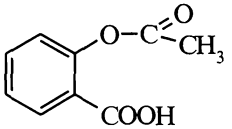
Лимонная кислота содержится в плодах цитрусовых. При нагревании в кислой среде образует молекулу муравьиной кислоты, две молекулы CO_2 и ацетон. Соли — цитраты.

Салициловая кислота (2-гидроксибензойная) вытесняет угольную кислоту из ее солей.

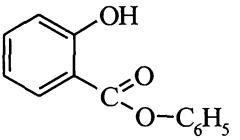
Ацетилсалициловая кислота (аспирин) — жаропонижающее средство.
Салол — противоревматическое средство.



Салициловая кислота



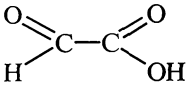
Ацетилсалициловая кислота



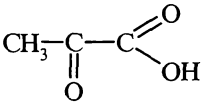
Салол

Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты)

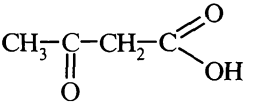
Альдегидо- и кетокислотами называются соединения, молекула которых содержит карбоксильную группу, а также альдегидную или кетонную группу:



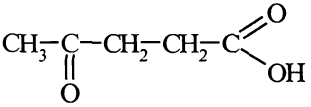
глиоксиловая (глиоксалевая); альдегидокислота



пировиноградная (2-оксопропановая кислота)



ацетоуксусная (3-оксобутановая, β-кетомасляная)



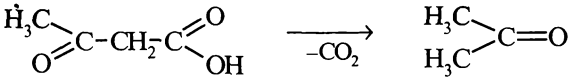
левулиновая (4-оксопентановая, γ-кетовалериановая) кислота

Альдегидо- и кетокислоты обладают всеми свойствами кислот (образуют соли, сложные эфиры, амиды) и оксосоединений.

Глиоксалевая кислота распространена в природе в незрелых фруктах; по мере их созревания она постепенно исчезает. Играет важную роль в обменных процессах, протекающих в растениях и микроорганизмах.

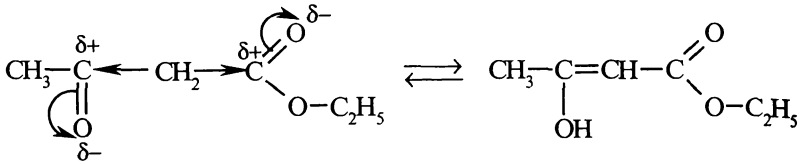
Пировиноградная кислота — промежуточный продукт спиртового и молочнокислого брожения. Из-за взаимного влияния соседних кето- и карбоксильной групп обладает более сильными кислотными свойствами, чем уксусная; используется в медицине.

Ацетоуксусная кислота как и все β-кетокислоты она легко декарбоксилируется при нагревании:



Встречается в моче больных сахарным диабетом.

Важную роль в органическом синтезе играет этиловый эфир этой кислоты — ацетоуксусный эфир (АУЭ), существующий в двух изомерных формах, которые легко переходят друг в друга и находятся в состоянии подвижного равновесия:



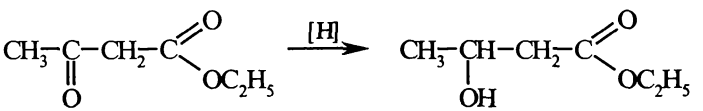
кетонная форма (~93 %) енольная форма (~7 %)

Это явление получило название *подвижной (динамической) изомерии* или *таутомерии* — «кето-енольная таутомерия».

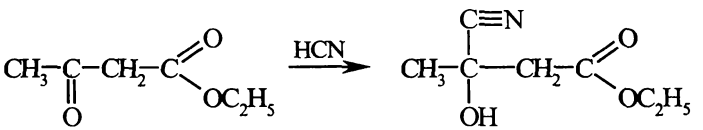
Если к АУЭ в водном растворе прибавить несколько капель раствора $FeCl_3$, то енольная форма даст фиолетовое окрашивание. Прибавляя затем по каплям бром, можно перевести енольную форму в бромпроизводное; при этом фиолетовое окрашивание пропадает. Через некоторое время оно появляется вновь, т.к. восстанавливается нарушенное равновесие и кето-форма частично переходит в енол. С другой стороны, можно заставить АУЭ реагировать как кетон.

Реакции ***кетонной*** формы:

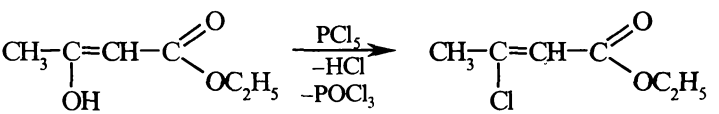
1) восстановление водородом в момент выделения:

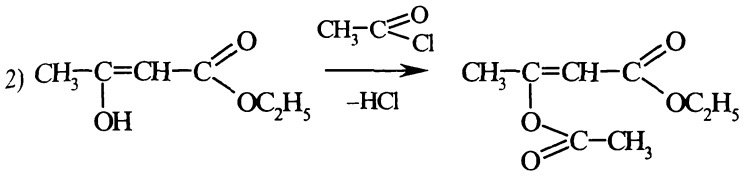


2) присоединение HCN:

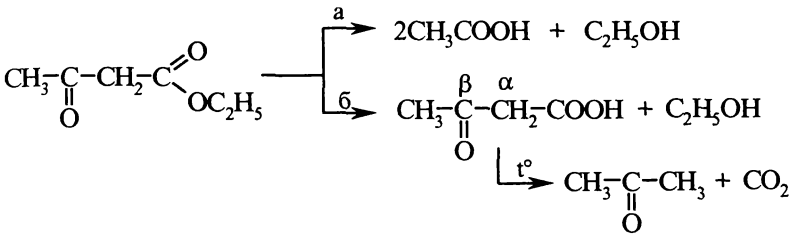


Реакции ***енольной*** формы:

1) 



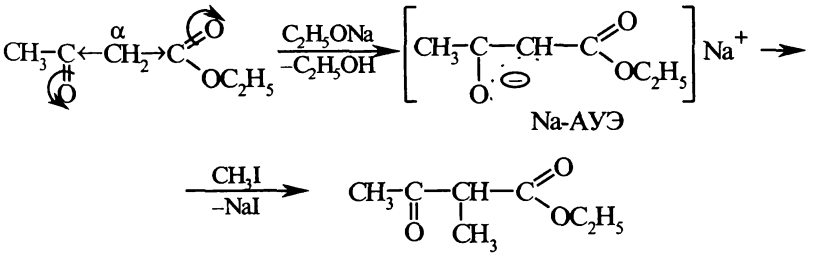
Ацетоуксусный эфир, как эфир β-кетокислоты, расщепляется щелочами:



Концентрированные щелочи вызывают кислотное расщепление АУЭ (а), разбавленные — кетонное расщепление (б).

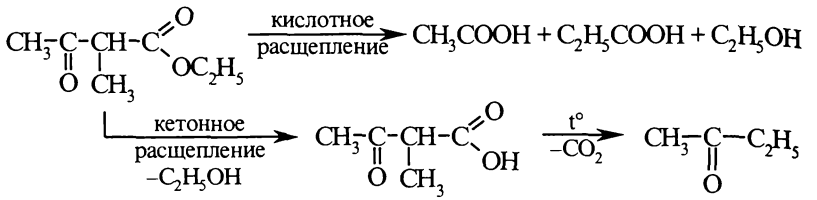
Различия в направлении расщепления АУЭ и его гомологов определяются особенностями действия щелочей. Разбавленные — омыляют эфир до β-кетокислоты, которая при нагревании декарбоксилируется. Концентрированная щелочь атакует кетонную группу, вызывая расщепление С–С связи.

С помощью АУЭ можно получать целый ряд ценных органических соединений:



Na-АУЭ

метилацетоуксусный эфир



Углеводы (сахара)

Углеводы являются одной из наиболее важных и распространенных групп природных органических соединений. Они составляют до 80% массы сухого вещества растений и около 2% сухого вещества животных организмов. Высокомолекулярные сахара (целлюлозы) являются главным опорным материалом растительных клеток. Биополимеры на основе углеводов обеспечивают нас одеждой (хлопок, лен, вискоза), строительным материалом и топливом (древесина), питательными веществами (сахароза, крахмал).

Животные организмы не способны синтезировать сахара и получают их с пищевыми продуктами растительного происхождения. В растениях сахара образуются из CO_2 и H_2O в процессе фотосинтеза, осуществляемого за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений — хлорофилла:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{2867 кДж/моль}]{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow$$

Углеводы делятся на две группы: *простые* (моносахариды, монозы) и *сложные* (полисахариды, полиозы). В основу этого деления положено отношение к гидролизу: простые не подвергаются гидролизу, а сложные при гидролизе образуют монозы.

Монозы имеют общую формулу $C_nH_{2n}O_n$. В природе встречаются главным образом пентозы (n = 5) и гексозы (n = 6).

Сложные углеводы делятся на низкомолекулярные (олигосахариды, от греч. oligos — мало) и полисахариды. Важнейшие из природных олигосахаридов — дисахариды (сахароза, лактоза, мальтоза, целлобиоза). Молекулы полисахаридов состоят из сотен и тысяч моносахаридных звеньев (крахмал, клетчатка).

Для углеводов обычно используют тривиальные названия с характерным окончанием «-оза». Если альдозы различаются только конфигурацией у C_2, то их называют *эпимерами* (например, D-глюкоза и D-манноза).

Моносахариды, их строение

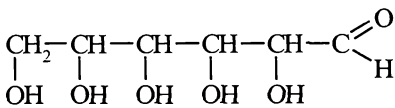
Важнейшими представителями моноз являются ***глюкоза*** (виноградный сахар) и ***фруктоза*** (фруктовый сахар). Они являются изомерами и имеют одну молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$. Как же были установлены структурные формулы этих моноз?

1) При энергичном восстановлении глюкозы иодистым водородом был получен 2-иодгексан — вещество с неразветвленной цепью углеродных атомов, значит, сама глюкоза имеет неразветвленную цепь.

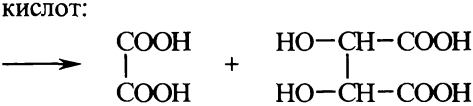
2) Глюкоза, как оказалось, обладает сильной восстанавливающей способностью и легко окисляется, например, аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») — это указывает на наличие у нее альдегидной группы.

3) Было показано, что глюкоза образует сложные эфиры с органическими кислотами (Бертло, 1860), следовательно , содержит OH-группы. В 1869 г. Колли показал, что глюкоза — пятиатомный спирт.

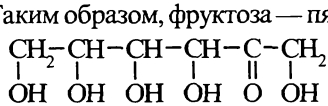
Из сказанного следует, что глюкоза является пятиатомным альдегидоспиртом следующего строения:



При изучении фруктозы было установлено, что восстановление иодоводородом также приводит к образованию 2-иодгексана; присоединение ею HCN показало, что фруктоза содержит группу >C=O, однако окисление проходит с разрывом углеродной цепи с образованием щавелевой и винной кислот:



Следовательно, фруктоза — кетоза. Как и глюкоза, фруктоза содержит пять гидроксигрупп. Таким образом, фруктоза — пятиатомный кетоспирт:

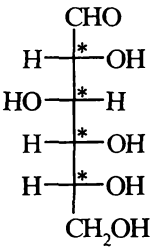


Монозы, содержащие альдегидную группу, получили название *альдозы*, кетонную — *кетозы*.

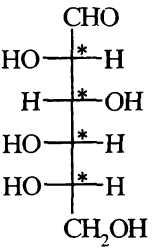
Стереохимия моноз (гексоз)

Звездочками в формулах глюкозы и фруктозы обозначены асимметрические атомы углерода. Следовательно, эти монозы — оптически активные соединения. Число стереоизомеров рассчитывается по формуле $N = 2^n$. Глюкозе соответствует 16

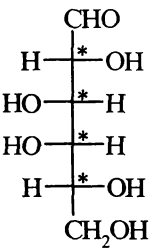
стереоизомерных альдоз (8 пар антиподов), а фруктозе — 8 стереоизомерных кетоз (4 пары антиподов). Все 16 изомеров глюкозы известны, часть из них встречается в природе (глюкоза, галактоза, манноза). Из двух антиподов в природе встречается только один, относящийся к D-ряду (в проекционной формуле Фишера у C_5 гидроксигруппа расположена справа). Остальные стереоизомерные гексозы были получены Фишером синтетически).



D-Глюкоза

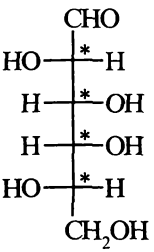


L-Глюкоза

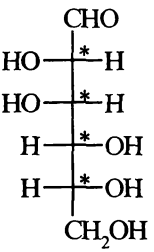


D-Галактоза

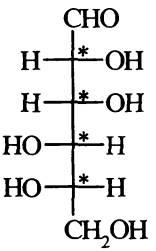
Т.пл.	146°C	146°C	164°C
$[\alpha]_D^{20}$	+52,5°	–52,5°	+81°



L-Галактоза



D-Манноза



L-Манноза

Т.пл.	164°C	132°C	132°C
$[\alpha]_D^{20}$	–81°	+14°	–14°

Циклическая структура моносахаридов

Хотя установленные формулы моноз хорошо объясняли многие свойства этих веществ, однако постепенно накапливались факты, которые этими формулами не объяснялись.

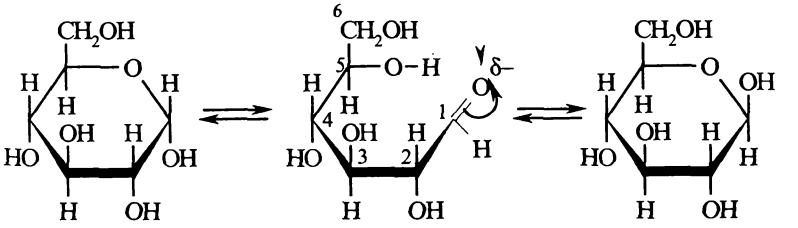
1) Давая ряд реакций на альдегидную группу (реакция с аммиачным раствором оксида серебра, HCN, фелинговой жидкостью), глюкоза не реагирует с бисульфитом натрия, не дает окрашивания с фуксинсернистой кислотой.

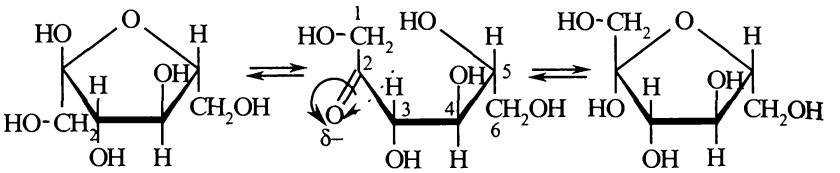
2) Монозы обладают оптической активностью, однако угол вращения плоскости поляризации [α] свежеприготовленных растворов моноз по мере их стояния изменяется, пока не достигнет некоторой постоянной величины — явление *мутаротации* (от лат. muto – изменяю. rotatio – обращение). Для D-глюкозы это изменение происходит от +112° до +52,5°

3) Судя по приведенным формулам, все гидроксигруппы должны иметь одинаковые свойства, между тем одна из пяти OH-групп обладает повышенной реакционной способностью.При нагревании моноз со спиртами в присутствии сухого хлороводорода образуются гликозиды, которые легко гидролизуются в кислой среде, причем из одной молекулы гликозида образуется одна молекула монозы и одна молекула спирта. Почему же только одна гидроксигруппа участвует в образовании гликозида? Наконец, если образовалось вещество, относящееся к простым эфирам, то почему оно легко гидролизуется (основное свойство простых эфиров — стойкость к гидролизу!)?

При действии на глюкозу CH_3I в присутствии Ag_2O можно получить пентаметилглюкозу, которая при гидролизе дает тетраметилглюкозу и одну молекулу спирта. Алкилирование гексоз приводит к исчезновению альдегидных и кетонных свойств.

Все эти факты нашли объяснение, когда было доказано, что каждый моносахарид существует в нескольких таутомерных формах. В растворах моноз наряду с альдегидными и кетонными формами всегда содержатся циклические таутомерные формы. Карбонильная группа монозы, расположенная в пространстве близко к одной из OH-групп (при 4 или 5 углеродном атоме в глюкозе и 5 или 6 — во фруктозе), взаимодействуя с ней, образует цикл. Пятичленные циклы — фуранозные, шестичленные — пиранозные. Циклические формы являются по существу внутримолекулярными *полуацеталями*.





α-D-фрукто-фураноза | кетонная форма D-фруктозы | β-D-фрукто-фураноза

При образовании цикла возникает новый асимметрический атом углерода (C_1* у глюкозы и C_2* у фруктозы). Это приводит к тому, что вновь образовавшаяся ОН-группа (полуацетальный гидроксил) может быть расположена пространственно по-разному — над и под циклом (α- и β-формы, называемые *аномерами*).

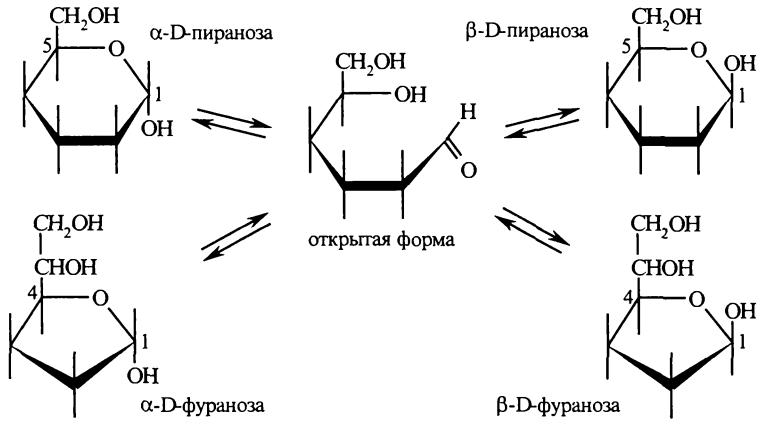
При наличии у глюкозы пяти асимметрических атомов углерода число оптических изомеров ($N = 2^5$) увеличивается до 32 (16 пар антиподов); у фруктозы четыре С* — число оптических изомеров составляет 16 (8 пар антиподов).

Образование циклических форм объяснило перечисленные выше факты, которые нельзя было объяснить формулами Фишера. Таким образом, альдегидная форма глюкозы соответствует лишь одной из таутомерных форм; в растворе моносахарида большинство молекул содержится в виде циклических форм, представляющих собой полуацетали альдегидо- и кетоноспиртов.

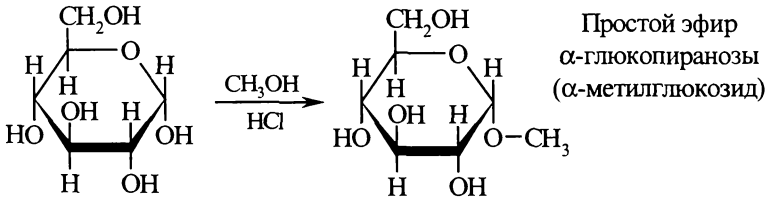
Отсутствие некоторых альдегидных реакций у моносахаридов объясняется тем, что наличие открытой формы с альдегидной группой в водных растворах ничтожно мало (для глюкозы — 0,024%).

В кристаллическом виде монозам характерны циклические формы. При растворении в воде в результате таутомерных превращений постепенно образуется равновесная смесь нескольких форм моноз — таутомерное равновесие. Это проявляется в изменении угла вращения сахара.

Ход таутомерного превращения можно проследить по изменению оптической активности растворов моноз во времени. Так, первоначальное удельное вращение раствора α-D-глюкопиранозы, равное +112°, и β-D-глюкопиранозы, равное +18,7, со временем достигает постоянного значения +52,5° вследствие образования равновесной системы:

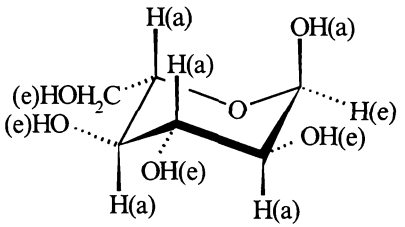


Если в формуле линейной (альдегидной) глюкозы все гидроксигруппы одинаковы (спиртовые гидроксилы), то в циклической форме гидроксигруппа у атома C_1 (полуацетальный, гликозидный гидроксил) более реакционноспособна, чем остальные гидроксигруппы, так как она находится при атоме углерода, связанном с кислородом кольца:



Согласно предложению Хеуорса, циклическую форму монозы условно считают плоской.

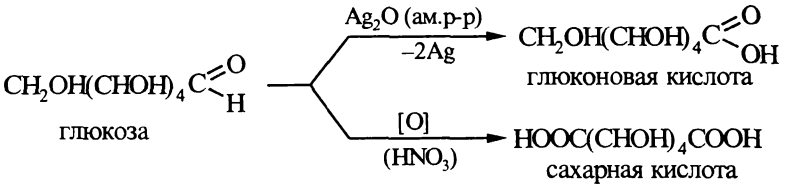
Рентгеноструктурные исследования показали, что пиранозы существуют в виде кресловидной конфигурации, в которой максимально возможное число объемных заместителей расположены экваториально. Согласно этим данным, α-D-глюкопираноза имеет вид:



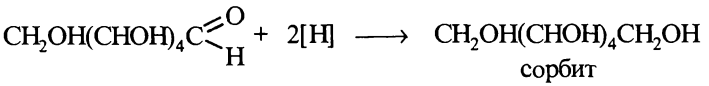
Химические свойства моноз

Рассматривая реакции сахаров, мы будем приводить формулу лишь той формы, которая вступает в реакцию. Несмотря на то, что линейная (ациклическая) форма в растворах содержится в очень малых количествах, благодаря таутомерии, как только некоторое количество одного таутомера израсходуется, другие формы немедленно превращаются в него, пока вновь не установится рановесие, постоянное для данных условий. Таким образом, монозы проявляют свойства карбонильных соединений, спиртов и полуацеталей.

Окисление моноз

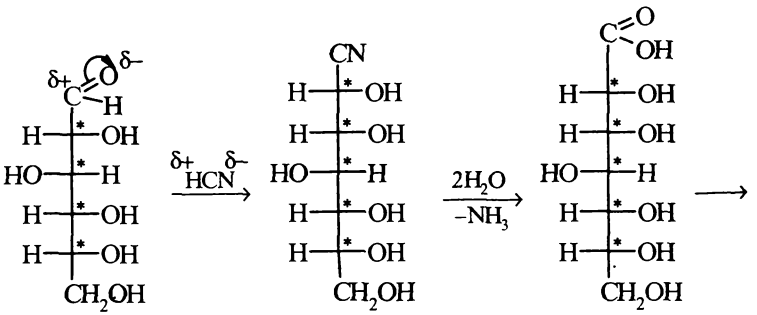


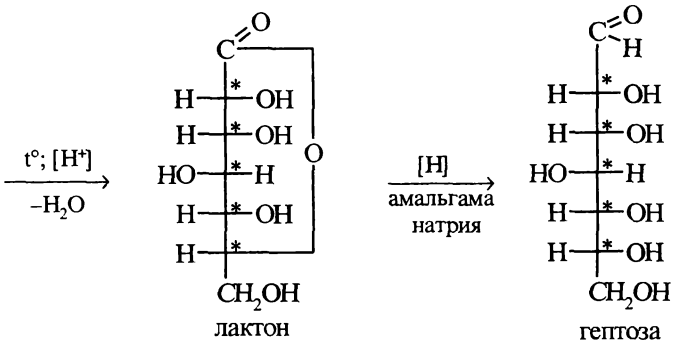
Восстановление моноз



Оксинитрильный синтез

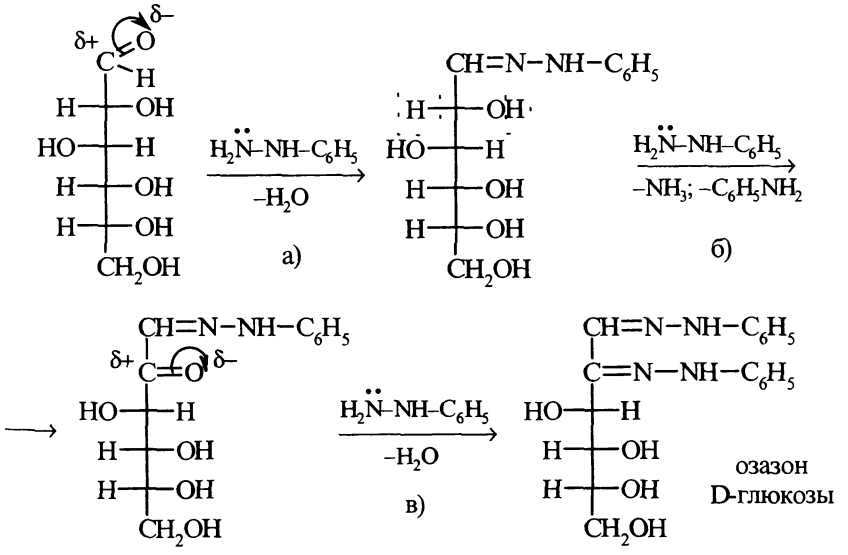
Происходит увеличение цепи атомов углерода. Присоединение синильной кислоты приводит к получению нитрилов.





Реакция моноз с фенилгидразином

Это одна из наиболее важных реакций, которая позволяет выделить отдельные монозы в чистом виде.



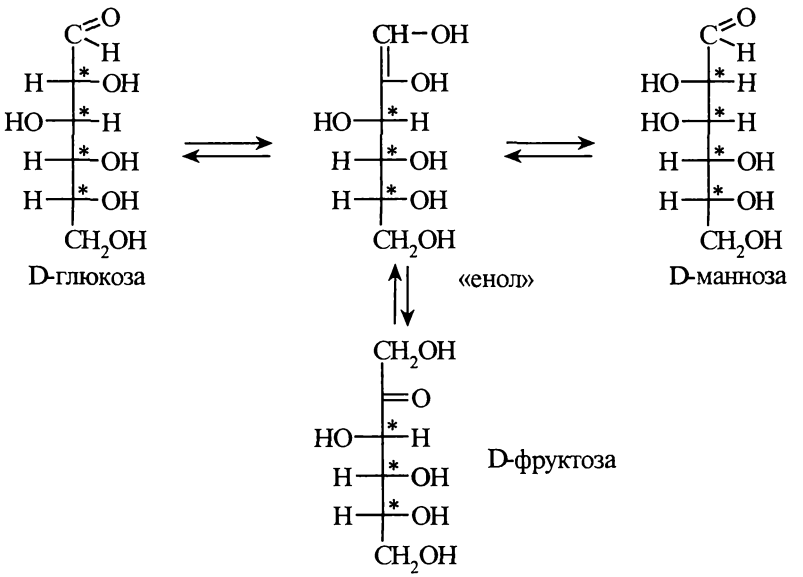
В первую очередь (реакция *а*) фенилгидразин с монозой образует фенилгидразон; вторая молекула фенилгидразина (реакция *б*) окисляет соседнюю спиртовую группу в карбонильную, причем фенилгидразин восстанавливается до анилина и аммиака. Вновь образовавшаяся карбонильная группа вступает в реакцию с третьей молекулой фенилгидразина (реакция *в*) и получаются *озазоны* моноз. Глюкоза и фруктоза дают озазон

одинакового строения. Многие озазоны трудно растворимы в воде, благодаря чему их легко выделить в кристаллическом виде из водных растворов.

Реакция используется для идентификации сахаров, для выделения их из смесей. Выделенные кристаллы очищают перекристаллизацией, определяют их температуру плавления. Так как озазоны разных сахаров имеют разные температуры плавления, то можно определить характер данного сахара.

Взаимодействие со щелочами

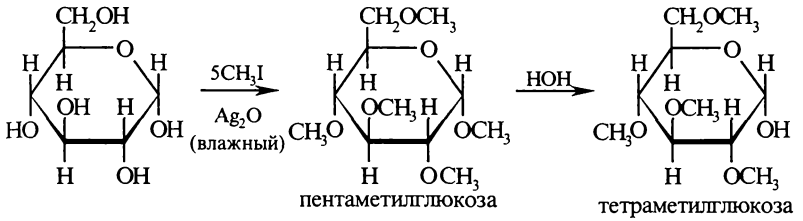
Действие разбавленных щелочей приводит к изомеризации моноз в смесь сахаров, отличающихся строением или конфигурацией первого и второго атомов углерода. Так, из глюкозы, маннозы или фруктозы получается равновесная смесь этих трех сахаров:



Причина изомеризации глюкозы — образование «енола», который является общим для остальных моноз.

Реакции алкилирования

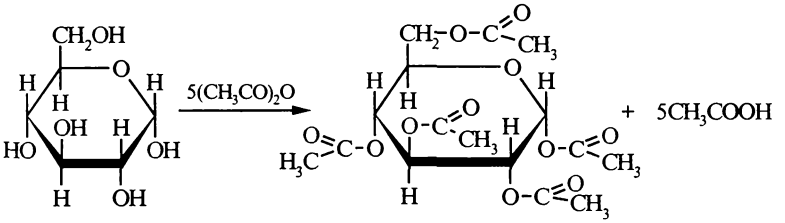
В реакции алкилирования монозы вступают в циклической форме. Если при действии спиртов в кислой среде в монозе алкилируется только полуацетальная гидроксигруппа (при C_1), то при действии более энергичных реагентов — все гидроксигруппы:



Гидролиз полностью метилированной глюкозы проходит только у первого атома углерода, остальные группы не гидролизуются.

Реакции ацилирования

Ацилирование проходит по всем гидроксигруппам.



Брожение гексоз

Это сложный процесс расщепления моноз под влиянием микроорганизмов. Различают разные виды брожения:

а) спиртовое $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$;

б) маслянокислое $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2\uparrow + 2CO_2\uparrow$;

в) молочнокислое $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH(OH)COOH$;

г) лимоннокислое $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[-H_2O]{3[O]} HO-C(CH_2-COOH)_2-COOH$

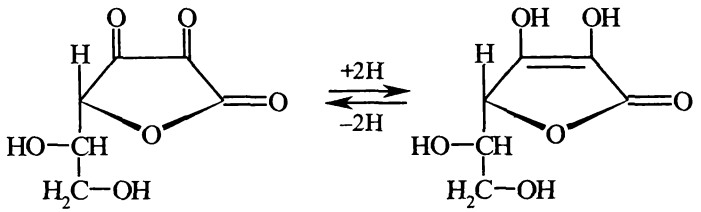
Химические свойства кетоз почти не отличаются от свойств альдоз. Так, например, фруктоза образует метильные и ацетильные производные, реагирует с HCN, восстанавливается до сорбита. Окисляется иначе — с разрывом цепи.

Отдельные представители

Гексозы

Глюкоза (виноградный сахар) содержится в соке винограда и других сладких плодов и в небольших количествах в организмах животных и человека. Глюкоза входит в состав дисахаридов — тростникового и

свекловичного сахара, а крахмал, гликоген (животный крахмал) и клетчатка целиком построены из остатков молекул глюкозы. Главный способ технического получения глюкозы — гидролиз крахмала и клетчатки. Для медицинских целей глюкозу получают очисткой технического продукта. Используется в пищевой промышленности, в текстильном производстве. В медицине глюкоза применяется в виде раствора для введения в кровь при ряде заболеваний и в виде таблеток. Из глюкозы получают витамин С — аскорбиновую кислоту.



аскорбиновая кислота

Глюкоза — ценное питательное вещество. При окислении ее в тканях организма освобождается энергия, необходимая для жизнедеятельности организма:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + Q$$

При сахарном диабете глюкоза появляется в моче, иногда в очень больших количествах.

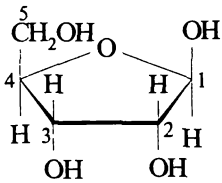
Фруктоза (плодовый сахар) содержится во фруктах, в меде; входит в состав тростникового сахара, из которого может быть получена гидролизом. Фруктоза в 1,5 раза слаще сахарозы и в 3 раза слаще глюкозы. Хорошо усваивается организмом.

Манноза сравнительно мало распространена в природе, содержится в ячмене, корке апельсина.

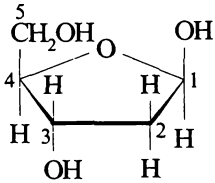
Галактоза получается гидролизом молочного сахара. Содержание открытой формы в растворах галактозы значительно выше, чем в растворах глюкозы, в связи с чем галактоза оказалась прекрасным объектом при изучении равновесия в растворах сахаров.

Пентозы

Встречаются в природе главным образом как составные части молекул более сложно построенных веществ. Около 10-15% пентоз в древесине, в соломе. Важную биологическую роль играют D-рибоза и 2-дезокси-D-рибоза. Они являются структурными элементами важнейших природных полимеров — нуклеиновых кислот, некоторых витаминов и коферментов.



D-рибоза



2-дезокси-D-рибоза

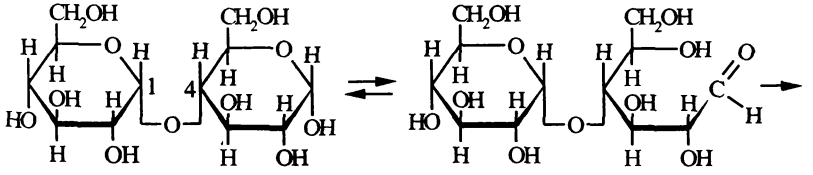
Полисахариды, их строение

Олигосахариды (сахароподобные)

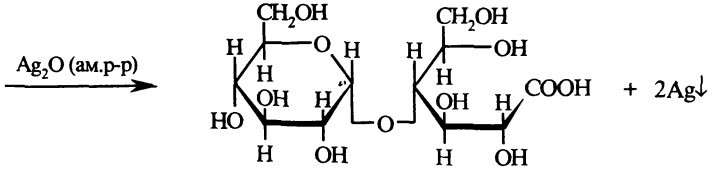
Из олигосахаридов наибольшее значение имеют ***дисахариды*** $C_{12}H_{22}O_{11}$, молекулы которых построены из двух остатков моноз. Одна молекула моносахарида всегда участвует в построении дисахарида своим полуацетальным гидроксилом (при C_1), другая молекула может соединяться либо полуацетальным гидроксилом, либо одним из спиртовых. В последнем случае в молекуле дисахарида будет оставаться свободным один полуацетальный гидроксил, что сильно отразится на свойствах дисахарида: он будет находиться в таутомерном равновесии с альдегидной формой и тогда дисахарид будет обладать восстанавливающими свойствами.

Восстанавливающие дисахара

К восстанавливающим дисахарам относятся важнейшие природные продукты — мальтоза, целлобиоза, лактоза. В молекуле ***мальтозы*** кислородный мостик, связывающий два остатка α-D-глюкопиранозы, соединяет C_1 одного остатка с C_4 другого; свободный полуацетальный гидроксил может преобразоваться в альдегидную группу — отсюда восстановительные свойства мальтозы (реакция «серебряного зеркала»):



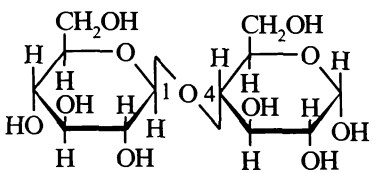
мальтоза



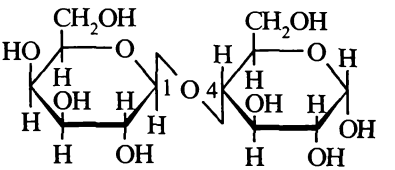
Мальтоза, как и все дисахариды, подвергается гидролизу с образованием исходных моноз, восстанавливает фелингову жидкость, дает озазон. Подобными свойствами обладают целлобиоза (получают гидролизом целлюлозы) и лактоза («молочный сахар» — получают из молока).

Целлобиоза построена из остатков α- и β-D-глюкопираноз, соединенных β-1,4-гликозидной связью.

В ***лактозе*** атом углерода C_1 остатка β-галактозы соединен гликозидной связью с атомом C_4 остатка α-глюкозы.



Целлобиоза

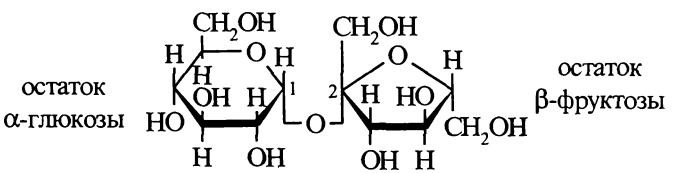


Лактоза

Лактоза в 5 раз менее сладкая, чем сахароза. Применяется как фармацевтический препарат и как питание для грудных детей.

Невосстанавливающие сахара

К невосстанавливающим дисахарам относится ***сахароза***. Она не способна переходить в таутомерную альдегидную форму и давать реакции, характерные для альдегидов («серебряного зеркала»), т.к. у нее нет свободного полуацетального гидроксила. Остатки α-глюкопиранозы и β-фруктофуранозы, из которых она состоит, связаны 1,2-гликозидной связью именно за счет полуацетальных гидроксилов:



При гидролизе сахарозы образуются молекулы глюкозы и фруктозы, что сопровождается обращением направления угла вращения — *инверсией*:

$$\text{Сахароза} \xrightarrow{HOH\,(H^+)} \text{D-глюкоза} + \text{D-фруктоза}$$

$[\alpha]_D^{20} = +66{,}5°$ (α- и β-) (α- и β-)

$[\alpha]_D^{20} = +52{,}5°$ $[\alpha]_D^{20} = -93°$

Суммарное вращение –40,5°

Полисахариды (несахароподобные)

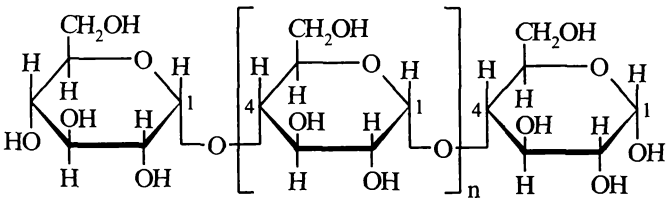
Полисахариды представляют собой продукты поликонденсации большого числа (до сотен тысяч) молекул моносахаридов, соединенных чаще 1,4- (реже 1,6-) гликозидными связями в длинные цепи, поэтому их рассматривают как полигликозиды. Как и гликозиды, полигликозиды гидролизуются на более простые сахара вплоть до исходных моноз.

Важнейшие полигликозиды — крахмал, гликоген и клетчатка (целлюлоза)

Крахмал встречается практически во всех растениях, выполняя роль запасного питательного продукта. При кислотном и ферментативном гидролизе гигантская молекула крахмала расщепляется на ряд промежуточных соединений, состоящих из меньшего числа остатков глюкозы. Продуктом полного гидролиза крахмала является α-D-глюкоза:

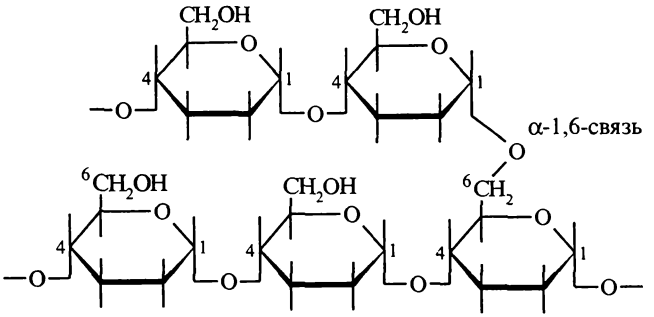
По составу крахмал представляет собой смесь нескольких полисахаридов. Все они образуются из остатков α-D-глюкозы, связанных двумя типами связей. Поэтому крахмал можно разделить на две основные фракции: амилозу (10-20%) и амилопектин (80-90%).

Амилоза $(C_6H_{10}O_5)_x$. Молекулы амилозы — это неразветвленные или малоразветвленные цепочки, содержащие около 200 остатков глюкозы и ≈0,05% фосфорной кислоты (H_3PO_4 связана с некоторыми гидроксигруппами сложноэфирной связью). Амилоза построена по типу мальтозы:



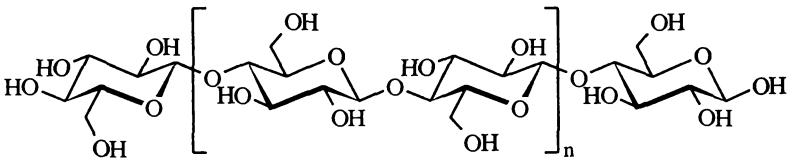
По данным рентгеноструктурного анализа, молекула свернута в спираль. Внутри спирали остается канал, в котором могут располагаться подходящие по размеру молекулы, образуя особого типа комплексы — соединения включения. Одним из них является соединение амилозы с иодом, окрашенное в синий цвет.

Амилопектин $(C_6H_{10}O_5)_y$. Его молекулы более сложные, чем у амилозы. Это сильно разветвленные цепи, содержащие около 4000 остатков глюкозы и 0,4% фосфорной кислоты. В неразветвленной части цепи остатки глюкозы связаны 1,4-гликозидными связями, а в местах разветвления — 1,6- (реже 1,3-) связями:



Гликоген. Животные организмы запасают глюкозу в виде животного крахмала — гликогена, откладывающегося в основном в печени и мышцах. Все процессы жизнедеятельности, в первую очередь мышечная работа, сопровождаются расщеплением гликогена, отдающего сосредоточенную в нем энергию. Молекулы гликогена построены по тому же принципу, что и молекулы амилопектина, но цепи более разветвленные и большее, чем у амилопектина число остатков глюкозы.

Целлюлоза (клетчатка) — основное вещество растительных клеток. Наиболее чистая природная целлюлоза — это хлопок; древесина хвойных пород деревьев содержит около 50% целлюлозы. Молекулы целлюлозы состоят из нескольких тысяч остатков β-D-глюкозы, соединенных β-1,4-гликозидной связью:

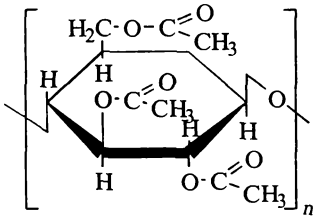


Целлюлоза (n = 60-1500; мол.м. = 21000-525000)

Целлюлоза легко гидролизуется кислотами. На каждое звено молекулы $C_6H_{10}O_5$ приходится три свободных гидроксила. Тогда это звено можно выразить $C_6H_7O_2(OH)_3$. Поэтому можно синтезировать сложные эфиры целлюлозы — эфиры азотной и уксусной кислот.

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3\ (H_2SO_4)} \begin{cases} [C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)]_n \\ [C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n \\ [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n \end{cases}$$

Обычно получается смесь азотнокислых эфиров. Смесь, содержащая до 13% азота, называется *пироксилином*, очень взрывчата. Нитрат целлюлозы, содержащий 11% азота, называется *коллоксилином*; спиртово-эфирный раствор его — *коллодий* — применяется в медицине. *Нитролаки* — это растворы коллоксилина в органическом растворителе со специальными добавками, придающими пленке прочность и эластичность. Добавка к нитролакам минеральных и органических пигментов дает нитрокраски и эмали.



Сложные эфиры целлюлозы с уксусной кислотой называются ацетатами целлюлозы. Они идут на изготовление ацетатного шелка.

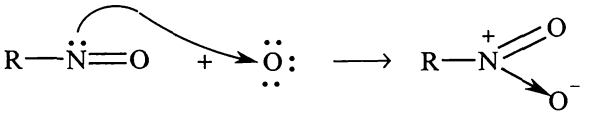
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические соединения, содержащие в молекуле атомы азота, широко представлены в природе и играют большую роль в жизни человека. К ним относятся белковые вещества, важнейшие физиологически активные соединения, полимерные материалы, красители, лекарственные препараты. В настоящем разделе рассмотрены азотсодержащие соединения, в молекуле которых атом азота непосредственно связан с атомом углерода: нитросоединения, амины и их производные, азо- и диазосоединения, аминокислоты.

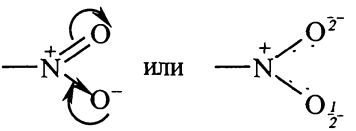
Нитросоединения

Нитросоединениями называются вещества, содержащие в молекуле нитрогруппу NO_2. В молекуле их может быть несколько. В зависимости от строения углеводородного радикала, с которым связана нитрогруппа, различают алифатические (насыщенные и ненасыщенные), ароматические, гетероциклические нитросоединения. Нитрогруппа в молекуле может быть связана с первичным, вторичным, третичным атомами углерода.

Строение нитрогруппы отличается рядом особенностей. Чтобы это понять, рассмотрим процесс окисления нитрозосоединений R–N=O в нитросоединения. В нитрозогруппе –N=O обычный N (III) имеет свободную электронную пару, поэтому атом азота может служить донором электронов. В роли акцептора выступает атом кислорода, которому до октета недостает пары электронов:

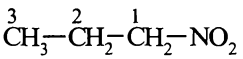


В силу своей электроотрицательности атом кислорода оттягивает пару электронов атома азота на себя. Новая связь $^{+}N \rightarrow O^{-}$ называется *семиполярной* (англ. semi — наполовину) потому, что состоит как бы из сочетания обычной ковалентной связи с наложением на нее ионной. Физическими методами установлено, что обе связи азот–кислород в нитрогруппе имеют одинаковую длину. Это значит, что состояние обеих связей промежуточное и может быть изображено формулами, учитывающими мезомерию:

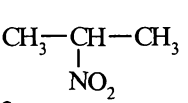


Положительный заряд на атоме азота придает нитрогруппе электроотрицательный характер, что сказывается на химическом поведении нитросоединений.

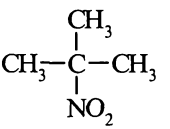
Называют нитросоединения, используя приставку «нитро-», указывая номер атома углерода, у которого она находится.



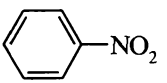
1-нитропропан (первичное нитросоединение)



2-нитропропан (вторичное)



2-метил-2-нитропропан (третичное)



нитробензол (ароматическое)

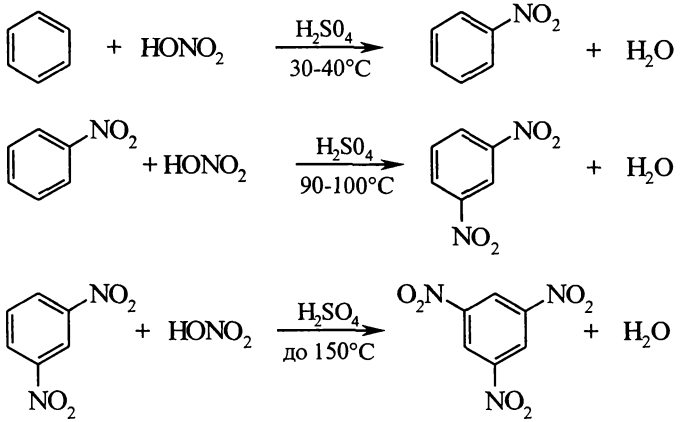
Нитросоединения изомерны эфирам азотистой кислоты: $R–NO_2$ и $R–O–N=O$.

Получение нитросоединений

Основным способом получения нитросоединений является ***реакция нитрования***. Нитрование алканов и циклоалканов проводят по реакции Коновалова или в газовой фазе:

$$R–H + HONO_2\,(\text{разб.}) \xrightarrow{t^\circ,\ P,\ \text{кат.}} R–NO_2 + H_2O$$

Нитрование аренов — типичный пример реакций S_E: нитрогруппа — заместитель II рода (электроноакцептор), поэтому любую электрофильную частицу она будет направлять в *мета*-положение кольца, тормозя реакции S_E.



Физические свойства

Алифатические нитросоединения — высококипящие жидкости, трудно растворимые в воде, с приятным запахом. Ароматические нитросоединения имеют запах горького миндаля, ядовиты. Взрывают при перегревании.

Мононитроарены летучи с водяным паром, ди- и полинитросоединения при энергичном нагревании взрывают.

Химические свойства

Химическое поведение нитросоединений определяется нитрогруппой, строением углеводородного радикала и их взаимным влиянием.

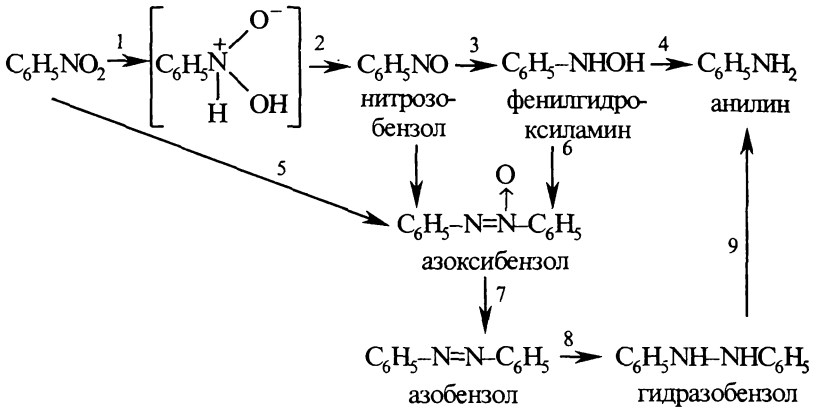
Восстановление нитросоединений

В зависимости от условий восстановления (кислая, щелочная или нейтральная среда) и характера восстановителя в ходе реакции образуются различные промежуточные продукты, многие из которых нашли широкое применение в технике.

Нитрогруппу в алифатических нитросоединениях можно восстановить в нитрозо-, гидроксиламинную или аминогруппу:

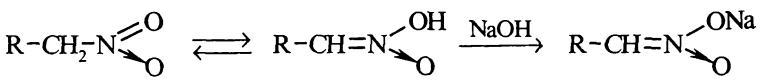
$$\text{Alk–NO}_2 \xrightarrow{[H]} \text{Alk–NO} \xrightarrow{[H]} \text{Alk–NHOH} \xrightarrow{[H]} \text{Alk–NH}_2$$

Ароматические нитросоединения в зависимости от условий восстановления дают различные продукты. Ароматические амины являются конечными продуктами восстановления. Обычно они получаются в кислой среде. В нейтральной, щелочной и слабокислой среде можно задержать восстановление на различных промежуточных стадиях. Ниже приведена современная схема восстановления нитросоединений:

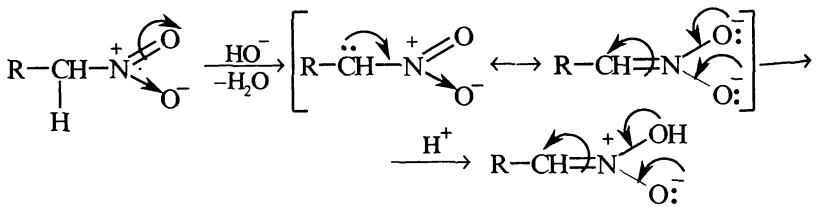


Реакция со щелочами

Первичные и вторичные нитросоединения растворимы в щелочах с образованием солей. Это объясняется тем, что атомы водорода при углероде, связанном с нитрогруппой (α-положение) под ее влиянием приобретают подвижность и в щелочной среде нитросоединения перегруппировываются в *аци*-форму (кислотную):



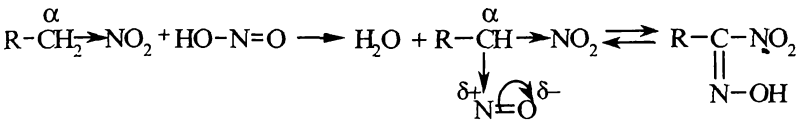
Т.е. нитросоединения — таутомерные вещества. Если щелочные растворы обработать кислотой, то происходит образование кислой *аци*-формы, которая легко изомеризуется в обычную форму:



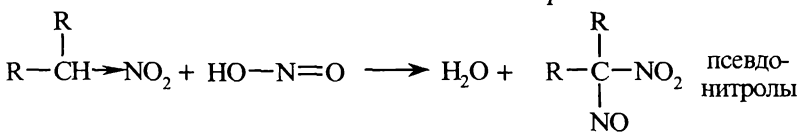
Нитросоединения относят к *псевдокислотам* (способность нейтрального вещества изомеризоваться в кислое). Образование солей псевдокислотами идет медленно, а истинными кислотами — мгновенно.

Реакция с азотистой кислотой

Активность α-водородных атомов проявляется и в ряде других реакций. Первичные и вторичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой, а третичные — не реагируют.



нитроловые кислоты

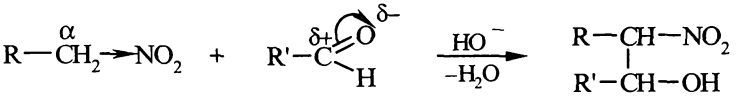


псевдонитролы

Щелочные соли нитроловых кислот в растворе имеют ярко-красную окраску; псевдонитролы в растворах и расплавах — синие или сине-зеленые.

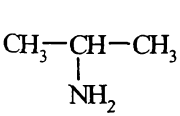
Конденсация с альдегидами

Первичные и вторичные нитросоединения в присутствии щелочей конденсируются с альдегидами, образуя нитроспирты (реакция A_N).

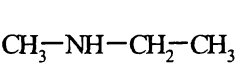


Амины

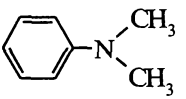
Аминами называются органические соединения, содержащие в молекуле аминогруппу $-NH_2$. Амины можно рассматривать как производные аммиака. Однозамещенные производные аммиака называются первичными, двухзамещенные — вторичными, трехзамещенные — третичными аминами:



изопропиламин (первичный)



метилэтиламин (вторичный)



N,N-диметилфениламин, диметиланилин (третичный)

Изомерия аминов определяется количеством и строением радикалов, а также положением аминогруппы.

Физические свойства

Простейшие амины алифатического ряда — газы с запахом аммиака, более сложные — жидкости. Растворы аминов имеют запах испорченной рыбы. Высшие амины — твердые вещества. С увеличением молекулярной массы растворимость алифатических аминов в воде уменьшается. Ароматические амины — жидкости или твердые вещества, нерастворимые или плохо растворимые в воде.

Получение аминов

Восстановление нитросоединений (реакция Зинина, 1842 г.)

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{3H_2} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Восстановление нитрилов и изонитрилов

При действии восстановителей или водорода в присутствии катализаторов Pt, Pd, Ni в зависимости от характера нитрила и условий восстановления получают либо первичные, либо вторичные амины. Изонитрилы дают преимущественно вторичные амины:

$$R{-}C{\equiv}N + 2H_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}NH_2$$

$$R{-}N{\equiv}C + 2H_2 \longrightarrow R{-}NH{-}CH_3$$

Алкилирование аммиака (реакция Гофмана)

$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow (CH_3NH_3)^+I^- \xrightarrow{NH_3} CH_3NH_2 + NH_4I$$

$$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]^+I^- \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_2NH + NH_4I$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_3NH]^+I^- \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_3N + NH_4I$$

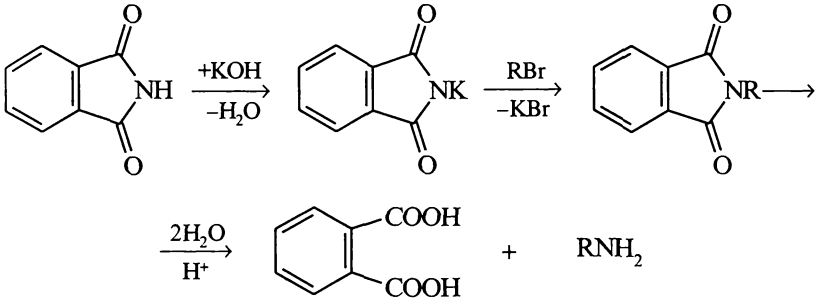
$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+I^-$$

В результате реакции образуется смесь аминов и четвертичного аммониевого основания.

Реакция алкилирования — типичный пример реакций S_N: вследствие полярности связи в молекуле иодистого метила $^{\delta+}CH_3{\rightarrow}{:}I^{\delta-}$ атом углерода имеет частичный положительный заряд и нуклеофильно атакуется аммиаком, азот которого отдает на образование связи электронную пару. Для выделения индивидуальных соединений реакционную смесь обрабатывают щелочью и перегоняют с водяным паром.

Для получения первичных аминов используют такие методы:

Реакция Габриэля



Реакция Гофмана

Реакция Гофмана — расщепление амидов кислот гипобромитом или гипохлоритом:

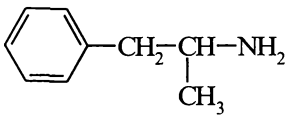
$$R\text{–}CO\text{–}NH_2 + KBrO \xrightarrow{(Br_2+KOH)} R\text{–}NH_2 + KBr + CO_2$$

Низшие алкиламины C_1-C_4

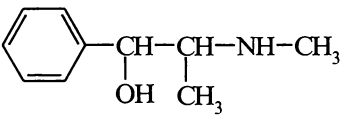
$$R\text{–}OH + NH_3 \xrightarrow{350°C;\ Al_2O_3} R\text{–}NH_2 + H_2O$$

Биогенные амины

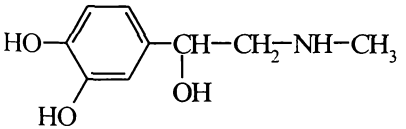
Амины образуются при гниении органических остатков. Ряд аминов образуется в организме человека и животных из α-аминокислот под действием ферментов и выполняют важные функции. Такие амины называются *биогенными*.



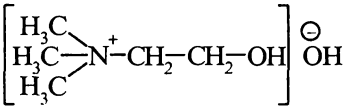
фенамин (1-метил-2-фенилэтиламин)



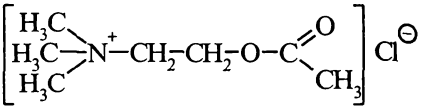
эфедрин (N-метил-1-метил-2-фенилгидроксиэтиламин)



адреналин [N-метил-2-гидрокси-2-(3,4-дигидроксифенил)этиламин]



холин [гидроксид триметил-(2-гидроксиэтил)аммония]

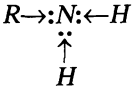


ацетилхолин [хлорид триметил-(2-ацетоксиэтил)аммония]

Фенамин является стимулятором ЦНС, снимает чувство усталости. Эфедрин проявляет антиспазматические свойства. Адреналин, вырабатываемый надпочечниками, сужает кровеносные сосуды, ускоряет сердцебиение. Холин играет важную роль в обмене веществ. Ацетилхолин участвует в механизме передачи нервных импульсов.

Химические свойства

Химическое поведение аминов определяется строением аминогруппы.



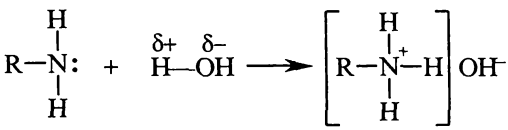
Как и в молекуле аммиака, в молекуле амина из пяти внешних электронов атома азота три участвуют в образовании трех ковалентных связей, а два электрона остаются свободными.

Наличие свободной пары электронов дает возможность азоту присоединять протон, проявляя основные свойства. Амины — органические основания. Амины ведут себя как нуклеофильные реагенты, способные взаимодействовать с положительно заряженными центрами.

Основность аминов выше, чем амммиака, т.к. положительный индуктивный эффект *+I* углеводородных радикалов увеличивает электронную плотность на атоме азота. Следует отметить, что амины проявляют и очень слабые кислотные свойства — со щелочными металлами они образуют соли:

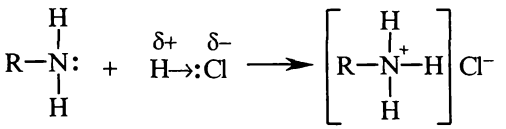
$$2R_2NH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{диалкиламид натрия}}{2R_2N\text{–}Na} + H_2$$

Образование гидроксидов



гидроксид алкиламмония

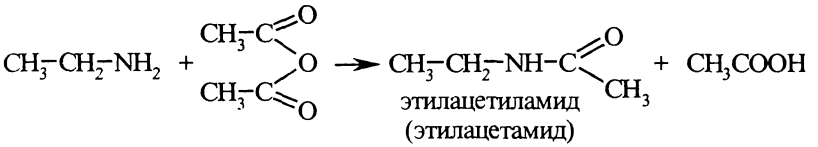
Образование солей



хлорид алкиламмония

Реакции алкилирования и ацилирования

Амины легко вступают в реакции алкилирования (см. реакцию Гофмана) и ацилирования:



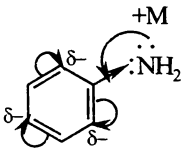
Реакция с азотистой кислотой

Эта реакция позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины неароматического характера.

а) $R–NH_2 + HONO \longrightarrow R—OH + N_2\uparrow + H_2O$;

б) $R_2NH + HONO \longrightarrow R_2N–N=O + H_2O$;

в) третичные амины с HNO_2 не реагируют.

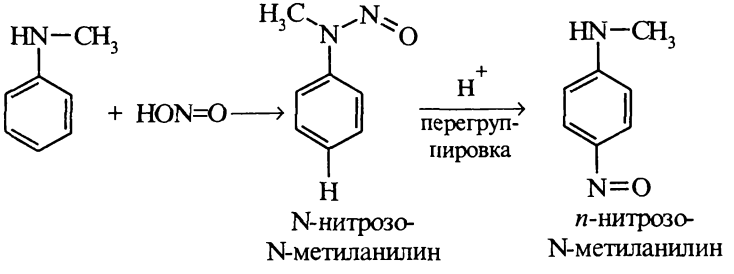


Ароматические амины обладают меньшей основностью, чем алифатические. Это обусловлено сопряжением электронной пары атома азота с π-электронной системой ядра. Это оттягивание электронной пары понижает электронную плотность на атоме азота и повышает ее в 2,4,6-положениях кольца (*орто-*, *пара-*), облегчая реакции электрофильного замещения S_E. Анилин легко реагирует с бромной водой, а бензол в этих условиях не бромируется.

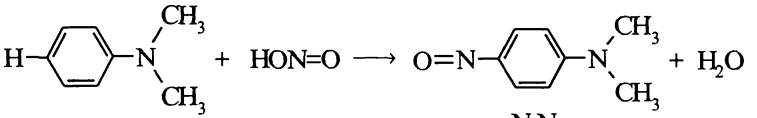
г) первичные ароматические амины при взаимодействии с HNO_2 в кислых растворах на холоду (<5°C) образуют соли диазония (*реакция диазотирования*):

$$C_6H_5NH_2 + HO–N=O \xrightarrow{HCl} [C_6H_5N\equiv N]^+Cl^- + 2H_2O$$

д) вторичные ароматические амины реагируют с HNO_2 подобно алифатическим аминам:



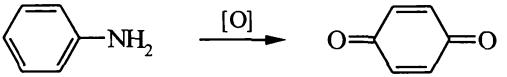
е) третичные ароматические амины дают с азотистой кислотой *пара*-нитрозосоединения:



п-нитрозо-N,N-диметиланилин

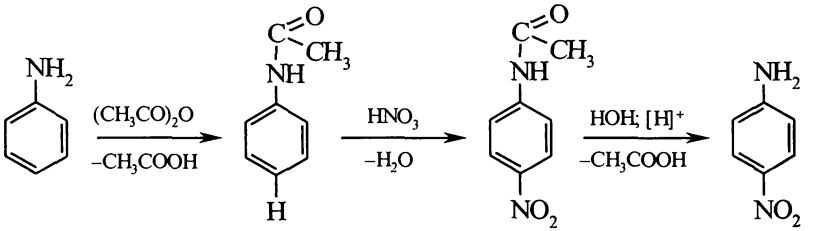
Окисление аминов

Ароматические амины в отличие от алифатических легко окисляются (при хранении они приобретают окраску). При контролируемом окислении анилина в кислой среде образуется хинон:



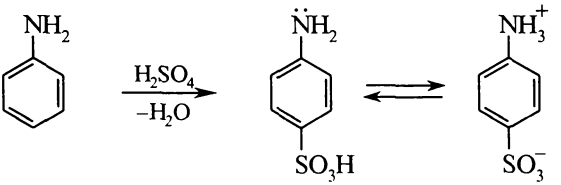
Нитрование анилина

При нитровании анилина образуется в основном *п*-изомер. Чтобы избежать окисления аминогруппы ее предварительно «защищают» ацилированием, затем «защитную группу» удаляют гидролизом:



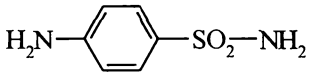
Сульфирование анилина

Введение в анилин сульфогруппы, обладающей сильными кислотными свойствами, придает продукту реакции амфотерный характер — в нем совмещаются свойства кислоты и основания:

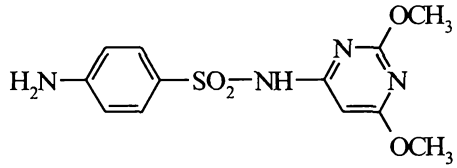


сульфаниловая кислота

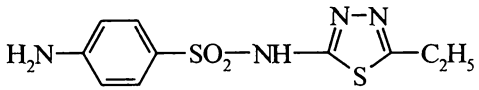
Сульфаниловая кислота используется в синтезе лекарственных препаратов (сульфамидов) и красителей. Простейшим представителем сульфамидов является *стрептоцид*, применяемый при лечении гнойных заболеваний, воспалении легких; препарат представляет собой амид сульфаниловой кислоты:



Стрептоцид



Сульфадиметоксин

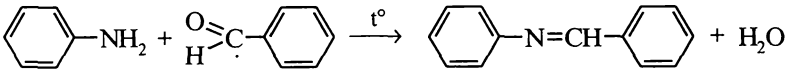


Этазол

группа $-SO_2-NH-$ содержится во всех сульфамидных препаратах.

Образование оснований Шиффа

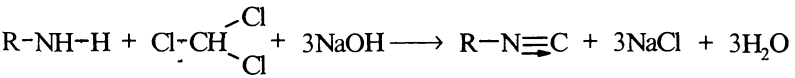
При нагревании анилина с ароматическими альдегидами получают соединения основного характера, так называемые «основания Шиффа» или азометины:



Под действием разбавленных кислот азометины расщепляются на исходные амин и альдегид. Азометины применяются в качестве ускорителей вулканизации каучуков.

Образование изонитрилов

При нагревании первичных аминов с хлороформом и спиртовой щелочью образуются изонитрилы — вещества с тошнотворным запахом:



Этой реакцией пользуются в фармацевтической практике для обнаружения первичных (алифатических или ароматических) аминов.

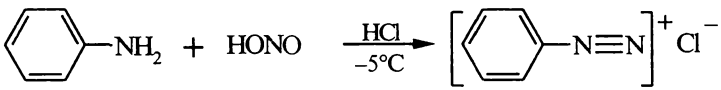
В отличие от нитрильной группы $-C\equiv N$, где атомы углерода и азота на образование связи между собой дают по 3 электрона (C-sp-гибридиза-

ция), в изонитрильной группе $N \equiv C$ атом азота дает 4 электрона, а атом углерода — только 2, но предоставляет для электронов азота «пустую» р-орбиталь: одна связь в изонитрильной группе *семиполярная*.

Диазо- и азосоединения

Среди производных первичных ароматических аминов наиболее важными являются диазо- и азосоединения. В диазосоединениях азогруппа связана с ароматическим радикалом, с одной стороны, и с какой-либо группой, например, галогеном, гидроксилом — с другой: $[C_6H_5–N\equiv N]^+Cl^-$ фенилдиазохлорид (соль диазония). В азосоединениях группа –N=N– связана с двумя ароматическими радикалами, например: $C_6H_5–N=N–C_6H_5$ азобензол (дифенилазосоединение).

Соли диазония получают реакцией диазотирования, т.е. действием на первичные ароматические амины азотистой кислотой:



Соли диазония — весьма реакционноспособные соединения. В сухом виде они способны взрывать.

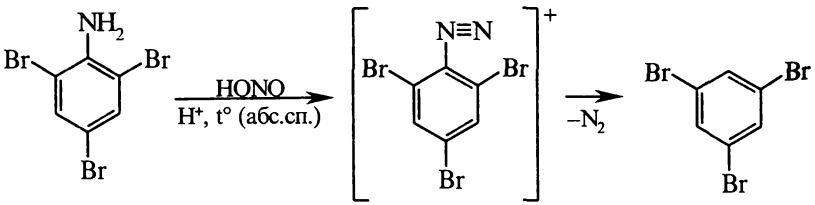
Превращения солей диазония можно классифицировать на реакции с выделением и без выделения азота.

1. Реакции с выделением азота

Реакции разложения

$$[C_6H_5–N\equiv N]^+Cl^- + H_2O \xrightarrow{100^\circ C} C_6H_5OH + N_2\uparrow + HCl$$

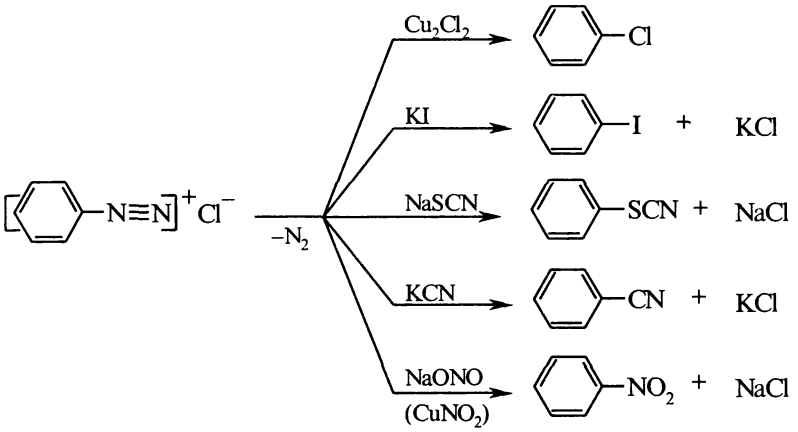
Замещение диазогруппы водородом



Непосредственным бромированием бензола получить 1,3,5-трибромбензол нельзя.

Реакции Гаттермана-Зандмейера

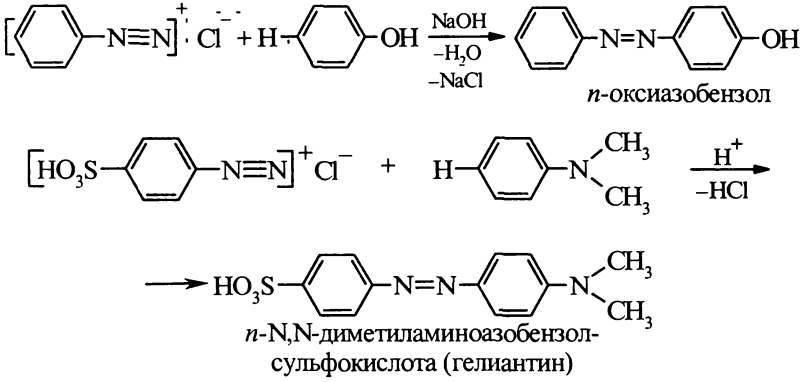
Происходит замещение диазогруппы на Hal, CN, SCN, NO_2 и другие группы в присутствии солей меди (I) в солянокислом растворе:



2. Реакции без выделения азота

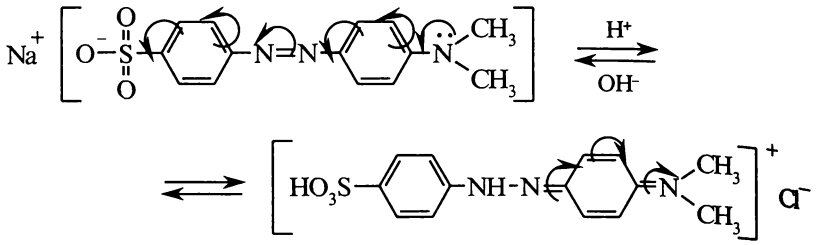
Азосочетание

Главной реакцией, протекающей без выделения азота, является реакция азосочетания, в ходе которой группа $[C_6H_5N{\equiv}N]^+$ замещает водород ароматического ядра в фенолах или аминах, в результате чего образуются ярко окрашенные красители:



Сочетание идет в *пара*-положение, если же оно занято — то в *орто*-положение. Это типичная реакция S_E.

Гелиантин (метиловый оранжевый) меняет свою окраску в зависимости от реакции среды: в щелочной и нейтральной он дает желтое окрашивание, в кислой — красное; используется как индикатор.



Изменение окраски связано с изменением распределения электронной плотности в молекуле.

Реакция азосочетания широко применяется в фармацевтическом анализе для подтверждения подлинности сульфамидных препаратов.

Диамины

Диамины получают теми же способами, что и моноамины: восстановлением динитросоединений, взаимодействием аммиака с дигалогенидами, восстановлением динитрилов и др. Низшие диамины растворимы в воде и являются более сильными основаниями, чем моноамины.

Диамины образуют соли, алкилируются и ацилируются с участием как одной, так и обеих аминогрупп.

Путресцин (тетраметилендиамин) $H_2N(CH_2)_4NH_2$ впервые был обнаружен в гное ран. ***Кадаверин*** (пентаметилендиамин) $H_2N(CH_2)_5NH_2$ был найден в разлагающихся трупах. Оба вещества образуются при гниении белковых веществ, являются сильными основаниями. Их называют *птомаинами*.

Гексаметилендиамин применяется в производстве полимерных материалов с довольно высокой температурой плавления, способных в размягченном состоянии вытягиваться в чрезвычайно прочные нити — синтетическое волокно, по красоте, прочности, теплоизоляционным и другим свойствам весьма близкое к натуральному шелку (найлон):

$$nH_2N(CH_2)_6)NH_2 + \underset{\text{адипиновая кислота}}{nHOOC(CH_2)_4COOH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{найлон}}{...—HN(CH_2)_6)NH—C(=O)(CH_2)_4—C(=O)NH—...}$$

В полимерном продукте полиметиленовые цепи $–(CH_2)_4–$ и $–(CH_2)_6–$ связаны амидными группами –CO–NH–, характерными для белковых веществ, к которым относятся шерсть и натуральный шелк.

Аминокислоты. Белки

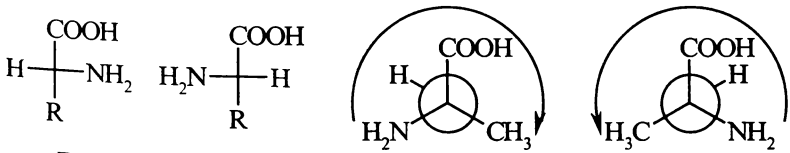
Аминокислоты — это органические кислоты, содержащие в углеводородном радикале одну или несколько аминогрупп $-NH_2$. Аминокислоты играют исключительно важную роль в жизни животных и растительных организмов, являясь теми кирпичиками, из которых построены молекулы важнейшего природного полипептида — белка.

Широко распространено деление аминокислот на природные (обнаруженные в растительных и животных организмах) и синтетические (не имеющие природных аналогов — полученные в лаборатории). Природные аминокислоты, в свою очередь, делятся на *протеиногенные*(входящие в состав белков) и *непротеиногенные*(не входящие в белок). Среди природных выделяют группу *незаменимых аминокислот*, которые не могут синтезироваться в животном организме и организме человека. В настоящее время в природе обнаружено свыше 150 аминокислот, 20 входят в состав белков, 10 из них являются незаменимыми.

Для аминокислот широко применяются тривиальные исторические названия. Кроме того, их называют по тем кислотам, производными которых они являются, с приставкой «амино-»; указывают буквами греческого алфавита или цифрами (по современной номенклатуре) номер атома углерода, с которым связана аминогруппа.

Изомерия аминокислот зависит от строения углеродного скелета, положения аминогруппы по отношению к карбоксильной; наличия асимметрического атома углерода. Все природные аминокислоты (за исключением глицина — аминоуксусной кислоты) содержат один или несколько асимметрических атомов углерода и, следовательно, могут существовать в виде нескольких стереоизомеров. Каждой паре оптических антиподов соответствует один рацемат.

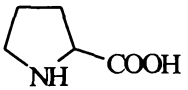
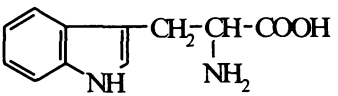
Все входящие в состав белков аминокислоты (протеиногенные) представляют собой L-формы. D-Изомеры синтезируются микроорганизмами, в природе встречаются редко.



D- L- R- S-

Наиболее важные представители аминокислот

Название кислоты	*Формула*	*Сокр. обозначение*
Глицин, гликокол, аминоуксусная	$CH_2(NH_2)-COOH$	*Gly*
α-Аланин, α-аминопропионовая, 2-аминопропановая	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	*Ala*
Валин, α-аминоизовалериановая, 2-амино-3-метилбутановая	$CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$	*Val**
Лейцин, α-амино-γ-метилвалериановая, 2-амино-4-метилпентановая	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	*Leu**
Изолейцин, α-амино-β-метилвалериановая, 2-амино-3-метилпентановая	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$	*Ile**
Фенилаланин, α-амино-β-фенилпропионовая	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	*Phe**
Аспарагиновая, аминоянтарная	$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-COOH$	*Asp*
Глутаминовая, α-аминоглутаровая	$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$	*Glu*
Лизин, α,ω-диаминокапроновая	$CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	*Lys**
Серин, α-амино-β-оксипропионовая	$CH_2(OH)-CH(NH_2)-COOH$	*Ser*
Треонин, α-амино-β-оксимасляная	$CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$	*Tre**

Название кислоты	*Формула*	*Сокр. обозначение*
Метионин, α-амино-γ-метилтиомасляная	$CH_3-S-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{CH}-COOH$	*Met**
Тирозин, α-амино-β-оксифенилпропионовая	$HO-C_6H_4-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{CH}-COOH$	*Tyr*
Пролин, α-пирролидинкарбоновая		*Pro*
Триптофан, α-амино-β-индолилпропионовая		*Try**

* Звездочкой отмечены незаменимые аминокислоты.

Способы получения аминокислот

Получение из природных белков

Природные белки — важнейший источник α-аминокислот. При гидролизе белков (кислотном, щелочном или ферментативном) получается около 25 различных аминокислот; разделить эту смесь — трудная задача.

$$\text{Белок} \xrightarrow{HOH} \text{Пептоны} \longrightarrow \text{Дипептиды} \longrightarrow \alpha\text{-Аминокислоты}$$

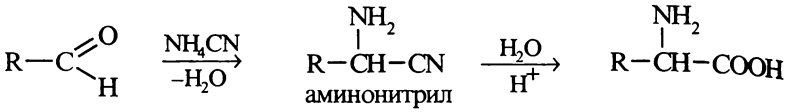
Практическое значение имеет гидролиз биомассы дрожжей. Сырьем для получения биомассы микробиологическим путем могут служить CO_2, ROH, RH, природный газ, отходы деревообрабатывающей и пищевой промышленности.

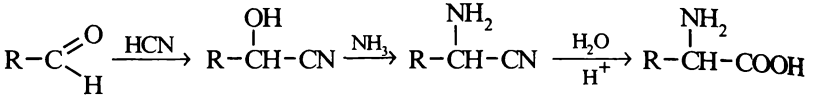
Действие аммиака на соли хлорзамещенных кислот

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH}-COONH_4 + 2NH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{CH}-COONH_4 + NH_4Cl$$

аммониевая соль α-аланина

Реакция Зелинского

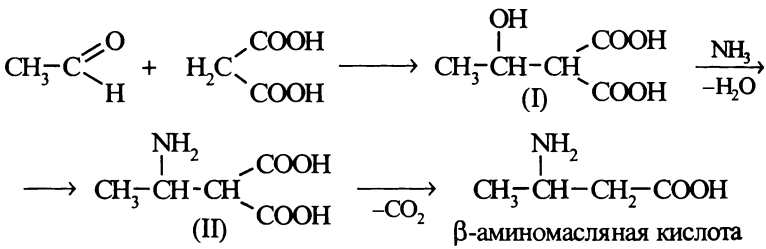




оксинитрильный синтез

Метод Родионова

Основан на способности малоновой кислоты за счет подвижных атомов водорода вступать во взаимодействие с альдегидами по типу альдольной конденсации. В образовавшемся соединении (I) гидроксигруппа заменяется на аминогруппу и вещество (II) декарбоксилируется:



Присоединение аммиака к непредельным кислотам

$$CH_2{=}CH{-}COOH + 2NH_3 \longrightarrow H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}COONH_4$$

Микробиологический синтез

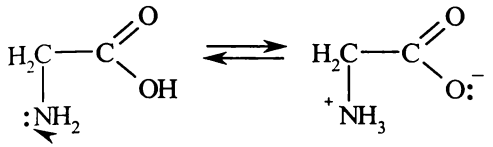
Известны микроорганизмы, которые в процессе жизнедеятельности вырабатывают α-аминокислоты. Таким путем получают лизин и глутаминовую кислоту, аланин, триптофан и аспарагиновую кислоту. Их широко используют в качестве добавок в корма животных и птицы.

Физические и химические свойства аминокислот

Все аминокислоты — кристаллические вещества, плавящиеся при высокой температуре с разложением. Хорошо растворяются в воде, плохо — в органических растворителях. В большинстве случаев аминокислоты D-ряда сладкие на вкус, L-ряда — горькие или безвкусные.

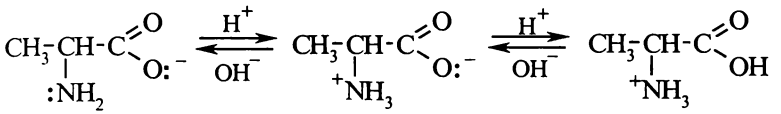
Внутримолекулярная нейтрализация

Из-за наличия в молекуле аминокислот групп, обладающих кислотными и основными свойствами, в водных растворах становится возможной внутримолекулярная нейтрализация:



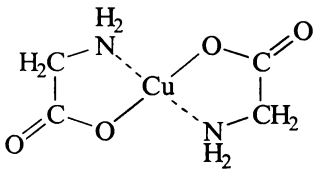
цвиттер-ион, бетаин, внутренняя соль, биполярный ион

В кислой среде бетаин ведет себя как основание, в щелочной — как кислота:



Образование комплексных солей меди

α-Аминокислоты с гидроксидом меди (II) дают интенсивно окрашенные в синий цвет комплексы (хелаты)

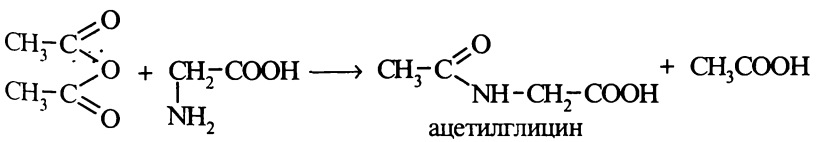


Медная соль глицина. На этой реакции основана качественная биуретовая реакция на белки.

Реакции аминогруппы

Образование солей (см. выше, с.154)

Ацилирование аминокислот



ацетилглицин

Взаимодействие с азотистой кислотой

$$H_2N{-}CH_2{-}COOH + HNO_2 \longrightarrow HO{-}CH_2{-}COOH + N_2\uparrow + H_2O$$

По объему выделившегося азота судят о количестве аминогрупп в белках и продуктах их распада (метод Ван-Слайка).

Реакции карбоксильной группы

Образование солей (см. выше, с.109)

Образование сложных эфиров

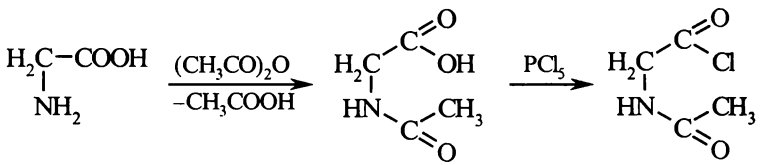
$$H_2NCH_2COOH + C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} Cl^-[NH_3^+CH_2COOC_2H_5] \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{NaOH} H_2NCH_2COOC_2H_5$$

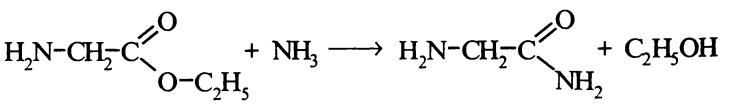
Метиловые и этиловые эфиры — жидкости, легко перегоняющиеся в вакууме, поэтому эта реакция используется для разделения смесей аминокислот.

Образование галогенангидридов

Обычно реакцию проводят, предварительно защитив аминогруппу ацилированием.

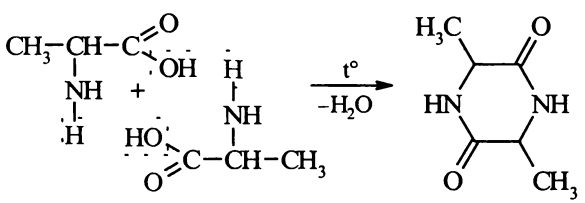


Образование амидов



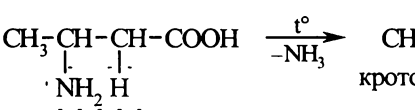
Отношение аминокислот к нагреванию

α-Аминокислоты



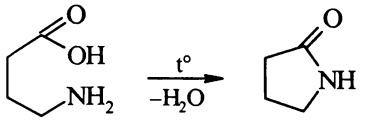
дикетопиперазин (2,5-диметил-3,6-дикетопиперазин), циклический амид

β-Аминокислоты



кротоновая (бутен-2-овая) кислота

γ- и δ-Аминокислоты



лактам γ-аминомасляной кислоты (внутримолекулярный циклический амид)

Если карбоксильная группа и аминогруппа разделены пятью и более углеродными атомами, при нагревании происходит поликонденсация (с отщеплением воды) по типу «голова–хвост» с образованием полимерных полиамидных цепей.

Реакции дезаминирования

Известно четыре типа реакций дезаминирования.

Восстановительное

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[-NH_3]{2[H]} R-CH_2-COOH$$

Гидролитическое

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[-NH_3]{H_2O} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH$$

Внутримолекулярное

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_2-COOH \xrightarrow[-NH_3]{t^\circ} R-CH=CH-COOH$$

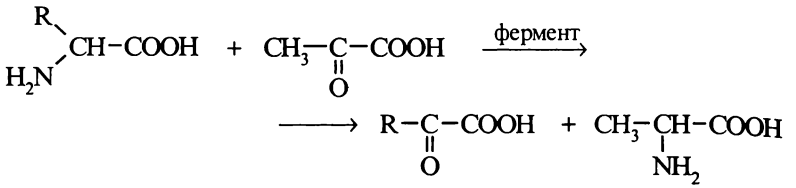
Окислительное

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[-NH_3]{[O]} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH$$

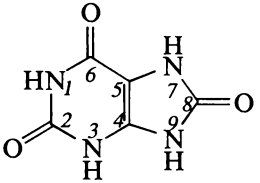
В тканях животного организма разрушение аминокислот идет окислительным путем. Эти реакции имеют место при порче продуктов, что придает им неприятный запах.

Реакции переаминирования

Это реакции взаимопревращения амино- и карбонильной групп под действием ферментов *трансаминаз*.



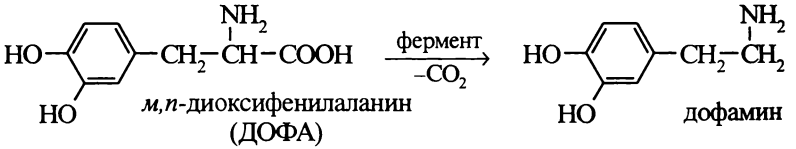
Эта реакция служит не только для разрушения аминокислот, но и для их биосинтеза.



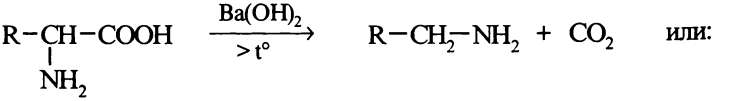
Большое количество аммиака (аммиак токсичен!) выводится из организма в виде мочевины $(NH_2)_2C{=}O$ или мочевой кислоты (2,6,8-триоксипурин). Натриевая соль мочевой кислоты откладывается в суставах (подагра).

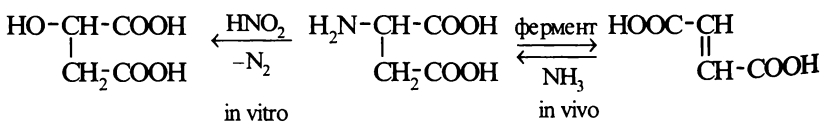
Реакция декарбоксилирования

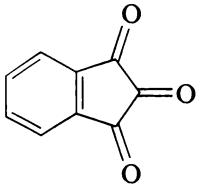
Под действием ферментов *декарбоксилаз* или некоторых микроорганизмов α-аминокислоты превращаются в амины:



Дофамин — предшественник адреналина (см. с.153). Реакции дезаминирования, декарбоксилирования и переаминирования в живых и растительных организмах протекают в очень мягких условиях под действием ферментов. Например, реакция декарбоксилирования in vitro проходит при высокой температуре:



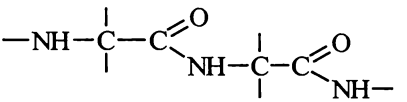




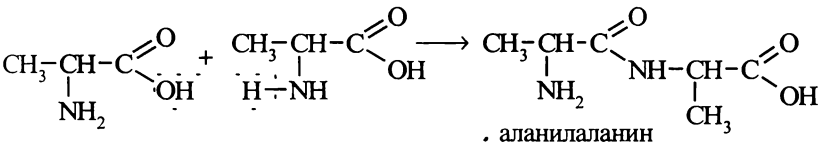
Специфическим реактивом на α-аминокислоты является нингидрин, образующий при взаимодействии с ними сине-фиолетовый краситель.

Образование ди-, три- и полипептидов

Аминокислоты соединяясь амино- и кислотными группами, образуют цепи различной длины. Они получили название ***пептидов***:



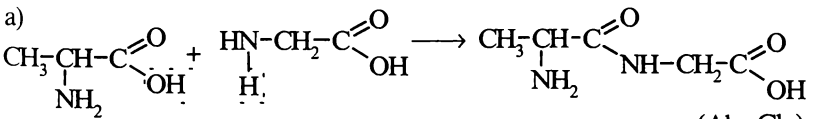
Связь –NH–CO– называется *пептидной* или *амидной*. Из двух одинаковых аминокислот образуется дипептид одного вида — гомодипептид:



аланилаланин
(Ala–Ala)

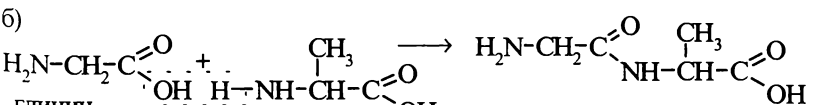
Линейная пептидная цепь всегда имеет на одном конце свободную аминогруппу, на другом — карбоксильную группу. Последовательность соединения остатков аминокислот в молекуле пептида влияет на его свойства. Так, при взаимодействии двух различных аминокислот (А и В) можно получить четыре дипептида (А–В, В–А, А–А, В–В), различающихся по физическим и химическим свойствам.

а)



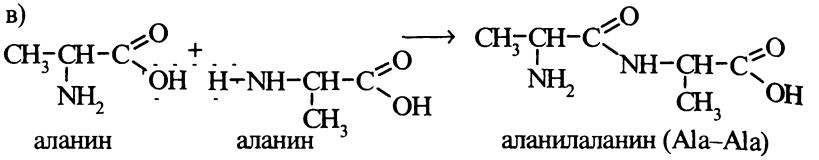
аланин глицин аланилглицин (Ala–Gly)

б)

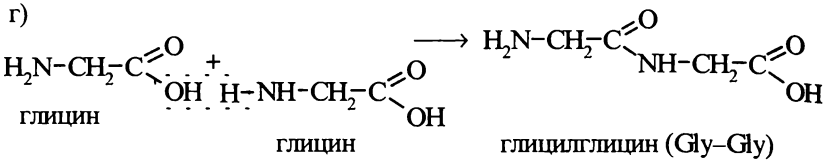


глицин аланин глицилаланин (Gly–Ala)

в)

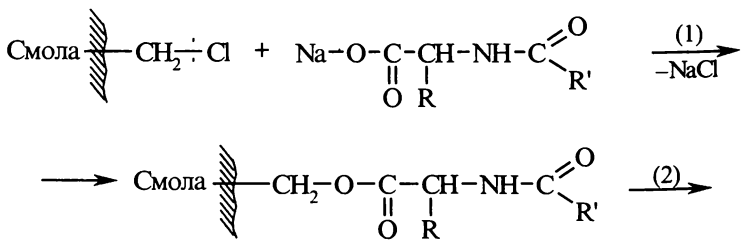


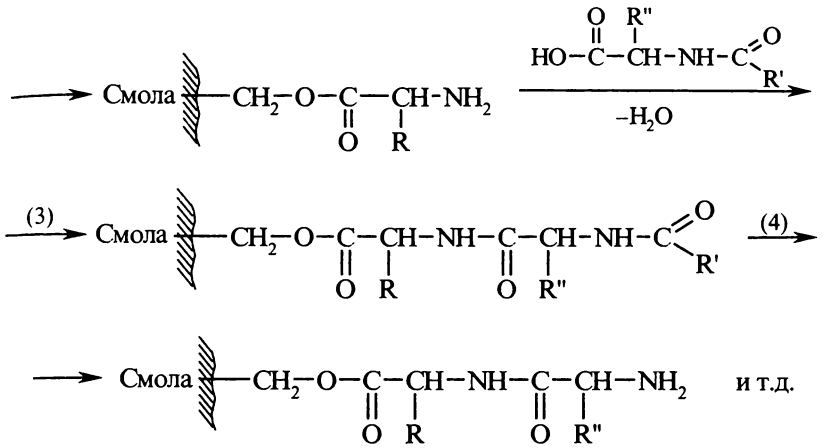
г)



Чтобы получить дипептид определенного строения, например, *аланилглицин*, необходимо «защитить» те группы, которые не должны взаимодействовать: а) защитить карбоксильную группу глицина (превратив ее в сложноэфирную реакцией этерификации) и аминогруппу аланина (реакцией ацилирования); б) образовать пептидную связь; в) снять защитные группы.

Очень перспективный метод синтеза пептидов предложил в 1962 г. Меррифильд (США) — твердофазный метод. Первая аминокислота с защищенной аминогруппой присоединяется к твердому носителю — ионообменной смоле, содержащей группу $-CH_2Cl$, с образованием «якорной» связи (1 стадия). Затем наращивают пептидную цепь. Для этого сначала снимают защиту с аминогруппы (2 стадия). Пропуская через смолу раствор другой аминокислоты с защищенной аминогруппой, образуют пептидную связь между первой и второй аминокислотой (3 стадия). Если затем убрать защиту (4 стадия), синтез пептида можно вести далее. После наращивания цепи до нужной величины гидролизуют «якорную» сложноэфирную связь и смывают полипептид со смолы.





Метод прост в техническом оформлении, что позволяет полностью автоматизировать процесс, значительно сокращаются затраты труда и времени на синтез белков.

Отдельные представители аминокислот

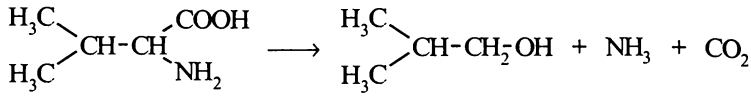
Роль аминокислот в жизнедеятельности живого организма связана с тем, что они входят в состав белков. В желудочно-кишечном тракте под действием ферментов белки распадаются на составляющие их аминокислоты, которые затем используются организмом для построения собственных белков тканей, крови, кожи, волос и т.д.

При нехватке одной из аминокислот в белке он становится недостаточно полноценным. Поэтому аминокислоты, полученные синтетически или микробиологическим путем, в отдельных случаях добавляются в пищу для повышения ее полноценности. Для этого широко используется незаменимая аминокислота ***лизин***, которой недостает в растительной пище (в белке пшеницы). В белке кукурузы зеине лизин отсутствует, а ***триптофана*** очень мало. Несмотря на обильное кормление животных только кукурузой, они теряют в весе. Отсутствие триптофана в пище приводит к болезни глаз катаракте. Недостаток лизина вызывает анемию, повышенную раздражительность, головную боль.

Самая распространенная в мире приправа (после NaCl) — ***глутаминовая кислота*** $HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$. Она добавляется для улучшения вкуса почти всех пищевых продуктов, кроме того она позволяет бороться с некоторыми нервно-психическими заболеваниями.

L(+)-Аланин входит в состав всех белков, особенно фиброина.

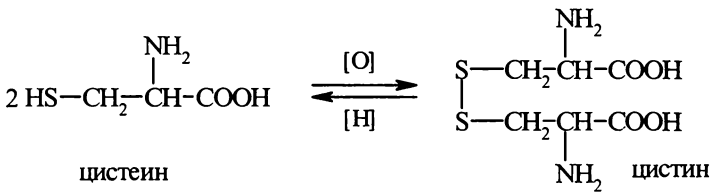
L(+)-Валин в значительных количествах содержится в белках: казеине, гемоглобине, альбуминах. При брожении сырья, содержащего углеводы, имеющийся в нем валин дает изобутиловый спирт:



валин

Такими реакциями объясняется образование спиртов сивушного масла при спиртовом брожении.

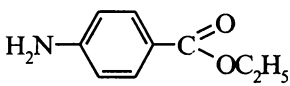
L(–)-Цистеин при окислении легко превращается в ***L(–)-цистин***:



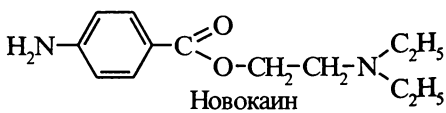
цистеин цистин

Восстановление цистина до цистеина проходит так же легко. Легкость образования дисульфидных мостиков играет важную роль в образовании третичной структуры белков. Цистин в больших количествах содержится в белках покровных тканей (рог, шерсть, волос).

Из аминокислот, не входящих в состав белков, следует отметить аминобензойные кислоты и их производные. ***Антраниловая кислота*** *о*-$H_2N–C_6H_4–COOH$ — находит широкое применение в синтезе красителей и лекарственных препаратов, в пищевой промышленности. Производные ***пара-аминобензойной кислоты*** обладают анестезирующим действием и применяются в медицине.



Анестезин



Новокаин

Белки

Белками называются высокомолекулярные органические соединения, молекулы которых построены из остатков α-аминокислот. Число этих остатков может достигать нескольких тысяч. Белок — составная часть живого организма. Функции белков весьма разнообразны. Из них состоит основная масса протоплазмы клеток, они выполняют каталитические, строительные, энергетические, обменные, защитные и многие другие функции.

Важнейшее свойство белка — самоорганизация структуры, его способность самопроизвольно создавать определенную, свойственную только данному белку пространственную структуру. Вся деятельность организма (развитие, движение, заболевание и многое другое) связана с белковыми веществами. Белками являются и многие важнейшие физиологически активные соединения: *ферменты*, некоторые *гормоны*. Белки являются необходимой составной частью пищевого рациона человека и животных. Пищевая ценность белков определяется их аминокислотным составом. Несмотря на разнообразие в строении и функциях, элементный состав белковых веществ колеблется незначительно (в % на сухую массу): C 50-55; H 6,5-7,3; O 21,5-23,5; N 15-17,5; S 0,3-2,5. Некоторые белки содержат также Se, P, металлы (Fe, Zn, Cu).

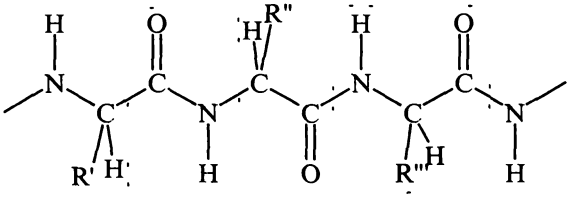
В животных организмах белков больше, чем в растениях. Неодинаково их содержание и в отдельных организмах и тканях. Так, в мышцах 18-23% белков, в мозгу 8-9%, в сердце 16-18%, в крови 7-8,5%. В растениях содержание белков составляет от 5 до 20%. Богаты белком семена бобовых и масличных культур (до 35%). Главные источники белков для человека: мясо (до 20%), рыба (до 18%), молоко (до 3%), сыр (до 23%), пшеничный хлеб (до 8%), изделия из круп (10%).

От чего же зависит такое многообразие функций белков и их особая роль в жизненных процессах?

Основные сведения о составе и строении белков получены при изучении их гидролиза. Установлено, что в результате гидролиза любого белка получается смесь α-аминокислот, причем наиболее часто встречаются 20 аминокислот. Согласно общепринятой теории остатки аминокислот связаны между собой в молекулу белка пептидными (амидными) связями.

Размер аминокислотного звена составляет ~0,3 нм, следовательно, макромолекула белка должна была бы представлять собой длинную цепь. В действительности молекулы белка имеют вид шариков (*глобул*). Следовательно, полипептидная цепь в молекуле белка каким-то образом закручена, как-то уложена. Исследования показали, что в укладке полипептидной цепи нет ничего случайного или хаотичного. Каждому белку присущ определенный, всегда постоянный характер укладки. В сложной структуре белка различают несколько уровней организации.

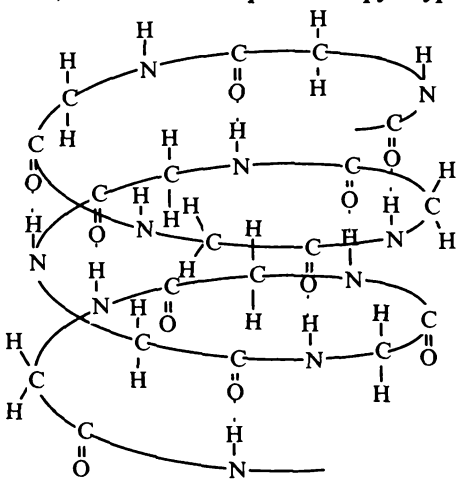
Первым, наиболее простым из них является сама полипептидная цепь: уникальная последовательность чередования аминокислотных звеньев в полипептидной цепи — ***первичная структура*** белка.



Пептидная группа

Аминокислотный остаток

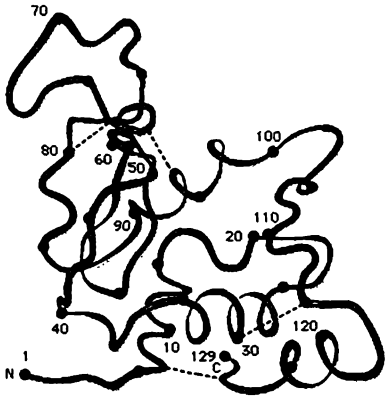
Сравнительно небольшое число белков имеют вытянутые цепи (такова, например, структура белка натурального шелка — фиброина). В подавляющем большинстве белков полипептидные цепи свернуты в виде спирали. Пространственная конфигурация, которую принимает полипептидная цепь, называется ***вторичной структурой*** белка.



Такая структура удерживается благодаря многочисленным водородным связям между группами >C=O и >N–H, расположенными на соседних витках спирали. Водородные связи, значительно уступая по прочности ковалентным связям, повторенные многократно, дают прочное сцепление.

Вторичная структура подвергается дальнейшей укладке. Она сворачивается причудливо, но вполне определенно и у каждого белка строго специфично. В результате возникает конфигурация, называемая ***третичной структурой*** белка, которая поддерживается взаимодействием между функциональными группами полипептидной цепи. Например, при сближении карбоксильной и аминогруппы может образоваться солевой мостик; сближение карбоксильной и

гидроксильной групп дает сложноэфирный мостик; атомы серы образуют дисульфидные мостики.



Упрощенная структура лизоцима белка куриного яйца. Одна пептидная цепь состоит из 129 аминокислот. Аминокислотные остатки пронумерованы от конечной α-аминогруппы до конечной карбоксильной группы. Кружком отмечен каждый пятый остаток, а каждый десятый остаток пронумерован. Пунктиром показаны дисульфидные связи.

Третичная структура в виде определенной пространственной конфигурации с выступами и впадинами, с обращенными наружу функциональными группами и обусловливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Для молекул белков, состоящих из нескольких полипептидных цепей, рассматривают и так называемые ***четвертичные структуры***, определяющие тип взаимодействия между отдельными цепями.

Из-за наличия разнообразных функциональных групп белок нельзя отнести к одному классу органических соединений. В нем объединяются признаки разных классов и в своем сочетании они дают совершенно новое качество. *Белок — высшая форма развития органических веществ.*

Ферменты

Ферментами или энзимами называются сложные биологические катализаторы органической природы, ускоряющие химические реакции, протекающие в живом организме. Ферменты представляют собой движущую силу бесконечного разнообразия химических превращений, которые в своей совокупности составляют лежащий в основе жизни биологический обмен веществ. В то же время ферменты помогают осуществлять многие технологические процессы (виноделие и пивоварение, хлебопечение, сыроделие).

По химической природе ферменты — белковые вещества. Молекула их может состоять или только из белка, или из двух частей: белковой и небелковой (*кофактор*).

Кофакторы — вещества невысокой молекулярной массы, определяют активность фермента. Они могут быть прочно связаны с белком или

образовывать легко диссоциирующие комплексы (коферменты). Характерной особенностью ферментов являются их высокая эффективность и строгая направленность. Действие ферментов сильно зависит от ряда факторов: температуры (оптимальная 30-50°С), pH среды, присутствия активаторов или ингибиторов.

Ферменты присутствуют во всех клетках. У высших многоклеточных организмов имеются скопления клеток — *железы*, главная роль которых — вырабатывать ферменты (желудочные железы — *пепсин*, поджелудочные — *трипсин*). Некоторые железы отдают вырабатываемые ими вещества непосредственно в кровь (железы внутренней секреции). Выделяемые ими продукты, поступающие в кровь и оказывающие сильное влияние на весь организм, называются *гормонами*. Примером гормонов белковой природы является ***инсулин***. При его недостатке организм не может нормально усваивать углеводы и они в виде глюкозы выделяются с мочой (сахарный диабет).

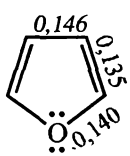
Гетероциклические соединения

Гетероциклическими соединениями называют вещества, содержащие циклы, в построении которых наряду с атомами углерода участвуют атомы других элементов (гетероатомы).

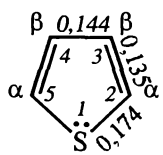
Выделение гетероциклов в особую группу связано с рядом особенностей в их химическом поведении и все увеличивающемся значении. Производные гетероциклов имеют важное физиологическое значение. Они нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов. Число и разнообразие гетероциклических соединений очень велико (≈50% от общего числа органических соединений). Мы познакомимся лишь с простейшими представителями этого класса, обратив особое внимание на азотистые соединения.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

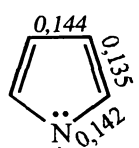
Простейшие гетероциклические соединения с ароматическим характером — фуран, тиофен и пиррол.



фуран (оксол)



тиофен (тиол)



пиррол (азол)

Эти гетероциклы, как и бензол, более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Вступают в типичные для бензола реакции галогенирования, сульфирования, нитрования,

алкилирования и т.д. Довольно устойчивы по отношению к восстановителям и окислителям. Указанные особенности в химическом поведении определяются наличием плоских циклов с единой сопряженной электронной плотностью: четыре р-электрона двух π-связей и пара электронов гетероатома — электронный секстет, как в бензоле. Сокращение длины связи С–С (по сравнению с обычной величиной 0,154 нм) подтверждает наличие сопряжения.

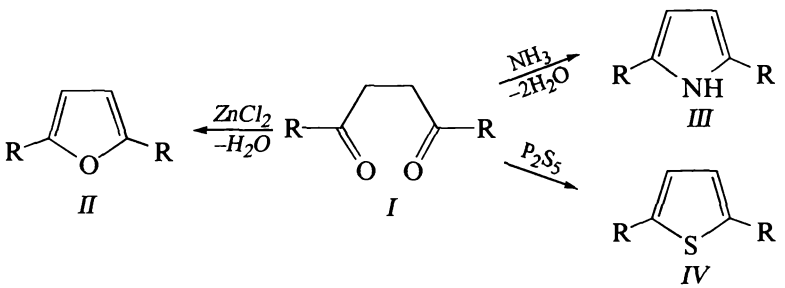
Однако распределение электронной плотности в этих циклах менее симметрично вследствие большей электроотрицательности гетероатома по сравнению с углеродом.

Способность пятичленных гетероциклов к типичным для ароматических соединений реакциям электрофильного замещения S_E настолько велика, что их даже называют «*суперароматическими соединениями*». Ароматические свойства в наибольшей степени выражены у тиофена, несколько слабее у фурана и пиррола. Энергия сопряжения (кДж/моль): тиофен 117, фуран 92, пиррол 100 (бензол 153).

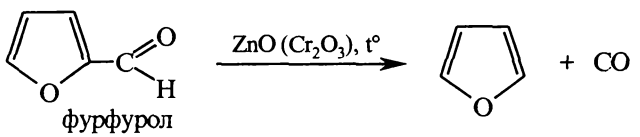
Способы получения

Из 1,4-дикарбонильных соединений

При дегидратации 1,4-дикетонов (I) образуются производные фурана (II), при взаимодействии с аммиаком — пиррола (III), с фосфорными соединениями серы — производные тиофена (IV):

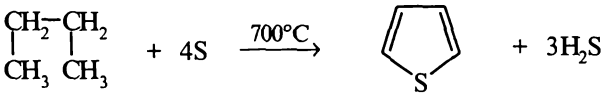


Получение фурана из фурфурола

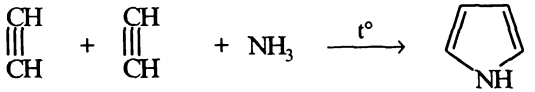


Фурфурол получают гидролизом отходов древесины, отрубей, лузги подсолнечных семян, кукурузной кочерыжки, соломы и др.

Получение тиофена из бутана

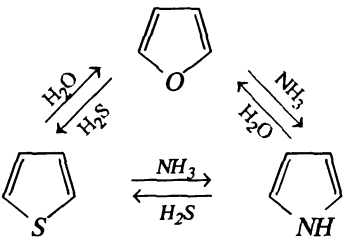


Получение пиррола из ацетилена



Взаимные превращения

При пропускании смеси фурана, тиофена или пиррола с сероводородом, аммиаком или водой через трубку, нагретую до 450°С в присутствии катализатора Al_2O_3 происходят превращения (Ю.К.Юрьев):

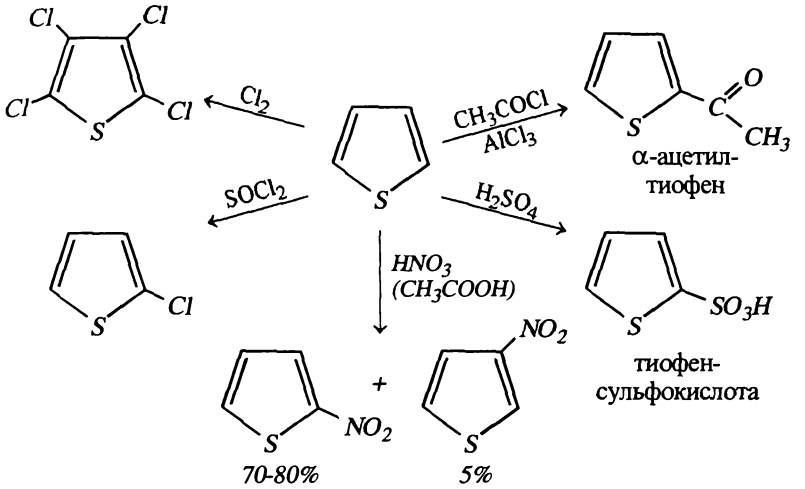


Химические свойства

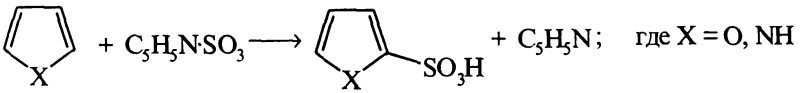
Реакции электрофильного замещения S_E

Для пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом наиболее реакционноспособным является α-положение, где электронная плотность на атоме углерода выше, чем в β-положении.

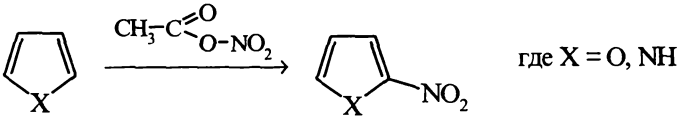
По сравнению с пирролом и фураном ароматические свойства тиофена выражены более отчетливо. Реакции S_E у тиофена протекают в 10^3 раз быстрее, чем у бензола. Хлорирование и бромирование приводит к тетрагалогентиофену (аналогичная реакция у бензола протекает с трудом). В отличие от пиррола и фурана тиофен устойчив по отношению к сильным кислотам (сульфируется при простом встряхивании с концентрированной серной кислотой), что используется для отделения тиофена от бензола. Нитрование азотной кислотой дает α-нитротиофен с примесью β-нитропроизводного.



Фуран и пиррол под действием кислот теряют ароматические свойства, окисляются и осмоляются. Поэтому при сульфировании и нитровании требуется создание специальных условий, например, сульфирование комплексом, состоящим из серного ангидрида и пиридина:

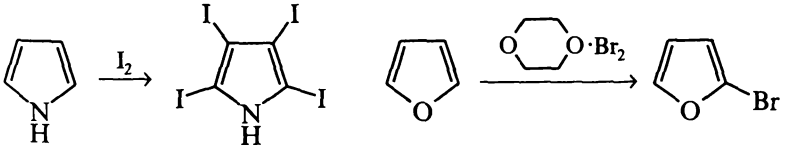


Нитрование осуществляется ацетилнитратом:



При ацилировании применяются более мягкие катализаторы — $SnCl_2$, $ZnCl_2$.

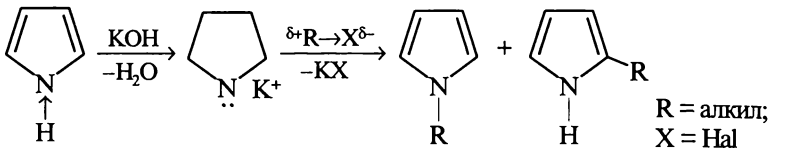
Пиррол с галогенами дает тетрагалогенпиррол, а фуран разрушается при непосредственном галогенировании (действие образующейся при реакции галогеноводородной кислоты), поэтому бромирование осуществляют, например, диоксандибромидом при 0°С.



Специфические химические свойства пиррола и фурана

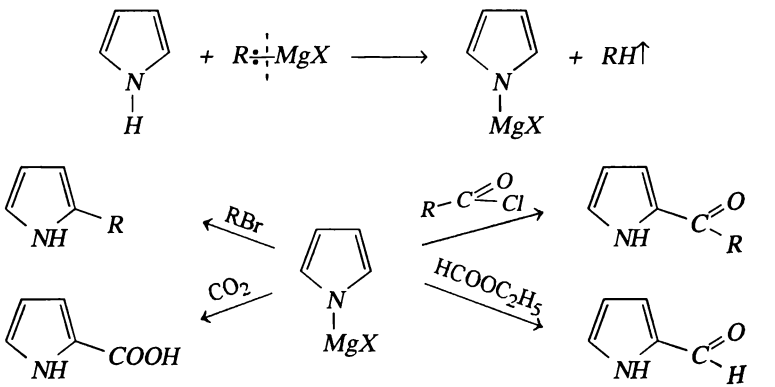
Кислотно-основные свойства пиррола

Пиррол и его производные содержат полярную N–H связь и являются слабыми кислотами. По кислотности пиррол сравним с этанолом. Соли пиррола получают взаимодействием пиррола с сильными основаниями (щелочами, алкоксидами, металлоорганическими соединениями). Анион пиррола является сопряженным ионом и имеет несколько реакционных центров (атомы N, α-C, β-C).



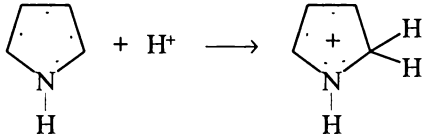
При пониженных температурах образуются преимущественно N-замещенные продукты, при повышенных — α-C-замещенные.

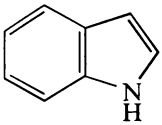
Соли пиррола используются для введения самых разнообразных заместителей в молекулу пиррола 150-200°C):



Участие неподеленной пары электронов атома азота в образовании π-электронного секстета сильно понижает основность пиррола по сравнению со вторичными алифатическими аминами.

В сильнокислой среде протон реагирует с α-углеродным атомом, обладающим повышенной электронной плотностью, а не с неподеленной электронной парой атома азота. Образующийся катион неустойчив вследствие потери ароматического характера и легко полимеризуется; поэтому пиррол неустойчив в кислой среде.

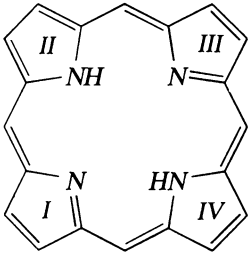




индол

Особую группу производных пиррола составляют его бициклические производные, например *индол* (бензпиррол). К производным индола относится *триптофан* (см. Аминокислоты). Многие из производных индола являются стимуляторами роста растений, красителями (индиго).

Пиррольные ядра входят в состав ***порфина*** — соединения, лежащего в основе двух биологически важных веществ: ***гемоглобина*** — красного красящего вещества крови, играющего исключительно ответственную роль в процессе дыхания, и ***хлорофилла*** — зеленого красителя растений и водорослей, принимающего активное участие в процессе фотосинтеза.



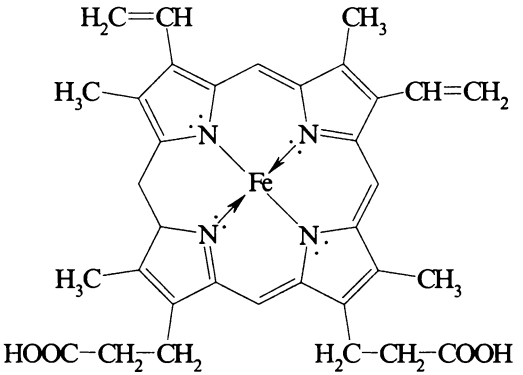
Порфин — устойчивое соединение, содержит плоское 16-членное кольцо с 30 р-электронами: 11 сопряженных двойных связей и 4 пары р-электронов атомов азота пиррольных колец; это отвечает правилу ароматичности Хюккеля (4n+2, n 7). Порфин обладает наибольшей термодинамической устойчивостью по сравнению с другими сопряженными системами.

Рентгеноструктурные исследования показали, что система порфина плоская, энергия ее сопряжения чрезвычайно велика (~1045 кДж/моль). Порфины очень стойки и легко вступают в реакции S_E. Замещенные порфины называются *порфиринами*.

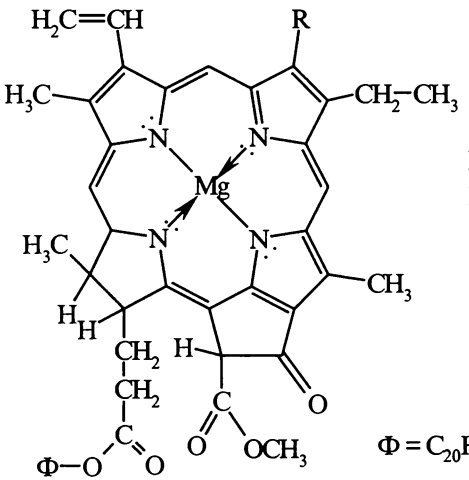
Гемоглобин, переносящий кислород из легких в каждую клетку организма, является хромопротеидом, состоящим из белка *глобина* и окрашенной в красный цвет небелковой части — *гема*. Гем является порфирином, содержащим Fe (II). Продукт окисления гема — *гемин* содержит Fe (III).

Хлорофилл содержит в частично гидрированном порфиновом цикле комплексно связанный магний. Один остаток пропионовой кислоты этерифицирован высшим непредельным спиртом *фитолом* $C_{20}H_{39}OH$. Из растений выделены хлорофилл *a* (сине-черные кристаллы) и хлорофилл *b* (темно-зеленые кристаллы). Хлорофилл является сенсибилизатором в процессе фотосинтеза. Поглощая солнечный свет, молекула хлорофилла

поставляет энергию с нужной длиной волны для реализации в клетке процесса фотосинтеза. Фотосинтез является основным процесом образования органического вещества на Земле.



Гем гемоглобина

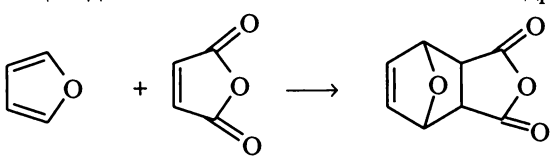


R = CH_3 — хлорофилл *a*;
R = $-C\overset{O}{\underset{H}{}}$ хлорофилл *b*.

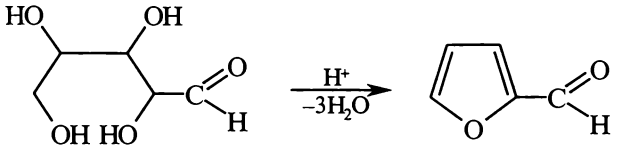
Ф = $C_{20}H_{39}$ — остаток фитола

Фуран и его производные

Фуран во многих реакциях реагирует как 1,3-диен. Например, он вступает в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом.

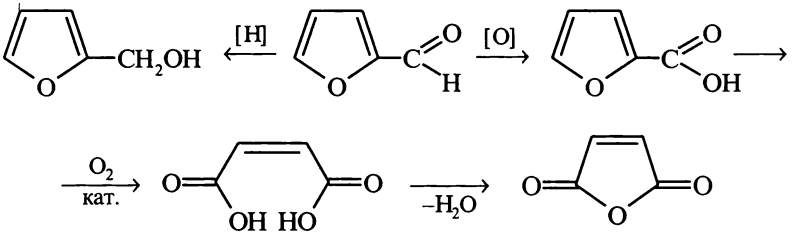


Наиболее важным производным фурана является фурфурол. Он образуется при действии минеральных кислот на солому, жмых, отруби, содержащие много пентозанов:



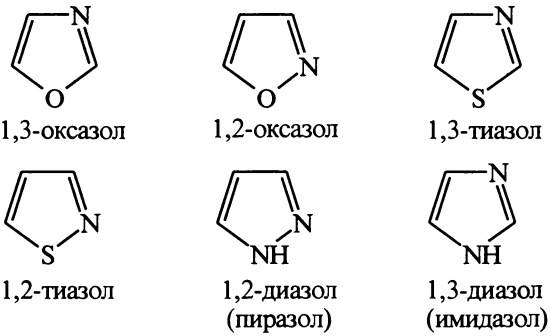
пентоза

Фурфурол дает все реакции, характерные для карбонильной группы. Восстановление его приводит к фуриловому спирту, окисление — к фурилкарбоновой кислоте (пирослизевой); каталитическое окисление в более жестких условиях (в промышленности) превращает фурфурол в малеиновый ангидрид:



Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами (азолы)

Если в молекулах фурана, тиофена или пиррола заменить группу CH атомом азота, мы получим формулы важнейших азолов:

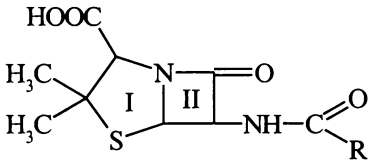


Когда в цикле несколько гетероатомов, то их нумеруют в следующем порядке: O, S, NH, N.

Производными этих гетероциклов являются важные в физиологическом отношении соединения и многие лекарственные препараты.

Отдельные представители

Тиазол в природе не найден, однако ядро его входит в состав многих природных соединений. Группировка тиазола входит в состав антибиотика *пенициллина*. Антибиотиками называются органические вещества, вырабатываемые в процессе жизнедеятельности бактерий, грибков, плесени, дрожжей, а также некоторыми растениями, обладающие свойством подавлять рост микроорганизмов или убивать их. Строение пенициллина выражается формулой:

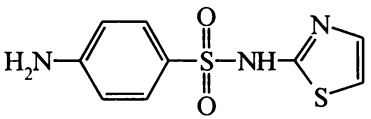


I — кольцо тиазола;
II – лактамная группировка

·R = $-CH_2-C_6H_5$ пенициллин G (бензилпенициллин);
$-CH_2-O-C_6H_5$ пенициллин V (феноксиметилпенициллин)

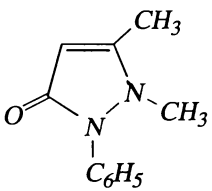
Известны многочисленные пенициллины, различающиеся составом и строением. Наиболее известные из них различаются только заместителем R.

Ряд производных тиазола образуют группу лекарственных препаратов — сульфотиазолов:



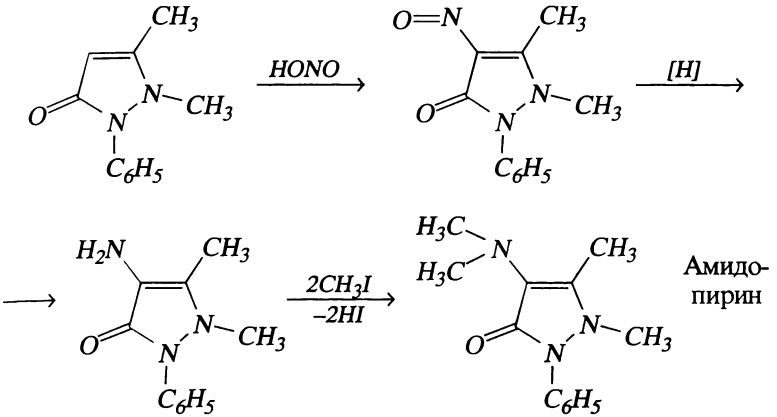
Норсульфазол; применяется как антимикробное средство при инфекционных заболеваниях

Пиразол в сравнении с пирролом обладает ярко выраженными основными свойствами в связи с наличием второго атома азота. В противоположность пирролу нитруется и сульфируется соответствующими кислотами в положение 4, т.е. не проявляет ацидофобных свойств.



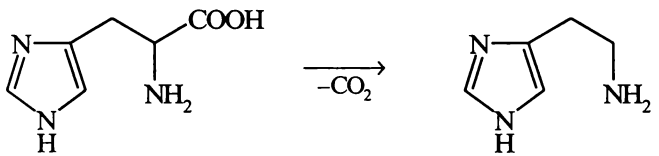
Антипирин — 2,3-диметил-1-фенилпиразолон-5 — жаропонижающее, болеутоляющее (при головной боли) средство.

Амидопирин (пирамидон) — 2,3-диметил-4-диметиламино-1-фенилпиразолон-5 является производным антипирина:



Имидазол ($C_3H_4N_2$), изомер пиразола, применяется в медицине для повышения кровяного давления.

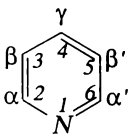
Гистидин — незаменимая аминокислота —β-(4-имидазолил)аланин является одной из природных аминокислот, входящих в состав белков.



При декарбоксилировании гистидина образуется гистамин, играющий важную роль в стимуляции сокращений гладкой мускулатуры; понижает кровяное давление

Шестичленные гетероциклы

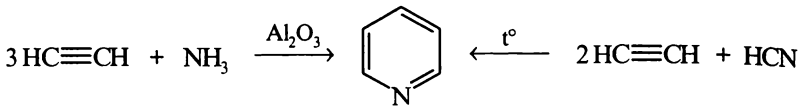
Группа пиридина



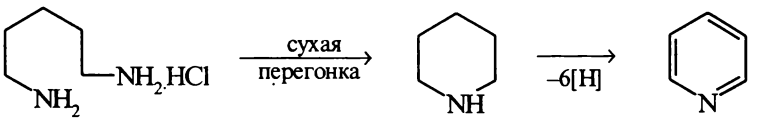
Пиридин (азин)C_5H_5N. Можно рассматривать, как бензол, в котором группа –CH– замещена атомом азота. Положения в кольце обозначают цифрами или греческими буквами.

Пиридин — более сильное основание, чем пиррол: электронная пара атома азота не участвует в образовании ароматического секстета электронов ядра пиридина. Энергия резонанса — около 146 кДж/моль.

Получают пиридин сухой перегонкой костей животных, из бензольной фракции каменноугольной смолы, конденсацией ацетилена с аммиаком при 400-450°С или конденсацией ацетилена с синильной кислотой:



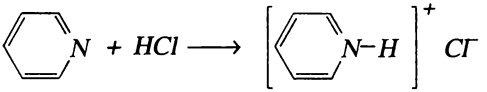
Пиридин можно также получить из кадаверина (пентаметилендиамина):



Химические свойства

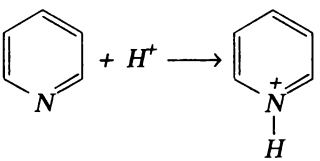
Образование солей

С сильными кислотами пиридин дает хорошо кристаллизующиеся соли:



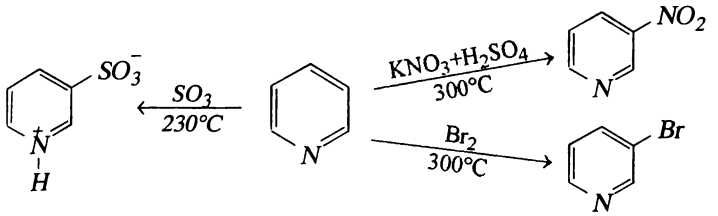
Реакции S_E

Распределение электронной плотности в ядре определяет прохождение реакций как электрофильного замещения в β-положение, так и реакций нуклеофильного замещения в α- и γ-положения.



Реакции S_E у пиридина и его производных в отличие от пятичленных гетероциклов проходят с большим трудом, т.к обычно они ведутся в кислой среде, где пиридин существует в виде катиона.

Положительный заряд понижает электронную плотность кольца и затрудняет атаку электрофильной частицей:

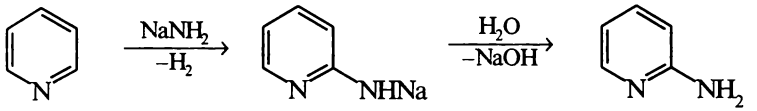


Алкилирование пиридина по реакции Фриделя-Крафтса не происходит.

Реакции S_N

Взаимодействие с амидом натрия

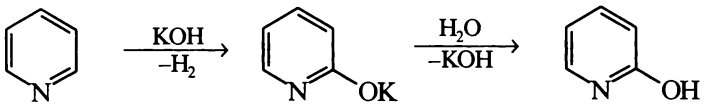
При нагревании пиридина с амидом натрия образуется α-аминопиридин (реакция Чичибабина):



Лучше всего реакция идет в жидком аммиаке.

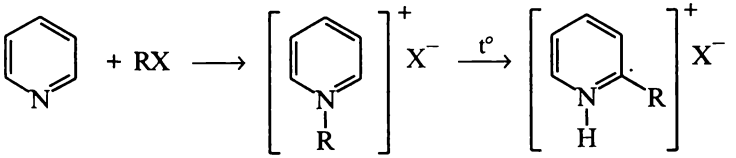
Взаимодействие с гидроксидом калия

При взаимодействии паров пиридина с сухим КОН при 250-300°С образуется α-оксипиридин (реакция Чичибабина):



Присоединение галогеналкилов

Пиридин как третичный амин присоединяет алкилгалогениды с образованием солей алкилпиридиния:

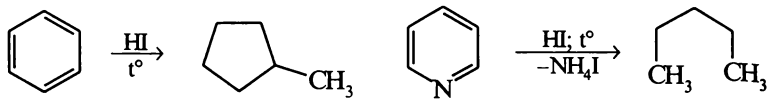


Реакция с оксидом серы (VI)

Пиридин с SO_3 образует комплекс $C_5H_5N \cdot SO_3$, который используется для сульфирования фурана, пиррола и др. Это мягкий сульфирующий реагент, не содержащий свободной кислоты.

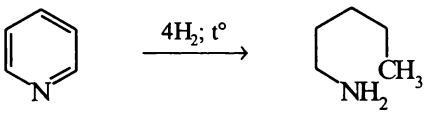
Раскрытие кольца

Пиридин существенно отличается от бензола по легкости раскрытия кольца. Бензол с HI при 280°C образует метилциклопентан, а не гексан, в то время как пиридин в сходных условиях дает *н*-пентан:



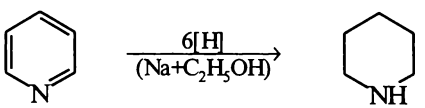
Каталитическое гидрирование

При каталитическом гидрировании при 180°C пиридин дает амиламин (бензол при этих условиях дает циклогексан):

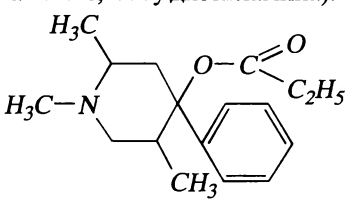


Восстановление натрием в этаноле

При этих условиях образуется пиперидин (бензол в этих условиях не восстанавливается):

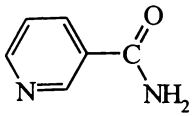


Пиперидин — более сильное основание, чем пиридин (его основность такая же, как у диэтиламина).

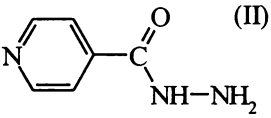


Важное производное пиперидина — обезболивающее лекарственное средство ***промедол***.

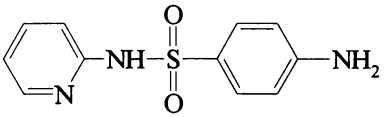
В биохимических процессах наиболее важную роль играют следующие производные пиридина. ***Амид никотиновой кислоты*** (витамин PP) (I); недостаток этого витамина вызывает заболевание кожи, называемое пеллагрой; ***изониазид*** (II) — одно из самых активных средств против туберкулеза; ***сульфидин*** (III) — самый активный из сульфамидных препаратов на основе α-аминопиридина (задерживает развитие микроорганизмов, особенно менингококков и пневмококков):



(I)

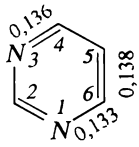


(II)



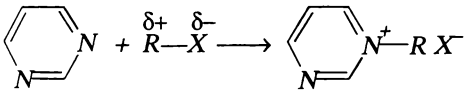
(III)

Группа пиримидина (1,3-диазина)



Пиримидиновое ядро встречается в многочисленных природных продуктах: витаминах, коферментах, нуклеиновых кислотах. Пиримидин обладает ароматическим характером: рентгеноструктурный анализ показывает, что длины связей С–С близки к длинам связей в пиридине и бензоле.

Пиримидин более слабое основание, чем пиридин (из-за электроноакцепторного действия второго атома азота). Центром атаки электрофильного реагента является один из атомов азота.

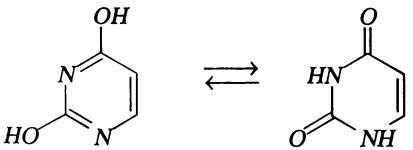


Сильные алкилирующие агенты образуют N-алкилониевые соли, например, соль N-алкилпиримидиния.

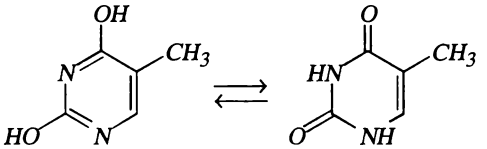
Осуществить реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования практически не удается. Только присутствие электронодонорных заместителей может направить электрофильную группу в наименее дезактивированное положение 5.

Подобно пиридину, пиримидин активен по отношению к нуклеофильным реагентам, которые атакуют 2, 4 и 6-й атомы углерода.

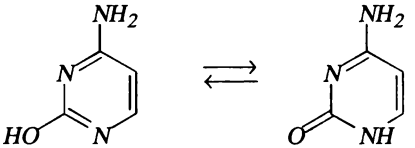
Большой интерес представляют компоненты природных высокомолекулярных веществ — нуклеиновых кислот — кислородные производные пиримидина: урацил, тимин и цитозин.



2,4-дигидроксипиримидин (урацил)

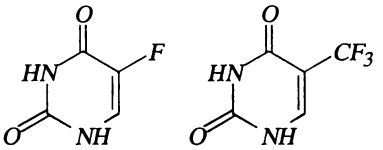


2,4-дигидрокси-5-метил-пиримидин (тимин)



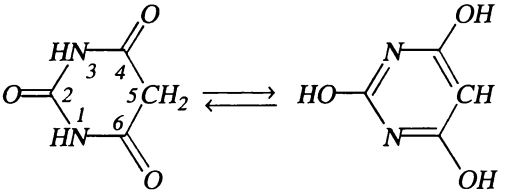
4-амино-2-гидрокси-пиримидин (цитозин)

Эти вещества в кристаллическом состоянии существуют в лактамной форме, в растворах им присуща лактам-лактимная таутомерия.



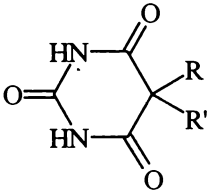
Фторпроизводные урацила и тимина оказались действенными при лечении злокачественных опухолей желудочно-кишечного тракта.

Более богатым кислородом пиримидиновым производным является барбитуровая кислота — 2,4,6-тригидроксипиримидин. При определенных условиях все карбонильные группы барбитуровой кислоты переходят в енольные группы.



Барбитуровая кислота сильнее уксусной в 5-6 раз

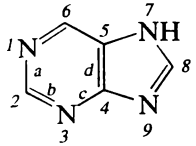
Атомы водорода метиленовой группы у C_5 в барбитуровой кислоте очень подвижны и легко замещаются. В медицине используются производные барбитуровой кислоты, замещенные в положении 5 углеводородными радикалами. Они называются *барбитуратами* и применяются в качестве снотворных средств:



$R = R' = C_2H_5$ — веронал;
$R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$ — фенобарбитал;
$R = C_2H_5$, $R' = i\text{-}C_5H_{11}$ — барбамил

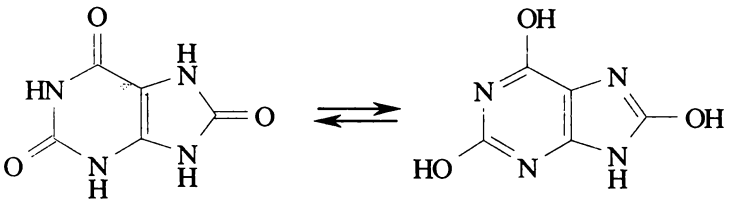
Конденсированные гетероциклы

Группа пурина



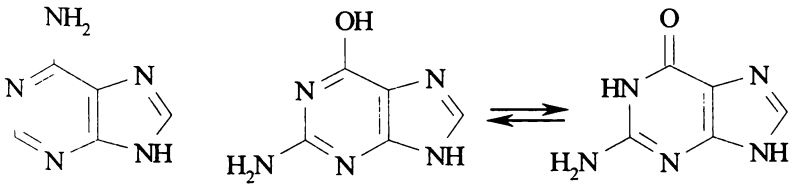
Пурин (имидазо[4,5-d]пиримидин) — ароматический гетероцикл, образованный ядрами пиримидина и имидазола. Нумерация в пурине не совсем обычна и не отвечает общим правилам. Пурин — слабое основание, устойчивое к действию окислителей.

Кислородсодержащее производное пурина — мочевая кислота — конечный продукт белкового обмена у рептилий и птиц. Она служит исходным веществом для синтеза производных пурина. Змеиный помет содержит до 90% аммониевой соли мочевой кислоты, птичий — до 15%. Технически мочевая кислота получается из гуано — скопления помета птиц на островах Южной Америки. Как и кислородные производные пиримидина она образует два ряда производных:



оксоформа 2,6,8-тригидроксипурин

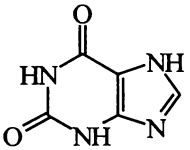
Из производных пурина наибольшее значение имеют ***аденин*** (6-аминопурин) и ***гуанин*** (2-амино-6-гидроксипурин):



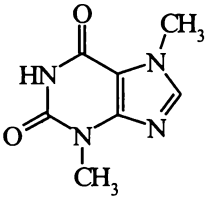
аденин гуанин (кристаллическая форма)

Аденин и гуанин являются составными частями нуклеиновых кислот.

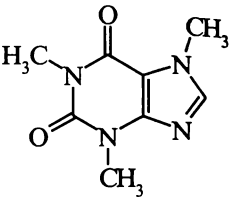
Метилированные по атомам азота 2,6-дигидроксипурины (ксантины) являются сильнодействующими возбудителями центральной нервной системы:



ксантин



теобромин (3,7-диметилксантин)

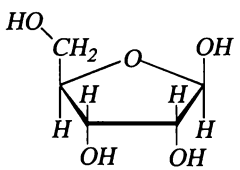


кофеин (1,3,7-триметилксантин)

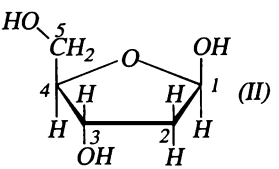
Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты подобно белкам — природные полимеры. Они были обнаружены в ядрах клеток (лат. nucleus — ядро) в XIX ст. Ф.Мишером (современником Менделя), но долгое время их роль в жизни организмов была ученым неизвестна. Лишь в 50-е годы XX ст. было расшифровано строение нуклеиновых кислот (НК) и установлено, что они играют главную роль в хранении и передаче наследственной информации и обеспечивают синтез белков в клетке. Это явилось выдающимся достижением естественных наук, стоящим по своему значению в одном ряду с освоением атомной энергии, успехами космонавтики.

Состав НК. О составе природных высокомолекулярных веществ (крахмала, белков) мы судим по продуктам их гидролиза. При гидролизе НК образуется не один продукт, а несколько: а) углевод (пентоза); б) азотсодержащие гетероциклические соединения (пиримидиновые и пуриновые основания); в) ортофосфорная кислота. В зависимости от природы углевода все НК делятся на два вида: *рибонуклеиновые* (РНК) и *дезоксирибонуклеиновые* (ДНК). При гидролизе РНК образуется углевод ***рибоза*** (I), при гидролизе ДНК — ***2-дезоксирибоза*** (II):



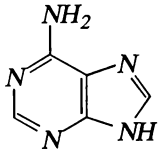
(I)



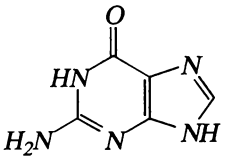
(II)

Различаются НК и входящими в них гетероциклами. ДНК при полном гидролизе дают аденин, гуанин, цитозин, тимин, дезоксирибозу и H_3PO_4; РНК — аденин, гуанин, цитозин, урацил (вместо тимина), рибозу и H_3PO_4. Следовательно, ДНК отличается от РНК тем, что в состав ее молекулы входит дезоксирибоза вместо рибозы и тимин вместо урацила. Неодинакова у НК и молекулярная масса: у РНК она

составляет от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов, а у ДНК достигает нескольких десятков миллионов.

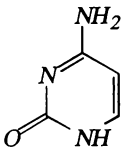


аденин

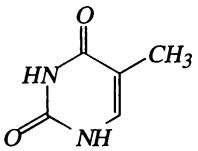


гуанин

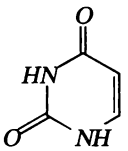
Пуриновые основания



цитозин



тимин

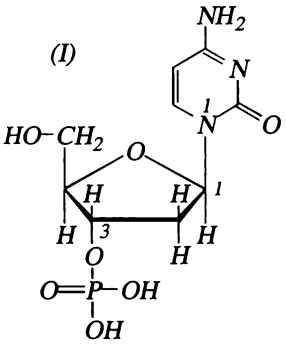


урацил

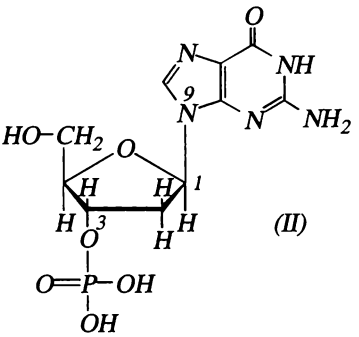
Пиримидиновые основания

Строение нуклеотидов. Как же построены макромолекулы НК? Имеются ли у них повторяющиеся структурные звенья, как, например, в белках?

Структурными звеньями НК являются *нуклеотиды*. Они выделены как промежуточные продукты гидролиза НК. В построении нуклеотидов участвуют: пентоза, азотистое основание и H_3PO_4. Приведем формулы двух нуклеотидов. В первый нуклеотид входит остаток молекулы цитозина, а во второй — остаток молекулы гуанина:



(I)

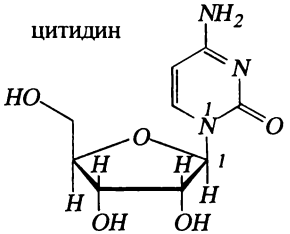


(II)

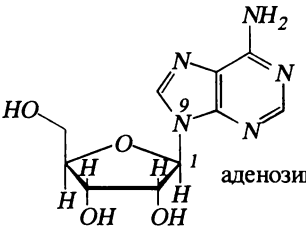
В каждом случае азотистое основание связано с остатком молекулы пентозы, который, в свою очередь, соединен с остатком молекулы H_3PO_4. Представленные здесь нуклеотиды — это *дезоксирибонуклеотиды*.

Строение нуклеозидов. Если гидролиз НК проводить в более жестких условиях, можно выделить фрагменты, в которых рибоза или дезоксирибоза соединены атомом C_1 с первым атомом азота пиримидинового или с девятым атомом азота пуринового кольца. Из РНК было выделено четыре нуклеозида. Эти соединения представляют собой *N-гликозиды*:

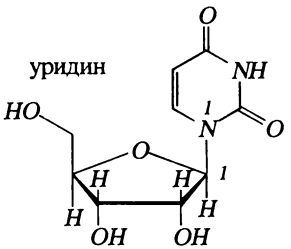
цитидин



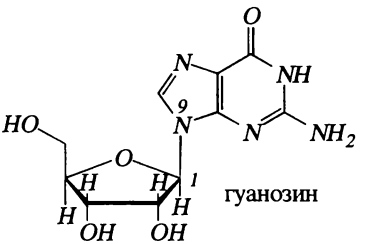
аденозин



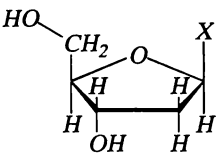
уридин



гуанозин



Аналогично из ДНК выделяются *дезоксирибонуклеозиды*, содержащие остаток 2-дезоксирибозы и одно из азотистых оснований.



X = аденин, гуанин, цитозин, тимин

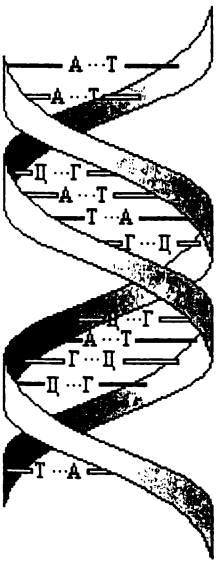
Нуклеотиды являются фосфорными эфирами нуклеозидов.

Строение полинуклеотидов. На первый взгляд строение фрагмента, например, ДНК кажется довольно сложным, однако это не так. Проследим за основной структурной линией макромолекулы: ее образуют последовательно соединенные друг с другом звенья пентозы и ортофосфорной кислоты. Азотистые основания присоединены как бы сбоку к углеводному звену. Остатки H_3PO_4 соединяют между собой звенья пентоз, образуя химические связи (за счет выделения H_2O) с гидроксигруппой третьего атома углерода одной молекулы пентозы и с гидроксигруппой пятого углеродного атома другой пентозы. У фосфорной кислоты остается еще по одной гидроксигруппе, которая способна диссоциировать (что и обусловливает кислотные свойства НК). Наличие гетероциклов придает молекулам НК основные свойства.

(цитозин)

(аденин)

(тимин)

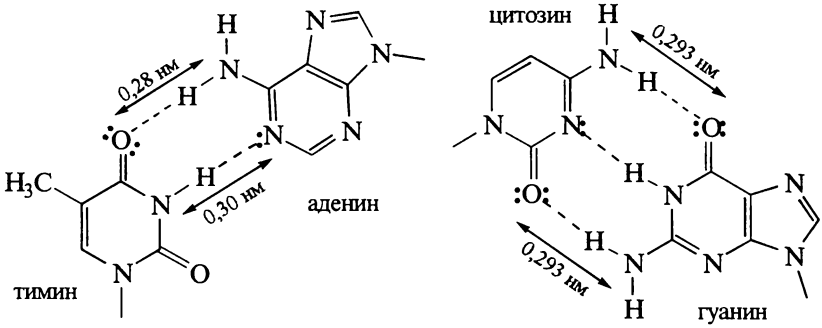


Самое существенное в строении НК — последовательность азотистых оснований, иными словами — последовательность нуклеотидов. С определенной последовательностью нуклеотидов, т. е., с ***первичной структурой*** *НК, связаны их биологические функции в клетке.*

Пространственная ориентация полинуклеотидных цепей называется ***вторичной структурой*** *НК.*

Вторичная структура *ДНК, по Уотсону и Крику, представляет собой α–спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных одна вокруг другой и вокруг общей для обоих цепей оси (см. рисунок). Эти цепи связаны водородными связями между молекулами пирамидиновых и пуриновых оснований. Было установлено, что такого рода прочные связи образуются лишь между специфическими парами: аденин тимин (А...Т), гуанин цитозин (Г...Ц).*

Азотистые основания соединяются по определенному принципу, как бы дополняя друг друга: пиримидиновое обязательно с пуриновым и наоборот, так, что между цепями молекулы всегда находятся одинаковые ступеньки из трех гетероциклов (а не из двух и не из четырех). Это обеспечивает равномерность в построении всей молекулы ДНК.



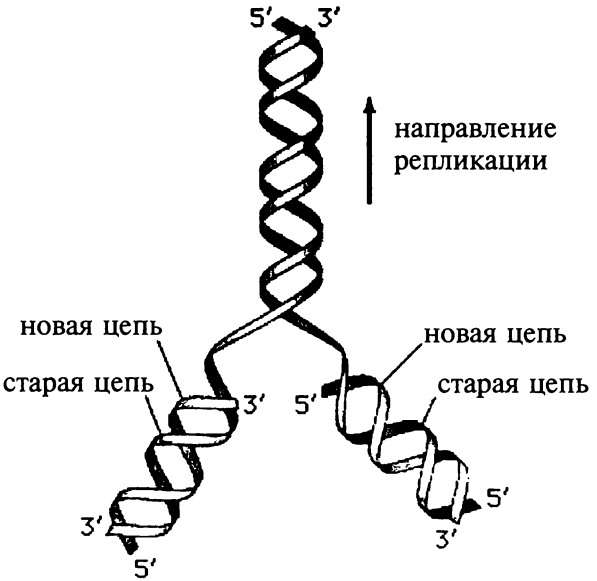
К настоящему времени основные механизмы синтеза белка в организме уже не являются белым пятном молекулярной биологии. ДНК и РНК, которые входят в состав любого живого организма, играют в этих процессах решающую роль. ДНК содержит информацию наследственности. Отдельные участки цепи ДНК содержат азотистые основания в определенной последовательности. Эти участки и являются носителями определенных наследственных признаков. В длинной цепи ДНК возможно очень большое число вариантов сочетания различных азотистых оснований и поэтому одна молекула ДНК может нести громадное количество самой разнообразной информации. Эти отдельные участки цепи ДНК и являются *генами*, ответственными за тот или иной наследственный признак.

В клетке существует три вида РНК: 1) информационные (и-РНК), несущие информацию о том, какой именно белок должен синтезироваться в клетке; 2) рибосомальные (р-РНК), осуществляющие в рибосомах синтез белка); 3) транспортные (т-РНК), осуществляющие перенос отдельных аминокислот в рибосомы для использования их в синтезе белка.

Каким же бразом происходит воспроизведение (репликация) молекул ДНК или похожий процесс «считывания» информации с молекулы ДНК молекулой и-РНК в развивающейся клетке?

В простейшем случае в развивающемся зародыше имеется всего одна молекула ДНК, и информация, заключенная в ней, определяет весь дальнейший ход развития организма. В самых общих чертах репликация молекулы ДНК происходит следующим образом. Двойная

цепь ДНК под действием ферментов *деспирализуется*. На деспирализованном участке строятся новые цепи молекул ДНК, последовательность азотистых оснований которых точно соответствует последовательности оснований в цепи исходной ДНК (*комплементарность*), но в обратном порядке. ДНК как бы играет роль матрицы, с которой печатаются тождественные отпечатки. По окончании процесса деспирализации получаются уже две абсолютно тождественные исходной и друг другу молекулы ДНК. Аналогично на деспирализующейся молекуле ДНК происходит репликация молекул и-РНК, последовательность нуклеотидов в которой определяет всю информацию о синтезе белков в организме.



Список литературы

1. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.
2. Терней А. Современная органическая химия. В 2 т. — М.: Мир, 1981. — Т.1. 678 с.; т.2. 651 с.
3. Нейланд О.Я. Органическая химия. — М.: Высш. шк., 1991. — 751 с.
4. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.Н. Начала органической химии. В 2 т. — М.: Химия, 1974. — Т.1. 624 с.; т.2. 744 с.
5. Тейлор Г Основы органической химии для студентов нехимических специальностей. — М.: Мир, 1989. — 373 с.
6. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. — М.: Высш. шкл., 1973. — 608 с.
7. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. — М.: Просвещение, 1982. — 543 с.
8. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. — М.: Химия, 1990. — 482 с.

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ 3
Предмет органической химии 4
Теория строения органических соединений А.М.Бутлерова 5
Стереохимические и электронные представления в органической химии 8
КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 17
НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 19
УГЛЕВОДОРОДЫ 19
ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ — АЛКАНЫ 20
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ 27
Алкены. Этиленовые углеводороды 27
Алкины. Ацетиленовые углеводороды 37
Алкадиены. Диеновые углеводороды 44
Циклоалканы 48
Арены. Ароматические углеводороды 53
ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ 69
Галогенопроизводные углеводородов 69
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ 77
Спирты 77
Фенолы 86
Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения) 89
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ 104
Монокарбоновые кислоты 105
Одноосновные ненасыщенные карбоновые кислоты 114
Двухосновные карбоновые кислоты (дикарбоновые кислоты) 116
Дикарбоновые непредельные кислоты 119
Производные карбоновых кислот — жиры 121
Оксикислоты (гидроксикислоты) 122
Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты) 129
УГЛЕВОДЫ (САХАРА) 132
Моносахариды, их строение 133
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 147
Нитросоединения 147
Амины 151
Диазо- и азосоединения 158
Диамины 160