I ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Тема 1: Предмет органической химии. Классификация, номенклатура, изомерия органических соединений

План:

1. Предмет органической химии. Характеристика органических соединений
2. Теория химического строения органических соединений
3. Классификация и изомерия органических соединений
4. Изомерия органических соединений

1. Предмет органической химии. Характеристика органических соединений

- **Органическая химия** – это раздел химической науки, в котором изучаются **соединения углерода** – их строение, свойства, способы получения и практического использования. Соединения, в состав которых входит **углерод**, называются **органическими.**

Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто - кислород, азот и галогены, реже - фосфор, серу и другие элементы. Однако сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т.п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому часто используется и другое определение:

- **Органические соединения** – это **углеводороды** (соединения углерода с водородом) и **их производные**.

Органические соединения отличаются от неорганических рядом характерных **особенностей:**

- почти все органические вещества **горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями**, выделяя CO_2 (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);
- в молекулах органических соединений **углерод может быть соединен почти с любым элементом Периодической системы;**
- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединенных в цепи (открытые или замкнутые);
- молекулы большинства органических соединений не диссоциируют на достаточно устойчивые ионы;
- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;
- среди органических соединений широко распространено явление **изомерии;**
- органические вещества имеют более низкие температуры фазовых переходов (т.кип., т.пл.).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Благодаря особым свойствам элемента углерода, органические соединения очень многочисленны. Сейчас известно свыше 10 миллионов синтетических и природных органических веществ, и их число постоянно возрастает.

Принципы существования многообразия органических веществ:

1. Способность атомов углерода образовывать прочные связи с другими атомами углерода, что приводит к формированию цепей и циклов;
2. Способность атомов углерода соединяться с четырьмя различными атомами, что позволяет углеродным цепям разветвляться и образовывать производные соединения (галогенпроизводные, нитропроизводные и т.д.).
3. Вследствие разного вида гибридизации атомы углерода способны образовывать простые (С - С) связи, двойные (С = С), и тройные связи.

Органическая химия имеет исключительно важное познавательное и народнохозяйственное значение.

- Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений Жизни. Поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии – наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.
- Множество синтетических органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности: полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т.д.), поверхностно-активные вещества, красители, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т.п. Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти продукты цивилизации.
- Сырьевыми источниками органических соединений служат: нефть и природный газ, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, продукты сельского и лесного хозяйства. Это - нефтепродукты, горючее для различных двигателей.

2. Теория химического строения органических соединений

Теория химического строения в своей основе была создана в 60-х годах XIX века. Если в первой половине XIX века основная задача органической химии состояла в изучении состава и свойств природных соединений, а также в

разработке способов рационального их использования, то далее, в связи с развитием промышленности и ростом городов, к органической химии стали предъявлять все больше требований: требовались красители, лекарства, новое освещение, новые методы переработки пищевых продуктов и т.д.

Развитие органической химии тормозилось отставанием теоретических представлений. Не было единой химической символики. Необходимы были новые теоретические воззрения для того, чтобы ответить на следующие вопросы:

1. Почему только два элемента С и Н образуют такое многообразие соединений, как C_2H_6, C_2H_4, C_6H_6, C_2H_2 и т.д.?
2. Почему органических соединений гораздо больше, чем неорганических, соответственно: несколько миллионов – несколько тысяч?
3. Почему из формулы углеводорода нельзя определить валентность углерода? Например, в формуле CH_4 валентность С = 4; в C_2H_6 валентность С = 3; в C_3H_8 валентность 8/3; в C_2H_2 валентность С = 1 и т.д.
4. Почему многие соединения, имея одну и ту же формулу, обладают различными свойствами? Например, глюкоза и фруктоза $C_6H_{12}O_6$; C_2H_6O – этиловый спирт и диэтиловый эфир.

Основой современной органической химии является ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, созданная на базе теории химического строения А.М. Бутлерова и электронных (квантовохимических) представлений о строении атома и природе химической связи.

БУТЛЕРОВ Александр Михайлович (15.IX.1828 - 17.VIII.1886)
Русский химик, академик Петербургской Академии Наук (с 1874 г.), председатель Отделения химии Русского физико-химического общества (1878-1882), почетный член многих научных обществ. А.М. Бутлеров родился в 1828 г. в Чистополе, в 1849 г. окончил Казанский университет. Работал там же: с 1857 г.(29 лет)- профессор, в 1860 и 1863 - ректор. С 1868 г. профессор Петербургского университета.

Бутлеров А.М. обосновал идею о взаимном влиянии атомов в молекуле. Предсказал и объяснил (1864 г.) изомерию многих органических соединений, в том числе двух изомерных бутанов, трех пентанов и различных спиртов до амиловых (C_5) включительно. Провел большое число экспериментов, подтверждающих выдвинутую им теорию. Написал "Введение к полному изучению органической химии" (1964 г.) - первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения. Создал школу русских химиков, в которую входили В.В. Марковников, А.М. Зайцев, Е.Е. Вагнер, А.Е. Фаворский, И.Л. Кондаков и др.

Основные положения этой теории:

1. Атомы, образуя молекулу органического вещества, располагаются не беспорядочно, а в строгой и определенной последовательности. Между атомами углерода возникает ковалентная связь. Она может быть одинарной (σ-связь), двойной (1σ и 1π – связи), тройной (1σ и 2π – связи). Ковалентная связь характеризуется: длиной, энергией, полярностью связи. Между атомами С и Н тоже возникает σ-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

связь. К цепи, состоящей из двух атомов углерода, может присоединиться третий, четвертый атом и т.д., т.е. образуются ***углеродные цепи,*** причем их направленность в пространстве определяется направленностью электронного облака. Цепи могут быть линейные, разветвленные и циклические. Во всех этих цепях атом углерода четырехвалентен.

2. Свойства вещества зависит не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены между собой, т.е. от химического строения молекулы. Согласно этому положению теории, было обнаружено много органических веществ, обладающих одинаковым составом, но разными свойствами. Это явление, открытое в 1830 году, было названо ***изомерией***, а вещества с одинаковым составом – ***изомерами***.

3. Атомы или группы атомов, образуя молекулу, взаимно влияют друг на друга, от чего зависит реакционная способность молекулы. Такое влияние особенно велико, если атомы непосредственно связаны друг с другом. Влияние существует и в том случае, если связь осуществляется через какой-то другой элемент. В этом случае важно учитывать такое явление, как перераспределение в молекуле электронной плотности (индуктивный эффект, эффект сопряжения).

4. Зная свойства вещества, можно установить его строение, и, наоборот, химическое строение вещества определяет его свойства.

Электронные представления в органической химии

Применение электронной теории строения атома и химической связи в органической химии явилось одним из важнейших этапов развития теории строения органических соединений. Именно эти представления дают возможность понять способы передачи взаимного влияния атомов в молекулах (электронные и пространственные эффекты) и поведение молекул в химических реакциях.

Согласно современным представлениям свойства органических соединений определяются:

- природой и электронным строением атомов;
- типом атомных орбиталей и характером их взаимодействия;
- типом химических связей;
- химическим, электронным и пространственным строением молекул.

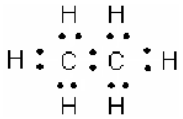
Сегодня сущность теории можно выразить так: **физические и химические свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также химическим пространственным и электронным строением.**

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения. Теория строения играет ключевую роль в изучении и систематизации огромного фактического материала органической химии.

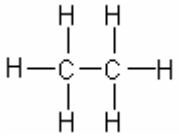
Формулы (способы изображения органических соединений)

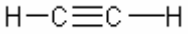
a) Эмпирическая или
молекулярная брутто-формула C_2H_6

b) Электронная молекулярная формула



c) Полная структурная молекулярная формула





d) Полуструктурная (краткая структурная) молекулярная формула
CH_3-$(CH_2)_5$-CH_3

e) Рациональная (графическая) молекулярная формула

3. Классификация органических соединений

Органические соединения отличаются своей многочисленностью и разнообразием. Поэтому необходима их систематизация. Органические соединения классифицируют, учитывая два основных структурных признака:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета);

- наличие и строение функциональных групп.

☐ *Углеродный скелет (углеродная цепь)* - последовательность химически связанных между собой атомов углерода.

☐ *Функциональная группа* - атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и ответственные за его химические свойства.

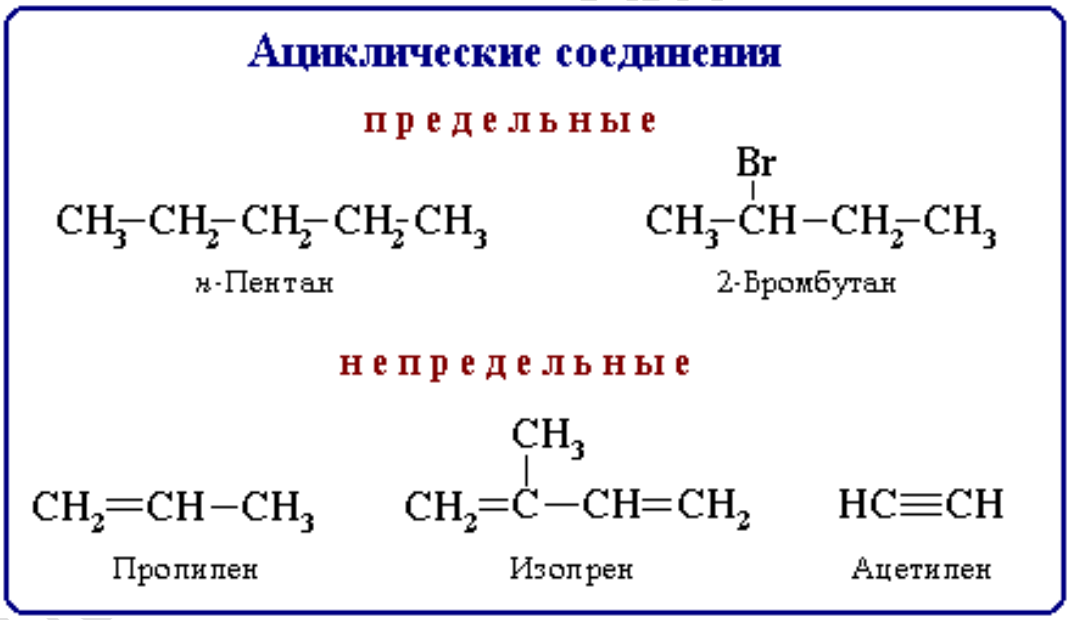
Классификация соединений по строению углеродной цепи

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят на *ациклические* и *циклические.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- *Ациклические соединения* - соединения с *открытой* (незамкнутой) углеродной цепью. Эти соединения называются также *алифатическими*.

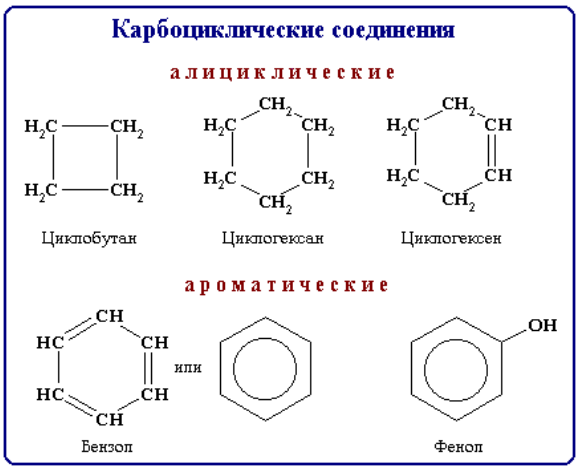
Среди ациклических соединений различают *предельные* (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи С-С и *непредельные* (ненасыщенные), включающие кратные связи С=С и С≡С.



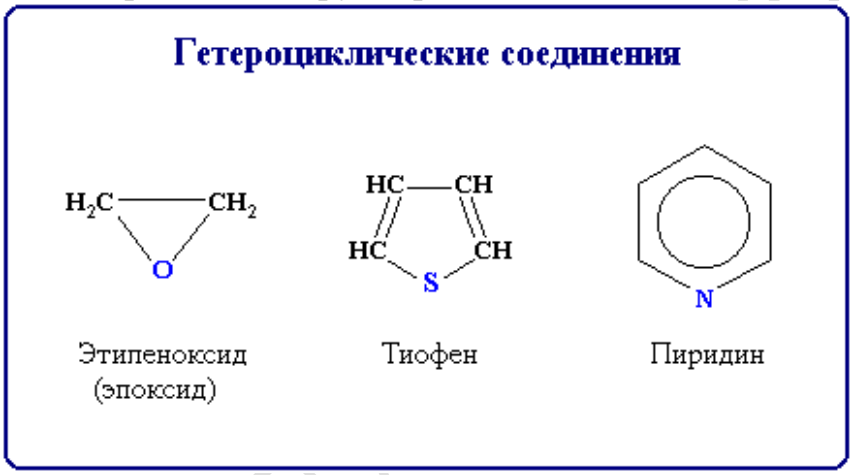
Ациклические соединения подразделяют также на соединения с *неразветвленной* и *разветвленной цепью*. В этом случае учитывается число связей атома углерода с другими углеродными атомами.

- *Циклические соединения* - соединения с *замкнутой* углеродной цепью.

В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения. *Карбоциклические соединения* содержат в цикле только атомы углерода. Они делятся на две существенно различающихся по химическим свойствам группы: алифатические циклические - сокращенно *алициклические* - и *ароматические* соединения.



Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов - *гетероатомов* (от греч. *heteros* - другой, иной) - кислород, азот, серу и др.



Классификация соединений по функциональным группам

Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются *углеводородами*. Другие, более многочисленные, органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды *функциональных групп*, содержащих другие элементы. В зависимости от природы функциональных групп органические соединения делят на ***классы***. Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице:

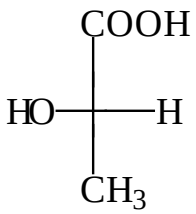
РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ

Классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-OH	Гидроксил	Спирты	R-OH	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы		фенол
>C=O	Карбонил	Альдегиды	$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C=O$	CH_3CHO уксусный альдегид
		Кетоны	$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C=O$	CH_3COCH_3 ацетон
$-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$	Карбоксил	Карбоновые кислоты	$R-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$	CH_3COOH уксусная кислота
$-NO_2$	Нитрогруппа	Нитро-соединения	$R-NO_2$	CH_3NO_2 нитрометан
$-NH_2$	Аминогруппа	Амины	$R-NH_2$	анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	CH_3Cl хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

Соединения с одной функциональной группой называются **монофункциональными** (метанол CH_3–OH), с несколькими одинаковыми функциональными группами – **полифункциональными** (глицерин) с несколькими разными функциональными группами – **гетерофункциональными**
Например:



молочная кислота

Как было указано выше, способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей с соседними атомами определяет возможности существования изомеров - разных соединений одного и того же молекулярного состава. Можно выделить следующие виды изомерии.

4. Изомерия органических соединений

Понятие «изомеры» введено Берцелиусом в 1830 г. Он определил «изомеры» как вещества, имеющие одинаковый состав (молекулярную

формулу), но различные свойства. Представление об изомерах Берцелиус ввел после того как установил, что циановая кислота HOCN идентична по составу гремучей или изоциановой кислоте O=C=NH.

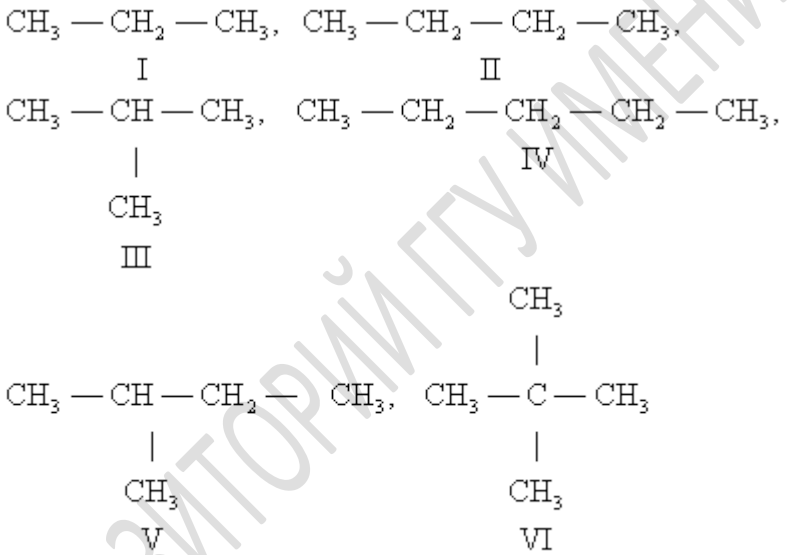
Различают два основных вида изомерии: **структурную** и **пространственную** (стереоизомерию).

Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком связей между атомами в молекуле; стереоизомеры — расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке связей между ними.

Структурная изомерия

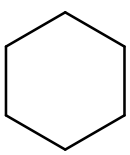
Структурная изомерия подразделяется на несколько разновидностей.

Изомерия углеродного скелета обусловлена различным порядком связи между атомами углерода, образующими скелет молекулы. Так, может существовать только один нециклический насыщенный углеводород с тремя атомами С — пропан (I). Углеводородов такого же типа с четырьмя атомами С может быть уже два: *н*-бутан (II) и изобутан (III), а с пятью атомами С — три: *н*-пентан (IV), изопентан (V) и неопентан (VI):

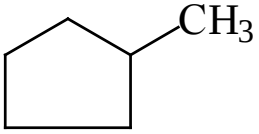


Для углеводорода $C_{20}H_{42}$ возможно уже 366 319 изомеров.

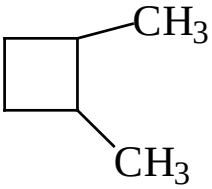
Изомерия цикла



Циклогексан



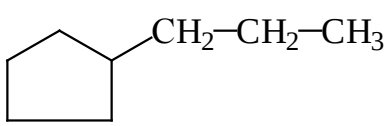
Метилциклопентан

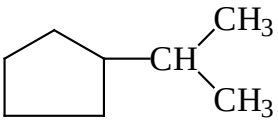


1,2-диметилциклобутан

Изомерия боковой цепи

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

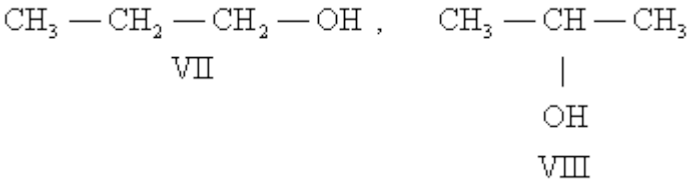




н-пропилциклопентан Изопропилциклопентан

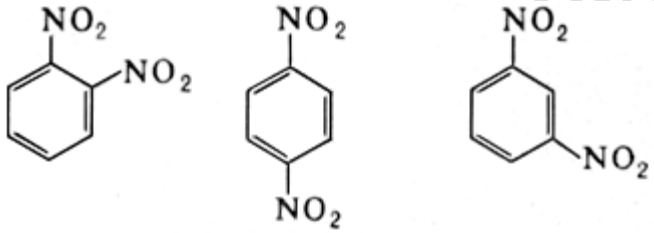
Изомерия положения обусловлена различным положением ненасыщенной связи и характеристических групп в родоначальной структуре.

Так, пропану соответствуют два изомерных спирта: *н*-пропиловый (VII) и изопропиловый (VIII):



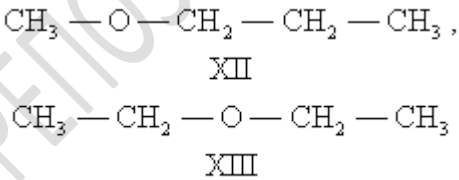
VII VIII

Важную роль играет изомерия положения у соединений ароматического ряда, так как положение заместителей в бензольном ядре опредет и их реакционную способность. Например, 1,2-динитробензол (IX) и 1,4-динитробензолы (X) легко реагируют с аммиаком, тогда как 1,3-динитробензол (XI) в реакцию с NH_3 не вступает.



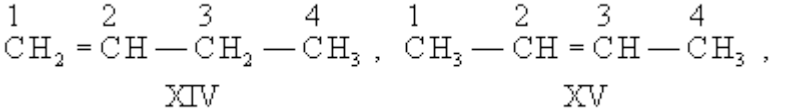
IX X XI

В ряду алифатических простых эфиров, сульфидов и аминов существует специальный вид изомерии — метамерия, обусловленная различным положением гетероатома в углеродной цепи. Метамерами являются, например, метилпропиловый (XII) и диэтиловый (XIII) эфиры:



XII XIII

Изомерия непредельных соединений может быть вызвана различным положением кратной связи, как, например, в бутене-1 (XIV) и бутене-2 (XV), в винилуксусной (XVI) и кротоновой (XVII) кислотах:



XIV XV

$CH_2 = CH — CH_2 — COOH$, $CH_3 — CH = CH — COOH$

XVI XVII

Особым видом структурной изомерии является таутомерия (равновесная динамическая изомерия) — существование вещества в двух или более изомерных формах, легко переходящих друг в друга. Так, ацетоуксусный эфир существует в виде равновесной смеси кетонной (XXVIII) и енольной (XXIX) форм:

$CH_3 — CO — CH_2 — COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3 — C(OH) = CH — COOC_2H_5$

XXVIII XXIX

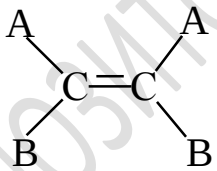
Пространственная изомерия

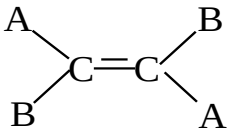
Подразделяется на два вида: конфигурационную и конформационную. Конфигурационная в свою очередь делится на геометрическую изомерию (или *цис-транс*- изомерию) и оптическую изомерию.

Геометрическая изомерия

Она наблюдается в соединениях, содержащих жесткий фрагмент, т.е. двойную связь или цикл. Атомы или группы атомов могут располагаться по-разному относительно этого жесткого фрагмента. Полученное их расположение называется – конфигурация.

Для соединений с двойной связью возможность геометрической изомерии возникает при наличии двух неодинаковых заместителей у каждого из атомов, связанных двойной связью. Как двойная связь, так и цикл являются жесткими и препятствуют вращению атомов или групп атомов вокруг линии связи. Два заместителя могут располагаться по разные стороны плоскости двойной связи или кольца или по одну сторону. В первом случае это - *транс*-изомеры, во втором - *цис*-изомеры.





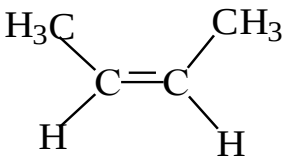
цис-изомеры, *транс*-изомеры

Цис-изомеры-более полярные, более растворимы в полярных растворителях, более высококипящие, но низкоплавкие, менее устойчивые.

Транс-изомеры-менее полярные, менее растворимые в полярных растворителях, более низкокипящие, но более высокоплавкие, более устойчивые.

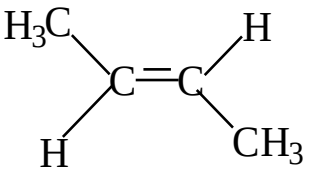
Для названия геометрических изомеров используется также **E,Z** номенклатура.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Z-бутен-2

Z (zusammen-вместе)

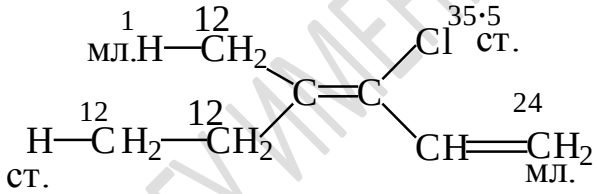


E-бутен-2

E (entgegen-напротив)

Химические свойства геометрических изомеров схожие (вступают в одни и те же типы реакций), но не идентичные (различные по активности, реакционной способности).

Старшинство заместителей определяется атомным номером элемента, атом которого связан с атомом углерода двойной связи, а при одном и том же элементе – атомными номерами элементов, следующих по цепи заместителя. Ряд заместителей в порядке возрастания старшинства. Если относительное старшинство группы нельзя определить сравнением номеров первых атомов, то необходимо провести аналогичное сравнение для следующих атомов в группах (и так далее, если необходимо, двигаясь дальше от углерода двойной связи или цикла).



Для перевода одного изомера в другой необходимо разорвать двойную связь или цикл. Это происходит или при УФ-облучении или при нагревании.

Геометрические изомеры превращаются друг в друга вращением вокруг связи после разрыва двойной связи.

Оптическая изомерия

Она была открыта еще задолго до теории химического строения, т.е. в начале 19 столетия. Было найдено, что при пропускании поляризованного света через некоторые вещества, они вращают (отклоняют) плоскость поляризации плоскополяризованного света на некоторый угол. Причем находятся всегда два изомера, которые отклоняют на одну и ту же величину угла, но в разные стороны. Такая способность получила название оптической активности, а вещества, обладающие такими свойствами, стали называть оптически активными.

Начнем с того, что дело имеют с плоскополяризованным светом. В поляризованном свете поперечное колебание совершается только в одной плоскости, перпендикулярной направлению распространения светового луча. Плоскость поляризации – плоскость перпендикулярная к плоскости поперечных колебаний.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Явление оптической изомерии обнаруживают с помощью прибора поляриметра.

Явление вращения плоскости поляризации схематически показано на рисунке 1. Как видно из рисунка, ориентация плоскости колебаний вектора $\underline{E}$ после прохождения оптически активного вещества изменяется на угол Dj. В этом случае говорят, что произошел поворот плоскости поляризации на угол Dj.

Рисунок 1- Явление вращения плоскости поляризации.

На рис. 2 приведена блок-схема модифицированного поляриметра СМ-3

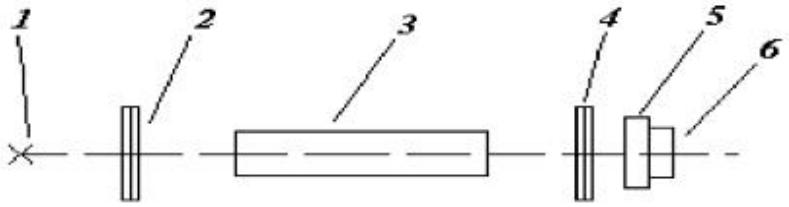


Рисунок 2 – Блок-схема экспериментальной установки:
1- источник излучения (светодиод), 2-поляризатор,
3-гнездо для кюветы с раствором оптически активного вещества,
4-анализатор, 5-шкала поворота поляризатора, 6-телескопическая система

В чем причина проявления оптической активности?

Главная причина – общая асимметрия молекулы. Также асимметричные молекулы могут существовать в виде двух ассиметричных форм, которые при любом вращении не совмещаются друг с другом. В таких молекулах обычно присутствует асимметричный атом, в частности асимметричный углеродный атом. Это такой атом, который имеет разные заместители, в случае углерода четыре разных заместителя.

Для такой молекулы можно построить две модели, которые асимметричны (не имеют элементов симметрии).

Пример: молочная кислота

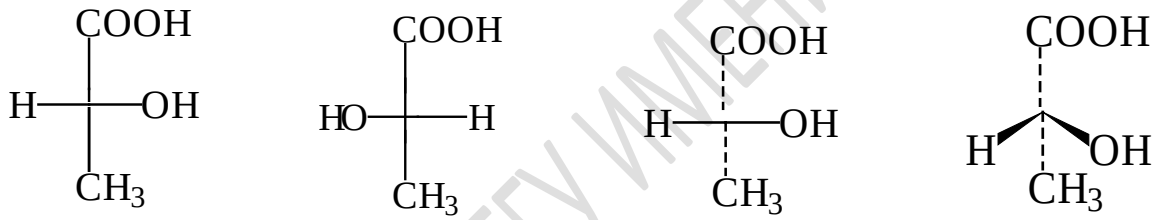
$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—COOH$$

+ 3.82°
-3.82°

Оптические изомеры отличаются друг от друга порядком расположения четырех разных заместителей вокруг асимметричного центра. Этот порядок расположения называется конфигурацией.

Антиподы (зеркальные изомеры, энантиомеры)имеют противоположные конфигурации. Расстояния между различными заместителями и функциями в анитиподах одинаковы ,поэтому они обладают совершенно одинаковыми физическими и химическими свойствами. Они отличаются лишь по отношению к плоскополяризованному свету: один изомер плоскость поляризации вращает влево, другой - вправо.

Вместо моделей, особенно когда число асимметричных центров больше единицы, пользуются проекционным формулами, которые впервые были предложены Э.Фишером. Они так и называются – проекционные формулы Фишера**.** Чтобы получить проекционные формулы, модель определенным образом ориентируем относительно плоскости проекции: главную цепочку расположим вертикально, самую окисленную функцию - наверху, а изгиб выпуклостью направляем на наблюдателя.



Теперь нужно решить очень важный вопрос: какому оптическому изомеру какая конфигурация у асимметричного центра соответствует?

Пошли по пути выбора стандартного соединения. Ими были выбраны глицериновые альдегиды. Право- и левовращающим глицериновым альдегидам приписаны нижеприведенные конфигурации.

D (+) глицериновый альдегид L (-) глицериновый альдегид

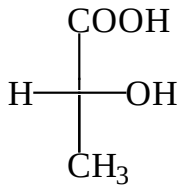
Для правовращающего глицеринового альдегида, применяли конфигурацию у асимметричного центра, которая изображена на левом рисунке. Такую конфигурацию обозначили большой буквой D. Конфигурацию левовращающего изомера обозначили буквой L.

Итак, имеются всего два стерических ряда D и L, и, сравнивая конфигурацию определенного (последнего) асимметричного углеродного

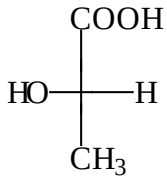
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

атома соединения с конфигурацией глицериновых альдегидов относят его к одному из этих рядов.

Теперь, сравнивая конфигурации асимметрического центра у молочных кислот с конфигурацией стандарта можно отнести их к определенному стерическому ряду.

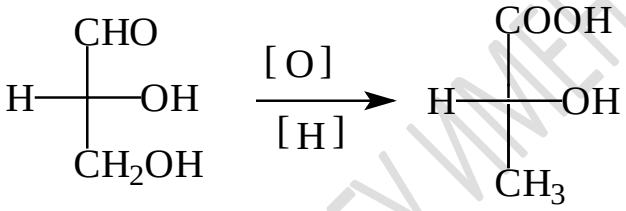


D – молочная кислота



L – молочная кислота

Теперь нужно решить какой кислоте соответствует какое вращение. Этот вопрос решается переходом от вещества с известным вращением и известной конфигурацией к данному веществу, например к молочной кислоте. При этом нужно провести такие реакции, которые не затрагивают асимметричный центр.



D (+) D (-)

При этом из D – глицеринового альдегида получается D – молочная кислота, которая, согласно эксперименту на поляриметре, оказалась левовращающей.

Значит, левовращающаяся молочная кислота имеет D- конфигурацию.

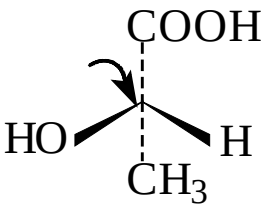
Равная смесь двух антиподов называется **рацематом**, он оптически не деятелен.

R, S номенклатура органических изомеров.

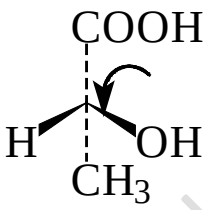
Для точного обозначения расположения заместителей у асимметричного центра в пространстве (абсолютная конфигурация) применяется R, S номенклатура. Обозначение R или S приписывается конфигурациям асимметричного центра, исходя из старшинства заместителей. Поэтому, прежде всего определяется какие заместители у асимметричного центра и какой их порядок старшинства. Правила определения ряда старшинства те же, что и при использовании E, Z-номенклатуры геометрических изомеров. Далее каждый асимметрический центр молекулы ориентирует в пространстве таким образом, чтобы глаз наблюдателя смотрел по оси углерод – младший заместитель, чаще всего C-H. Определяем направление (порядок) расположения трех оставшихся

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

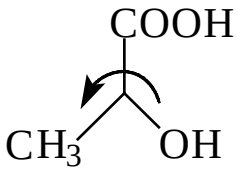
заместителей от старшего к младшему: если по часовой стрелке, то конфигурация асимметричного атома обозначается префиксом R (rectus), если против часовой стрелки – префиксом S (sinister).



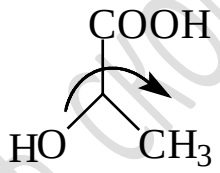
L – молочная кислота
S – молочная кислота



D – молочная кислота
R – молочная кислота



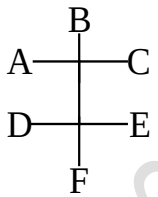
S
(против часовой стрелки)



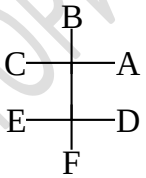
R
(по часовой стрелке)

С ростом числа асимметричных углеродных атомов в молекуле увеличивается стереоизомеров. Если нет дополнительных элементов симметрии, то при числе асимметричных центров, равном n, количество оптических изомеров равна $N= 2^n$, где n – число асимметричных центров.

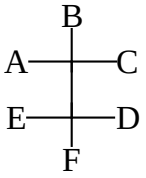
Рассмотрим общий случай при n = 2 и N = 4.



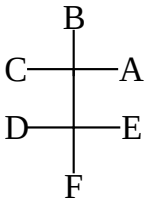
I



II



III



IV

Структуры I и II по отношению к III и IV не относятся предмет к своему зеркальному изображению. Это не антиподы, не зеркальные изомеры, не энантиомеры.

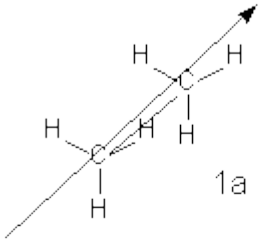
Их называют диастереоизомерами или диастереомерами. Они различаются не только по отношению к плоскополяризованному свету, но и по физическим и химическим свойствам, т.к. расстояния между функциональными группами разные.

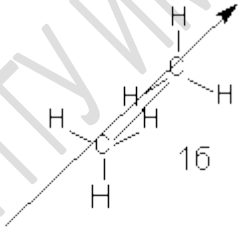
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

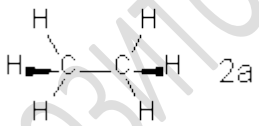
Конформации (поворотная изомерия)

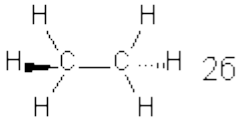
Переход от простейшего органического углеводорода - метана, к его ближайшему гомологу – этану ставит проблемы пространственного строения, для решения которых недостаточно знать рассмотренные в разделе параметры. В самом деле, не меняя ни валентных углов, ни длин связей, можно представить себе множество геометрических форм молекулы этана, отличающихся друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров вокруг соединяющей их связи С-С. В результате такого вращения возникают поворотные изомеры (конформеры***)***. Энергия различных конформеров неодинакова, но энергетический барьер, разделяющий различные поворотные изомеры, для большинства органических соединений невелик. Поэтому при обычных условиях, как правило, нельзя зафиксировать молекулы в одной строго определенной конформации: обычно в равновесии сосуществуют несколько легко переходящих друг в друга поворотных форм.

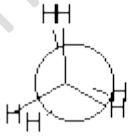
Способы графического изображения конформаций и их номенклатура таковы. Рассмотрение начнем с молекулы этана. Для нее можно предвидеть существоввание двух максимально различающихся по энергии конформаций. Они изображены ниже в виде перспективных проекций (1) ("лесопильные козлы"), боковых проекций (2) и формул Ньюмена (3).

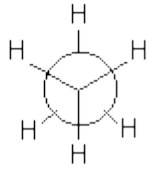












В перспективной проекции (1а, 1б) связь С-С надо представить себе уходящей вдаль; стоящий слева углеродный атом приближен к наблюдателю, стоящий справа – удален от него.

В боковой проекции (2а, 2б) четыре Н-атома лежат в плоскости чертежа; атомы углерода на самом деле несколько выходят из этой плоскости, но обычно упрощенно считают их также лежащими в

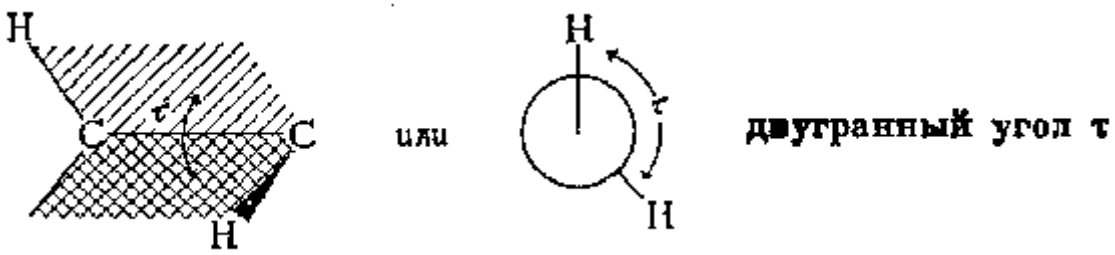
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

плоскости чертежа. "Жирные" клиновидные связи утолщением клина показывают на выход из плоскости по направлению к наблюдателю того атома, к которому обращено утолщение. Пунктирные клиновидные связи отмечают удаление от наблюдателя.

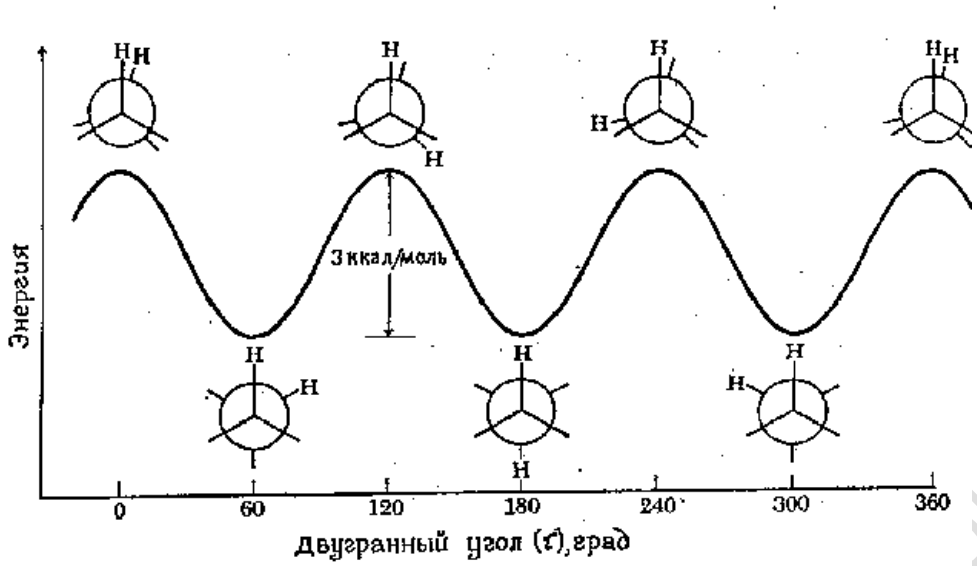
В проекции Ньюмена (3а, 3б) молекулу рассматривают вдоль связи С-С (в направлении, указанном стрелкой на формулах 1а,б). Три линии, расходящиеся под углом 120 ^{o} из центра круга, обозначают связи ближайшего к наблюдателю углеродного атома; линии, "высовывающиеся" из-за круга – связи удаленного углеродного атома.

Изображенную слева конформацию называют заслоненной: название это напоминает о том, что атомы водорода обеих CH_3-групп находятся друг против друга. Заслоненная конформация имеет повышенную внутреннюю энергию, и поэтому невыгодна. Конформацию, изображенную справа, называют заторможенной, подразумевая, что свободное вращение вокруг связи С-С "тормозится" в этом положении, т.е. молекула существует преимущественно в этой конформации.

Минимум энергии, необходимый для полного вращения молекулы вокруг определенной связи называется барьером вращения для данной связи. Барьер вращения в молекуле, подобной этану, может быть выражен через изменение потенциальной энергии молекулы как функции изменения двугранного (торсионного) угла системы. Двугранный угол (обозначаемый тау) изображен на рисунке, приведенном ниже:



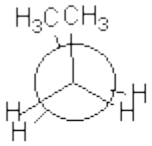
Энергетический профиль вращения вокруг связи С-С в этане показан на следующем рисунке. Вращение "заднего" атома углерода изображено изменением двугранного угла между двумя показанными атомами водорода. Для простоты остальные атомы водорода опущены. Барьер вращения, разделяющий две формы этана, составляет только 3 ккал/моль (12.6 кДж/моль). Минимумы кривой потенциальной энергии соответствуют заторможенным конформациям, максимумы – заслоненным. Поскольку при комнатной температуре энергия некоторых столкновений молекул может достигать 20 ккал/моль (около 80 кДж/моль), то этот барьер в 12.6 кДж/моль легко преодолевается и вращение в этане рассматривают как свободное.



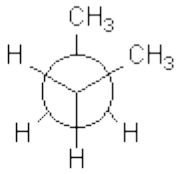
Подчеркнем, что каждая точка на кривой потенциальной энергии соответствует определенной конформации. Точки, соответствующие минимумам, отвечают конформационным изомерам, то есть преобладающим компонентам в смеси всех возможных конформаций.

С усложнением молекулы число возможных заметно отличающихся по энергии (характерных) конформаций возрастает. Так, для *н*-бутана при вращении вокруг связи C_2-C_3 можно изобразить уже шесть конформаций, отличающихся взаимным расположением CH_3-групп, т.е. поворотом вокруг центральной связи С-С. Ниже конформации н-бутана изображены в виде проекций Ньюмена. Изображенные слева (заслоненные) конформации энергетически невыгодны, практически реализуются лишь заторможенные.

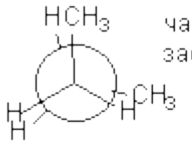
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



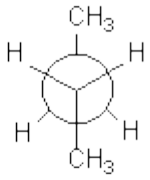
полностью заслоненная (цисоидная, син-планарная)



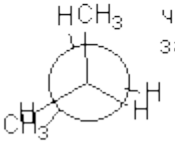
скошенная (гош)



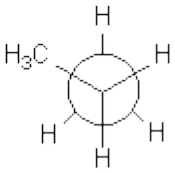
частично заслоненная



заторможенная (трансоидная, анти-планарная)



частично заслоненная



скошенная (гош)

Первая конформация наиболее неустойчивая (энергия 5.0 ккал/ моль относительно анти-конформера). В ней действует два типа напряжения: торсионные и ван-дер-вальсовы и здесь они максимальны. Торсионные напряжения возникают, когда взаимодействуют электроны противолежащих связей. В заслоненных конформациях они максимальны. Ван-дер-вальсовы напряжения возникают, когда атомы или группы атомов приближаются на расстояние, равное или меньше суммы их ван-дер-вальсовых радиусов. В *гош*-конформации торсионные напряжения минимальны (заторможенная конформация), однако имеются довольно сильные ван-дер-вальсовые усилия (относительная энергия 0,9 ккал/моль)/ в третьей и пятой конфигурации действуют максимальные торсионные усилия и имеются еще ван-дер-вальсовые напряжения (относительная энергия 3.5 ккал/моль). Наконец, в анти-конформациях минимальны как и торсионные, так и ван-дер-вальсовые усилия (энергия принята равной 0.0 кк/моль).

Итак, конформации – это различающиеся по внутренней энергии состояния молекулы, которые возникают при свободном вращении вокруг одинарной связи. Конформеры – это стереоизомерные структуры, находящиеся в подвижном равновесии и способные к взаимопревращению путем вращения вокруг простых связей.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

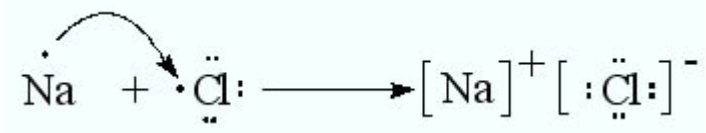
Тема 2: Электронное строение и реакционная способность органических соединений

1. Типы связей в молекулах органических соединений
2. Строение атома углерода. Сущность и виды гибридизации (sp^3, sp^2, sp), валентные состояния атома углерода
3. Классификация органических реакций
4. Взаимное влияние атомов в молекуле

1. Типы связей в молекулах органических соединений

Основные типы химической связи в органических соединениях - ионная, ковалентная и водородная.

Ионная связь встречается в основном в неорганических соединениях. Она образуется при взаимодействии атомов, которые сильно отличаются по электроотрицательности. В этом случае происходит переход валентных электронов от атомов с меньшей электроотрицательностью к атомам, у которых она больше. В результате такого перехода возникают два противоположно заряженных иона – катион и анион, которые взаимно притягиваются друг к другу. Наиболее типичной ионной связью является связь между металлами и галогенами:



Для органических соединений наиболее характерными являются ковалентная и водородная связи.

Ковалентная связь – основная химическая связь в органических соединениях. Этот тип связи образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно. Такая связь возникает в результате обобществления валентных электронов, которые до образования связи принадлежали двум атомам. Это можно представить в виде схемы:

Если химическая связь между атомами осуществляется одной парой электронов, то ее называют ***одинарной (простой)*** **связью или** ***σ (сигма)-связью*.**

Она образуется при перекрывании двух орбиталей s-электронов (при образовании молекулы водорода) или перекрывании орбиталей *s*-электрона с sp^3-гибридными орбиталями атома углерода (при образовании молекулы метана), или за счет перекрывания двух sp^3-гибридных

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тема 3: Алканы

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
2. Химические свойства. Общие представления о механизме цепных радикальных реакций замещения в алканах (на примере реакции галогенирования).
3. Способы получения и практическое использование

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Предельные углеводороды *(алканы, парафины, насыщенные углеводороды)* – органические вещества, состоящие из атомов углерода и водорода, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой одинарными (или σ-связями), и имеющие общую формулу C_nH_{2n+2}.

Используя эту формулу, можно легко написать молекулярную формулу любого предельного углеводорода - алкана, зная число углеродных атомов в его молекуле. Например, если $n = 25$, то углерод будет выражаться формулой $C_{25}H_{52}$. Оставшиеся валентности углеродного атома, не затраченные на связь с другими атомами углерода, полностью насыщены водородом. Поэтому предельные (насыщенные) углеводороды содержат в молекуле максимальное число водородных атомов.

В пределах каждого класса органические вещества объединяются в ***гомологические ряды.*** **Гомологический ряд** - ***это ряд веществ одного класса, в пределах которого каждый последующий представитель отличается от предыдущего на группу CH_2, которая называется гомологической разностью.*** Вещества, входящие в один гомологический ряд, являются по отношению друг к другу **гомологами,** т. е. отличаются друг от друга на одну или несколько гомологических разностей.

Суффикс ***-ан*** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса ***-ан***: пентан C_5H_{12}, гексан C_6H_{14}, гептан C_7H_{16}, октан C_8H_{18}, нонан C_9H_{20}, декан $C_{10}H_{22}$ и т.д.

Названия предельных углеводородов ряда метана с нормальной цепью и их остатков даны в таблице 1:

Таблица 1

Углеводороды-алканы		Остатки алканов (алкилы) (устаревшее название - радикалы)			
формула	название	формула	название	формула	Название*
CH_4	метан	CH_3—	метил	CH_2=	метилен
C_2H_6	этан	C_2H_5—	этил	C_2H_4=	этилиден
C_3H_8	пропан	C_3H_7—	пропил	C_3H_6=	пропелиден
C_4H_{10}	бутан	C_4H_9—	бутил	C_4H_8=	бутилиден

Тема 3: Алканы

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
2. Химические свойства. Общие представления о механизме цепных радикальных реакций замещения в алканах (на примере реакции галогенирования).
3. Способы получения и практическое использование

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Предельные углеводороды ***(алканы, парафины, насыщенные углеводороды)*** **–** органические вещества, состоящие из атомов углерода и водорода, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой одинарными (или σ-связями), и имеющие общую формулу C_nH_{2n+2}.

Используя эту формулу, можно легко написать молекулярную формулу любого предельного углеводорода - алкана, зная число углеродных атомов в его молекуле. Например, если $n = 25$, то углерод будет выражаться формулой $C_{25}H_{52}$. Оставшиеся валентности углеродного атома, не затраченные на связь с другими атомами углерода, полностью насыщены водородом. Поэтому предельные (насыщенные) углеводороды содержат в молекуле максимальное число водородных атомов.

В пределах каждого класса органические вещества объединяются в ***гомологические ряды.*** **Гомологический ряд** - ***это ряд веществ одного класса, в пределах которого каждый последующий представитель отличается от предыдущего на группу CH_2, которая называется гомологической разностью.*** Вещества, входящие в один гомологический ряд, являются по отношению друг к другу **гомологами,** т. е. отличаются друг от друга на одну или несколько гомологических разностей.

Суффикс ***-ан*** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса ***-ан***: пентан C_5H_{12}, гексан C_6H_{14}, гептан C_7H_{16}, октан C_8H_{18}, нонан C_9H_{20}, декан $C_{10}H_{22}$ и т.д.

Названия предельных углеводородов ряда метана с нормальной цепью и их остатков даны в таблице 1:

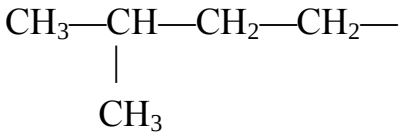
Таблица 1

Углеводороды-алканы		Остатки алканов (алкилы) (устаревшее название - радикалы)			
формула	название	формула	название	формула	Название*
CH_4	метан	CH_3—	метил	CH_2=	метилен
C_2H_6	этан	C_2H_5—	этил	C_2H_4=	этилиден
C_3H_8	пропан	C_3H_7—	пропил	C_3H_6=	пропелиден
C_4H_{10}	бутан	C_4H_9—	бутил	C_4H_8=	бутилиден

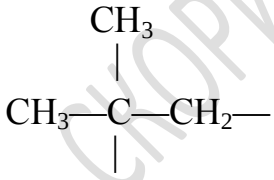
C_5H_{12}	пентан	C_5H_{11}—	амил**	C_5H_{10}=	пентилиден
C_6H_{14}	гексан	C_6H_{13}—	гексил	C_6H_{12}=	гексилиден
C_7H_{16}	гептан	C_7H_{15}—	гептил	C_7H_{14}=	гептилиден
C_8H_{18}	октан	C_8H_{17}—	октил	C_8H_{16}=	октилиден
C_9H_{20}	Нонан***	C_9H_{19}—	нонил	C_9H_{18}=	нонилиден
$C_{10}H_{22}$	декан	$C_{10}H_{21}$—	децил	$C_{10}H_{20}$=	децилиден
$C_{11}H_{24}$	ундекан	$C_{11}H_{23}$—	ундецил	$C_{11}H_{22}$=	ундецилиден

*Для трехвалентного остатка принято название – илидин;

**Тривиальное название амил для остатка пентана общеупотребительно; строго по правилам номенклатуры этот остаток должен быть назван – пентил. Названия изоамил (изопентил) и неопентил приняты для следующих первичных остаток изопентана и неопентана:



изоамил



неопентил

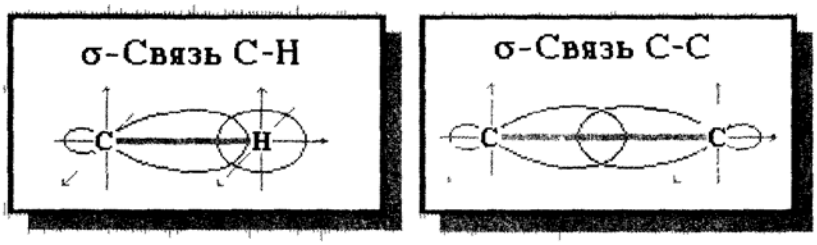
***Название нонан происходит не от греческого, а от латинского числительного (нона – девять).

Строение.

Из этих формул видно, что в алканах имеются два типа химических связей: **С–С** и **С–Н.**

Связь С–С является ковалентной неполярной. Связь С–Н - ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2.5 - для углерода и 2.1 - для водорода). Образование ковалентных связей в алканах за счет общих электронных пар атомов углерода и водорода можно показать с помощью электронных формул:

Атомы углерода и атомы углерода и водорода в молекулах алканов связаны *σ*-связью.

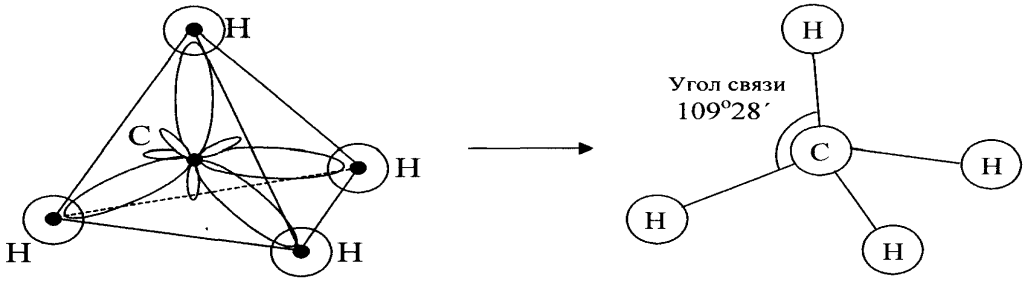


Характеристики связей в алканах

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент, D
C–C	348	0,154	0
C–H	414	0,110	0,40

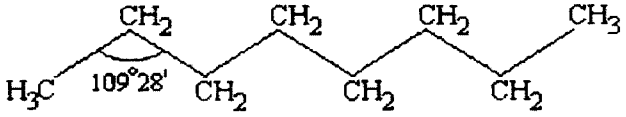
Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3-гибридизации или в ***первом валентном*** состоянии. Следовательно, в каждом из них имеются 4 гибридных электронных облака, которые, стремясь к

максимальному расталкиванию, по отношению друг к другу, располагаются в пространстве под углом **109°28'.** Зная это, можно наглядно показать пространственное электронное строение алканов. Так, для метана оно будет следующим:



Данная структура называется **тетраэдром.**

У более тяжёлых представителей класса алканов углеродная цепь имеет следующее пространственное строение:

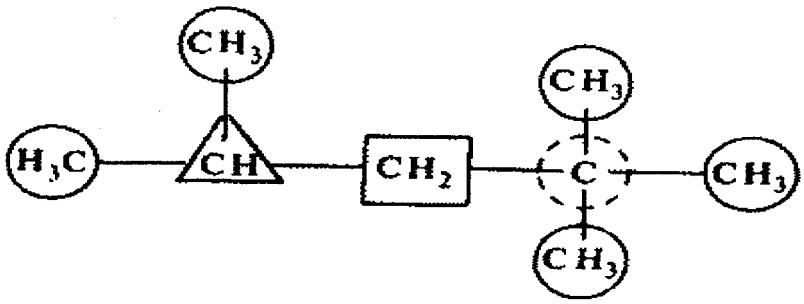


Атомы углерода в алканах могут различаться по характеру своего соединения с другими углеродными атомами. Атом углерода, связанный только с одним углеродным атомом, называется ***первичным,*** *с* двумя - ***вторичным,*** *с* тремя - ***третичным*** и, наконец, с четырьмя - ***четвертичным.***

Такое деление имеет большое значение, так как водородные атомы при первичном, вторичном и третичном углеродных атомах обладают различной реакционной способностью.

Это можно пояснить на примере:

здесь первичные углеродные атомы обведены кружком, вторичный - квадратом, третичный - треугольником, четвертичный - пунктирным кружком.



Номенклатура алканов

Химическая номенклатура - ***это система формул и названий химических веществ.***

На данный момент развития науки используется три вида номенклатуры:

Международная или заместительная;

Рациональная;
Тривиальная.

Наибольшее применение нашла **международная** номенклатура (ИЮПАК). Согласно её правилам, названия всех предельных углеводородов оканчиваются суффиксом «ан». Но если требуется назвать вещество, молекулы которого имеют очень сложное строение, то необходимо придерживаться определённой очерёдности действий:

Порядок построения названия разветвленного алкана по ИЮПАК

1. Выбрать в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная.
   Например, в молекуле есть 2 цепи с одинаковым числом (7) атомов С (выделены цветом):

В случае (а) цепь имеет 1 заместитель, а в (б) – 2. Поэтому следует выбрать вариант (б).

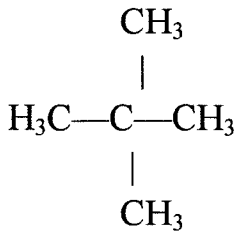
2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы атомы С, связанные с заместителями, получили возможно меньшие номера. Поэтому нумерацию начинают с ближайшего к ответвлению конца цепи. Например:

неправильно **правильно**

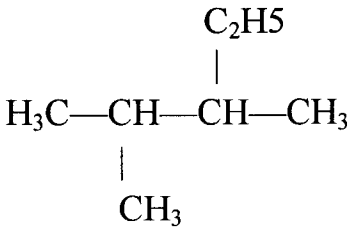
3. Назвать все радикалы (заместители), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Если есть несколько одинаковых заместителей, то для каждого из них через запятую записывается цифра (местоположение), а их количество указывается приставками *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т.д. (например, *2,2-диметил* или *2,3,3,5-тетраметил*).
4. Названия всех заместителей расположить в алфавитном порядке (так установлено последними правилами ИЮПАК).
5. Назвать главную цепь углеродных атомов, т.е. соответствующий нормальный алкан.

Таким образом, в названии разветвленного алкана
корень+суффикс – *название нормального алкана*
(*греч. числительное+суффикс "ан"*),
приставки – *цифры и названия углеводородных радикалов*.

По **рациональной** номенклатуре алканы рассматривают как производные простейшего углеводорода — метана, в молекуле которого один или несколько водородных атомов замещены на радикалы. Эти заместители (радикалы) называют по старшинству (от менее сложных, к более сложным). Если эти заместители одинаковые, то указывают их количество. В основу названия включают слово "метан":



тетраметилметан (2,2-диметилпропан)



метилэтилизопропилметан
(2,3-диметилпентан)

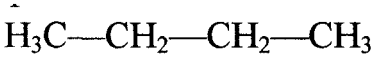
Наряду с международной номенклатурой в быту часто используется **тривиальная номенклатура,** сохраняющая традиционные исторически сложившиеся названия веществ. Так, согласно ей, метан называется «болотным газом», «природным газом», «рудничным газом».

Изомерия

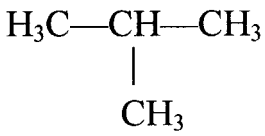
Изомеры – ***это соединения с одинаковым качественным и количественным составом. Одинаковой относительной молекулярной массой, которые отличаются по химическому строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие, этого различаются по физическим и химическим свойствам.***

1. Структурная изомерия

В молекулах метана, этана и пропана может быть только один порядок соединения атомов. Если в молекуле алкана содержится более трех углеродных атомов, то порядок их соединения может быть различным — появляется возможность изомерии. Например, для углеводорода C_4H_{10} возможны два изомера. Один из этих изомеров (н-бутан) содержит неразветвленную углеродную цепь, а другой – изобутан – разветвленную (изостроение). Таким образом, молекулы бутана и изобутана, имея одинаковый состав, различаются между собой химическим строением, т.е. они являются структурными изомерами. Изомеры обладают сходными химическими свойствами и различными — физическими.



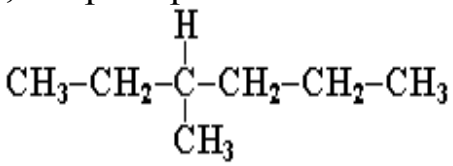
н - бутан



изобутан
2-метилпропан
триметилметан

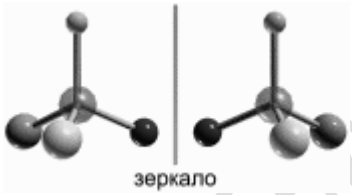
2. Оптическая изомерия

Если атом углерода в молекуле связан с четырьмя различными атомами или атомными группами, например:



то возможно существование двух соединений с одинаковой структурной формулой, но отличающихся пространственным строением. Молекулы таких соединений относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение и являются пространственными изомерами.

Изомерия этого вида называется оптической, изомеры – оптическими изомерами или оптическими антиподами:



Молекулы оптических изомеров несовместимы в пространстве (как левая и правая руки), в них отсутствует плоскость симметрии. Таким образом,

- **оптическими изомерами** называются пространственные изомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но различаются отношением к поляризованному свету. Такие изомеры обладают оптической активностью (один из них вращает плоскость поляризованного света влево, а другой - на такой же угол вправо). Различия в химических свойствах наблюдаются только в реакциях с оптически активными реагентами.

Оптическая изомерия проявляется в органических веществах различных классов и играет очень важную роль в химии природных соединений.

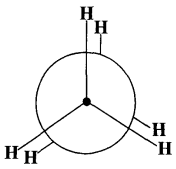
Конформационная изомерия (её ещё называют поворотной) обусловлена различным положением атомов водорода относительно σ -связи без изменения валентных углов и длины связи.

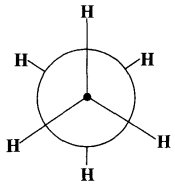
Поворотные изомеры молекулы представляют собой энергетически неравноценные ее состояния. Их взаимопревращение происходит быстро и постоянно в результате теплового движения. Поэтому поворотные изомеры не удается выделить в индивидуальном виде, но их

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

существование доказано физическими методами. Некоторые конформации более устойчивы (энергетически выгодны) и молекула пребывает в таких состояниях более длительное время.
Например, у этана:

Заслонённая формула Ньюмена: Заторможенная формула Ньюмена





В состав углеводородов разветвлённого строения входят боковые **радикалы** или **заместители.**

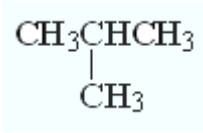
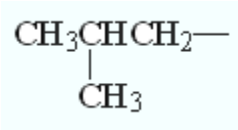
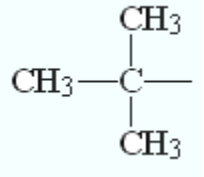
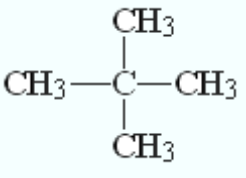
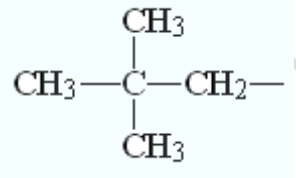
Радикал - ***это атом или группа атомов, имеющая один или несколько неспаренных электронов.*** Их можно изображать либо со свободными связями (CH_3-, C_2H_5-, C1- и т. д.), либо с неспаренными электронами (CH_3•, C_2H_5•, C1•). Названия радикалов образуются от названий соответствующих алканов с заменой суффикса **«ан»** на **«ил».**

В ряду радикалов мы также встречаемся с явлением изомерии. Причем число изомеров у радикалов значительно больше, чем у соответствующих им алканов. Например, пропан, как известно, изомеров не имеет, а радикал пропил имеет два изомера: н-пропил и изо-пропил:
$CH_3—CH_3—CH_2•$ и $H_3C—CH•—CH_3$

Это связано с тем, что свободная валентность может находиться при разных углеродных атомах (вторичном и третичном).

∗В предыдущей таблице 1 приведены первичные радикалы, образованные из алканов нормального строения. В таблице 2 приведены наиболее широко употребляемые углеводородные радикалы.

Алкан		**Соответствующий алкильный радикал**	
Название	Строение	Название	Строение
Пропан	$CH_3CH_2CH_3$	пропил	$CH_3CH_2CH_2—$
		изопропил	$CH_3\underset{\vert}{C}HCH_3$
Бутан	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	н-бутил	$CH_3CH_2CH_2CH_2—$
		втор-бутил	$CH_3\underset{\vert}{C}HCH_2CH_3$

2-Метилпропан (изобутан)		изобутил	
		трет-бутил	
2,2-диметилпропан		неопентил	

В приведенных названиях радикалов используют обозначения:
н-нормальный,
втор-вторичный,
трет-третичный.

Как видно из таблицы, свободная валентность в радикале может находиться при разных углеродных атомах. Если свободная валентность в радикале находится у первичного атома углерода, то такой радикал называется ***<u>первичным.</u>*** Соответственно этому могут быть ***<u>вторичные</u>*** (свободная валентность принадлежит вторичному атому углерода) и ***<u>третичные</u>*** (свободная валентность у третичного углеродного атома) радикалы:

– H_3C- первичный одновалентный радикал (метил);
$(CH_3)_2CH$- вторичный одновалентный радикал (изопропил);
$(CH_3)_3C$- третичный одновалентный радикал (трет-бутил).

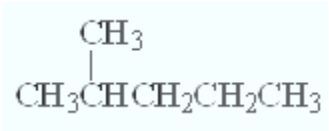
Физические свойства

$\underbrace{CH_4 \ldots C_4H_{10}}_{\text{газы без запаха}}$. $\underbrace{C_5H_{12} \ldots C_{15}H_{32}}_{\text{жидкости (имеют запах)}}$ $\underbrace{C_{16}H_{34} \ldots}_{\text{твердые в-ва (без запаха)}}$

Первые четыре члена гомологического ряда метана — газообразные вещества, начиная с пентана — жидкости, а углеводороды с числом углеродных атомов 16 и выше — твердые вещества (при обычной температуре). Температура кипения алканов с разветвленной цепью ниже, чем соединений нормального строения. С увеличением длины цепи на один атом углерода температура кипения повышается на 20° - 30 °С, за исключением метана, этана, пропана. Химически чистые алканы - бесцветные, практически нерастворимые в воде вещества. Нерастворимость в воде объясняется неполярным строением их молекул. Они легче воды и в ней практически не растворяются. Не растворяются также в других растворителях с высокой полярностью. Но жидкие алканы являются хорошими растворителями для твёрдых представителей.

Метан и этан, а также высшие алканы не имеют запаха, но среди других легколетучих низших углеводородов встречаются соединения, обладающие слабым запахом. Алканы - горючие вещества. Метан горит бесцветным пламенем.

Таблица 3 – Физические свойства алканов

Отдельные представители		**Физические свойства**	
Название	Структурная формула	Т пл. °С	Т кип. °С
Метан	CH_4	-183	-161,5
Этан	CH_3CH_3	-172	-89
Пропан	$CH_3CH_2CH_3$	-188	-42
Бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	-138	-0,5
Пентан	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	-130	36
2-Метилбутан (изопентан)		-160	28
2,2-Диметилпропан (неопентан)		-20	9,5
Гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	-95	69
Гептан	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	-91	98
Октан	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	-57	126
Нонан	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	-54	151
Декан	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	-30	174
Пентадекан	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	10	270,5
Эйкозан	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	37	343

2. Химические свойства. Общие представления о механизме цепных радикальных реакций замещения в алканах (на примере реакции галогенирования).

В алканах все атомы связаны между собой прочными (s-связями, а валентности углеродных атомов полностью насыщены водородом. Поэтому алканы ***не вступают*** в реакции присоединения. При обычных условиях они проявляют высокую химическую устойчивость. По этой причине алканы в свое время получили название ***парафинов*** (от лат. parum affinis — мало деятельный, мало сродства).

Основные химические превращения алканов идут только при сообщении им достаточно высокой энергии (при нагревании или облучении УФ-светом). При этом может произойти или разрыв связи (С—Н) с последующим замещением атома водорода на другой атом или группу атомов, или же разрыв

ЭРИЙ ГРИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

молекулы по связи (С—С). Несмотря на то что энергии этих связей равны соответственно 415-420 (для первичных углеродных атомов) и 350 кДж/моль, разрыв предпочтительнее идет по связи (С—Н). Это связано с тем, что связь (С—Н) более доступна для реагента.

Поскольку алканы – соединения неполярные, то при разрыве связей образуются главным образом не ионы, а радикалы, т.е. этот процесс идет по **гомолитическому механизму.**

Таким образом, для алканов различают два основных типа химических реакций:

А. реакции замещения водорода (с разрывом связи С—Н);
Б. реакции расщепления (с разрывом связей С—С и С—Н);
В. изомеризации;
Г. окисления.

А. Реакции замещения

1. Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов. Реакция алканов с хлором и бромом идет на свету или при нагревании.

Хлорирование метана:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{хлорметан}}{CH_3Cl} + HCl \quad (h\nu \text{ - формула кванта света})$$

При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше и приводит к образованию смеси продуктов замещения 2-х, 3-х и 4-х атомов водорода:

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{дихлорметан}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{трихлорметан} \\ \text{(хлороформ)}}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{тетрахлорметан}}{CCl_4} + HCl$$

Данная реакция инициируется светом и протекает по цепному механизму. ***Фторирование*** метана и его ближайших гомологов протекает со взрывом. Взрыв при хлорировании возможен только при интенсивном освещении, а также при УФ - облучении. ***Бромирование*** протекает относительно медленно, а прямое ***иодирование*** невозможно.

Галогенирование протекает в несколько стадий. При этом на каждой из них образуются всё более галогензамещённые продукты:

Стадия 1 – зарождение цепи – появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрушается связь в молекуле Cl:Cl на два атома хлора с неспаренными электронами (свободные радикалы) ·Cl:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet$$

Стадия 2 – рост (развитие) цепи. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:

$$Cl\bullet + CH_4 \longrightarrow HCl + \bullet CH_3$$

(Реакция Cl· + CH4 = CH3Cl + H· не идет, т.к. энергия атомарного водорода H· значительно выше, чем метильного радикала ·CH3).

$$\bullet CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\bullet \quad \text{и т.д.}$$

Стадия 3 – обрыв цепи. Радикалы, соединяясь друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:

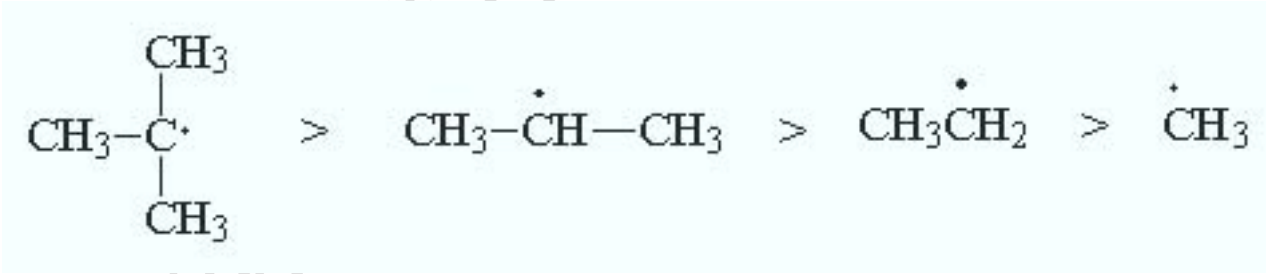
$$CH_3\bullet + \bullet Cl \longrightarrow CH_3Cl$$
$$CH_3\bullet + \bullet CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

В заключении можно сделать некоторые выводы:

1. Реакционная способность водорода у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а вторичного выше, чем у первичного.

$$\mathbf{C_{трет.}-H > C_{втор.}-H > C_{перв.}-H}$$

Свободный атом галогена атакует, прежде всего, атом водорода у третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного, т.е. проявляется избирательность в атаке галогена. Это объясняется тем, что легче всего гомолитически разрывается связь третичного атома углерода с водородом - энергия связи 376 кДж/моль; затем вторичного - 390 кДж/моль и, наконец, первичного -415 кДж/моль. Поэтому и устойчивость образующихся при этом радикалов будет уменьшаться в ряду:



2. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций (УФ-свет, радикальные реагенты, нагревание).

3. Реакционная способность в ряду галогенов уменьшается в ряду:

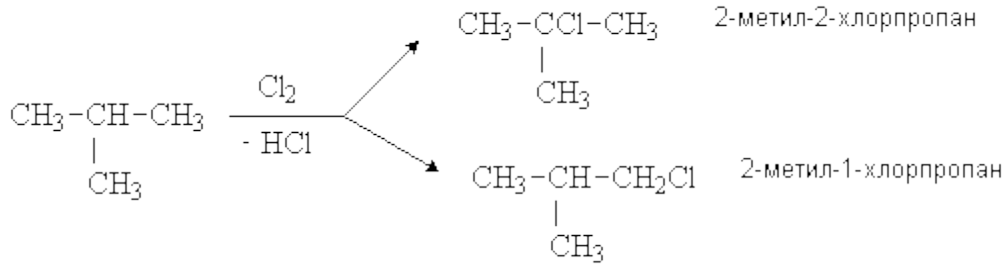
$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

Галогенирование под действием фтора и хлора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

Хлорирование, как правило, не удается остановить на стадии монозамещения. Так, при хлорировании метана образуется смесь продуктов моно- и полихлорирования:

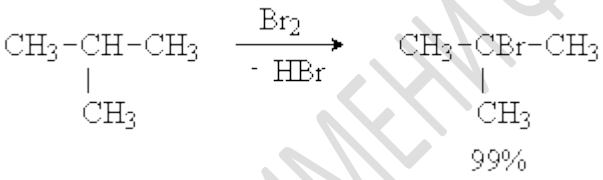
$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4$$

Если алкан имеет более сложное строение, то возможно несколько направлений замещения с образованием изомерных моногалогенпроизводных. Например, при хлорировании изобутана образуется смесь двух монохлорпроизводных:

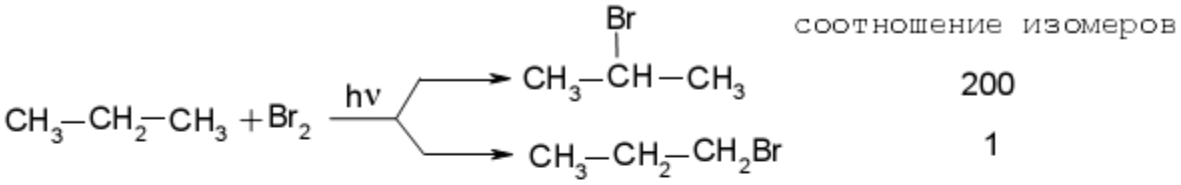


Таким образом, реакции хлорирования протекают неселективно с образованием смеси продуктов замещения.

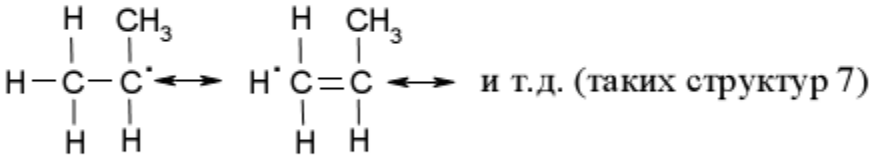
Бромирование алканов, в отличие от хлорирования, протекают региоселективно, так как радикалы брома обладают существенно меньшей реакционной способностью. Например, бромирование изобутана в таких условиях протекает с образованием исключительно 2-бром-2-метилпропана:

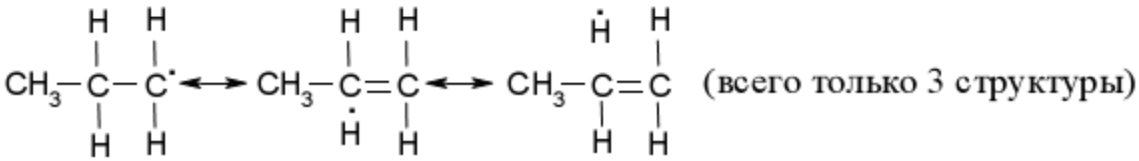


Региоселективные процессы.



Причина селективности – гиперконьюгация в образующихся радикалах:





Поскольку в качестве промежуточного продукту изопропильный радикал стабильнее (имеет место цепной радикальный механизм), чем пропильный, то и образуется практически бромистый изопропил.

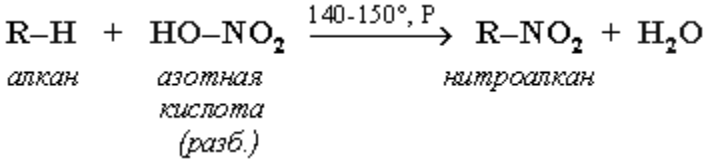
Развитие теории цепных свободнорадикальных реакций связано с именем крупнейшего советского ученого Н.Н. Семенова.

2. Нитрование алканов *(реакция Коновалова)*

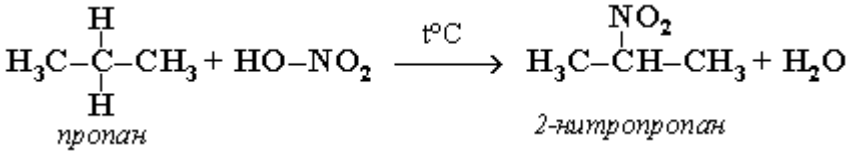
На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении. В результате происходит замещение атома водорода на остаток

РЕПОЗИТОРИЙ ГГТУ ИМЕНИ П.О. СУХОГО

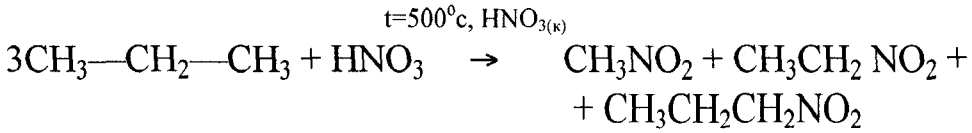
азотной кислоты – нитрогруппу NO2. Эту реакцию называют реакцией нитрования, а продукты реакции – нитросоединениями.
Схема реакции:



При нитровании алканов также соблюдается порядок реакционной способности С-Н-связей, характерный для реакций радикального замещения:
Стрет.– Н > Свтор.– Н > Сперв.– Н
Например:



Если алканы нитруют концентрированной HNO_3 при t = 500°С, то наблюдается разрыв связи (С-С)и образуются мононитропроизводные, имеющие разную длину цепи:



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

3. Сульфирование. *При* обычной температуре серная кислота с алканами не реагирует, но при слабом нагревании дымящаяся серная кислота сульфирует алканы:

$$R—H + H_2SO_4 \rightarrow R—SO_3H + H_2O$$

4. Сульфирование и сульфокисление:

$$R—H + SO_2 + Cl_2 \rightarrow R—SO_2Cl + HCl$$

алкилсульфокислота

Катализатором данной реакции являются органические пероксиды или УФ - излучение.

Б.Реакции расщепления.

1. Дегидрирования

Реакция дегидрирования или отщепления водорода происходит в присутствии катализатора, например, Cr_2O_3 и при нагревании, то есть, из предельных углеводородов за счёт разрыва связи (С-Н) можно получить непредельные углеводороды:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{t,\ кат.} C_nH_{2n} + H_2$$

$$\underset{этан}{CH_3–CH_3} \xrightarrow{500°C,\ Ni} \underset{этилен}{CH_2=CH_2} + H_2$$

$$\underset{бутан}{CH_3–CH_2–CH_2–CH_3} \xrightarrow{t,\ Ni} \underset{бутен\text{-}2}{CH_3–CH=CH–CH_3} + H_2$$

Наряду с бутеном-2 в этой реакции образуется также бутен-1.

При t = 1500°С происходит межмолекулярное дегидрирование метана по схеме:

$$H–CH_3 + H_3C–H \longrightarrow \underset{ацетилен}{H–C\equiv C–H} + 3H_2$$

Эта реакция используется для промышленного получения ацетилена.

2. <u>Крекинг</u> – расщепление молекул органических соединений с разрывом связей (С-С) под действием высоких температур.

Различают два вида крекинга: **<u>термический и каталитический</u>** (более подробно смотри в лекции природные источники углеводородов). При крекинге алканов образуются алканы с меньшей длиной углеродной цепи и непредельные соединения (иногда водород), например:

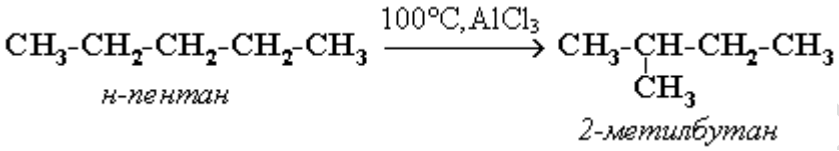
$$\underset{бутан}{C_4H_{10}} \xrightarrow[кат.]{t^o} CH_4 + \underset{пропен}{C_3H_6} \quad или \quad C_4H_{10} \xrightarrow[кат.]{t^o} \underset{этан}{C_2H_6} + \underset{этилен}{C_2H_4}$$

Ещё одной реакцией, идущей с разрывом (С-С) связи является **<u>пиролиз</u>** (более подробно смотри в лекции природные источники углеводородов).

В. Изомеризация

Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, т.е. вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов.

Например, изомеризация н-пентана в изопентан (2-метилбутан) происходит при 100°С в присутствии катализатора хлорида алюминия:



Г. Реакции окисления

Окисление органического вещества – введение в его состав кислорода и (или) отщепление водорода. Восстановление – обратный процесс (введение водорода и отщепление кислорода). Учитывая состав алканов (C_nH_{2n+2}), можно сделать вывод о их неспособности вступать в реакции восстановления, но возможности участвовать в реакциях окисления.

Алканы – соединения с низкими степенями окисления углерода (рис.) и в зависимости от условий реакции они могут окисляться с образованием различных соединений.

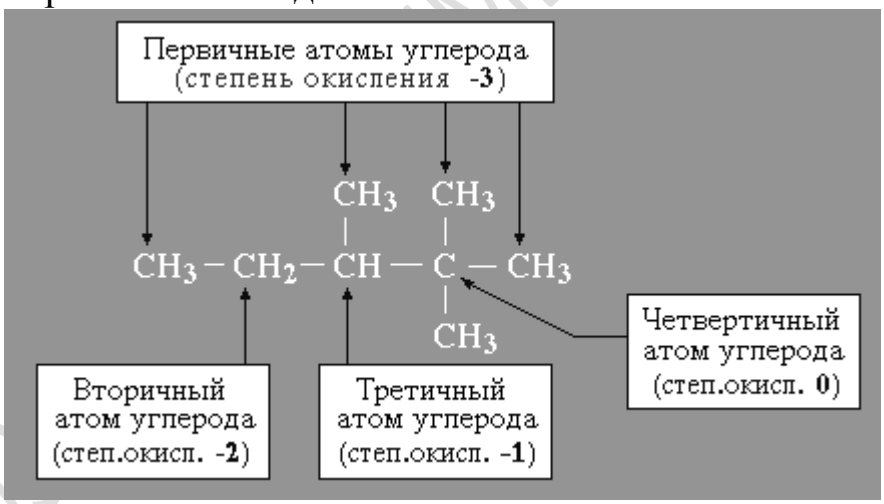


Рисунок 1– Степени окисления атомов углерода

1. При обычной температуре алканы не вступают в реакции даже с сильными окислителями (H2Cr2O7, KMnO4 и т.п.). При внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их полное окисление до CO2, где углерод имеет высшую степень окисления +4, и воды. Горение углеводородов приводит к разрыву всех связей С–С и С–Н и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).

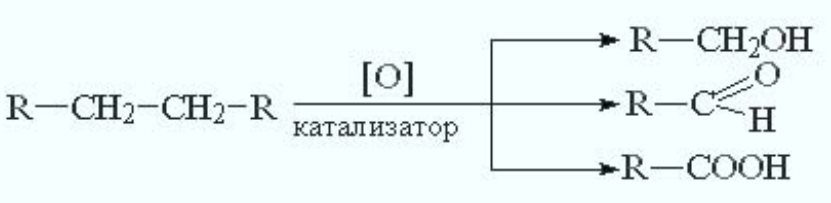
Горение метана при недостатке кислорода происходит по уравнениям:

$$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO + 2H_2O$$

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2O$$

Последняя реакция используется в промышленности для получения сажи из природного газа, содержащего 80-97% метана.

2. При обычных условиях алканы устойчивы к действию даже сильных окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др.). Поэтому при добавлении к алканам водного раствора перманганата калия окраска раствора не меняется. Однако при каталитическом окислении (в присутствии солей марганца) и одновременном нагревании происходит окисление алканов (особенно высших) с образованием многих кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др.).



Например, в промышленности широко используется способ получения уксусной кислоты окислением кислородом воздуха бутана. Реакция протекает по радикальному механизму.

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} + 3O_2 \longrightarrow \underset{\text{уксусная кислота}}{2CH_3COOH} + 2H_2O$$

Высшие алканы (n>25) под действием кислорода воздуха в жидкой фазе в присутствии солей марганца превращаются в смесь карбоновых кислот со средней длиной цепи С12–С18, которые используются для получения моющих средств и поверхностно-активных веществ.

3. Важное значение имеет реакция взаимодействия метана с водяным паром (**конверсия метана**), в результате которой образуется смесь оксида углерода (II) с водородом – "синтез-газ":

Основным способом переработки метана является его конверсия - окисление водяным паром, кислородом или оксидом углерода (IV) в присутствии катализатора и при высокой температуре:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni,\ 800°C} \underset{\text{синтез-газ}}{3H_2 + CO}$$

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2$$

Эта реакция используется для получения водорода. Синтез-газ служит сырьем для получения различных углеводородов.

При температурах выше 1000°С происходит разрыв всех химических связей и продуктами термического расщепления алканов является углерод и водород:

$$CH_4 \xrightarrow{t>1000^oC} C + 2H_2$$

3. Способы получения и практическое использование

Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть, каменный уголь). Природной смесью твёрдых высокомолекулярных алканов является горный воск (озокерит) — разновидность твердого природного битума.

Используются также синтетические методы.

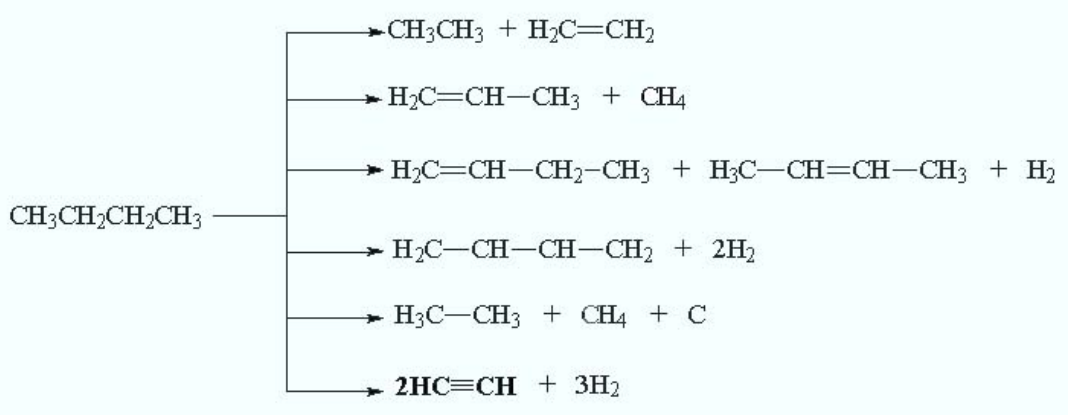
1. Крекинг (термическое разложение) нефти (промышленный способ)

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{450\text{-}700\ ^\circ C} \underset{\text{алкан}}{C_mH_{2m+2}} + \underset{\text{алкен}}{C_{n-m}H_{2(n-m)}}$$

При крекинге алканы получаются вместе с непредельными соединениями (алкенами). Этот способ важен тем, что при разрыве молекул высших алканов получается очень ценное сырье для органического синтеза: пропан, бутан, изобутан, изопентан и др.

Различают два основных типа крекинга - *термический* и *каталитический.*

Термический крекинг проводят при температуре 470-650 °С и давлении до 7 МПа. Углеводороды с большой молекулярной массой при крекинге превращаются в более ценные продукты - предельные и непредельные углеводороды с более низкой молекулярной массой. Например, при крекинге бутана можно получить:



Строение продуктов крекинга определяется структурой исходного алкана и условиями проведения крекинга. Термический крекинг - свободнорадикальный процесс.

Продукты крекинга разделяют на ректификационной колонне. Наиболее ценная жидкая фракция - бензиновая. Бензин, полученный при крекинге, имеет более высокое октановое число, чем бензин прямой перегонки нефти. Однако химическая стойкость такого бензина невысокая, так как в его состав входят алкены, которые со временем окисляются и образуют смолообразные продукты.

Каталитический крекинг протекает в присутствии катализаторов ($A1C1_3$, Cr_2O_3, алюмосиликаты) при температуре 470-500°С и давлении 0,01-0,1 МПа. Каталитическому крекингу подвергают в основном

дизельную фракцию. При этом происходит не только разрыв углеводородных цепей в молекуле (как при термическом крекинге), но и процессы ***изомеризации*** – превращение неразветвленных углеводородов в разветвленные. Это способствует образованию высокооктанового горючего.

Каталитический крекинг – более прогрессивный метод переработки нефтяного сырья, чем термический.

В результате каталитического крекинга образуется смесь жидких и газообразных углеводородов, которые разделяют на ректификационных колоннах. Газы каталитического крекинга содержат предельные (пропан и бутан) и непредельные (пропен и бутен) углеводороды. После разделения их используют для синтеза разнообразных органических соединений.

Пиролиз и **риформинг**. Если продукты нефтепереработки нагревать до температуры **650-700°С** при обычном давлении, то такой процесс называют пиролизом. При этом также происходит разрыв длинных углеродных цепей на более короткие. В результате увеличивается выход газообразных продуктов.

Бензин, полученный перегонкой нефти, можно превратить в высокосортный путем каталитического **риформинга.** Он протекает ***при 500°С в присутствии платинового катализатора***. Если при крекинге в качестве сырья используют различные фракции нефти (от лигроина до мазута), то при риформинге сырьем служат низкооктановые бензины или лигроины, из которых получают высокооктановые бензины и ароматические углеводороды (в основном бензол).

Пиролиз и каталитический риформинг являются разновидностью крекинга нефтепродуктов.

2 Гидрирование непредельных углеводородов:

$$\underset{\text{алкены}}{C_nH_{2n}} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{алканы}}{C_nH_{2n+2}} \xleftarrow{2H_2} \underset{\text{алкины}}{C_nH_{2n-2}}$$

3. Газификация твердого топлива (при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni):

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

4. Из синтез-газа ($CO + H_2$) получают смесь алканов:

$$nCO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

5. Синтез более сложных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода:

$$\underset{\text{хлорметан}}{2CH_3Cl} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{этан}}{CH_3{-}CH_3} + 2NaCl$$

(реакция Вюрца)

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Если в реакцию ввести два различные галогеноводорода, то получится смесь углеводородов:

$$CH_3J + 2Na + JCH_3 \rightarrow CH_3—CH_3 + 2NaJ$$
$$C_2H_5J + 2Na + C_2H_5J \rightarrow C_4H_{10} + 2NaJ$$
$$CH_3J + 2Na + C_2H_5J \rightarrow H_3C—CH_2—CH_3 + 2NaJ$$

6. Из солей карбоновых кислот:

а) сплавление со щелочью (реакция Дюма)

$$\underset{\text{ацетат натрия}}{CH_3COONa} + NaOH \xrightarrow{t^\circ} CH_4 + Na_2CO_3$$

б) электролиз по Кольбе

$$2RCOONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} \underset{\text{на аноде}}{R–R} + 2CO_2 + \underset{\text{на катоде}}{H_2} + 2NaOH$$

7. Разложение карбидов металлов (метанидов) водой:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$$

Применение алканов

Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

- Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива.
- Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей.
- Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) - прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике.
- Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине.
- Парафин (смесь твердых алканов C_{19}-C_{35}) - белая твердая масса без запаха и вкуса ($t_{пл}$= 50-70°C) - применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д.
- Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти.
- Большое значение имеют галогенопроизводные алканов, которые используются как растворители, хладоагенты и сырье для дальнейших синтезов.
- В современной нефтехимической промышленности предельные улеводороды являются базой для получения разнообразных

ГГПУ имени Ф. Скорины

органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ.

Отдельные представители

Метан является главной составной частью природных (до 98 %) и попутных газов. В значительных количествах он присутствует в газах нефтепереработки. Метан используют в основном в качестве дешевого топлива в промышленности и быту.

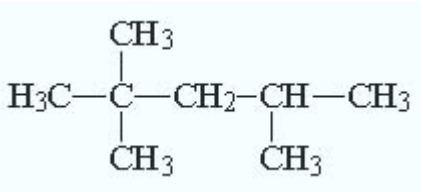
Метан – бесцветный газ, без запаха. Для обнаружения его утечки в газопроводах используют некоторые сильно пахнущие вещества (одоранты), например низшие тиоспирты

Метан является ценным сырьем для химической промышленности. Из него получают ацетилен, галогенопроизводные, метанол, формальдегид и другие вещества. Метан служит для производства синтез-газа, газовой сажи:

$CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O$

Этан C_2H_6***, пропан*** C_3H_8***, бутан*** C_4H_{10} и ***пентан*** C_5H_{12} применяют для получения соответственно этилена, пропилена, дивинила и изопрена. Пропан в смеси с бутаном используют в качестве топлива (бытовой сжиженный газ, транспортируемый в баллонах).

Изооктан C_8H_{18} (2,2,4-триметилпентан) - ценная составная часть высококачественного горючего (бензина) для двигателей внутреннего сгорания:



Моторное топливо должно обладать максимальной устойчивостью к детонации. В двигателях внутреннего сгорания детонация вызывается преждевременным воспламенением горючей смеси. Наименее детонируют разветвленные углеводороды, например такие, как изооктан. Его стойкость к детонации принята за 100 (н-гептан, наоборот, за 0). Поэтому качество бензинов характеризуют ***"октановым числом"*** (например, 76; 93 и др.). Для повышения детонационной стойкости бензина к нему добавляют антидетонаторы (тетраэтилсвинец и др.).

Средние члены гомологического ряда метана **(C_7 – C_{17})** используют как растворители и моторное топливо.

Высшие алканы **(C_{18} – C_{44})** применяют для производства высших кислот и спиртов, синтетических жиров, смазочных масел, пластификаторов и непредельных соединений.

РЕПОЗИТОРИЙ

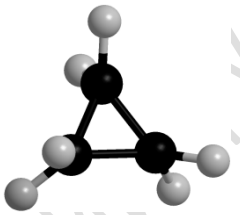
Тема 4: Циклоалканы

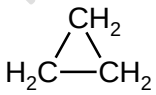
1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные связи, пространственная изомерия производных циклогексана. Типы напряжений в циклах.
2. Химические свойства. Химические свойства циклобутана, циклопентана и циклогексана.
3. Способы получения и практическое использование

1. Общая характеристика

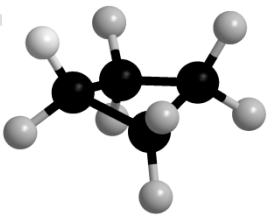
Циклоалканы (циклопарафины, нафтены, цикланы, полиметилены) – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью.

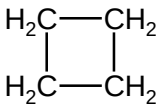
Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы. Например, бутан имеет формулу $\mathbf{C_4H_{10}}$, а циклобутан – $\mathbf{C_4H_8}$. Поэтому общая формула циклоалканов $\mathbf{C_nH_{2n}}$. Структурные формулы циклоалканов обычно изображаются сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле.



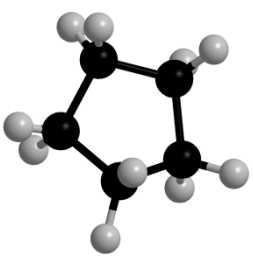


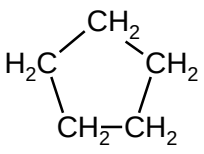
циклопропан

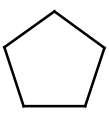




циклобутан

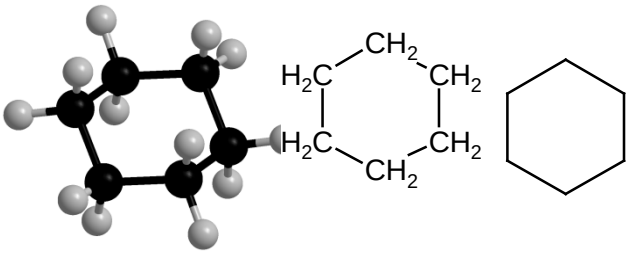






РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

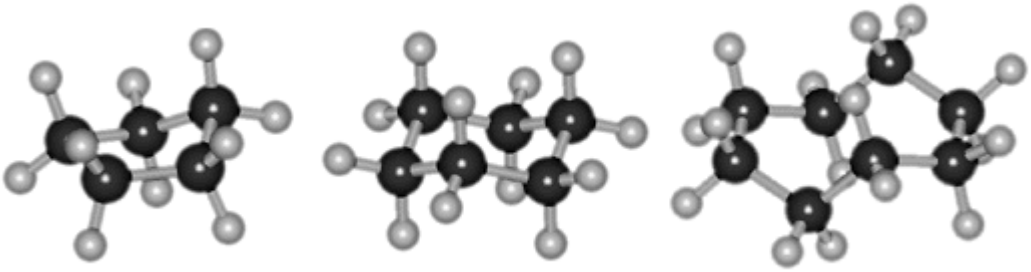
циклопентан



циклогексан

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в sp^3–гибридизованном состоянии и все их валентности полностью насыщены.

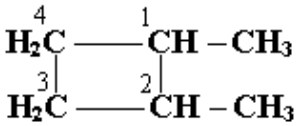
Простейший циклоалкан – циклопропан C_3H_6 – представляет собой плоский трехчленный карбоцикл. Остальные циклы имеют неплоское строение вследствие стремления атомов углерода к образованию тетраэдрических валентных углов.



Циклопентан Циклогексан Циклооктан

Номенклатура

По правилам международной номенклатуры в циклоалканах главной считается цепь углеродных атомов, образующих цикл. Название строится по названию этой замкнутой цепи с добавлением приставки "*цикло*" (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.д.). При наличии в цикле заместителей нумерацию атомов углерода в кольце проводят так, чтобы ответвления получили возможно меньшие номера. Так, соединение



следует назвать 1,2-диметилциклобутан, а не 2,3-диметилциклобутан, или 3,4-диметилциклобутан.

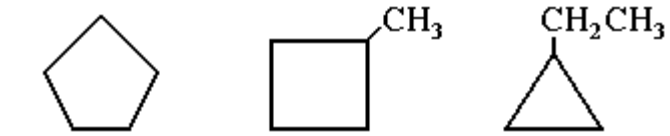
Изомерия циклоалканов

Для циклоалканов характерны как структурная, так и пространственная изомерия.

- **Структурная изомерия**

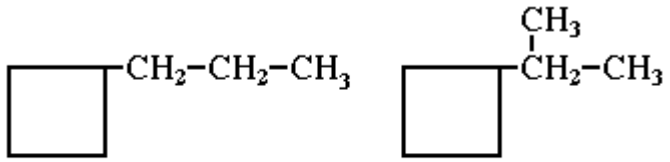
1. Изомерия углеродного скелета:

а) кольца



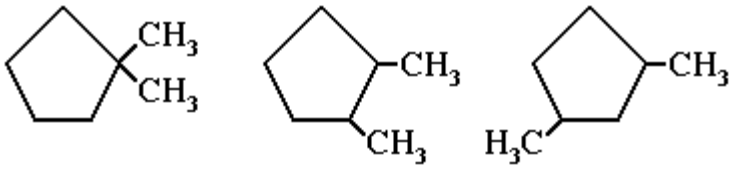
Циклопентан | Метил-циклобутан | Этил-циклопропан

б) боковых цепей



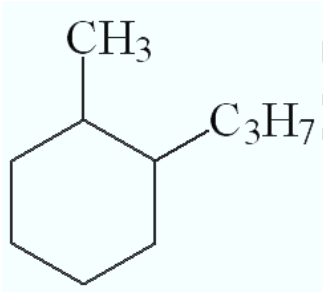
н-Пропил-циклобутан | Изопропил-циклобутан

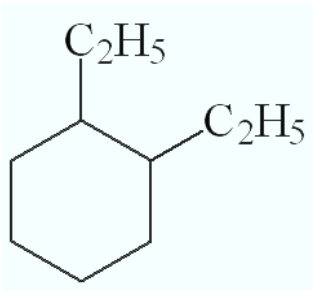
2. Изомерия положения заместителей в кольце:



1,1-Диметил-циклопентан | 1,2-Диметил-циклопентан | 1,3-Диметил-циклопентан

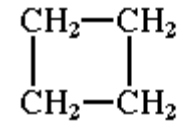
3. Изомерия числа углеродных атомов в заместителе (метамерия):





1-метил-2-пропилциклогексан 1,2-диэтилциклогексан

4. Межклассовая изомерия с алкенами:



Циклобутан

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$

Бутен-1

$CH_3-CH=CH-CH_3$

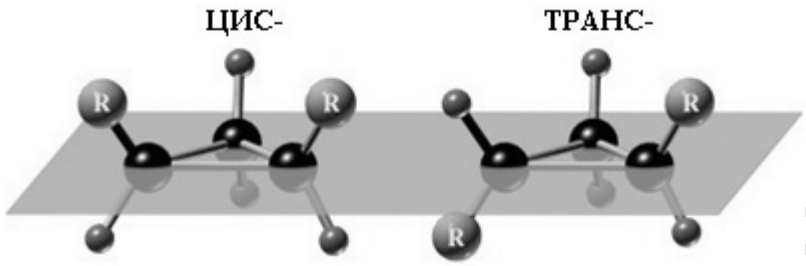
Бутен-2

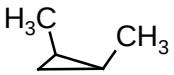
C_4H_8

- **Пространственная изомерия**

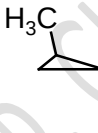
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

1. **Цис-транс-изомерия,** обусловленная различным взаимным расположением в пространстве заместителей относительно плоскости цикла. В цис-изомерах заместители находятся по одну сторону от плоскости кольца, в транс-изомерах – по разные:





цис-1,2-диметилциклопропан;



т ранс-1,2-диметилциклопропан.

2. Оптическая (зеркальная) изомерия некоторых ди- (и более) замещенных циклов. Например, транс-1,2-диметилциклопропан может существовать в виде двух оптических изомеров, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

Многие циклы, за исключением трехчленного, не имеют плоскостного строения. В пространстве они могут принимать различные формы. Это связано с тем, что соседние CH_2-группы, образующие цикл, вынуждены отталкиваться друг от друга, уменьшая этим угловое напряжение в молекуле. (Под угловым напряжением понимают отклонение валентного угла в цикле от тетраэдрического (109°28').

Такое отталкивание приводит к тому, что молекула становится ***неплоской,*** образуя различные формы в пространстве. Например,

- ***циклобутан*** чаще изгибается по диагонали на угол до 160° (место изгиба показано пунктиром).
- ***Циклопентан*** также имеет неплоское строение. Место отклонения от плоскости не остается постоянным, а перемещается поочередно по его пяти углам, напоминая волнообразное движение.
- Молекула ***циклогексана*** в пространстве изогнута так, что для циклогексана существуют две основные формы без углового напряжения - "ванна" и "кресло".

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Каждая из форм этих соединений является пространственным (поворотным) изомером.

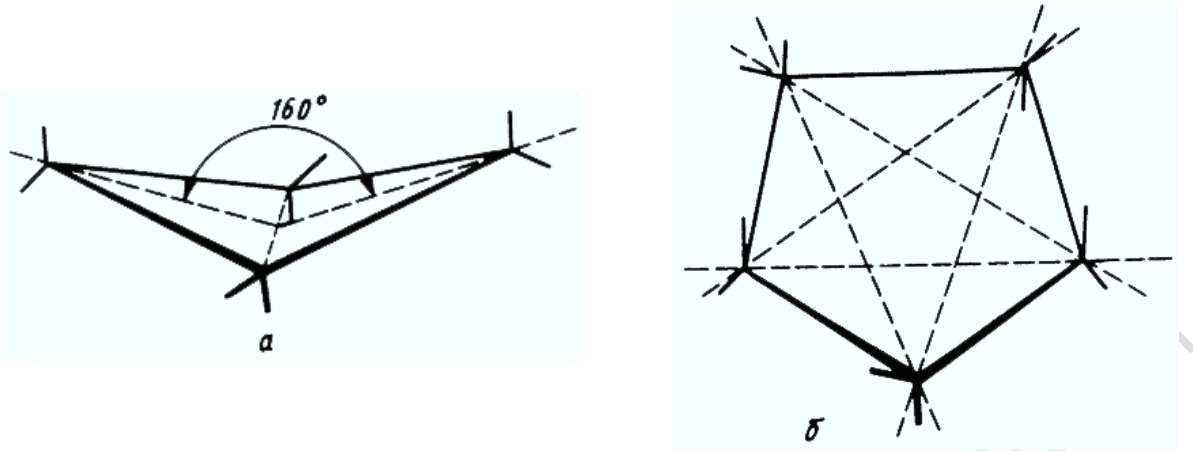


Рисунок 1 – Конформационные формы молекул циклобутана (а) и циклопентана (б)

Чтобы перейти от одной конформации к другой, требуется минимум энергии. Поэтому выделение их в свободном виде практически невозможно. Однако эти изомеры имеют ***неодинаковую устойчивость*** и некоторые из них оказываются энергетически более выгодными. Так, установлено, что ***более устойчивой формой*** в циклогексане является форма ***"кресло"*** *(рис.2).*

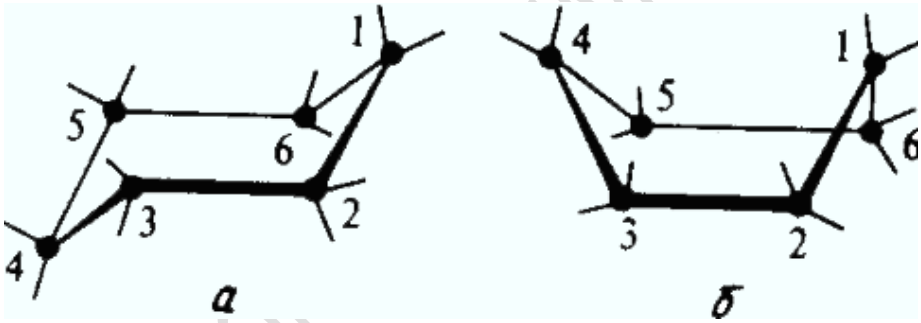


Рисунок 2 – Две конформационные формы молекулы циклогексана: а - форма "кресла"; б- форма "ванны"

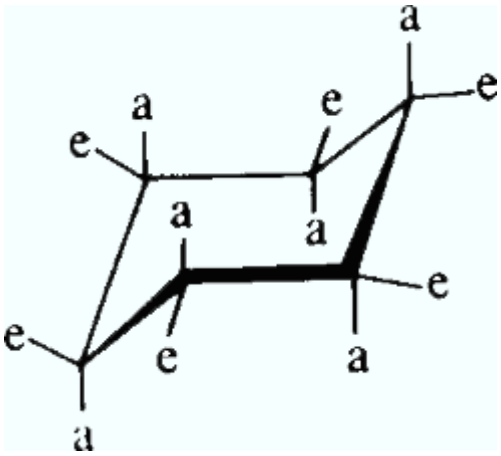


Рисунок 3 – Два типа связей в молекуле циклогексана (форма "кресло")

РЕПОЗИТОРИЙ ГГТУ ИМЕНИ П.О. СУХОГО

В молекуле с формой "кресло" каждый углеродный атом имеет два типа связей: одну ***экваториальную (е) и одну аксиальную (а)*** (рис.). ***Аксиальные связи*** направлены перпендикулярно плоскости циклогексанового кольца, а ***экваториальные*** лежат в этой плоскости и направлены радиально от нее. Такое расположение связей в форме "кресло" делает ее выгоднее "ванны", так как в последнем случае водородные атомы в положениях 1 и 4 оказываются в "заслоненном" положении, что повышает энергию этой конформации. В производных циклогексана возможен взаимный переход аксиальных и экваториальных связей (рис.4).

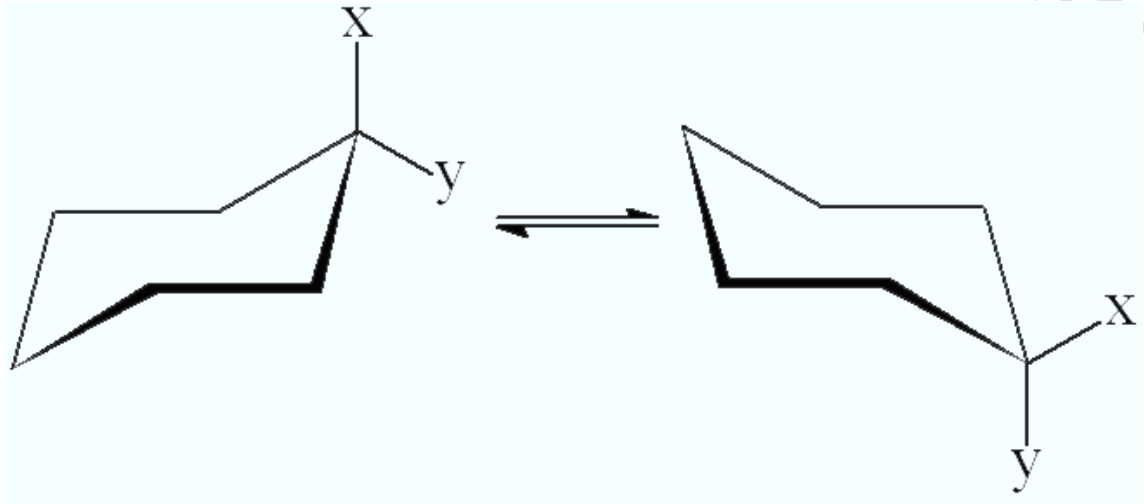


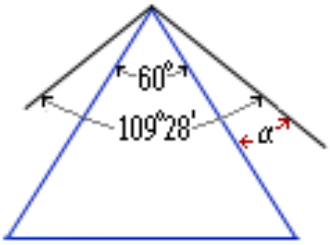
Рисунок 4 – Взаимный переход аксиальных и экваториальных связей в молекуле циклогексана

Физические свойства циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы C_5 – C_{16} – жидкости, начиная с C_{17}, – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответвующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.

2. Химические свойства

Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость. Трех- и четырехчленные циклы (малые циклы), являясь насыщенными, тем не менее, резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов. Валентные углы в циклопропане и циклобутане значительно меньше нормального тетраэдрического угла 109°28’, свойственного sp3-гибридизованному атому углерода.

Угловое напряжение в циклопропане



$$\alpha = \frac{109^\circ 28' - 60^\circ}{2} = 24^\circ 44'$$

Это приводит к большой напряженности таких циклов и их стремлению к раскрытию под действием реагентов. Поэтому циклопропан, циклобутан и их производные вступают в реакции присоединения, проявляя характер ненасыщенных соединений. Легкость реакций присоединения уменьшается с уменьшением напряженности цикла в ряду:

циклопропан > циклобутан >> циклопентан.

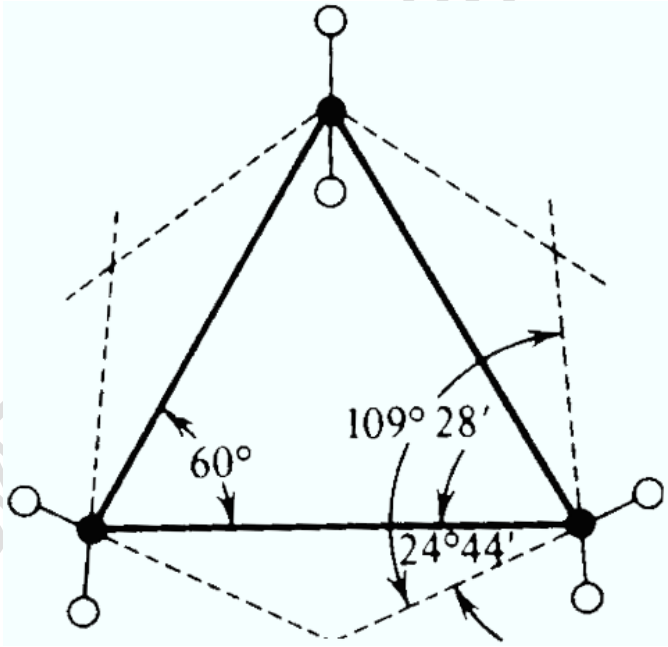


Рисунок5 – Отклонение валентных углов в молекуле циклопропана от нормального (109°28')

На связь между устойчивостью цикла и его строением обратил внимание немецкий химик А. **Байер (1885).** В своей теории он исходил из предположения, что все циклы являются плоскими, а за меру устойчивости цикла принял любое отклонение валентных углов от "нормального" угла 109°28'. Такое отклонение, по мнению Байера, создает

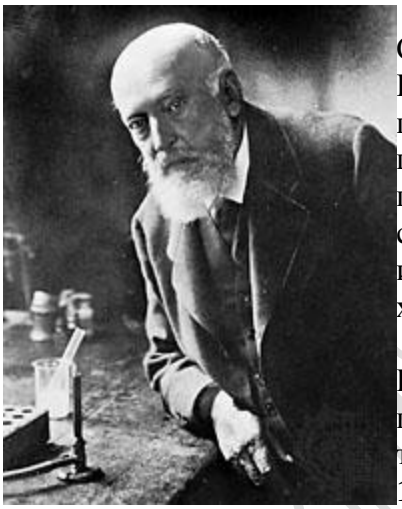
в молекуле напряжение, которое, в свою очередь, понижает ее устойчивость. Например, у циклопропана, который можно представить в виде правильного треугольника, направление валентных связей должно отклоняться от тетраэдрического угла (в расчете на одну связь) на угол :

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$$

Такой расчет дал отклонение валентного угла от нормального для циклобутана +9°44', циклопентана 0°44', циклогексана -5°16' и т.д. Таким образом, согласно теории Байера трех- и четырехчленные циклы должны быть неустойчивы, а пятичленный – устойчив. Это согласуется с экспериментом. Однако теория не могла объяснить причину устойчивости циклогексана, отклонение у которого составляет 5°16'.

Адольф фон Байер

Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer



С 1858 в течение двух лет он вместе с Кекуле работал в Гентском университете в Бельгии, а затем возвратился в Берлин, где читал лекции по химии в Берлинской высшей технической школе. В 1872 Байер переехал в Страсбург и занял место профессора химии в Страсбургском университете. В 1875, после смерти Юстуса фон Либиха, Байер стал преемником этого известного химика-органика, заняв должность профессора химии в Мюнхенском университете.

В 1885 г., в день 50-летия Байера, в знак признания его заслуг перед Германией учёному был пожалован наследственный титул, давший право ставить частицу «фон» перед фамилией. В 1905 Байеру была присуждена Нобелевская премия по химии «за заслуги в развитии органической химии и химической промышленности благодаря работам по органическим красителям и гидроароматическим соединениям». С 1911 Общество немецких химиков присуждает премию и памятную медаль имени Адольфа фон Байера (нем. *Adolf-von-Baeyer-Preis*).

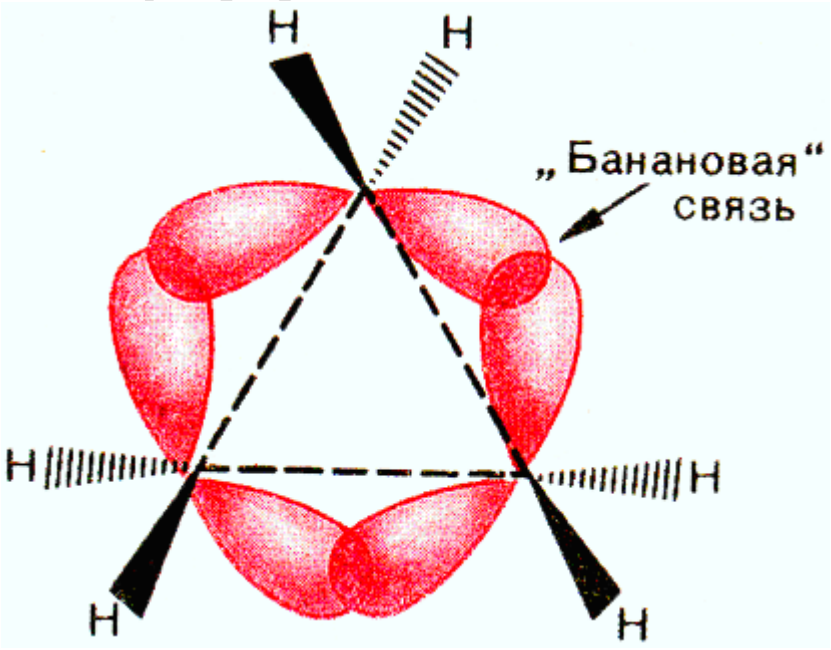
В 1885 Байер выдвинул теорию напряжения, устанавливающую зависимость прочности углеводородных циклов от величины углов между связями углерод-углерод. Ввёл в структурную теорию понятие о цис-транс-изомерии (1888); в 1896 обнаружил цис-транс-изомерию в ряду терпенов.

Для циклопропана межъядерные углы составляют 60º, как в равностороннем треугольнике, для циклобутана – 90º, как в квадрате, а в циклопентане – 108º, как в правильном пятиугольнике. Нормальный валентный угол для атома углерода – 109,5º. Поэтому при расположении в названных соединениях всех атомов углерода в одной плоскости уменьшение валентных углов составляет в циклопропане – 49,5º, в циклобутане – 19,5º, в циклопентане – 1,5º.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Чем больше отклонение валентного угла от нормального, тем более напряжены и, следовательно, непрочны циклы. Однако в отличие от циклопропана циклобутан и циклопентан имеют неплоские циклы. Один из атомов углерода непрерывно выходит из плоскости. Циклобутан существует в виде неплоских "сложенных" конформаций. Циклопентан характеризуется конформацией "конверт". Таким образом, обсуждаемые циклы находятся в колебательном движении, приводящем к уменьшению "заслоненности" атомов водорода у соседних углеродных атомов и снижению напряжения." Только позже было установлено, что циклы (за исключением трехчленного) не находятся в одной плоскости, а принимают в пространстве определенную форму (конформацию). Это приводит к повышению устойчивости цикла. Кроме того, в некоторых циклоалканах (например, в циклопропане) перекрывание орбиталей при образовании (σ-связи происходит не по оси С-С, а в области, несколько сдвинутой наружу цикла (за счет взаимного отталкивания орбиталей).

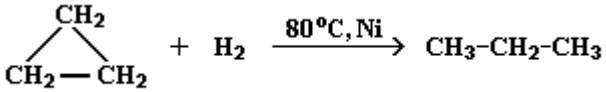
В результате этого угловое напряжение в молекуле уменьшается (так, угол между связями С-С в циклопропане увеличивается от 60 до 104°). Такое перекрывание несколько приближается к боковому перекрыванию, характерному для образования π-связей. Образовавшиеся σ-связи с расположением максимальной электронной плотности вне прямой между ядрами связываемых атомов называют "банановыми". По свойствам они напоминают π-связи. И действительно, циклопропан способен вступать в реакции присоединения (с разрывом цикла).

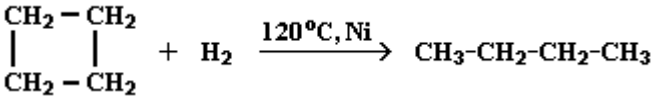


Но одновременно снижается прочность углерод-углеродных связей в цикле, так как области перекрывания орбиталей в этом случае становятся намного меньше, чем при образовании σ-связей в алканах. В циклобутане

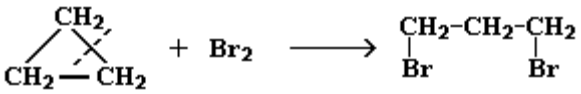
σ-связи также изогнуты относительно оси С-С, но это отклонение гораздо меньше.

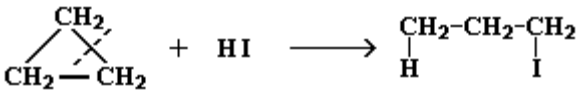
Малые циклы (С3 – С4) довольно легко вступают в реакции гидрирования:



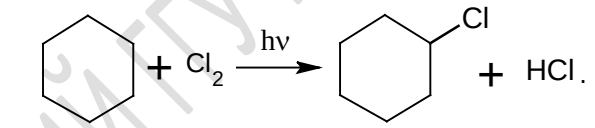


Циклопропан и его производные присоединяют галогены и галогеноводороды:



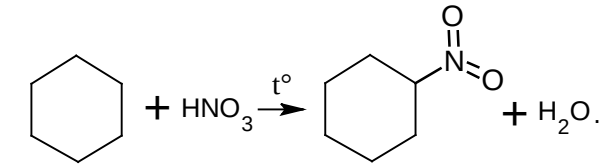


В других циклах (начиная с С5) угловое напряжение снимается благодаря неплоскому строению молекул. Поэтому **для циклоалканов (С5 и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. реакции замещения.**



циклогексан хлорциклогексан

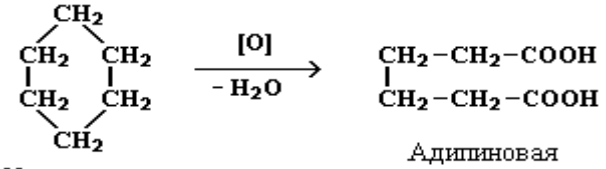
При действии разбавленной азотной кислоты при нагревании протекает реакция **нитрования**:



циклогексан нитроциклогексан

Эти соединения, подобно алканам, вступают также в реакции дегидрирования, окисления в присутствии катализатора и др.

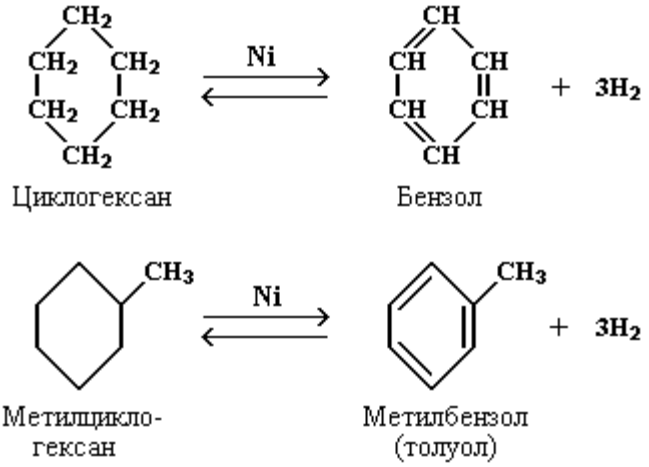
Окисление циклогексана



Циклогексан Адипиновая кислота

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных

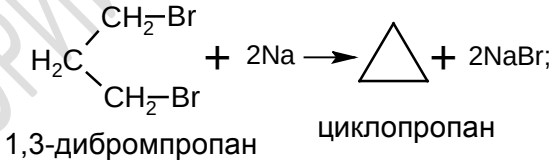


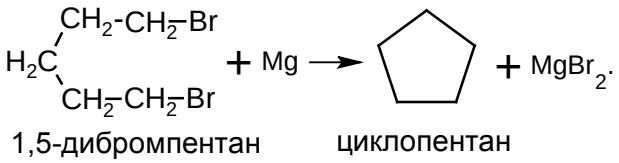
Столь резкое отличие в свойствах циклоалканов в зависимости от размеров цикла приводит к необходимости рассматривать не общий гомологический ряд циклоалканов, а отдельные их ряды по размерам цикла. Например, в гомологический ряд циклопропана входят: циклопропан C_3H_6, метилциклопропан C_4H_8, этилциклопропан C_5H_{10} и т.д.

3. Получение циклоалканов

1. Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – нафтены). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы С5 - С7.

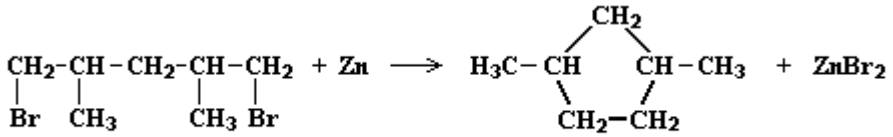
2. Действие активных металлов на дигалогензамещенные алканы (реакция Вюрца) приводит к образованию различных циклоалканов:





Строение образующегося циклоалкана определяется структурой исходного дигалогеналкана. Этим путем можно получать циклоалканы заданного строения. Например, для синтеза 1,3-диметилциклопентана следует использовать 1,5-дигалоген-2,4-диметилпентан:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



1,5-дибром-2,4-диметилпентан 1,3-диметилциклопентан

Существуют и другие методы получения циклоалканов. Так, например, циклогексан и его алкильные производные получают гидрированием бензола и его гомологов, являющихся продуктами нефтепереработки.

Применение

Наибольшее практическое значение имеют циклогексан, этилциклогексан. Циклогексан используется для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама, а также в качестве растворителя. Циклопропан используется в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.

Тема 5: Алкены

4. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
5. Химические свойства. Реакции электрофильного присоединения к двойной связи алкенов, их механизмы. Правило Марковникова и его объяснение. Аллильное хлорирование алкенов, механизм.
6. Способы получения и практическое использование (нет в программе)

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Непредельные углеводороды (ненасыщенные, алкены, олефины) ряда этилена, имеют общую формулу C_nH_{2n}. Они содержат одну двойную углерод-углеродную связь.

Согласно международной номенклатуре названия алкенов происходят от названий соответствующих алканов с заменой суффикса **-ан-** на **-ен-**. Например:

2 атома С → этан → эт**ен**;

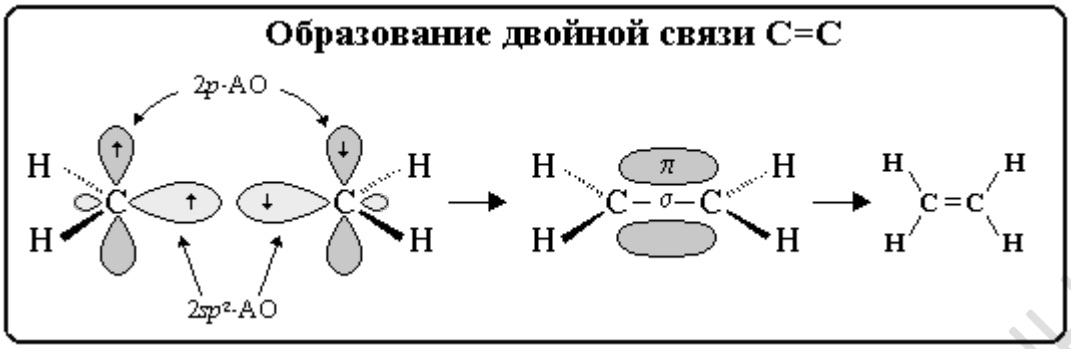
3 атома С → пропан → проп**ен** и т.д.

Строение

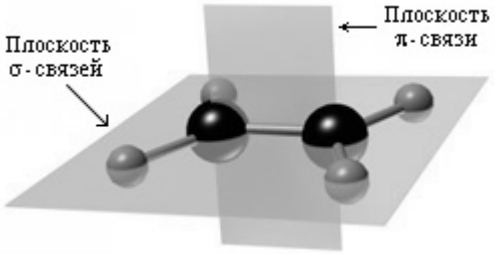
Двойная связь является сочетанием s- и p-связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность). s-Связь возникает при осевом перекрывании sp2-гибридных орбиталей, а p-связь – при боковом перекрывании p-орбиталей

РИО ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

соседних sp2-гибридизованных атомов углерода. Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:



π-Связи, образуемые sp^2-гибридными орбиталями, находятся в одной плоскости под углом 120°. Поэтому молекула этилена имеет плоское строение:

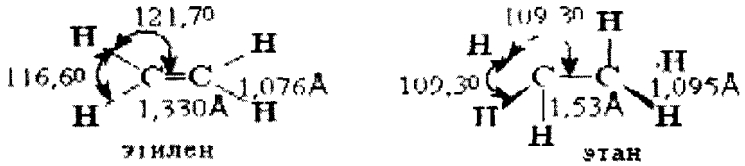


Таким образом, в молекуле этилена существует 5 σ-связей (одна (С-С), четыре (С-Н) и одна π- связь (С-С).

Длина (С-С) связи = 0,154нм, а энергия (С-С) = 350кЖд/моль

Длина (С=С) связи = 0,134нм, а энергия (С=С) = 615кЖд/моль

Ниже приведены валентные углы, длины связей для этилена:



Номенклатура

1. Тривиальная

Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: этилен (этен), пропилен (пропен), бутилен (бутен-1), изобутилен (2-метилпропен) и т.п.

2. Рациональная

По рациональной номенклатуре алкены рассматривают как этилен, у которого атомы водорода замещены на радикалы:

CH_3 —CH=CH—CH_2—CH_3

симметричный метилэтилэтилен

CH_3=^{2}CH—$^3CH_2$—$^4CH_3$

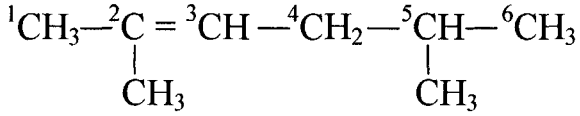
этилэтилен

'CH_3—^{2}CH=$^3CH_2$

метилэтилен

3. Международная

Главная углеродная цепь должна осязательно содержать ***двойную связь.*** Нумерация этой цепи ведётся с того конца, к которому ближе двойная связь. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится после всего названия данного алкена (например, пентен-1, бутен-2 и т. д.). Остальной порядок составления названий аналогичен алканам:

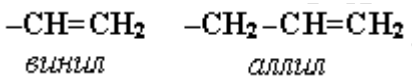


2,5-диметилгексен-2

Номенклатура радикалов

Названия непредельных углеводородных радикалов по международной номенклатуре образуются путём добавления к корню соответствующего алкана суффикса **-енил-**, например, этан - этенил ($CH_2 = CH$ -), пропан - пропенил-2 ($CH_2 = CH - CH_2$ -).

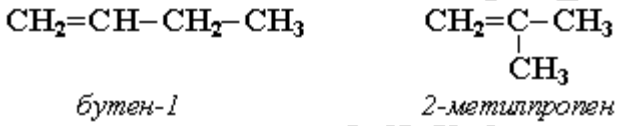
Но гораздо чаще для вышеприведённых радикалов употребляются названия **-винил-** и **-аллил-** соответственно.



Изомерия

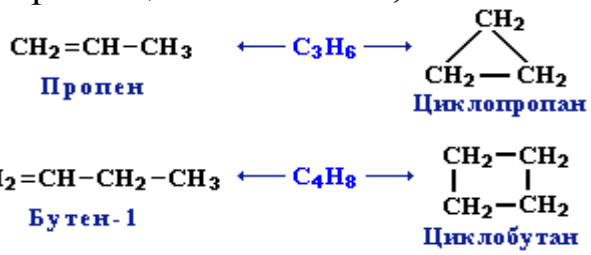
Структурная изомерия алкенов

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):



2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C4H8):

3. Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C3H6:



Пространственная изомерия алкенов

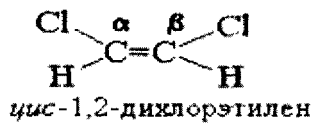
Геометрическая изомерия (π-дистереомерия)

Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения р-связи (р-электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой

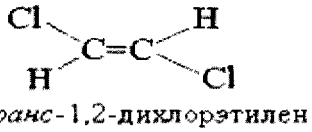
РЕПОЗИТОРИЙ

закрепленности атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной цис-транс-изомерия.

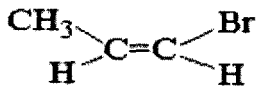
Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости р-связи.



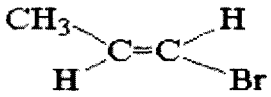
цис-1,2-дихлорэтилен



транс-1,2-дихлорэтилен



цис-1-бромпропен

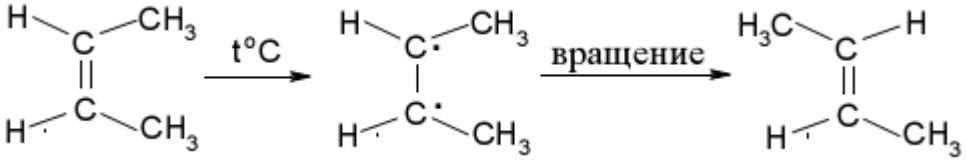


транс-1-бромпропен

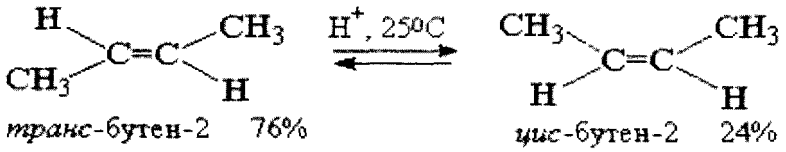
цис-транс-Изомерия не проявляется, если хотя бы один из атомов С при двойной связи имеет 2 одинаковых заместителя. Например,бутен-1 $CH_2=CH–CH_2–CH_3$ не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, т.к. 1-й атом С связан с двумя одинаковыми атомами Н.

Как все диастереомеры, геометрические изомеры имеют различные физические и химические свойства. К разным физическим свойствам относятся температура плавления и температура кипения, дизамещенные циклоалканы к тому же отличаются по оптической активности: цис-изомеры с одинаковыми алкильными заместителями неактивны, тогда как транс-изомеры оптически активны и существуют в виде энантиомеров.

Химические свойства тоже различины, например, в алкенах при нормальных условиях π-связь достаточно прочна, но при нагревании (облучении) цис-изомеры, как менее устойчивые вследствие стерического отталкивания алкильных заместителей, изомеризуются в более устойчивые транс-изомеры:

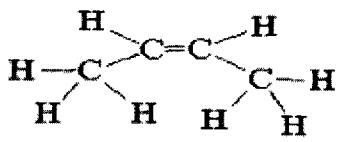


Несмотря на то, что ***цис-транс-изомеризация*** не происходит самопроизвольно при 25 °С, можно легко подобрать условия при которых оба геометрических изомера превращаются друг в друга. Так, например, в присутствии каталитических количеств серной или другой кислоты как из ***цис-,*** так и из ***транс***-бутена-2 образуется равновесная смесь одного и того же состава:

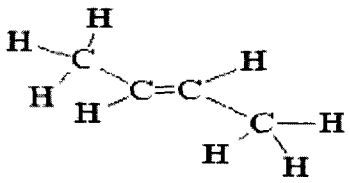


транс-бутен-2 76% *цис*-бутен-2 24%

Для других ациклических алкенов наблюдается аналогичная закономерность и ***транс***-изомер оказывается более стабильным изомером. Меньшая стабильность цис-изомера объясняется стерическими причинами, а именно, взаимным отталкиванием алкильных заместителей, находящихся по одну сторону двойной связи. По своей природе этот эффект аналогичен напряжению, возникающему в заслоненной конформации бутана.



стерическое напряжение в *цис*-бутене-2

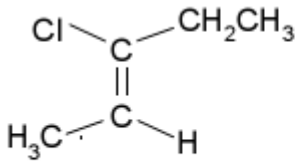


отсутствие стерического напряжения в *транс*-бутене-2

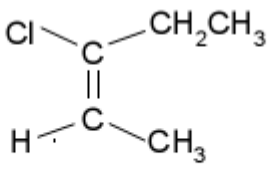
Изомеры *цис*- и *транс*- отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, т.к. сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

Цис- и транс- изомеры алкенов оптически неактивны, ибо имеют плоское строение, т.е. имеют в качестве элемента симметрии плоскость симметрии.

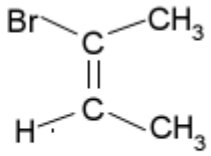
Цис- и транс- терминология становится неудобной, если появляется три или четыре заместителя при двойной связи. Тогда пользуются более универсальной Z,E-номенклатурой, в основу которой положен тот же принцип старшинства заместителей, что и в случае Кана-Ингольда-Прелога. Если два самые старшие заместители находятся с одной стороны двойной связи, изомер обозначается символом Z (нем. zusammen - вместе), а если по разные стороны - E (entgegen -напротив). Примеры:
Эти примеры показывают, что обозначение Z,E и цис, транс- далеко не всегда синонимы.



Z-3-хлорпентен-2



E-3-хлорпентен-2



E-2-бромбутен-2

Физические свойства

Углеводороды ряда этилена - бесцветные вещества следующего агрегатного состояния:

$\underbrace{C_2H_4 \ldots C_4H_8}$, газы

$\underbrace{C_5H_{10} \ldots C_{16}H_{32}}$, жидкости

$\underbrace{C_{17}H_{34} \ldots .}$, твёрдые вещества

Температуры кипения и плавления гомологов этилена нормального (неразветвлённого) строения возрастают с увеличением числа атомов углерода в цепи. Алкены с разветвлённой цепью имеют более низкую температуру кипения по сравнению с изомерами нормального строения. Температура кипения цис-изомеров выше, чем транс-изомеров, а температура плавления -наоборот.

Так как алкены малополярны, то они плохо растворимы в воде (однако, лучше, чем соответствующие алканы, так как легко поляризуются), но хорошо растворимы в органических растворителях. Этилен и пропилен горят «кипящим» пламенем.

2. Химические свойства

Химические свойства алкенов определяются строением и свойствами двойной связи C=C, которая значительно активнее других связей в молекулах этих соединений. Алкены химически более активны, чем алканы.

Характеристики углерод-углеродных связей:

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм
C–C	348	0,154
C=C	620	0,133

E (энергия двойной связи) C=C ($\sigma + \pi$) 620 кДж/моль

E_σ (энергия σ -связи) C-C 348 кДж/моль

Отсюда E_π (энергия π -связи) 272 кДж/моль,

Поэтому для алкенов наиболее характерны реакции, протекающие за счет раскрытия менее прочной π -связи. При этом π -связь (в исходном алкене) преобразуется в σ -связь в продукте реакции. Исходное ненасыщенное соединение превращается в насыщенное без образования других продуктов, т.е. происходит *реакция присоединения*.

Механизмы реакции присоединения к алкенам:

1. За счет электронов π-связи в молекулах алкенов имеется область повышенной электронной плотности (облако π-электронов над и под плоскостью молекулы). Поэтому двойная связь склонна подвергаться атаке электрофильным (электронодефицитным) реагентом. В этом случае будет происходить гетеролический разрыв связей, и реакция пойдет по ***ионному*** механизму как **электрофильное присоединение.**

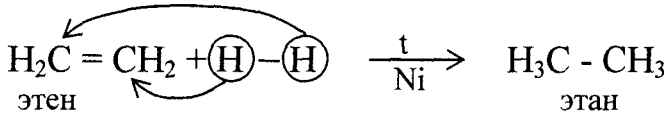
Механизм электрофильного присоединения обозначается символом $\mathbf{A_E}$ (по первым буквам английских терминов: A – addition [присоединение], E - electrophile [электрофил]).

2. С другой стороны, углерод-углеродная σ-связь, являясь неполярной, может разрываться гомолитически, и тогда реакция будет

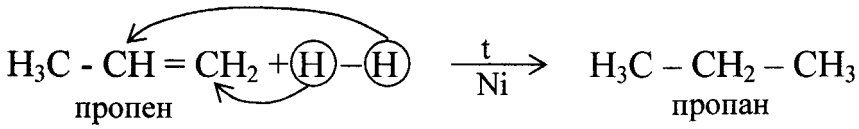
идти по ***радикальному*** механизму. Механизм радикального присоединения обозначается символом $\mathbf{A_R}$ (R – radical - радикал).
Механизм присоединения зависит от условий проведения реакции.
Кроме того, алкенам свойственны реакции изомеризации и окисления (в том числе реакция горения, характерная для всех углеводородов).

К реакциям электрофильного присоединения A_E относятся:

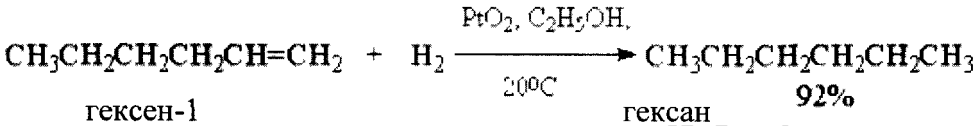
1. <u>Реакция гидрирования</u> (присоединение водорода). При действии водорода на алкены при нагревании и в присутствии катализаторов (M, Pt, Pd) π-связь разрывается и по месту её разрыва присоединяются атомы водорода. Продуктами реакции в данном случае являются предельные углеводороды:



этен — этан

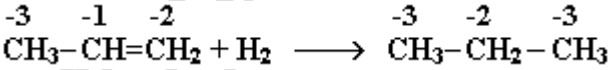


пропен — пропан



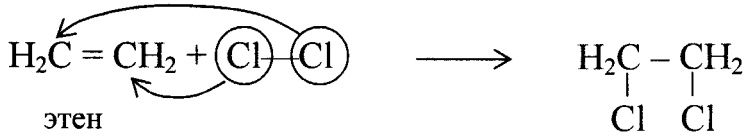
гексен-1 — гексан

Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:



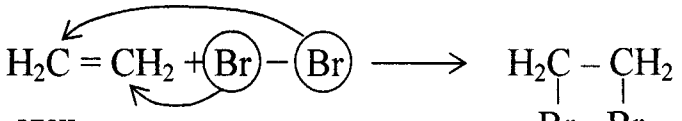
Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления. Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового топлива.

2. <u>Реакция галогенирования</u> (присоединение галогенов). Реакция протекает легко с хлором (Cl_2), несколько труднее с бромом (Br_2), наиболее трудно - с йодом (I_2). Фтор слишком активен и вызывает деструкцию алкена. В результате реакции образуются дигалогенпроизводные предельных углеводородов с атомами галогена при соседних углеродных атомах:



этен — 1,2-дихлорэтан

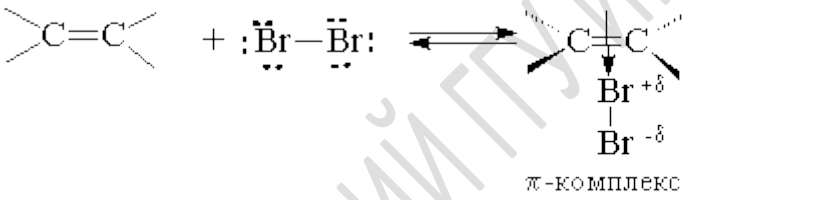
Реакция с ***раствором Br_2 («бромная вода») является качественной на наличие кратной связи (в данном случае - двойной).*** Бурая окраска раствора при пропускании через него непредельного углеводорода при этом исчезает, то есть раствор обесцвечивается:



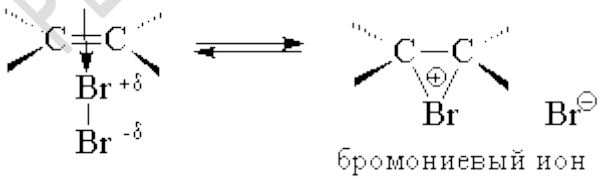
Для проведения качественной реакции также можно применять окрашенные в коричневый цвет растворы йода. Присоединение йода к алкенам в большинстве случаев представляет собой обратимую реакцию, равновесие которой смещено в сторону исходных реагентов. Быстрое обесцвечивание раствора брома в CCl_4 служит одним из простейших тестов на ненасыщенность, поскольку и алкены, и алкины, и диены быстро реагируют с бромом.

Механизм реакции электрофильного присоединения

На первой стадии происходит поляризация молекулы галогена под действием электронов π -связи алкена. Атом галогена, приобретающий некоторый дробный положительный заряд, образует с электронами π -связи нестабильный интермедиат, называемый π -комплексом или комплексом с переносом заряда. Следует отметить, что в π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-нибудь конкретным атомом углерода; в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π-связи как донора и галогена как акцептора.

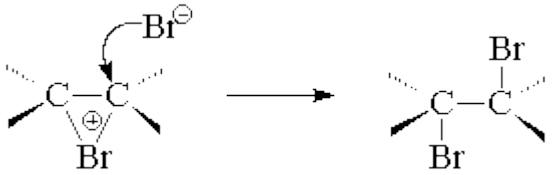


Далее π-комплекс превращается в циклический бромониевый ион. В процессе образования этого циклического катиона происходит гетеролитический разрыв связи Br-Br и пустая p-орбиталь sp^2-гибридизованного атома углерода перекрывается с p-орбиталью "неподеленной пары" электронов атома галогена, образуя циклический ион бромония.



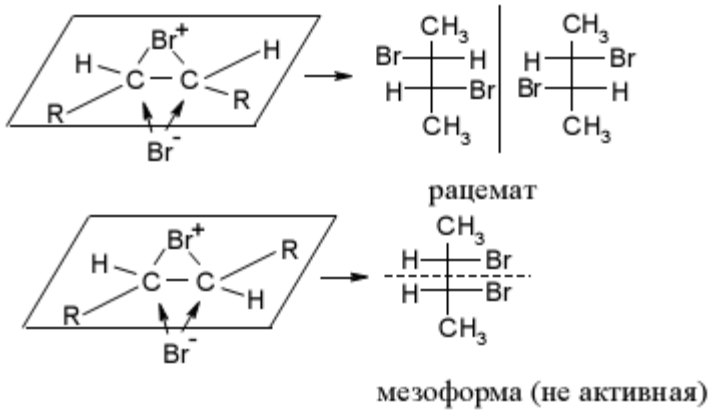
На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака бромид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИ



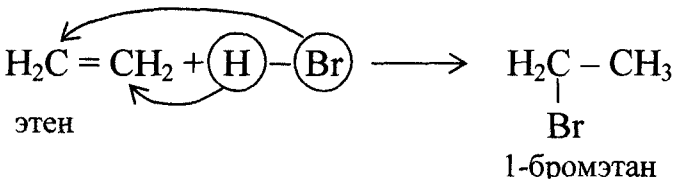
Присоединение бромид-аниона на второй стадии происходит в **анти-положени**е, т.е. с противоположной стороны по отношению к уже присоединившемуся катиону Br. Поэтому реакция **стереоспецифична**:

- из цис-бутена-2 образуются энантиомеры,
- из транс-бутена-2 — мезоформа:



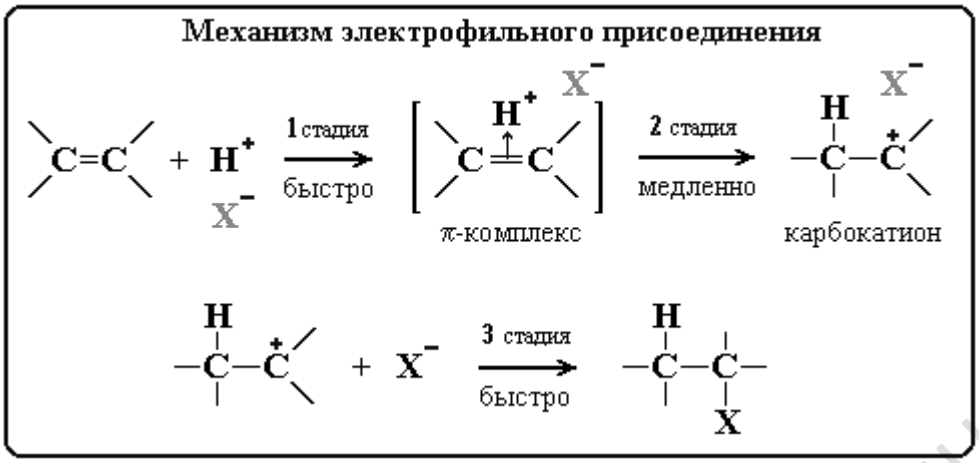
3. **<u>Реакция гидрогалогенирования</u>** (присоединение галогеноводородов). В результате реакции образуются моногалогенпроизводные предельных углеводородов. При этом наиболее легко присоединяется HI, труднее -HBr, наиболее трудно - HC1.

При взаимодействии галогеноводорода с этиленом безразлично, к какому атому углерода по месту разрыва двойной связи будет присоединяться атом галогена, а к какому - атом водорода, так как оба атома углерода равноценны (каждый из них соединён с двумя атомами водорода). Например:



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения $\mathbf{A_E}$ с гетеролитическим разрывом связей. Электрофилом является протон H+ в составе молекулы галогеноводорода HX (X - галоген).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ им.



Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $CH_2{=}CH{-}CH_3$) определяется правилом Марковникова:

В реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода).
Так, в реакции HCl с пропиленом из двух возможных структурных изомеров 1-хлорпропана и 2-хлорпропана, образуется последний:

$$\underset{\textit{пропилен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + HCl \longrightarrow \underset{\textit{2-хлорпропан}}{CH_3{-}CHCl{-}CH_3}$$

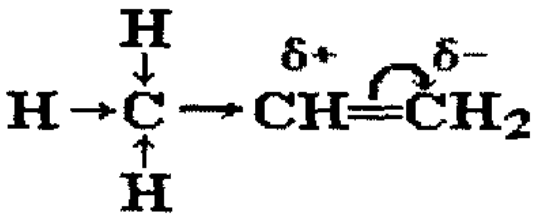
Эта закономерность была первоначально установлена **эмпирически**. В современной органической химии дано теоретическое обоснование правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность.

Объяснение правила Марковникова

Правило Марковникова объясняется +*I*-эффектом (положительными ндуктивным электронным эффектом) алкильных групп. Например, в молекуле пропилена $CH_3{-}CH{=}CH_2$ метильная группа CH_3 за счет суммирования небольшой полярности трех C–H связей является донором электронов и проявляет +*I*-эффект по отношению к соседним атомам углерода. Это вызывает смещение подвижных электронов двойной связи в сторону более гидрогенизированного атома углерода (в группе $=CH_2$) и появлению на нем частичного отрицательного заряда

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

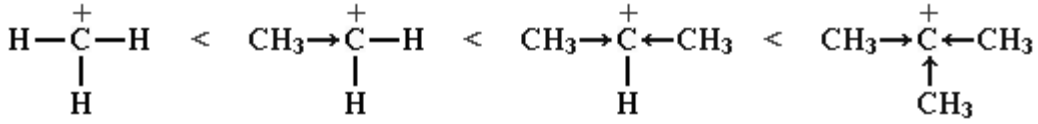
Распределение электронной плотности в молекуле пропилена



На менее гидрогенизированном атоме углерода (в группе -CH=) возникает частичный положительный заряд (**+)**, **присоединение электрофильной частицы H^+ происходит к более гидрогенизированному углеродному атому**, а электроотрицательная группа X присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода.

Кроме того, следует учитывать также относительную **устойчивость промежуточных частиц** (карбокатионов), образующихся на лимитирующей стадии реакции, поскольку реакция идет в том направлении, на которомобразуются наиболее устойчивые частицы и, соответственно, более низкая энергия активации).

Устойчивость карбокатиона возрастает с увеличением числа алкильных групп, которые за счет +*I*-эффекта уменьшают положительный заряд на атоме углерода:

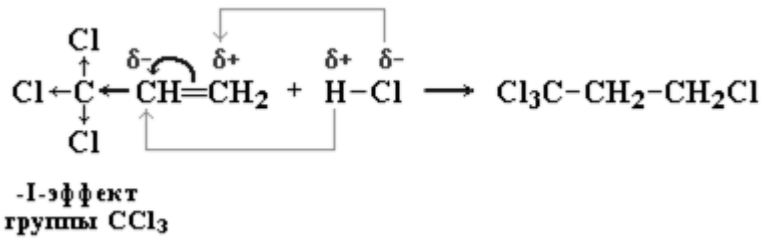


метил-катион (наименее устойчивый) — *первичный карбокатион* — *вторичный карбокатион* — *третичный карбокатион* (наиболее устойчивый)

Современная формулировка правила Марковникова: электрофильное присоединение к двойной связи идет через образование наиболее устойчивого карбокатиона.

Правило Марковникова нарушается, если

- заместитель при двойной связи оттягивает электронную плотность на себя, т.е. проявляет электроноакцепторные свойства (–I и/или –M-эффект). Например, в реакции трихлорпропена Cl3C-CH=CH2 с HX водород присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода, а X – к более гидрогенизированному. Это обусловлено тем, что группа CCl3 проявляет отрицательный индуктивный эффект и π-электронная плотность связи C=C смещена к менее гидрогенизированному атому углерода.



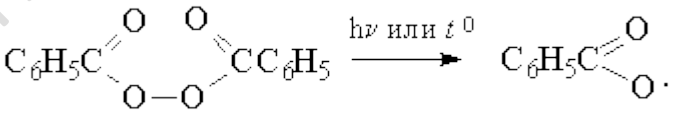
• реакция присоединения идет не по электрофильному, а по радикальному механизму. Так, реакция HBr с пропиленом в присутствии пероксидов (H_2O_2 или R_2O_2), образующих свободно-радикальные частицы (HO• или RO•), происходит по радикальному механизму и идет против правила Марковникова.

Присоединение бромоводорода по Харашу.

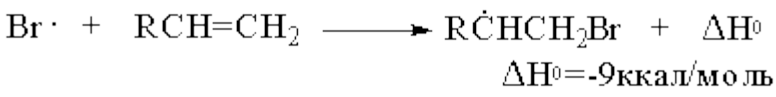
Было установлено, что при полном отсутствии кислорода или пероксидов гидробромирование алкенов строго подчиняется правилу Марковникова. Однако в присутствии кислорода или каталитических количеств пероксидов присоединение HBr осуществляется против правила Марковникова (анти-марковниковское присоединение). Наиболее эффективными инициаторами анти-марковниковского присоединения HBr к алкенам оказались пероксиды, такие как перекись бензоила (C6H5COO)2, трет-бутилгидропероксид (CH3)3COOH и др. Рациональное объяснение этого явления было дано **М. Харашем (1933 г).** Он показал, что механизм реакции изменяется с электрофильного на радикальный, что в свою очередь приводит к полному изменению региоселективности гидробромирования алкена.

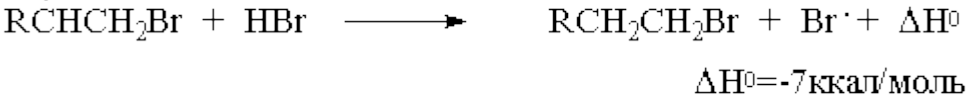
Присоединение бромистого водорода, инициируемое кислородом или перекисями, осуществляется по цепному радикальному механизму. Инициирование радикальной цепи заключается в образовании атома брома, который вызывает развитие радикальной цепи.

Зарождение цепи



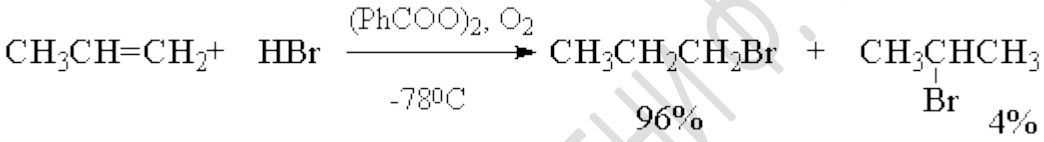
Развитие цепи





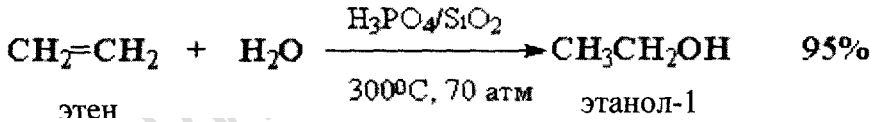
РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Образование радикала Br· при зарождении цепи происходит в результате взаимодействия перекисного радикала или кислорода с бромистым водородом. С чисто энергетической точки зрения образование C6H5COOH и Br. гораздо выгоднее, чем образование C6H5COOBr и H., поскольку энергия связи O-H значительно превышает энергию связи O-Br и, следовательно, в радикальном процессе образование C6H5COOH и Br. предпочтительнее. Обе стадии развития цепи экзотермичны и характеризуются низкой энергией активации, что обеспечивает развитие цепного процесса. Атом брома присоединяется к концевому атому углерода алкена с образованием более замещенного вторичного радикала. Аналогично карбокатионам, вторичные алкильные радикалы стабильнее первичных. Поэтому на первой стадии развития цепи образуется только вторичный радикал RCH. CH2Br, а не первичный радикал RCHBrCH2. В конечном итоге это приводит к анти-марковниковскому продукту радикального гидробромирования RCH2CH2Br.

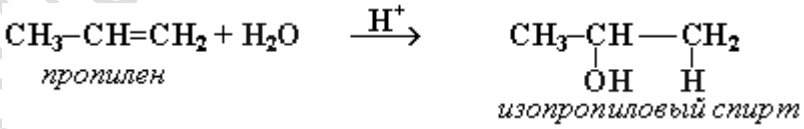


4. Реакция гидратации

Гидратация простейших алкенов - этилена и пропилена - представляет собой важный промышленный метод получения этилового и изопропилового спиртов. Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот по механизму электрофильного присоединения:



В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова.

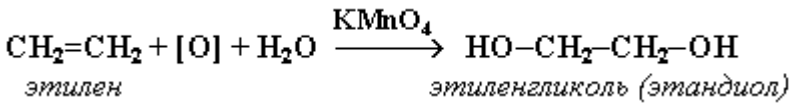


Реакции окисления алкенов:

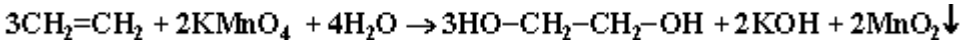
Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

Цис-дигидроксилирование:

1. **Мягкое окисление алкенов** водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (***реакция Вагнера***):



Полное уравнение реакции:



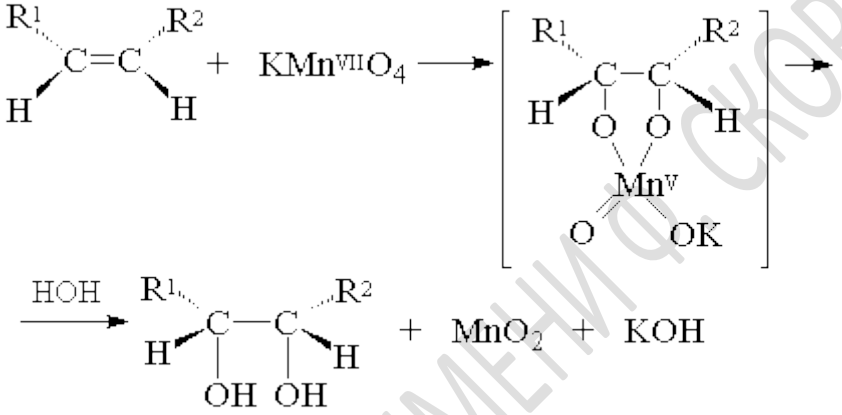
Электронный баланс:

$$2 \mid MnO_4^- + 2H_2O + 3e \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \quad \text{восстановление}$$
$$3 \mid C_2H_4 + 2OH^- - 2e \longrightarrow C_2H_4(OH)_2 \quad \text{окисление}$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 \longrightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + 3C_2H_4(OH)_2$$

В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора KMnO4. Поэтому она используется как качественная реакция на алкены.

Первоначально при окислении алкенов перманганатом калия образуется циклический эфир марганцевой кислоты, который немедленно гидролизуется до вицинального диола.



При жестком окислении алкенов кипящим раствором $KMnO_4$ в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:

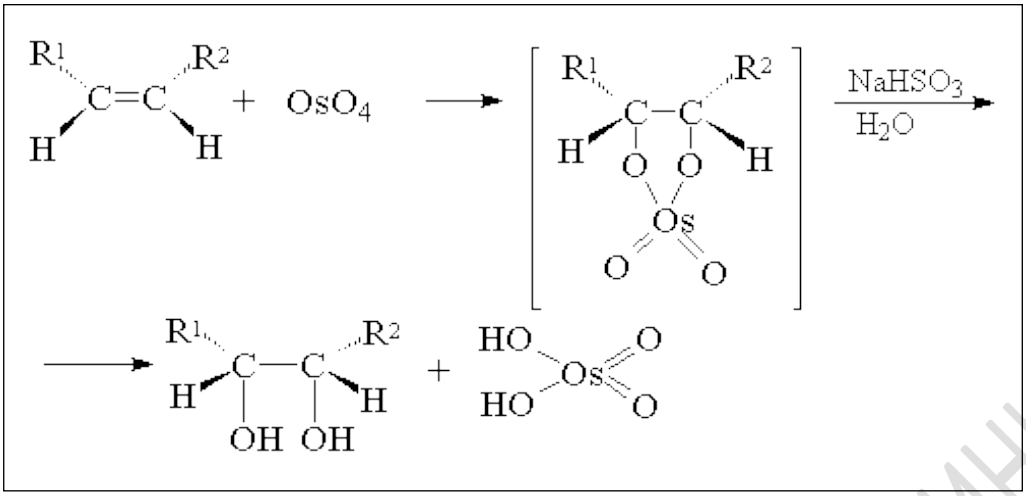
$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + 4[O] \xrightarrow{KMnO_4\ (H^+),\ t} 2\,CH_3COOH$$

бутен-2 — *уксусная кислота*

2. Цис-дигидроксилирование тетраоксидом осмия

Другой метод *син*-гидроксилирования алкенов под действием оксида осмия (VIII) OsO_4 был предложен Р. Криге в 1936 году. Тетраоксид осмия представляет собой бесцветное, летучее, кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире, диоксане, пиридине и др. органических растворителях. При взаимодействии тетраоксида осмия с алкенами в эфире или диоксане образуется черный осадок циклического эфира осмиевой кислоты - осмат, который легко может быть изолирован в индивидуальном виде. Присоединение OsO_4 к двойной связи заметно ускоряется в растворе в пиридине. Разложение осматов до вицинальных гликолей достигается действием водного раствора гидросульфита натрия или сероводородом.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

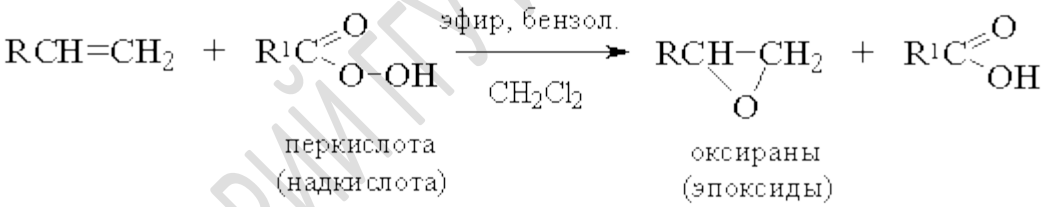


Выходы продуктов *син*-гидроксилирования алкенов в этом методе значительно выше, чем при использовании перманганата в качестве окислителя. Важным достоинством метода Криге является отсутствие продуктов окислительного расщепления алкенов, характерного для перманганатного окисления.

4. **Эпоксидирование (реакция Н.А. Прилежаева, 1909 г)**

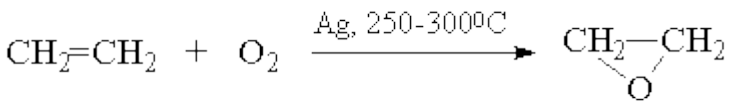
эпоксидирование (по Прилежаеву)

Ациклические и циклические алкены при взаимодействии с перкислотами (надкислотами) RCOOOH в неполярной, индифферентной среде образуют эпоксиды (оксираны), поэтому сама реакция носит название реакции эпоксидирования.



Согласно современной номенклатуре ИЮПАК – трехчленный цикл с одним атомом кислорода носит название оксиран.

Алкены с двойной связью, сопряженной с карбонильной группой или другим акцепторным заместителем, малоактивны и для их окисления лучше использовать более сильные окислители, такие как трифторперуксусная кислота, получаемая из ангидрида трифторуксусной кислоты и 90%-ной перекиси водорода в хлористом метилене. Простейший оксиран - окись этилена получают в промышленности окислением этилена кислородом в присутствии серебра, как катализатора.



эпоксид

5. **Окисление в присутствии солей палладия:**

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Окисление этилена в присутствии солей палладия (Вакер-процесс) приводит к ацетальдегиду, а окисление гомологов этилена идет по наиболее гидрогенизирован-ному атому углерода с образованием кетонов:

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow \rightarrow \quad CH_3{-}COH + Pd + HCl$$

этилен — этаналь

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[PdCl_2]{O_2} R\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Эта реакция усовершенствована до промышленного способа получения уксусного альдегида из этилена. Добавлением к реакционной смеси $CuC1_2$ достигается возврат палладия в реакцию, а продуванием воздуха регенерируется $CuC1_2$ из CuCl:

$Pd + CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$

$2CuCl + HC1 + 1/2\ O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$

т. образом этилен окисляется кислородом в присутствии солей ртути и меди.

6. Полное окисление (горение):

$$2C_nH_{2n} + 3nO_2 \longrightarrow 2n\,CO_2 + 2n\,H_2O + Q$$

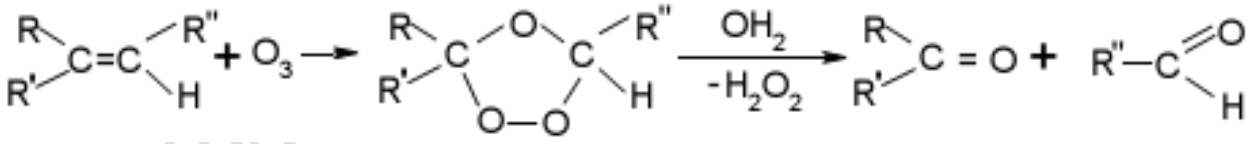
$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O + Q$$

Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси.

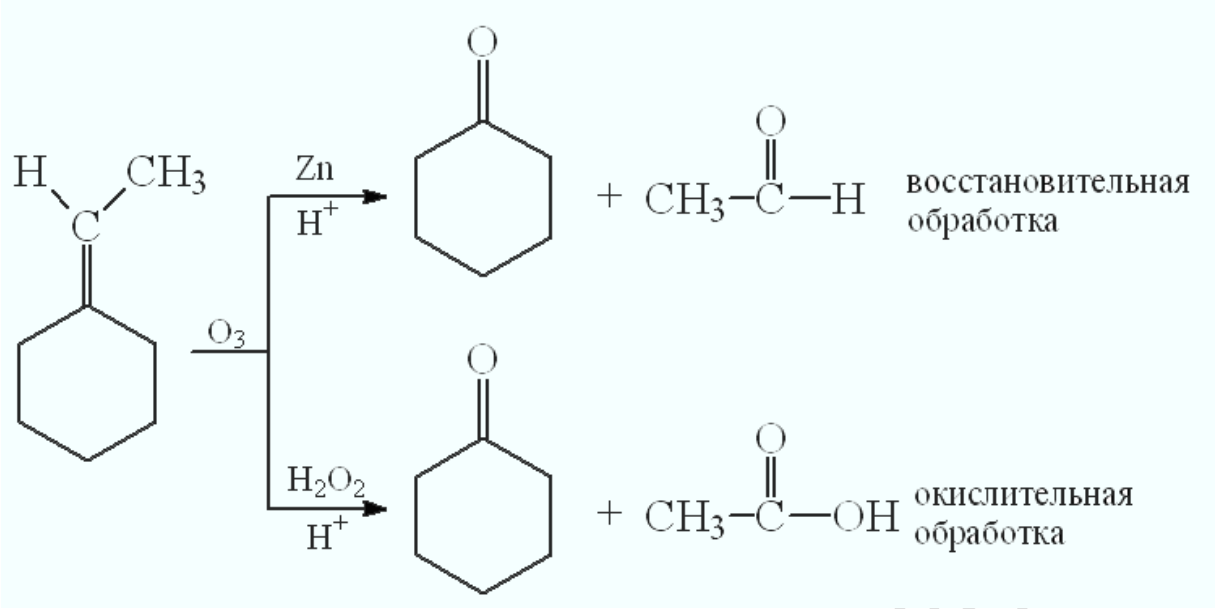
7. Реакции озонирования.

Если гидролиз полученного озонида проводить в присутствии окислителя (окислительная обработка), то одним из продуктов реакции оказывается карбоновая кислота; она получается при окислении первоначально образовавшегося альдегида. Кетоны образуются при обоих способах гидролиза озонида.

Например:



Если атом углерода при двойной связи связан с двумя радикалами - образуется кетон, если с одним – альдегид, если конечная группа CH_2 - образуется формальдегид.



Гидроборирование алкенов и использование в синтезе спиртов.

Гидроборирование алкенов, открытое Г. Брауном в 1959 г., в настоящее время приобрело очень большое значение в органическом синтезе, особенно в многостадийных синтезах биологически активных природных соединений. Гидроборирование алкенов представляет собой присоединение гидридов бора по двойной

$$3\,RCH{=}CH_2 + BH_3 \xrightarrow{ТГФ} \underset{\text{триалкилборан}}{(RCH_2CH_2)_3B}$$

Гидроборирование в данном случае включает три стадии. На первой стадии боран присоединяется к алкену с образованием моноалкилборана.

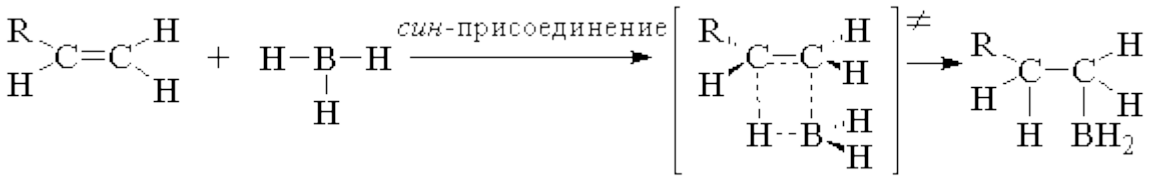
$$RCH{=}CH_2 + BH_3 \xrightarrow{ТГФ} \underset{\text{моноалкилборан}}{RCH_2CH_2BH_2}$$

Моноалкилборан содержит две связи B-H, поэтому последовательно присоединяет еще две молекулы алкена:

$$RCH_2CH_2BH_2 \xrightarrow{RCH=CH_2,\ ТГФ} (RCH_2CH_2)_2BH \xrightarrow{RCH=CH_2,\ ТГФ} (RCH_2CH_2)_3B$$

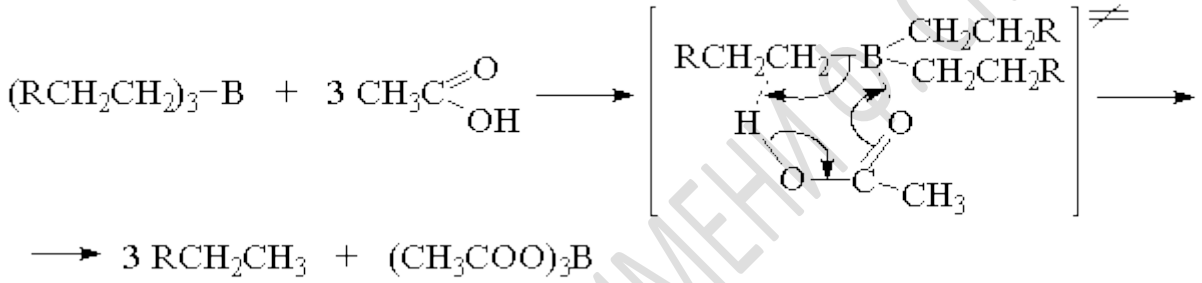
Присоединение борана к двойной связи происходит региоселективно против правила Марковникова таким образом, что атом бора оказывается связанным с наименее замещенным атомом углерода при двойной связи. Присоединение борана по двойной связи происходит стереоспецифично как *син*-присоединение с одновременным связыванием атома бора и водорода с двумя атомами углерода при двойной связи. Поэтому обе новые связи C-B и C-H образуется с одной и той же стороны кратной связи. Для этой реакции предложено четырехцентровое переходное состояние

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



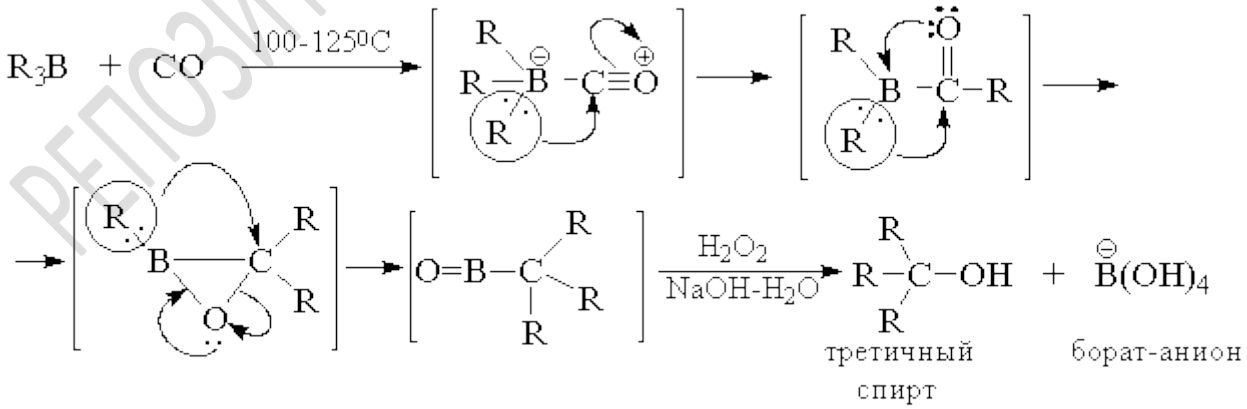
Региоселективность присоединения BH_3 легко предсказать на основании как электронных, так и стерических факторов. Бор обладает меньшей электроотрицательностью (2,0) по сравнению с водородом (2,2), поэтому связь B^{δ} + $-H^{\delta}$ - должна быть слабополярной. Кроме того, атом бора в боране является электронодефицитным центром с пустой *p*-орбиталью, что определяет его электрофильные свойства.

В целом гидроборирование алкенов с последующим кислотным расщеплением триалкилборанов представляет собой легко доступный и удобный способ превращения алкенов в алканы.



Применение триалкилборанов в органическом синтезе получило дальнейшее развитие после того, как была открыта реакция карбонилирования бороорганических соединений (Г. Браун, М. Рашке, 1967 г.).

Если триалкилборан нагревают с монооксидом углерода при 100-120° при атмосферном давлении, то происходит миграция всех трех алкильных групп и после окисления щелочным раствором перекиси водорода образуется третичный спирт.

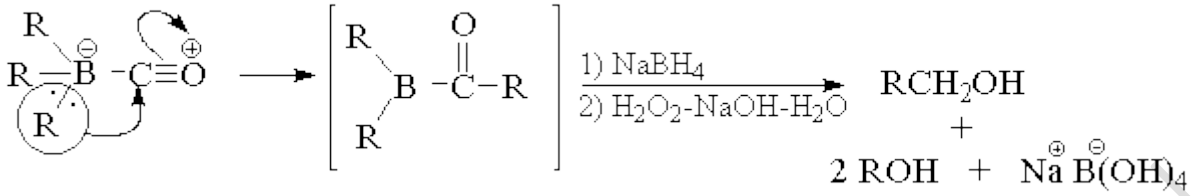


Эта реакция представляет собой удобный метод превращения алкена в третичный спирт с высоким выходом.

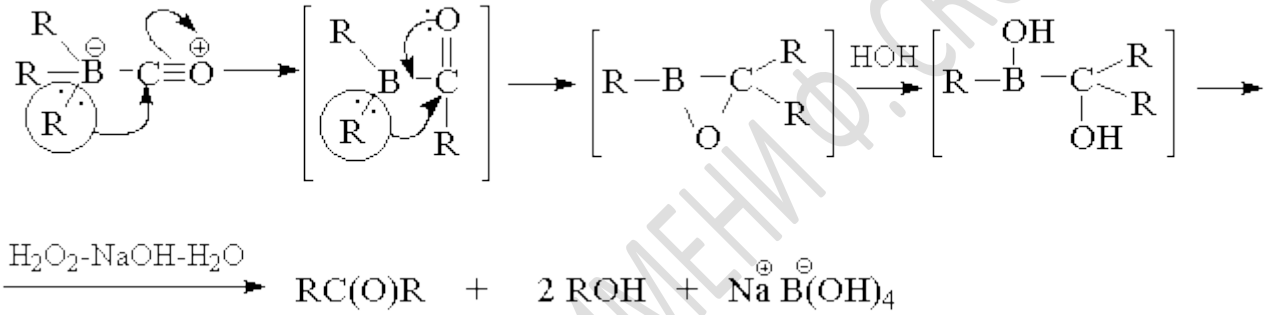
При наличии в реакционной смеси других реагентов реакцию можно остановить на стадии миграции одной или двух алкильных групп. Если

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

карбонилирование проводят в присутствии боргидрида натрия, образуются первичные спирты. Первичный, спирт получается в результате восстановления под действием $NaBH_4$ интермедиата, образующегося после миграции только одной алкильной группы.

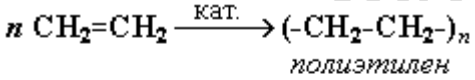


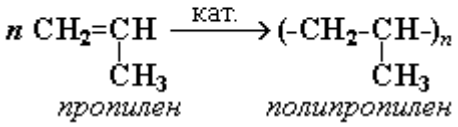
В присутствии эквимолярного количества воды реакция останавливается на стадии миграции двух алкильных групп. Последующее расщепление борэпоксида щелочным раствором перекиси водорода приводит к симметричному кетону с высоким выходом.



Реакции полимеризации

Полимеризация – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера), сопровождающаяся разрывом кратных связей и не сопровождающаяся образованием побочных продуктов.





Число *n* называется степенью полимеризации. Реакции полимеризации алкенов идут в результате присоединения по кратным связям.

Как все цепные реакции, процессы полимеризации состоят из 3 стадий:

1) инициирование (зарождение) цепи,
2) развитие цепи.
3) обрыв цепи.

Механизмы полимеризации - радикальный и ионный, чаще всего катонный. Инициаторы радикальной полимеризации: пары активных металлов (Na*), кислород воздуха (O'-O''), пероксиды (например, пероксид

ацетила). Катализаторы (инициаторы) катион ной полимеризации - кислоты Льюиса (A1CЬ, BP_3 и т.д.). Пример радикальной полимеризации:

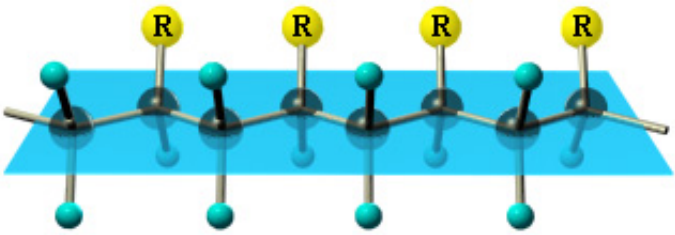
При различных условиях получают различные виды полиэтилена:

- **полиэтилен низкого давления** получают при давление близком к норме, но необходим катализатор Циглера-Натта) - ($Al(C_2H_5)_3$ + $TiCl_4$), таким способом получают полиэтилен для технических целей;
- **полиэтилен среднего давления** получают при P = 150-200 атм с использованием катализатора (оксиды хрома и алюминия);
- **полиэтилен высокого давления** получают при P = 1500-2000 атм, а катализатором является небольшое количество O_2, этим способом получают наиболее чистый полиэтилен.

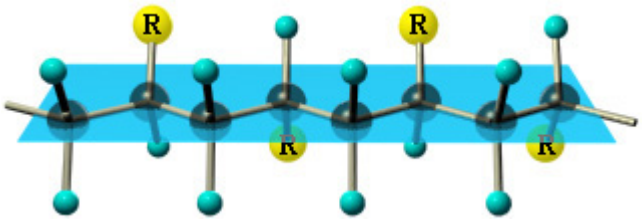
Пространственное строение макромолекул, образованных виниловыми мономерами CH_2=CH–R (к виниловым мономерам относят соединения, содержащие группу *винил* –CH=CH_2). Если представить макромолекулу **(–CH_2–CHR–)$_n$** в виде вытянутой цепи, то все атомы углерода, имеющие тетраэдрическое строение (sp^3-гибридизация), окажутся в одной плоскости в виде зигзагообразного скелета С–С-связей с углами 109°28'.

Группы (или заместители) R могут занимать по отношению к этой плоскости различные положения в пространстве. Рассмотрим это на примере отрезка цепи, включающего 4 звена, соединенных по типу "голова-хвост".

1. Заместители R расположены по одну сторону от плоскости главной цепи:



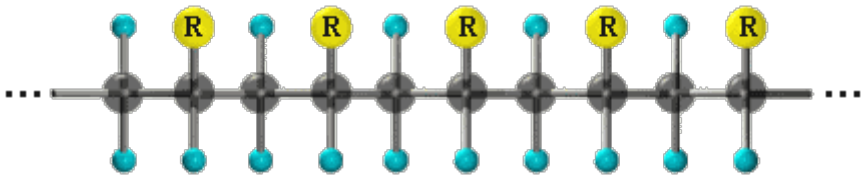
2. Заместители R находятся по разные стороны от главной цепи:



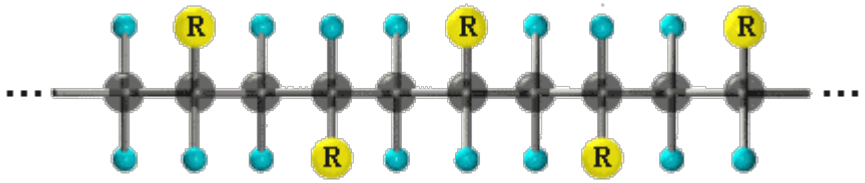
Полимер называется **стереорегулярным**, если заместители R в основной цепи макромолекул **(–CH_2–CHR–)$_n$** расположены упорядоченно:

- или все они находятся по одну сторону от плоскости цепи (такие полимеры называют **изотактическими**)

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



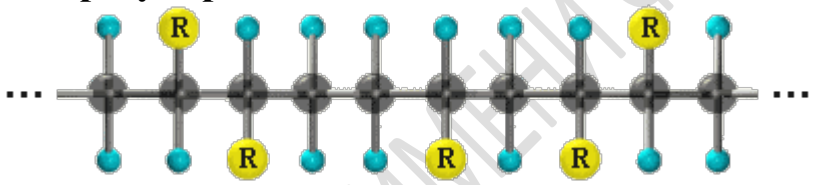
- или строго очередно по одну и другую стороны от этой плоскости (**синдиотактические полимеры**)



["синдио" означает "над-под"]

Стереорегулярные полимеры способны кристаллизоваться, они обладают большей прочностью и теплостойкостью.

Если боковые заместители в макромолекулах располагаются в беспорядке относительно плоскости основной цепи, то такой полимер является **стереонерегулярным** или **атактическим**.

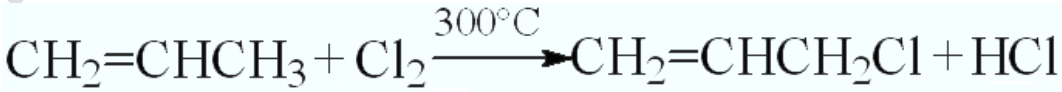


Атактические полимеры не способны кристаллизоваться и уступают по большинству эксплуатационных свойств стереорегулярным полимерам такого же химического состава.

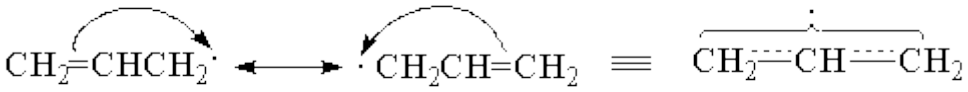
Изотактический полимер представляет собой кристаллическое высоко плавящееся вещество, из которого делают высоко прочные волокна, тогда как **атактический полимер** плавится на 200 С при более низкой температуре, чем изотактический. Причина такого различия свойств - более плотная упаковка молекул изо тактического полимера, которые к тому же закручены в спираль.

Аллильное хлорирование алкенов, механизм

При очень высоких температурах (около 300 С) пропен реагирует с хлором, образуя аллилхлорид. Однако здесь имеет место не присоединение, а замещение.

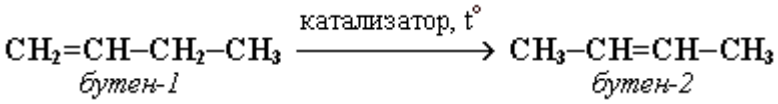


Стабильность аллил-радикала обусловлена резонансной **делокализацией не спаренного электрона по единой π-электронной системе.**

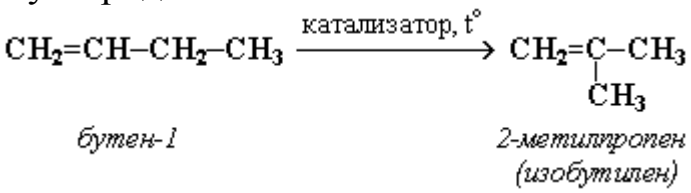


Реакции изомеризации алкенов

Алкены вступают в реакцию изомеризации при нагревании в присутствии катализаторов (Al2O3). Изомеризация алкенов приводит или к перемещению π–связи:



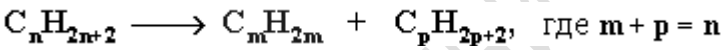
или к перестройке углеродного скелета:



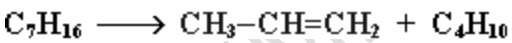
3. Способы получения и практическое использование

В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

I. Крекинг алканов:

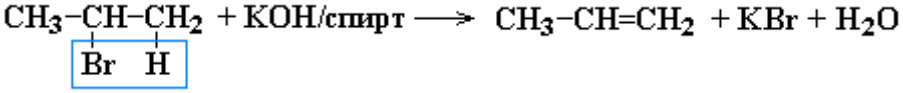


Например:

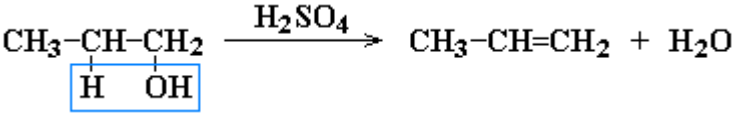


II. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними р-связи.

- Дегидрогалогенирование галогеналканов при действии спиртового раствора щелочи



- Дегидратация спиртов при повышенной температуре (выше 140° С) в присутствии водоотнимающих реагентов

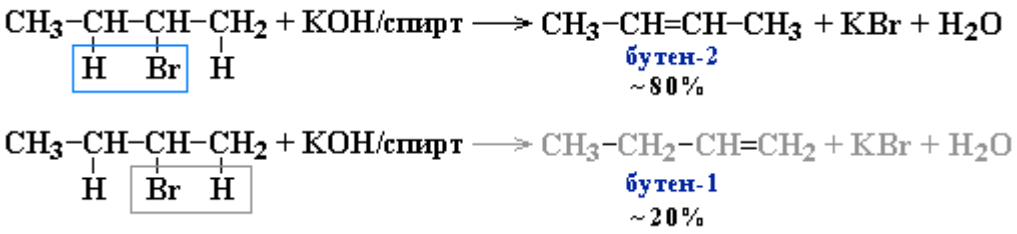


Реакции элиминирования идут в соответствии с <u>правилом Зайцева:</u>

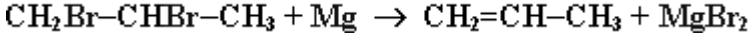
Отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Современная формулировка: ***реакции отщепления идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов.*** (такие алкены обладают более низкой энергией):

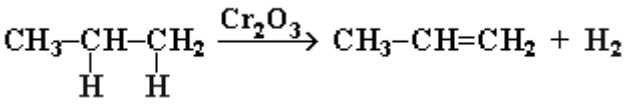
Репозиторий ГГМУ им. Ф. Скорины



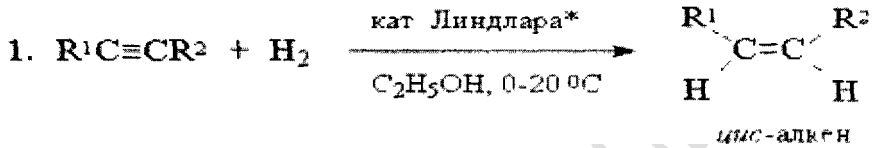
- Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов :



- Дегидрирование алканов при 500°C:



III. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов:



Катализатор Линдлара – это палладий, адсорбированный на нейтральном носителе BaSO4 или CaCO3, дезактивированный хинолином.

IV. Гидрирование диенов в присутствии никелевого катализатора:

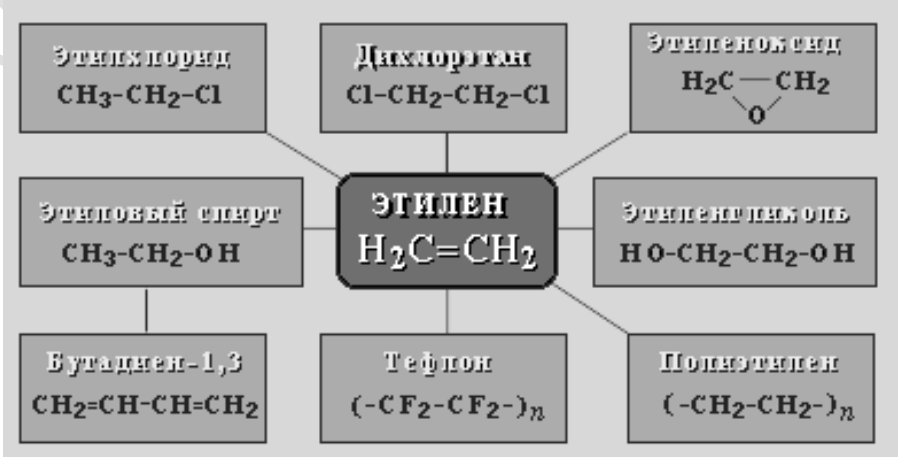
$CH_2=CH—CH=CH_2 \rightarrow CH_3—CH=CH—CH_3$

бутадиен-1,3 бутен-2

Применение алкенов

Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ.

Этилен (этен) H2C=CH2 используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенопроизводных и многих других органических соединений. Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов.



Пропилен (пропен) $H_2C=CH_2–CH_3$ и бутилены (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Изобутилен (2-метилпропен) $H_2C=C(CH_3)_2$ применяется в производстве синтетического каучука.

Тема 6: Алкадиены

7. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
8. Химические свойства. Сопряженные диены (1,3-бутадиен и изопрен). Сопряжение двойных связей (π,π-сопряжение) и реакции электрофильного присоединения. 1,2- и 1,4-присоединение.
9. Способы получения и практическое использование
10. Каучук. Синтетические каучуки

4. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Диеновые углеводороды (диены, алкадиены, диолефины) – непредельные углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.

Принципы построения названий алкадиенов аналогичны таковым для алкенов. Отличие состоит в добавлении суффикса –**ди**- (два) перед суффиксом –**ен**, означающим присутствие в молекуле двойной связи. Таким образом, суффикс –**диен** в названии вещества указывает на наличие в нем двух двойных связей.

Общая формула алкадиенов: $C_n H_{2n-2}$.

Классификация диенов:

Свойства диеновых углеводородов определяется в первую очередь ***взаимным*** расположением двойных связей:

1. **Кумулированные**:

$CH_2=C=CH_2$ – пропандиен – двойные связи расположены рядом, соединения называются *аллены*;

2. **Сопряжённые** или конъюгированные:

$CH_2=CH–CH=CH_2$ – бутадиен-1,3 (дивинил) - две двойные связи разделены одной простой;

3. **Изолированные** или несопряжённые:

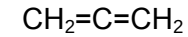
$CH_2=CH–CH_2–CH_2–CH_2–CH=CH_2$ – гептадиен-1,3 – две двойные связи разделены двумя и более простыми – несопряжённые диены.

Номенклатура

1. Тривиальная

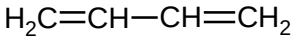
Часто используют тривиальные названия:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

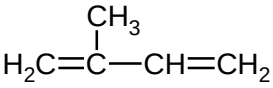


пропадиен-1,2

аллен



бутадиен-1,3
дивинил;



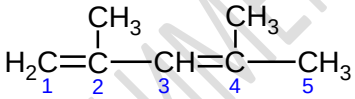
2-метилбутадиен-1,3
изопрен.

2. Международная

По правилам IUPAC главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется окончанием –диен.

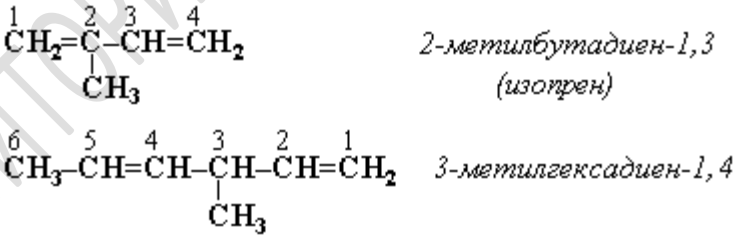
Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия.

Например:



2,4-диметилпентадиен-1,3.

Название "дивинил" происходит от названия радикала –CH=CH2 "винил".



2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

3-метилгексадиен-1,4

Изомерия

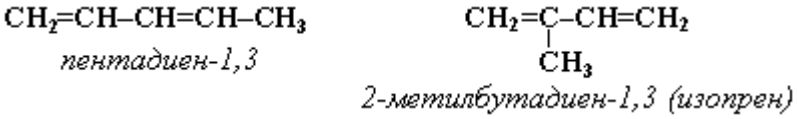
Структурная изомерия

1. Изомерия положения сопряженных двойных связей:

гексадиен-1,3

гексадиен-2,4

2. Изомерия углеродного скелета:



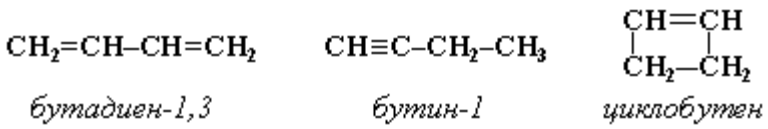
пентадиен-1,3

2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

Например, формуле **C_4H_6** соответствуют следующие соединения:

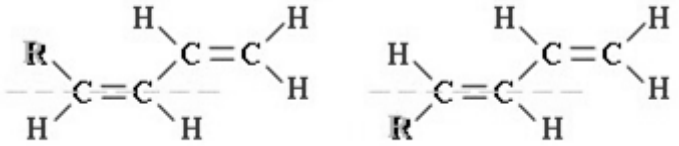


бутадиен-1,3 *бутин-1* *циклобутен*

Пространственная изомерия

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют *цис-транс*-изомерию.

Пространственные изомеры диенов



Кроме того, возможен поворот по σ-связи, разделяющей двойные связи, приводящий к поворотным изомерам. Некоторые химические реакции сопряженных диенов идут избирательно только с определенным поворотным изомером.

Физические свойства

Некоторые физические свойства диенов представлены в таблице. Общие закономерности, свойственные для гомологических рядов, прослеживаются и для диеновых углеводородов. Например, бутадиен-1,3 - газ, метилбутадиен-1,3 – жидкость.

Наибольшее практическое значение имеют *дивинил* или *бутадиен-1,3* (легко сжижающийся газ, т.кип = – 4,5 °С), *изопрен* или *2-метилбутадиен-1,3* (жидкость с т.кип = 34 °С).

Диен	Формула	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	d_4^{20}
Аллен (пропадиен)	$CH_2=C=CH_2$	-135,2	-34,3	0,6699 (при 40 °С)
Метилаллен (бутадиен-1,2	$CH_3-CH=C=CH_2$	-136,2	+10,3	0,6940
Дивинил (бутадиен-1,3)	$CH_2=CH-CH=CH_2$	-108,9	-4,5	0,6270
Пиперилен (пентадиен-1,3)	$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	-87,5	42	0,6760
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	-145,9	34,1	0,6810
Диизопропенил (2,3-диметилбутадиен-1,3)	$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	-76	69,6	0,7260
Дивинилметан (пентадиен-1,5)	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	-148,3	25,9	0,6610

Электронное строение

Делокализованные π-связи. Сопряжение

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Ковалентная связь считается *локализованной*, если ее электронная пара находится в поле двух ядер и связывает только *два* атома.

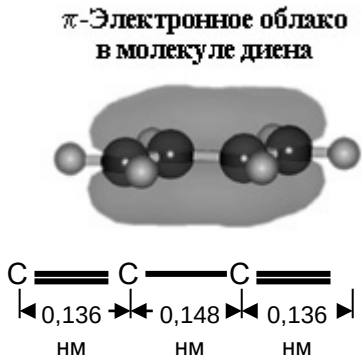
Делокализованная связь – связь, электронная пара которой рассредоточена между *несколькими* (более 2) ядрами атомов (подобие металлической связи).

Такая делокализация (рассредоточение) электронов характерна для сопряженных π-связей, т.е. кратных связей, чередующихся с одинарными. Рассредоточение электронов – энергетически выгодный процесс, т.к. приводит к снижению энергии молекулы. Необходимым условием делокализации π-электронов является перекрывание *p*-АО соседних sp^2- или *sp*-атомов, лежащих в одной плоскости. С помощью атомно-орбитальной модели можно показать, как происходит делокализация π-связей в молекуле бутадиена:

Делокализация π-электронов приводит к тому, что в сопряженной системе связи становятся нецелочисленными (дробными), т.е. ни двойными или тройными, ни одинарными. Иначе говоря, связи имеют *нецелочисленный* порядок. Соответственно, длины делокализованных связей имеют промежуточные значения между длинами одинарных и кратных связей.

Таким образом, молекула представляет собой сопряжённую систему, нет “чистых” двойных и одинарных связей, а π-электронная плотность распределена по всей молекуле с образованием единой молекулярной орбитали. Это явление получило название **мезомерного эффекта** или **эффекта сопряжения**, этот эффект ведёт к понижению общей энергии системы и это вещество довольно устойчиво.

Образование единого π-электронного облака, охватывающего 4 атома углерода:



приводит к возможности присоединения реагента по концам этой системы, т.е. к атомам C_1 и C_4. Поэтому дивинил и изопрен наряду с

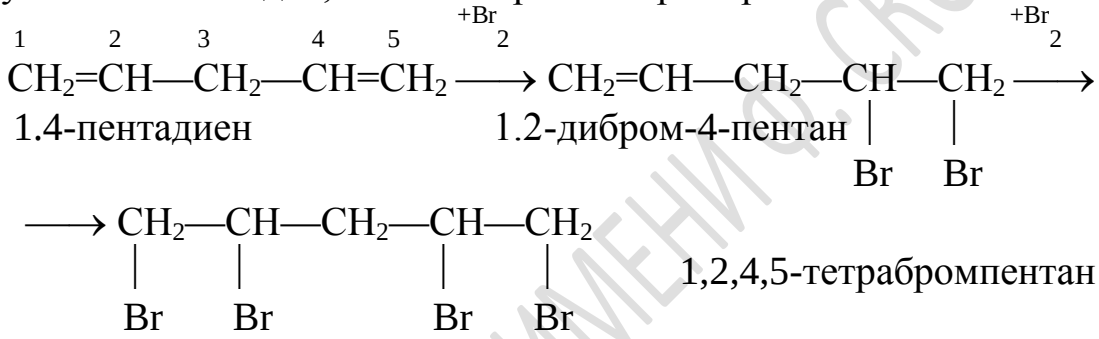
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

присоединением 1 моля реагента по одной из двойных связей (1,2- или 3,4-) вступают в реакции *1,4-присоединения*. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4- присоединения зависит от условий реакции (с повышением температуры обычно увеличивается вероятность 1,4-присоединения).

Химические свойства

Химические свойства диенов с кумулированными и с изолированными двойными связями

По свойствам эти углеводороды близки к этиленовым углеводородам и вступают в обычные реакции присоединения. Отличие их состоит в том, что каждой молекуле этих диенов может последовательно присоединиться две молекулы реагента (например, H_2, Br_2, HCl и т.п.). При этом обе двойные связи реагируют независимо одна от другой: вначале одна, потом вторая. Например:

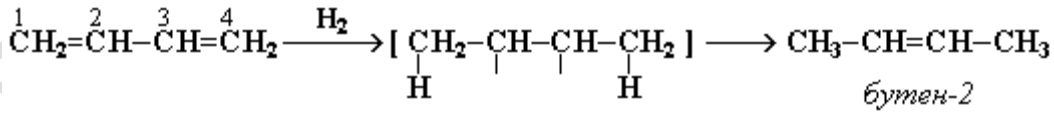


1.4-пентадиен 1.2-дибром-4-пентан 1,2,4,5-тетрабромпентан

Химические свойства диенов с сопряженными двойными связями

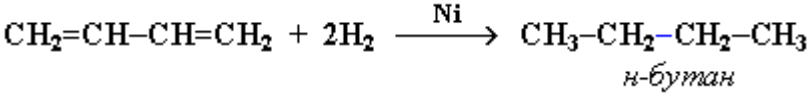
1. Гидрирование

При гидрировании бутадиена-1,3 получается бутен-2, т.е. происходит **1,4-присоединение.** При этом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода C_1 и C_4 присоединяются атомы водорода, а свободные валентности образуют двойную связь между атомами C_2 и C_3:



бутен-2

В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

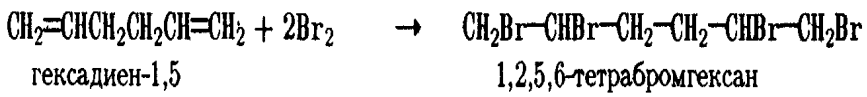


н-бутан

2. Галогенирование

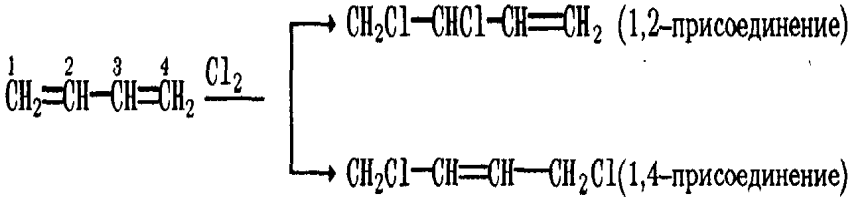
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

• Диены, содержащие несопряжённые двойные связи ведут себя как обычные алкены. Присоединение идёт независимо к каждой из этих связей:



или присоединение идёт только по одной связи, а вторая не затрачивается1,4-присоединение.

• Присоединение Br_2, Cl_2 к соединениям с сопряженными связями идёт своеобразно: реагент присоединяется или по одной или по двум отдельным двойным связям (1,2-присоединение) или реагент присоединяется по противоположным концам молекулы (1,4 – присоединение):

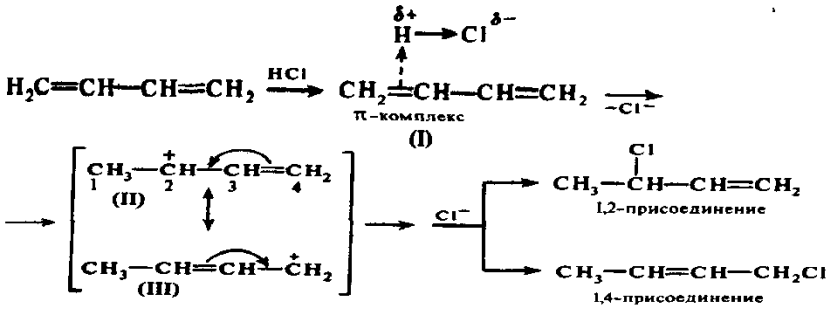


Выход того или иного продукта зависит от реагента и условий реакции. Например, присоединение бромоводорода в присутствии пероксидных соединений идёт в 1,4-положение, а в отсутсвие – в 1,2-положение.

3. Гидрогалогенирование, гидратации

Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других полярных реагентов происходит по электрофильному механизму (как в алкенах).

• При взаимодействии соединений с сопряженными связями с реагентом происходит перераспределение электронной плотности а молекуле (динамический эффект сопряжения):



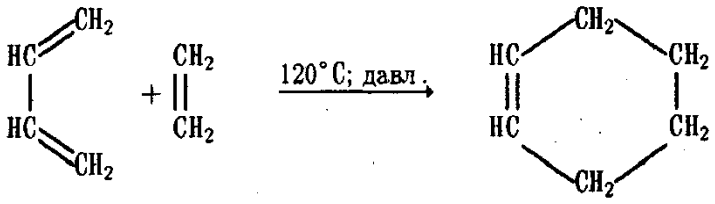
4. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера) – конденсация сопряженных диенов с диенофилами (соединениями, содержащими, напр., связь C=C, активированную группами =CO, -COOH, -CN и др.). Продукты диенового синтеза – циклические соединения; напр., из бутадиена и

малеинового ангидрида образуется тетрагидрофталевый ангидрид.

Используется для синтеза полициклических соединений. Открыт О. Дильсом и К. Альдером в 1928 г.

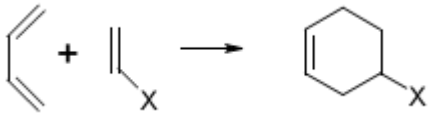
В реакцию вступают циклические и ациклические 1,3-диены или соединения с фрагментами -C=C-C=O, -C=C-CN, -C=C-CΞC-.

В органическом синтезе широко применяется реакция присоединения к сопряженным диенам соединений, содержащих кратные связи (так называемых диенофилов). Реакция идет как 1,4-присоединение и приводит к образованию циклических продуктов:



циклогексен

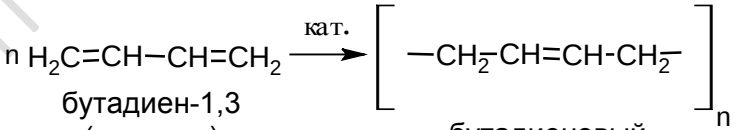
Сам этилен является слабым диенофилом, поэтому реакция с его участием происходит в жестких условиях. Введение электроноакцепторных заместителей в диенофил приводит к существенному увеличению скорости реакции:



Механизм: образование 2 новых связей происходит синхронно. На данный момент не доказано однозначно, что в переходном состоянии обе молекулы находятся в одной плоскости.

5. Полимеризация сопряженных диенов

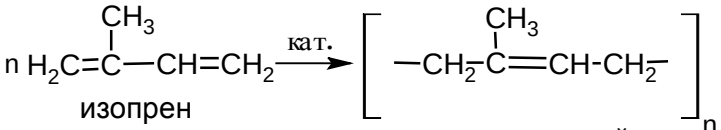
Практически важной является полимеризация сопряженных диенов, которая также протекает в основном по типу 1,4-присоединения. Полимеризацией бутадиена-1,3 получают бутадиеновый (дивиниловый) каучук:



бутадиен-1,3 (дивинил)

бутадиеновый (дивиниловый) каучук

Аналогичная реакция с 2-метилбутадиеном (изопреном) дает синтетический изопреновый каучук, который по строению и свойствам близок к натуральному:



изопрен

изопреновый каучук

Таким образом, основной областью применения сопряженных диенов является синтез каучуков.

Первый синтетический каучук, полученный по методу **С.В. Лебедева** при полимеризации дивинила под действием металлического натрия, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения:

$$\ldots + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + \ldots + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + \ldots \xrightarrow{Na}$$

$$\longrightarrow \ldots{-}\overset{1}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H{-}\ldots{-}\overset{1}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{4}{C}H_2{-}\ldots$$
$$\qquad\qquad\quad \underset{3}{C}H{=}\underset{4}{C}H_2$$

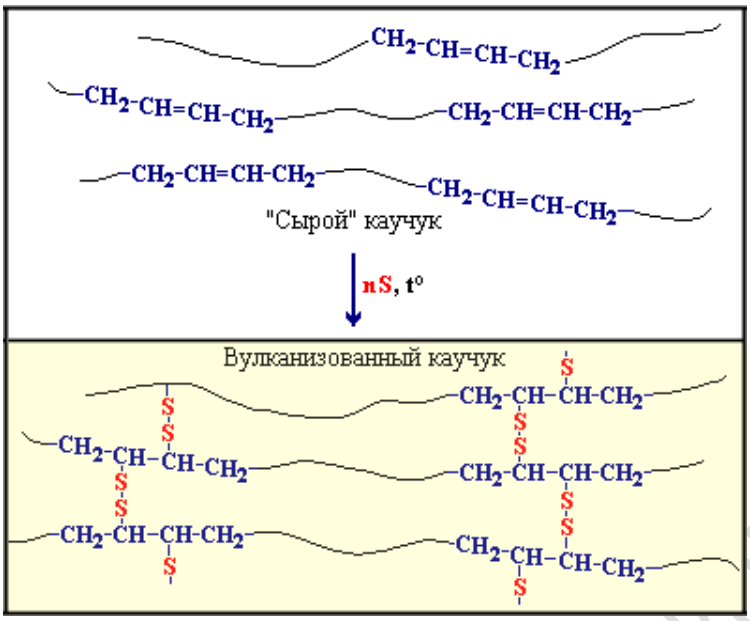
В присутствии органических пероксидов (радикальная полимеризация) также образуется полимер нерегулярного строения со звеньями 1,2- и 1,4- присоединения. Каучуки нерегулярного строения характеризуются невысоким качеством при эксплуатации. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлорганических катализаторов (например, бутиллития C4H9Li, который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):

$$n\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{C_4H_9Li} (-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-)_n$$

Таким способом получен стереорегулярный 1,4-цис-полиизопрен – синтетический аналог натурального каучука. Данный процесс идет как ионная полимеризация.

Для практического использования каучуки превращают в резину. Резина – это вулканизованный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики.

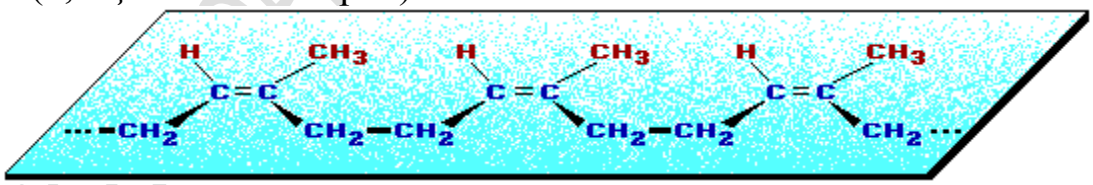
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



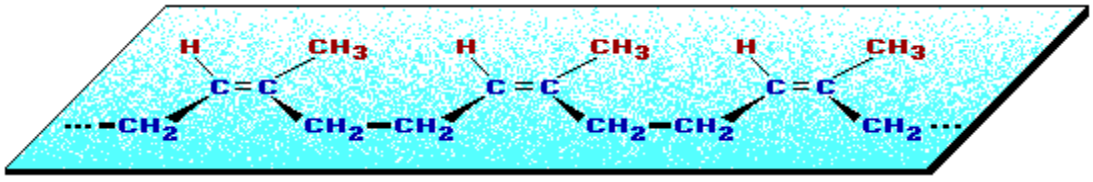
Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям).

В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – эбонит – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

Пространственное строение макромолекул, образованных диеновыми мономерами. В структурном звене таких макромолекул имеется двойная связь (например, в 1,4-полибутадиене или 1,4-полиизопрене). В этом случае возможны ***цис-*** и ***транс-*** изомерные формы: Примером стереорегулярного полимера этого типа является натуральный каучук (1,4-*цис*-полиизопрен):



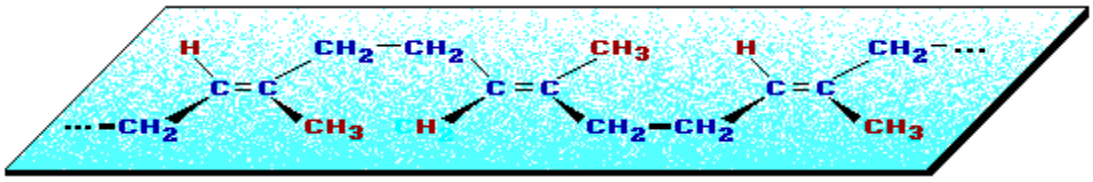
Натуральный каучук – природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(C_5H_8)_n$, где n = 1000 - 3000.
Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение.



1,4-*цис*-полиизопрен

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

Другой природный полимер – гуттаперча – также состоит из звеньев 1,4-изопрена, но имеет иное пространственное строение:



1,4-*транс*-полиизопрен

Полиизопреновые структуры с невысокой степенью полимеризации содержатся в смоле хвойных деревьев, в эфирных маслах растений (герани, розы, лаванды, лимона и др.), входят в состав некоторых липидов.

3. Получение алкадиенов

Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов.

1. Каталитическое двухстадийное дегидрирование алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3,\ Al_2O_3} CH_2=CH–CH=CH_2 + 2H_2$$

Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:

$$CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3,\ Al_2O_3} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}–CH=CH_2 + 2H_2$$

2. Синтез дивинила по Лебедеву:

Бутадиен-1,3 можно получить по методу Лебедева (1932) из этилового спирта с использованием катализаторов (Al_2O_3 – ZnO) при температуре 450°С с отщеплением H_2 и H_2O. В ходе реакции уксусный альдегид подвергается альдольной конденсации:

$$CH_3–CH_2OH \xrightarrow[-2H]{\text{кат.}} CH_3–C(=O)H$$

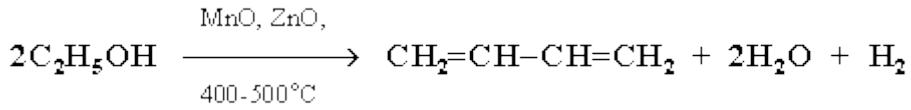
уксусный альдегид

$$2CH_3–C(=O)H \rightarrow CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH_2–C(=O)H \xrightarrow{+H_2} CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_2OH \xrightarrow{-2H_2O}$$

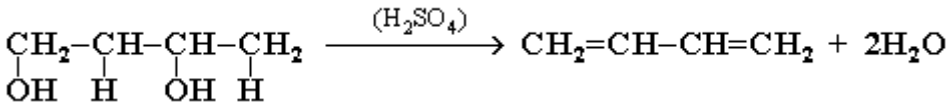
$$\rightarrow CH_3=CH–CH=CH_2$$

дивинил (~80%)

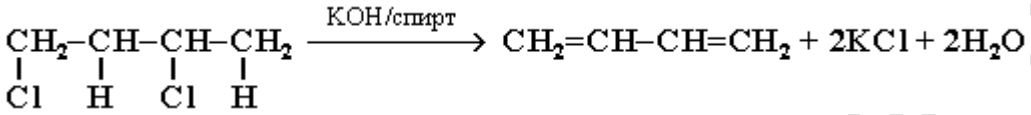
Итоговое уравнение:



3. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):



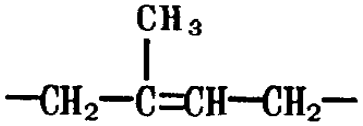
4. Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы:



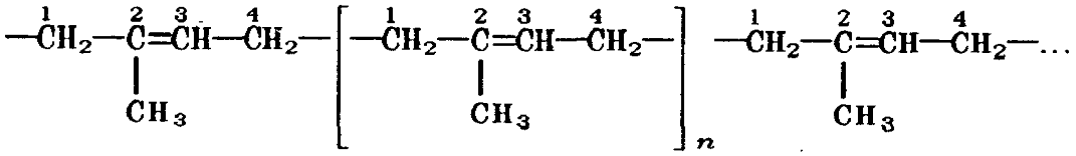
4. Каучуки. Синтетические каучуки

Дивинил и изопрен вступают в полимеризацию и сополимеризацию (т.е. совместную полимеризацию) с другими непредельными соединениями, образуя каучуки. Каучуки – это эластичные высокомолекулярные материалы (эластомеры), из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину.

Природные или натуральные – непредельный полимер получают из сока гевеи бразильской, он содержится также в растениях (кок-сагыз, тау-сагыз, гваюла). Было установлено, что каучук является полимером изопрена:



Соединяясь между собой в 1,4-положение, такие группы образуют макромолекулу каучука, имеющего цис-строение, где n = 1500…..2200:



<u>Натуральный</u> каучук состоит из смеси молекул полиизопрена различной длины. На основе рентгеноструктурного анализа было установлено, что натуральный каучук имеет структурное звено – **цис-форма**. В природе встречается полиизопрен, структурным звеном является **транс-форма**, он называется гуттаперчей и имеет худшие механические свойства, он практически не эластичен.

Ценные **<u>свойства</u>** каучука:

- устойчивость к износу;
- эластичность;

- водонепроницаемость;
- газонепроницаемость;
- изоляционные свойства;
- хорошая растворимость в органических растворителях.

Если к каучуку добавить много серы (атомы серы как бы сшивают отдельные цепи) и образуется **эбонит** – твёрдый неэластичный материал, если серы мало, то образуется **резина** (вулканизация каучука).

Синтетические каучуки – аналоги натурального каучука, их получают из мономеров путём цепной полимеризации (один вид мономера) или сополимеризации (два вида мономеров). В 1932 г. был получен первый синтетический каучук на основе бутадиена-1,3.

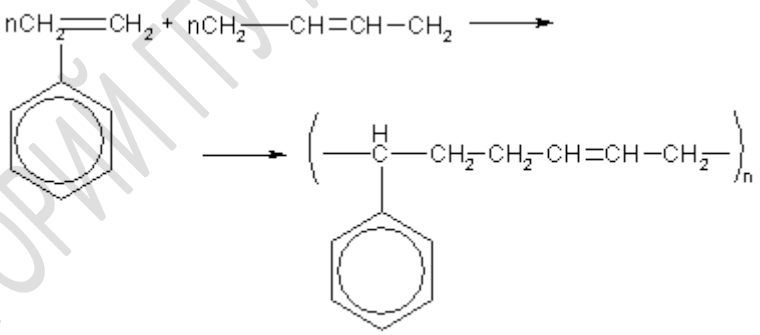
Основные типы синтетических каучуков:

- наиболее распространены **бутадиеновые** каучуки, их получают полимеризацией бутадиена-1,3 (дивинила) на катализаторах Циглера-Ната - $[(Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4]$:

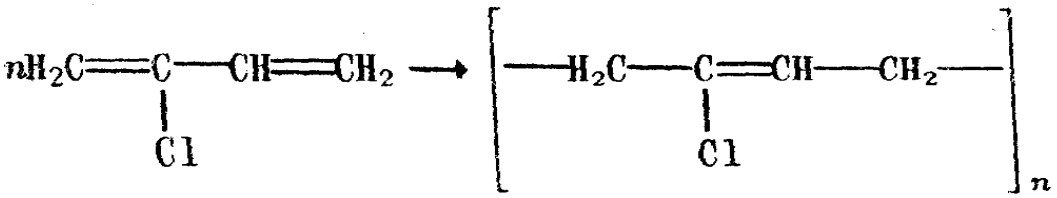
$$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH{=}CH-CH_2-]_n$$

Эти каучуки относятся к каучукам общего назначения. Они обладают высокой морозо-и износо-устойччивостью:

- **бутадиен-стирольный** каучук образуется в результате сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола. Его используют для изготовления шин, содержит до 25% стирола:



- **хлоропреновый** каучук получают полимеризацией хлоропрена:



- **бутадиен-нитрильный** каучук получают при совместной полимеризации бутадиена-1,3 и акронитрила:

$$n\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + n\ CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow$$

$$[-CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH]_n$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

бутилен. Его очищают и также подвергают дегидрированию, пропуская в смеси с водяным паром при 625-675 °С над оксидами магния, цинка и другими - получается бутадиен:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_2=CH—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_2=CH—CH=CH_2$

бутан бутен-1 1,3-бутадиен

Получение 1,3-бутадиена из бутана может проводиться в одну стадию, но с меньшим выходом.

2-Метил-1,3-бутадиен (изопрен). Этот углеводород является гомологом 1,3-бутадиена и имеет строение $^1CH_2=^2C(CH_3)—^3CH=^4CH_2$

Изопрен – бесцветная жидкость, температура кипения которой +34 °С. Его полимером является натуральный каучук. Сухой перегонкой каучука изопрен был получен впервые в чистом виде. Разработаны различные методы синтетического получения изопрена. Наиболее экономически выгодна реакция дегидрирования изопентана (2-метилбутана), которую ведут при 600 °С под небольшим давлением в присутствии катализатора (Cr_2O_3-Al_2O_3) по схеме:

$$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3 \xrightarrow[\text{кат-р}]{-2H} CH_2=C(CH_3)—CH=CH_2$$

изопентан изопрен

Сам изопентан может быть получен из некоторых бензиновых фракций при перегонке нефти.

Путем полимеризации из изопрена получается продукт, весьма близкий к натуральному каучуку. Реакция протекает подобно полимеризации 1,3-бутадиена.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

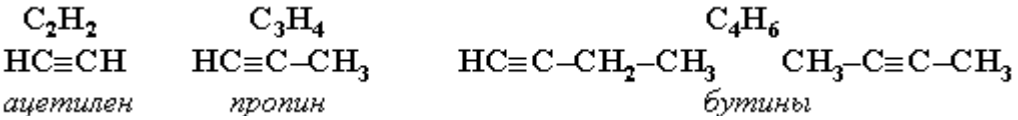
Тема 7: Алкины

11. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
12. Химические свойства
13. Способы получения и практическое использование

5. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат тройную связь C≡C. Общая формула алкинов с одной тройной связью $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$

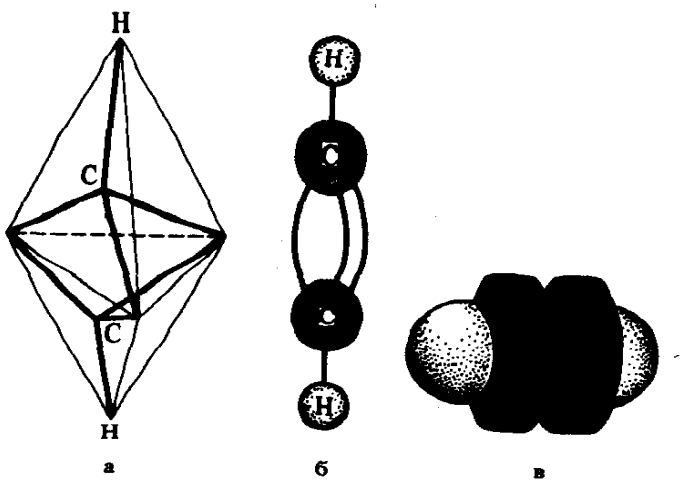
Простейшие представители:



Тройную связь C≡Cосуществляют 6 общих электронов:

Ацетилен

Они содержат 1 тройную связь (C≡C). Тройная связь представляет собой 1 δ-связь (за счёт sp- гибридных орбиталей атомов (C) и 2π-связей (за счёт 2 негибридизированных обриталей). Атомы углерода, образующие тройную связь находятся в третьем валентном состоянии. Таким образом в молекуле этина содержится 5 связей: 3δ-связи – 2(C-H) и 1(C-C) и 2π-связи. Все 4 атома (2H и 2C) в молекуле C_2H_2 расположены на одной линии. Длина связи (C≡C) = 0,120 нм, энергия связи (C≡C) = 838,3 кДж/моль.

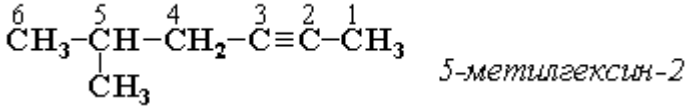


Модели пространственного строения молекулы ацетилена:
а) тетраэдрическая; б) шаростержневая в) поБриглебу

Номенклатура алкинов

1. По **систематической номенклатуре** названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса ***–ан*** на ***–ин***:

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной). Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса ***–ин***. Например:

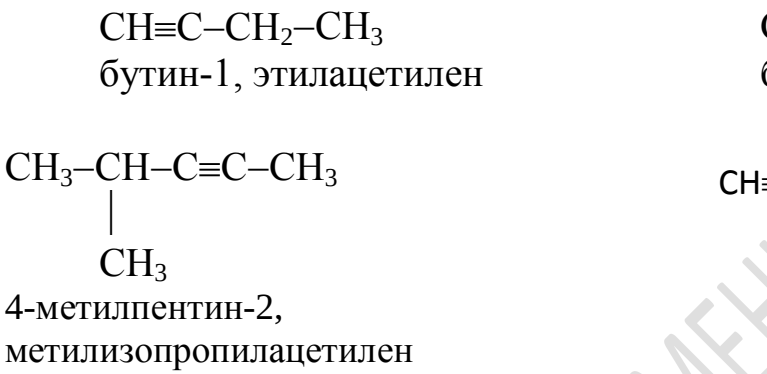


5-метилгексин-2

2. **Тривиальная.** Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: *ацетилен* (этин), *аллилен* (пропин), *кротонилен* (бутин-1), *валерилен* (пентин-1).

Номенклатура радикалов. В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкинов:

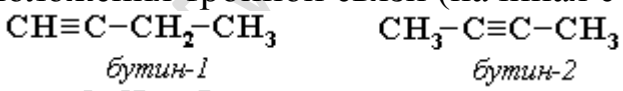
3. По **рациональной** номенклатуре алкины рассматриваются как производные ацетилена:



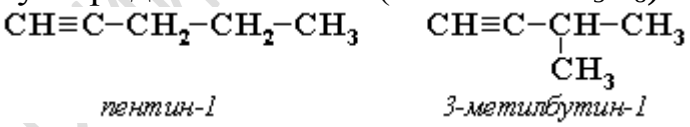
Изомерия алкинов

Структурная изомерия

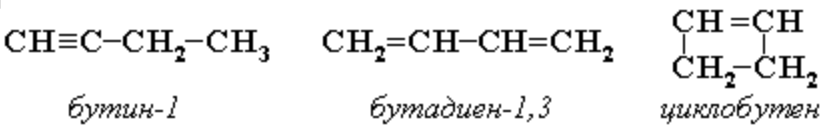
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6:



Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т.к. заместители могут располагаться только одним способом вдоль линии связи.

Физические свойства

Ацетиленовые углеводороды, содержащие в молекуле от двух до четырёх углеродных атомов (при обычных условиях) – газы, начиная с C_5H_8 – жидкости, а высшие алкины с $C_{16}H_{30}$ и выше) – твёрдые вещества.

Алкины по своим физическим свойствам напоминают соответствующие алкены. Низшие (до C_4) – газы без цвета и запаха,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

имеющие более высокие температуры кипения, чем аналоги в алкенах. Алкины плохо растворимы в воде, лучше — в органических растворителях.

Физические свойства некоторых алкинов

№	Название	Формула	Т плавления,°С	Т кипения,°С	Плотность, d^{20}_4
1	Этин	C_2H_2	−81,8	−75	0,565*
2	Пропин	C_3H_4	−101,5	−23	0,670*
3	Бутин-1	$CH{\equiv}C\text{-}CH_2CH_3$	−125,9	8,1	0,678*
4	Бутин-2	$CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3$	−32,3	27,0	0,694
5	Пентин-1	$CH{\equiv}C\text{-}C_3H_7$	−90,0	39,3	0,695
6	Пентин-2	$CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_2H_5$	−101,0	55,0	0,714
7	3-Метилбутин-1	$CH{\equiv}C\text{-}CH(CH_3)CH_3$	н/д	28,0	0,665
8	Гексин-1	$CH{\equiv}C\text{-}C_4H_9$	−132,4	71,4	0,719

* Значения измерены при температуре кипения.

Ацетилен в обычных условиях – газ. Горит коптящим пламенем (избыток углерода). Чистый ацетилен не имеет запаха. Технический ацетилен имеет неприятный специфический запах из-за присутствия примесей. Ацетилен с воздухом образует взрывоопасные смеси. В сжатом и особенно жидком состоянии он может взрываться от малейшего удара.

Сгорая в кислороде, ацетилен образует пламя с температурой до 3000°С:

$$2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

Этим пользуются для сварки (ацетиленовая сварка) и резки металлов.

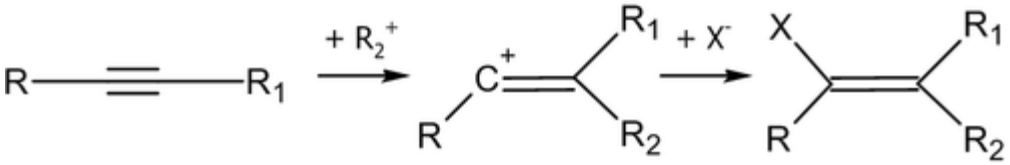
Ацетилен – ценное сырьё для производства многих химических соединений. Алкины хорошо растворимы в органических растворителях, хуже в воде.

Химические свойства

Реакции электрофильного присоединения к алкинам

Электрофильное присоединение к алкинам инициируется под воздействием положительно заряженной частицы — *электрофила*. В общем случае, катализатором таких реакций являются кислоты.

Общая схема первой стадии реакции электрофильного присоединения:



1. Гидрирование

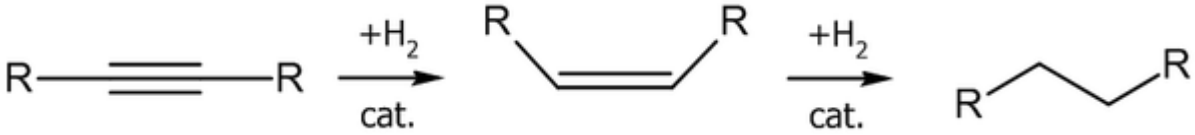
а) Гетерогенное гидрирование

Гидрирование алкинов водородом на гетерогенных катализаторах, как правило, приводит к образованию *цис*-присоединения[6].

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Катализаторами гидрирования служат Ni, Pd, Pt, а также оксиды или комплексы Ir, Rh, Ro и некоторых других металлов.

На первой стадии образуется алкен, который практически сразу же гидрируется до алкана:



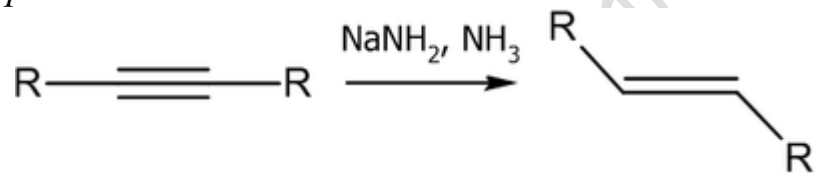
Для остановки реакции на стадии получения алкена используют катализаторы Линдлара ($Pd/PbO/CaCO_3$) или борид никеля.

При гидрировании ацетилена на никель-кобальтовом катализаторе можно получить изобутилен:

$$2HC{\equiv}CH + 2H_2 \rightarrow CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2$$

б) Гомогенное гидрирование

Гомогенное гидрирование проводят в амидом натрия в жидком аммиаке или алюмогидридом лития в тетрагидрофуране. В ходе реакции образуются *транс*-алкены.



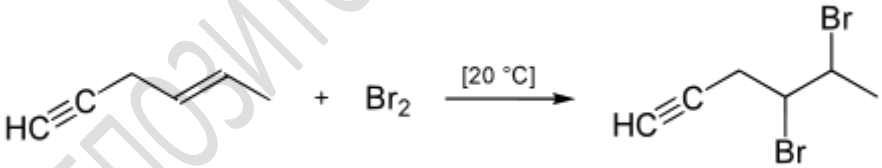
2. Галогенирование

Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция).

Галогенирование алкинов идет как *транс*-присоединение (как правило) и протекает по аналогии с галогенированием алкенов.

$$R{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow{Br_2} R{-}CBr{=}CBr{-}R' \xrightarrow[\text{быстро}]{Br_2} R{-}CBr_2{-}CBr_2{-}R'$$

Вместе с тем, присоединение по тройной связи идет труднее, чем по двойной, в связи с чем при наличии в соединении как двойной, так и тройной связи, возможно провести избирательное присоединение:



3. Гидрогалогенирование

Присоединение галогеноводородов также идет по электрофильному механизму. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} CH_3{-}CCl{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3{-}CCl_2{-}CH_3$$

В результате реакции присоединения образуются *транс*- изомеры.

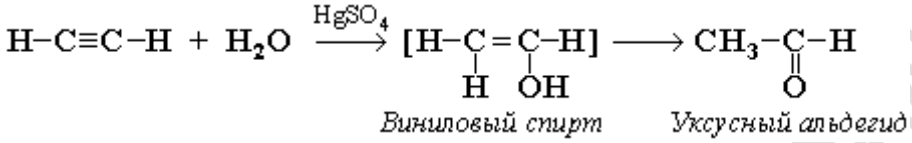
РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ © СКОРИНЫ

Гидрохлорирование ацетилена используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:

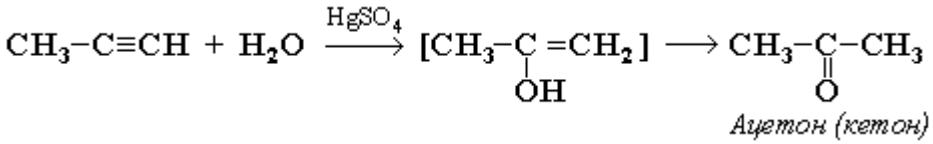
Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

4. Гидратация (реакция Кучерова)

Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилена):

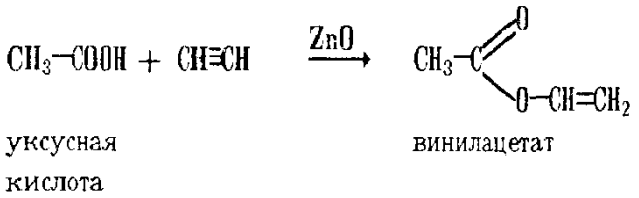


или в кетон (в случае других алкинов):



5. Присоединение карбоновых кислот:

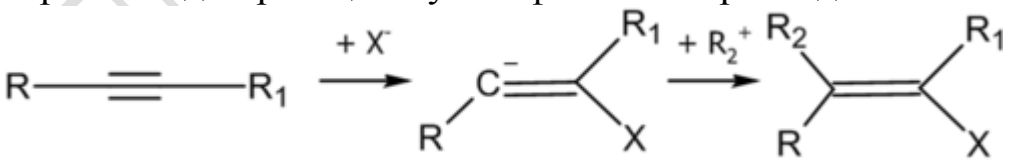
Уксусная кислота в реакции с ацетиленом образует винилацетат:



6. Реакция с ацетилена с цианистым водородом в присутствии солей одновалентной меди с получением акрилонитрила:

Реакции нуклеофильного присоединения (пока не надо)

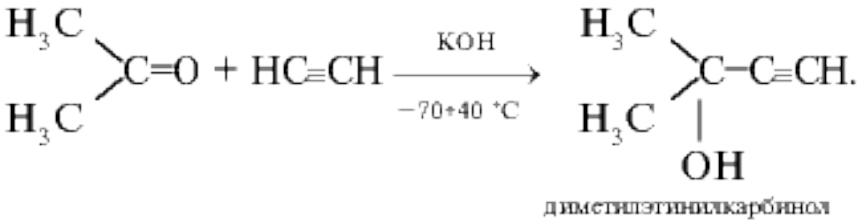
Нуклеофильное присоединение к алкинам инициируется под воздействием отрицательно заряженной частицы — *нуклеофила*. В общем случае, катализатором таких реакций являются основания. Общая схема первой стадии реакции нуклеофильного присоединения:



Реакции нуклеофильного присоединения

- ***Реакция Фаворского***

Конденсация карбонильных соединений с алкинами с образованием ацетиленовых спиртов:

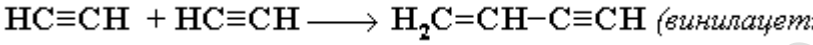


диметилэтинилкарбинол

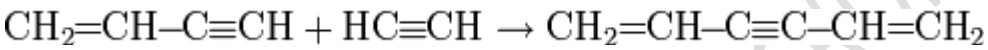
Фаворским так же был предложен метод получения изопрена, исходя из ацетилена и ацетона с последующим гидрированием образующегося диметилацетиленилкарбинола до диметилвинилкарбинола и дегидратацией последнего в изопрен.

Реакции полимеризации

1. Димеризация под действием водно-аммиачного раствора CuCl:

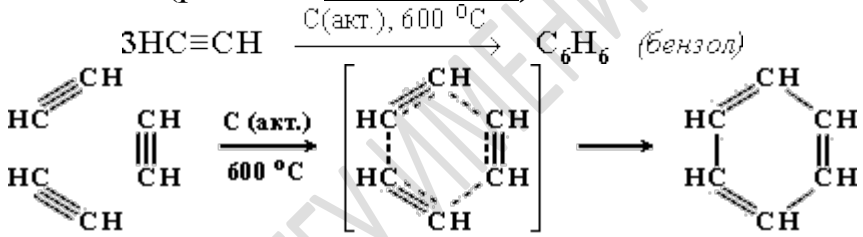


Реакция может идти дальше с образованием дивинилацетилена:



Реакция была впервые открыта Ю. Ньюлендом и служит первой промышленной стадией для синтеза хлоропрена.

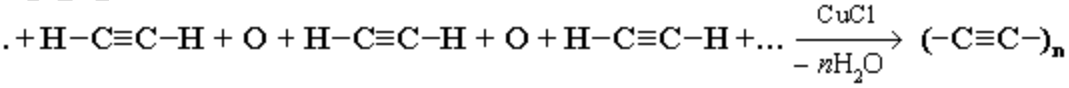
2. Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция Зелинского):



Возможно образование молекул, содержащих большее число звеньев ацетилена, как циклического, так и линейного строения

… -CH=CH-CH=CH-CH=CH-… (такие полимеры обладают полупроводниковыми свойствами).

Следует также отметить, что высокомолекулярное вещество – *карбин* (одна из аллотропных модификаций углерода) – образуется не в результате полимеризации ацетилена, а при окислительной поликонденсации ацетилена в присутствии CuCl:



(поликонденсация относится к реакциям замещения)

Кислотные свойства алкинов и реакции нуклеофильного замещения

Образование алкинидов

Алкины с концевой тройной связью являются С-Н кислотами (сильнее чем аммиак и алкены, но слабее, чем спирты) которые с очень сильными основаниями могут образовывать соли — алкиниды:

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью R−C≡C−H(алкины-1) вследствие полярности связи **C**(sp)-**H** проявляют слабые кислотные

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла. При этом образуются соли – *ацетилениды*:

$$2HC\equiv\overset{\delta-}{C}\leftarrow\overset{\delta+}{H} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{ацетиленид натрия}}{2HC\equiv\bar{\bar{C}}\ Na^{+}} + H_2\uparrow$$

Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена.

При взаимодействии ацетилена (или R–C≡C–H) с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:

$$HC\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow AgC\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$CH_3-C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_3-C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Образование белого осадка ацетиленида серебра (или красно-коричневого – ацетиленида меди $RC\equiv CCu$) служит ***качественной реакцией*** на концевую тройную связь.

Ацетилениды разлагаются при действии кислот:

$$AgC\equiv CAg + 2HCl \longrightarrow HC\equiv CH + 2AgCl\downarrow$$

В сухом состоянии ацетилениды тяжелых металлов чувствительны к ударам и легко взрываются.

Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow \text{реакция не идет.}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГТУ ИМЕНИ П.О. СУХОГО

Действие галогенпроизводных на ацетилениды. **Удобный способ получения гомологов ацетилена – действие галогенпроизводных (галогеналкилов и галогенарилов) на ацетилениды. Например:**

$CH{\equiv}C{-}Ag + I{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + AgI$

моносеребряный ацетиленид; иодистый этил

$CH_3{-}I + Na{-}C{\equiv}C{-}Na + I{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 2NaI$

иодистый метил; динатриевый ацетиленид; иодистый метил

—I + $CH_3{-}C{\equiv}C{-}Cu \longrightarrow$ —$C{\equiv}C{-}CH_3$ + CuI

Этот метод дает возможность переходить от простых ацетиленовых углеводородов к более сложным.

Реакции окисления

а) Реакции окислительного присоединения

Алкины окисляются **более трудно чем алкены**, однако при контролируемом окислении можно сохранить С-С связь и получить в качестве продуктов реакции карбонильные соединения:

В качестве окислителя может выступать озон (с последующим восстановлением и гидролизом озонида), $KMnO_4$ в слабощелочной или нейтральной среде и некоторые другие вещества.

Ацетилен, в зависимости от окислителя может давать три продукта:

окисление разбавленной HNO_3 в присутствии $PdCl_2$ и $NaNO_2$.

$HC{\equiv}CH + 2[O] \rightarrow CHO{-}CHO$ (глиоксаль)

окисление $KClO_3$ в субстрате вода+диэтиловый эфир.

$HC{\equiv}CH + 3[O] \rightarrow CHO{-}COOH$ (глиоксалевая кислота)

окисление $KMnO_4$ в кислой среде или HNO_3 в присутствии $PdCl_2$.

$HC{\equiv}CH + 4[O] \rightarrow HOOC{-}COOH$ (щавелевая кислота)

Отдельный тип реакций — реакции оксилительного карбоксилирования. В растворах комплексов палладия образуются эфиры малеиновой кислоты:

$2HC{\equiv}CH + 4CO + 4ROH \rightarrow 2ROCOCH{=}CHCOOR + 2H_2O$

б) Реакции окислительного расщепления

1. Ацетилен и его гомологи окисляются перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:

$R{-}C{\equiv}C{-}R' + 3[O] + H_2O \longrightarrow R{-}COOH + R'{-}COOH$

$COOH{-}COOH \rightarrow HCOOH + CO_2\uparrow$

щавелевая кислота; муравьиная кислота

При этом алкины обесцвечивают раствор $KMnO_4$, что используется для их качественного определения.

$$3CH{\equiv}CH + 8KMnO_4 \longrightarrow 3K_2C_2O_4 + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

оксалат калия

2. При сгорании (полном окислении) ацетилена выделяется большое количества тепла:

$$2\,HC{\equiv}CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O + Q$$

Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает 2800-3000 ☐C. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжатом, и особенно в сжиженном, состоянии он способен взрываться от удара. Поэтому ацетилен хранится в стальных баллонах в виде растворов в ацетоне, которым пропитывают асбест или кизельгур.

Получение алкинов

Ацетилен является важнейшим исходным продуктом в производстве многих органических веществ и материалов. Его получают в больших количествах, используя ряд промышленных методов.

1. Пиролиз метана:

$$H{-}C\boxed{H_3 + H_3}C{-}H \xrightarrow{1500\ ^\circ C} H{-}C{\equiv}C{-}H + 3H_2$$

Реакцию проводят электродуговым способом, пропуская метан между электродами с временем контакта 0,1-0,01 секунды. Столь малое время нагревания обусловлено тем, что ацетилен при такой температуре может разлагаться на углерод и водород.

2. Пиролиз этана или этилена:

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2]{t} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[-H_2]{t} HC{\equiv}CH$$

3. Гидролиз карбида кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

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

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Вследствие большой энергоемкости этот метод экономически менее выгоден.

Для синтеза *гомологов ацетилена* применяют следующие методы:

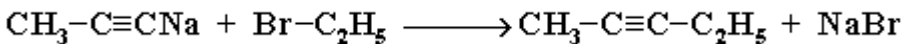
1) дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке)

$$R{-}CH_2{-}CBr_2{-}R + 2KOH \xrightarrow{\text{спирт}} R{-}C{\equiv}C{-}R + 2KBr + 2H_2O$$

$$R{-}CHBr{-}CHBr{-}R + 2KOH \xrightarrow{\text{спирт}} R{-}C{\equiv}C{-}R + 2KBr + 2H_2O$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2) удлинение цепи (алкилирование ацетиленидов) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами



$$CH_3–C\equiv CNa + Br–C_2H_5 \longrightarrow CH_3–C\equiv C–C_2H_5 + NaBr$$

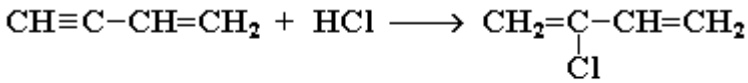
$$CH_3–J + Na–C\equiv CH \rightarrow CH_3–C\equiv CH + NaJ$$

йодметан пропин-1

Применение

Наибольшее практическое значение имеют ацетилен $HC\equiv CH$ и винилацетилен $CH_2=CH–C\equiv CH$ (бутен-3-ин-1).

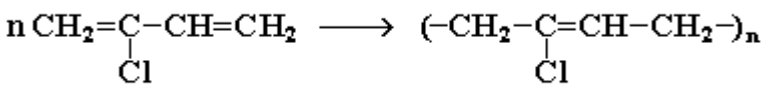
Винилацетилен является важным промежуточным продуктом в производстве масло- и бензостойкого синтетического хлоропренового каучука:



$$CH\equiv C–CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}–CH=CH_2$$

Хлоропрен

(2-хлорбутадиен-1,3)



$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}–CH=CH_2 \longrightarrow (–CH_2–\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH–CH_2–)_n$$

Полихлоропрен

Ацетилен. Представляет собой бесцветный горючий и взрывоопасный газ; $T_{кип.}$ –83,6 °С. Теплота сгорания 48116 Кдж/моль; 1 объем C_2H_2 растворяется в 1 объеме воды при 20 °С. Температура самовоспламенения 335 °С; нижний предел воспламенения 2,5 % объемных, верхний предел воспламенения в воздухе зависит от энергии источника зажигания. Ацетилен разлагается с большим выделением тепла и, при определенных условиях, со взрывом. Для предупреждения взрыва при аварийном истечении ацетилена и тушения факела в закрытых объемах минимальная концентрация CO_2 57 % объемных, азота – 70 % объемных.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

В чистом виде почти не имеет запаха; неприятный запах технического ацетилена обусловлен наличием в нем примесей. На воздухе ацетиле горит сильно коптящим пламенем.

В технике громадное количество ацетилена получают действием воды на карбид (ацетиленид) кальция CaC_2 по реакции *(Велер, 1862г.)*:

$$\begin{matrix} C \diagdown \\ III \quad Ca \\ C \diagup \end{matrix} + 2HOH \longrightarrow \begin{matrix} CH \\ III \\ CH \end{matrix} + Ca(OH)_2$$

карбид кальция

В свою очередь карбид кальция получают в электрических печах из негашеной извести и угля:

$$CaO + 3\,C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Очень важным современным методом получения ацетилена является термоокислительный крекинг метана, входящего в состав природных газов (при температуре свыше 1500 ^oC). Теплота выделяется при сгорании метана в присутствии недостаточного количества кислорода:

$$6CH_4 + 4O_2 \xrightarrow{1500\,^oC} CH{\equiv}CH + 8H_2 + 3CO + CO_2 + H_2O$$

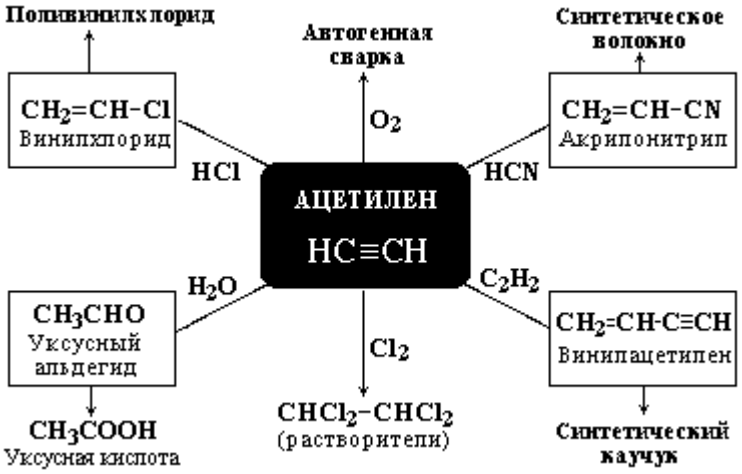
Ацетилен является ценным исходным веществом для многих промышленных синтезов. Из него по реакции Кучерова получают уксусный альдегид, который затем переводят либо в уксусную кислоту, либо в этиловый спирт. Ацетилен служит исходным материалом для получения особого вида синтетического каучука (полихлоропренового), пластмасс, из него получают различные растворители; он может быть исходным веществом для синтеза ароматических углеводородов и т.п. Все эти крайне разнообразные и ценные продукты, главным образом, получаются через ацетилен из весьма доступного сырья – извести и угля или из метана природного газа.

Ацетилен широко применяли для освещения; с этой целью использовали специальные горелки, в которых происходило хорошее смешение ацетилена с воздухом и получалось яркое пламя. Если в пламя горящего ацетилена вдувать кислород, то достигается высокая температура, при которой плавятся металлы. На этом основано применение ацетилена для автогенной сварки.

Ацетилен очень опасен в обращении. С воздухом или с кислородом образует гремучую смесь (1 объем ацетилена и 2,5 объема кислорода); сильно взрывчаты ацетилениды серебра и меди. Для работы ацетилен, получив его тем или иным способом, либо сазу же пускают в реакцию, либо предварительно набирают в стальные баллоны, в которых его растворяют в ацетоне под давлением 12-15 атмосфер.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Ацетилен используется для получения самых разнообразных веществ:



Тема 8: **Ароматические углеводороды (арены)**

1. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля
2. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентадиенильный анион, азулен.
3. Арены. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
4. Химические свойства аренов
5. Способы получения и практическое использование аренов
6. Конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен, бензпирен).

1. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля.

Единой характеристики, позволяющей надежно классифицировать соединение как ароматическое или неароматическое не существует. Основными характеристиками ароматических соединений являются:

- склонность к реакциям замещения, а не присоединения (определяется легче всего, исторически первый признак, пример — бензол, в отличие от этилена не обесцвечивает бромную воду)
- ***Энергетический критерий.*** Выигрыш по энергии, в сравнении с системой несопряженных двойных связей. Также называется Энергией Резонанса (усовершенствованный метод — Энергией Резонанса Дьюара) (выигрыш настолько велик, что молекула претерпевает значительные преобразования для достижения ароматичного состояния, например циклогексадиен легко дегидрируется до бензола, двух и трехатомные

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

фенолы существуют преимущественно в форме фенолов (енолов), а не кетонов и.т.д.).

Теплота гидрирования бензола

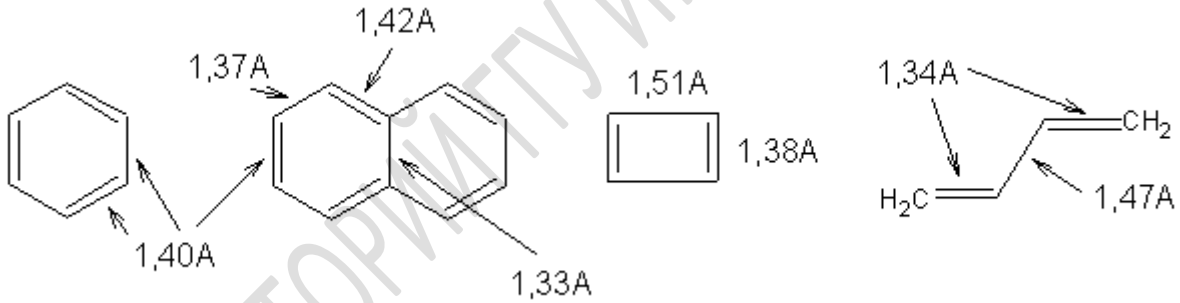
При гидрировании молекулы бензола до циклогексана удельная «теплота» гидрирования (на одну кратную связь) меньше, чем при гидрировании циклогексена:

бензол + $3H_2$ = **циклогексан** + **49,8** кКал,

циклогексен + H_2 = **циклогексан** + **28,6** кКал.

Гидрирование 3-кратных связей дает **28,6 х 3= 85,8 кКал/моль**, а бензол выделяет только **49,8** кКал/моль. Разница в **36,6** кКал/моль представляет уменьшенную на эту величину внутреннюю энергию бензола (называемую **энергией стабилизации**, **делокализации** или энергией **резонанса**).

- наличие кольцевого магнитного тока (наблюдение требует сложной аппаратуры), этот ток обеспечивает смещение хим-сдвигов протонов, связанных с ароматическим кольцом в слабое поле (7-8 м.д. для бензольного кольца), а протонов расположенных над/под плоскостью ароматической системы — в сильное поле (спектр ЯМР).
- ***Структурный критерий*** показывает, что в молекулах ароматических соединений не наблюдается альтернирования длин связей, которое хорошо заметно у неароматических соединений:



Впрочем, даже для некоторых соединений, считающихся вполне «ароматическими» (например, нафталин), наблюдается некоторая разница в длинах связей.

- наличие самой плоскости (минимально искаженной), в которой лежат все (либо не все — гомоароматичность) атомы образующие ароматическую систему. При этом кольца пи-электронов, образующиеся при сопряжении двойных связей (либо электронов входящих в кольцо гетероатомов) лежат над и под плоскостью ароматической системы.

Практически всегда соблюдается **Правило Хюккеля.** НО!!! В то же время, в случае пери-сочленения (есть атом(ы), принадлежащий(е) одновременно 3 циклам, то есть возле него нет атомов водорода или заместителей), общее число пи-электронов не соответствует правилу Хюккеля (фенален, пирен, коронен).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

В 1931 г. на основании представлений квантовой механики Эрих Хюккель дал определение, позволяющее производить отнесение той или иной системы к ароматической.

Правило Хюккеля гласит:

Ароматической является:

1. плоская,
2. циклическая,
3. сопряженная система,
4. содержащая (4n + 2) p-электронов (где n = 0, 1, 2, ...).

Антиароматические соединения. Система, содержащая **4n электронов** является антиароматичной их стабильность в циклическом состоянии ниже стабильности открытых аналогов. Поскольку антиароматичность энергетически крайне невыгодна, соединения стараются потерять плоскую структуру (и как результат – отсутствие сопряжения).

Антиароматические системы очень часто

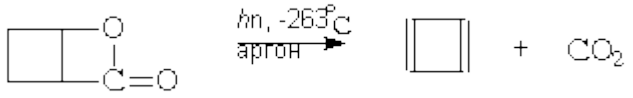
- либо теряют плоскостность цикла (аннулены),
- либо изменяют длины связей (циклопропенил-анион, циклобутадиен), вследствие чего нарушается сопряжение и система перестает быть антиароматической.

Примерами антиароматических соединений могли бы быть

- циклопропенил-анион,
- циклобутадиен,
- циклопентадиенил-катион (4p-система),
- циклооктатетраен (8p-система)
- некоторые из аннуленов.

Аннулены. Для названия полностью сопряженных моноциклических полиенов был введен термин «аннулен» (от лат. anulos – кольцо). ***Размер цикла аннулена обозначается цифрой в начале названия.*** В соответствии с этой номенклатурой, циклобутадиен представляет собой [4]-аннулен, а бензол – [6]-аннулен.

В индивидуальном виде циклобутадиен был идентифицирован в 1972 г. в результате низкотемпературного фотолиза b-лактона 2-гидроксициклобутенкарбоновой кислоты в твердой аргоновой матрице:

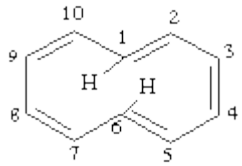


Циклобутадиен стабилен только в инертной атмосфере ниже -250 °C, а уже при -240 °C происходит димеризация.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

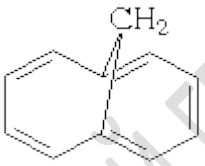
Квадратная форма бутадиена нестабильна, так как она должна представлять собой бирадикал. Согласно данным ИК-спектроскопии, реальный циклобутадиен существует в виде энергетически более выгодной формы неравностороннего прямоугольника.

[10]-аннулен, согласно правилу Хюккеля, должен быть ароматическим, если бы он был плоским. На самом же деле, все изомерные циклодекапентаены имеют значительное напряжение, которое препятствует образованию плоской конформации. Даже в наиболее стабильном из них изомере с минимальным угловым напряжением имеет место сильное отталкивание между внутренними атомами водорода, что делает его неплоским. По этой причине ни один из изомерных [10]-аннуленов не является ароматическим углеводородом.



транс-,цис-,транс-,цис-,цис-
[10]-аннулен

Однако если два внутренних атома водорода заменить на метиленовую группу, то в 1,6-метано-[10]-аннулене пространственные препятствия будут устранены. Такие аннулены называются мостиковыми и по своим свойствам являются типичными ароматическими углеводородами.



1,6-метано-
[10]-аннулен

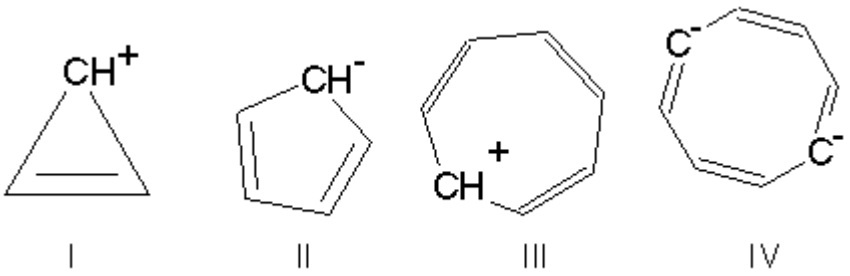
2. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентадиенильный анион, азулен.

Следует отметить, что в образовании сопряженной системы электронов могут участвовать **не только π-электроны**, но и **неподеленная электронная пара** или **пустая р-орбиталь**, следовательно, ароматическими могут быть не только нейтральные, но и заряженные частицы – катионы и анионы. Так, были получены устойчивые **катион тропилия** и **анион циклопентадиенилия** (см. небензоидные ароматические соединения).

В качестве примеров небензоидных ароматических систем можно привести:

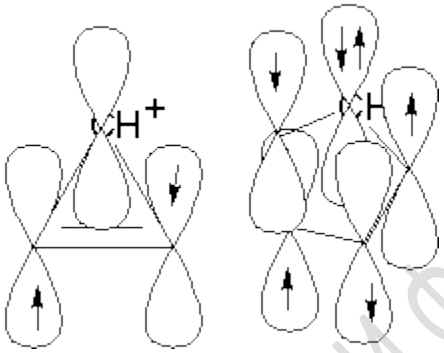
- циклопропенилий-катион I (2р-электронная система),
- циклопентадиенил-анион II (6р-электронная система),
- циклогептатриенил-катион III (6р-электронная система),
- циклооктатетраенил-дианион IV (10р-электронная система) и т.д.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



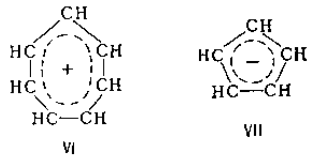
I II III IV

Ниже приведена схема с указанием молекулярных р-орбиталей циклопропенил-катиона и циклопентадиенил-аниона. Стрелками показаны р-электроны ароматической системы:

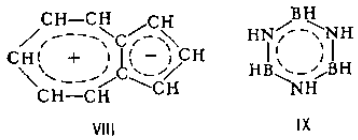


Небензоидные ароматические соединения обладают заметной устойчивостью, которая обусловлена их ароматическими свойствами. Все примеры небензоидных ароматических соединений были синтезированы, и таким образом была доказана их ароматичность.

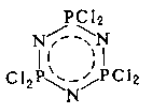
Известны небензоидные ароматические соединия, скелет которых состоит только из атомов углерода; к их числу относятся такие стабильные органические ионы, как **катион тропилия (VI),** анион циклопентадиенила (VII), биполярные соединения типа азуленов (VIII) и др. Ароматическими свойствами обладают и некоторые неорганические соединения, например Боразол (IX), фосфонитрилхлорид (X).



VI VII



VIII IX



X

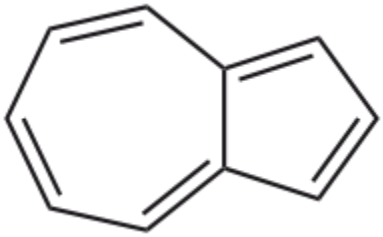
Ароматичность бензоидных и небензоидных соединений, проявляющаяся в способности вступать в реакции электрофильного замещения, соответствует ряду:

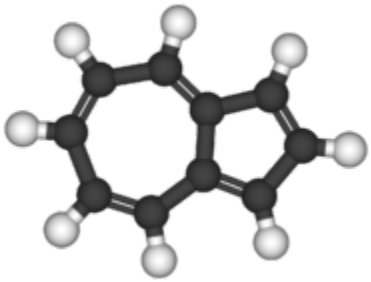
анион VII > пиррол > Бензол → пиридин > тропилий

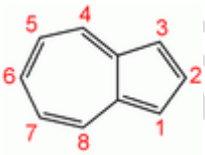
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

способность к реакциям нуклеофильного замещения изменяется в обратном порядке.

Азулен $C_{10}H_8$







РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

противовоспалительной, антиаллергенной и бактериостатической активностью, на чем и основано их применение.

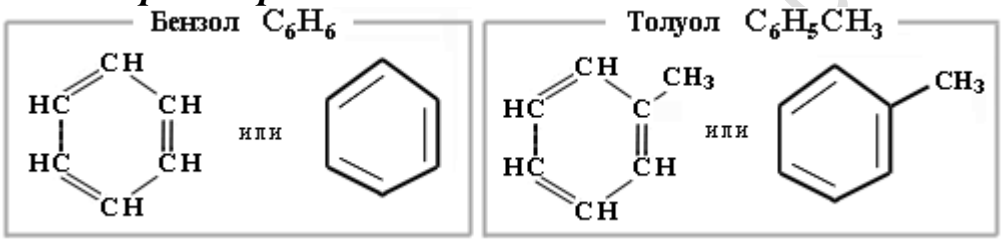
3. Арены. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Арены или ароматические углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с замкнутой системой сопряженных связей.

Термин "ароматические соединения" возник давно в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имеют приятный запах. Однако в настоящее время в понятие "ароматичность" вкладывается совершенно иной смысл. Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией р-электронов в циклической системе.

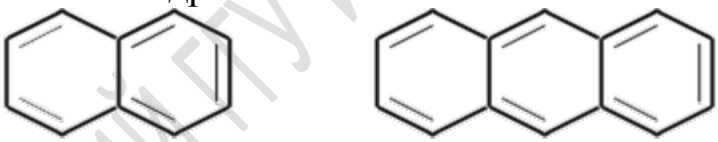
Классификация ароматических соединений:

1. ***Одноядерные арены:***



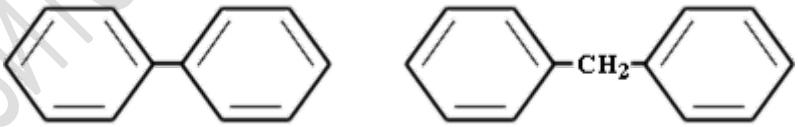
2. Многоядерные арены:

- с конденсированными ядрами



Нафталин **Антрацен**

- с неконденсированными ядрами (изолированные полиароматические соединения)

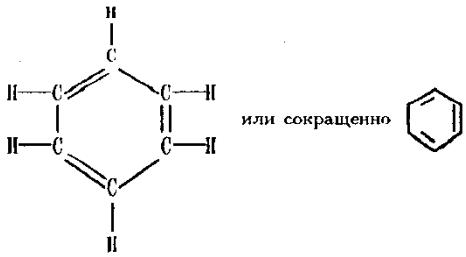


Дифенил **Дифенилметан**

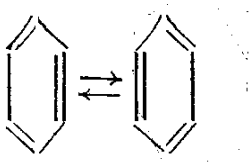
3. Ароматические гетероциклы*. Вследствие многообразия ароматических гетероциклических соединений и их значимости в природе, они будут рассматриваться в отдельной лекции.*

Строение бензола чаще всего выражают формулой, предложенной в 1865 году немецким химиком Кекуле.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



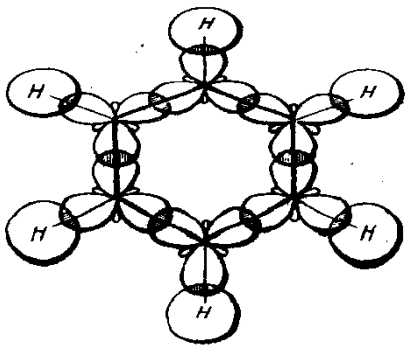
Он высказал предположение, что 6 углеродных атомов в бензоле образуют цикл, соединяясь друг с другом чередующимися простыми и двойными связями, и, кроме того, каждый из них соединён с 1 атомом водорода. Он считал, что двойные связи в бензоле не неподвижны, а непрерывно **перемещаются** (осцилируют) в кольце:



Обе формулы равнозначны и выражают две взаимно переходящие фазы состояния молекулы бензола. Кекуле пришёл к данному выводу, так как было доказано, что двузамещённое производное бензола с заместителями при соседних углеродах может существовать лишь в виде одного ортоизомера. Формула Кекуле имеет недостатки:

- не может объяснить, почему бензол преимущественно вступает в реакции замещения, а не присоединения;
- не может объяснить, почему бензол устойчив к действию окислителей, то есть, не проявляет свойств непредельных соединений.

Согласно современным представлениям молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, все атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (sp^2-гибридизация). Не гибридизированные 2p-орбитали (по одному от каждого атома углерода), оси которых перпендикулярны плоскости бензольного кольца, взаимно перекрываются друг с другом. В результате из 6 делокализованных π-электронов образуется ***единая устойчивая замкнутая электронная система.***

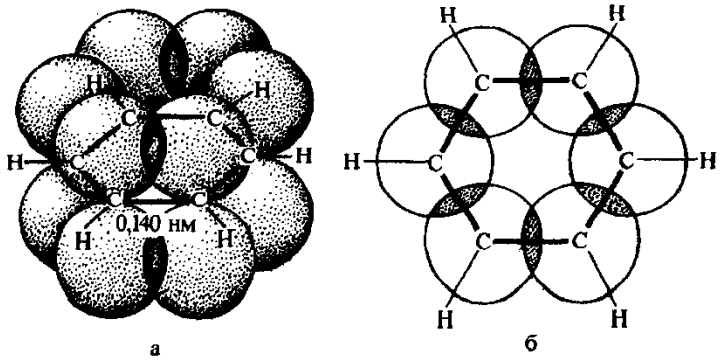


В результате такого равномерного перекрывания 2p-орбиталей всех 6 углеродных атомов происходит «выравнивание» простых и двойных связей, то есть, отсутствуют классические простые и двойные связи, а

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

длина связи (С-С) в молекуле бензола = 0,14 нм. Равномерное распределение π-электронной плотности между всеми углеродными атомами, обусловленное π-электронным сопряжением и является причиной высокой устойчивости молекулы бензола.

Главной особенностью ароматических соединений является равномерное распределение π-электронной плотности в молекуле. Наличие делокализованной системы π-электронов в молекуле – основной признак ароматичности.



а б

В настоящее время нет единого способа графического изображения молекулы бензола с учётом его реальных свойств. Практически это сделать невозможно. Но чтобы подчеркнуть выровненность π-электронной плотности в молекуле бензола используют следующие формулы:

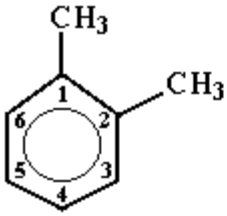
Номенклатура. Общая формула гомологов бензола (C_nH_{2n-6}). Гомологи представляют собой производные бензола, образованные в результате замещения атомов водорода бензольного ядра предельными углеводородными радикалами.

1. **Тривиальная номенклатура.** Широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т.п.):
- винилбензол – стирол;
- метилбензол – толуол;
- диметилбензол – ксилол;
- изопропилбензол – кумол.

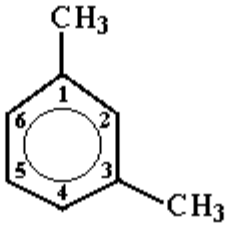
2. **Международная номенклатура. Систематические** названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень):

$C_6H_5–CH_3$ *метилбензол (толуол)* $C_6H_5–C_2H_5$ *этилбензол* $C_6H_5–C_3H_7$ *пропилбензол*

Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими. Например:



1,2-диметилбензол

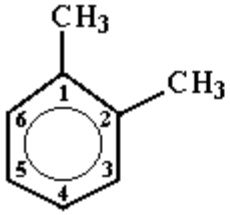


1,3-диметилбензол

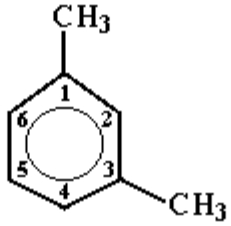
1,4-диметилбензол

Для дизамещенных бензолов **R-C_6H_4-R** используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками: *орто-* (*о-*) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-; *мета-* (*м-*) заместители через один атом углерода (1,3-); *пара-* (*п-*) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).

1,2-Диметилбензол 1,3-Диметилбензол 1,4-Диметилбензол



***орто*-ксилол**
(*о*-ксилол)

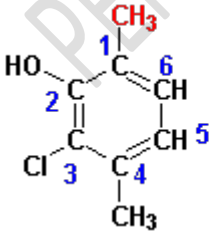


***мета*-ксилол**
(*м*-ксилол)

***пара*-ксилол**
(*п*-ксилол)

Те же соединения можно назвать и как производные гомологов бензола или соединений, имеющих свои тривиальные названия (толуол, фенол, бензонитрил). Те же соединения в этом случае получат наименования, соответственно: 3,6-диметил-2-хлор-фенол, 2,4-диметилтолуол и 2,4-диметилбензонитрил.

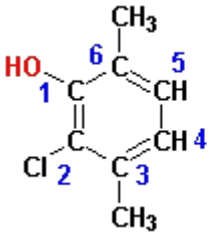
Обратите внимание, как меняется нумерация атомов кольца, если в основу берется тривиальное название производного бензола. В случае фенола гидроксигруппа получает номер 1 и далее кольцо нумеруется от нее в таком направлении, чтобы получилась минимальная сумма номеров заместителей:



3-хлор-2-окси-4-метилтолуол

То же самое соединение можно назвать, как производное фенола:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ им. Ф. Скорины



3,6-диметил-2-хлорфенол

Обратите внимание на изменение порядка нумерации кольца при наименовании по разным основаниям.

- Ароматические одновалентные радикалы имеют общее название "*арил*". Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений два:

C_6H_5- (*фенил*) и **$C_6H_5CH_2$-** (*бензил*).

C_6H_5– - фенил;

C_6H_5–CH_2– - бензил;

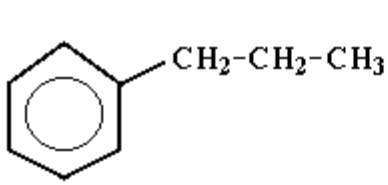
C_6H_5–CH< - бензилиден;

C_6H_4< - фенилен

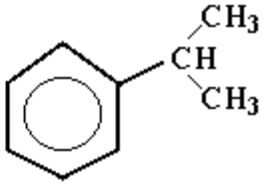
Изомерия (структурная):

1) положения заместителей для *ди-*, *три-* и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о-*, *м-* и *п*-ксилолы);

2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:



н-Пропилбензол



Изопропилбензол (кумол)

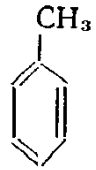
3) изомерия заместителей R, начиная с R–C_2H_5.

Например, молекулярной формуле **C_8H_{10}** соответствуют 4 изомера: три ксилола **CH_3-C_6H_4-CH_3** (*о-, м-, п-*) и этилбензол **C_6H_5-C_2H_5**.

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

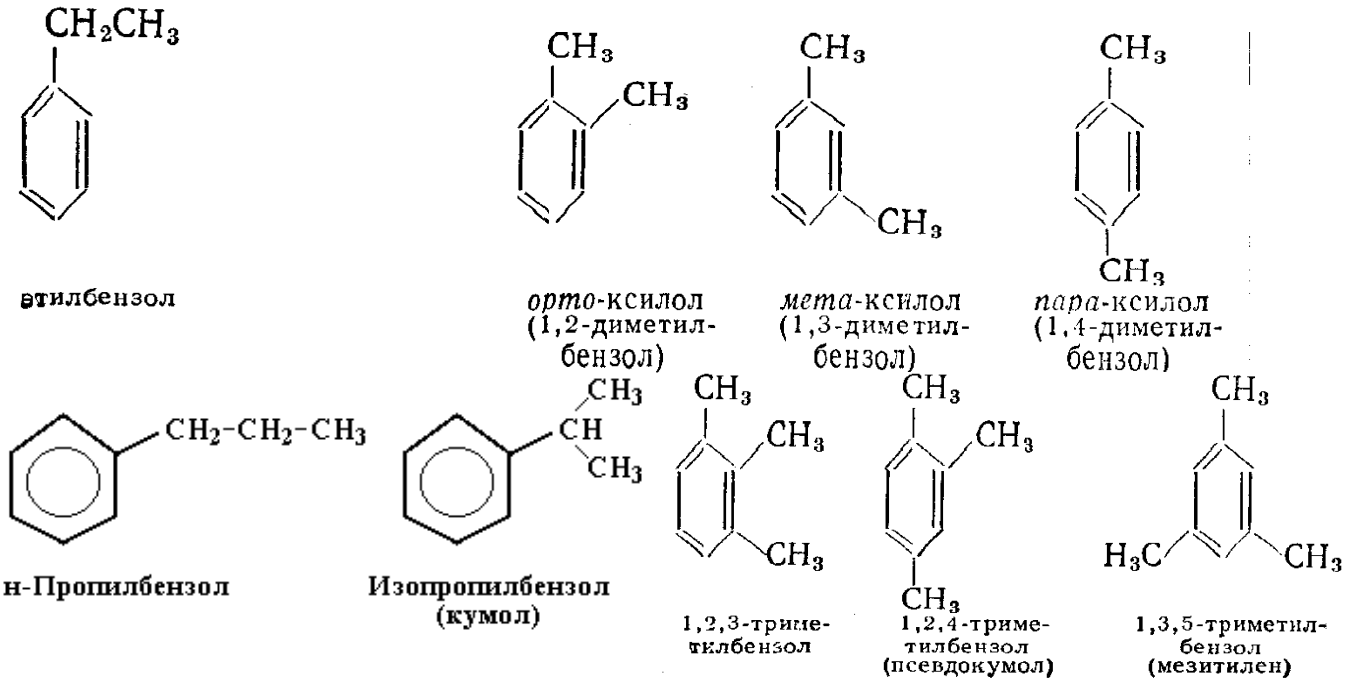
Гомологический ряд:

бензол



толуол

ЭБ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкие вещества, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен (поражает почки, печень, костный мозг, кровь).

Низшие члены гомологического ряда бензола чаще всего жидкости с характерным запахом. С повышением молекулярной массы увеличивается температура кипения, причём о-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем п-изомеры.

Углеводороды, в состав которых входит не более одного бензольного кольца, обычно легче воды.

4. Химические свойства аренов

По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести р-электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обусловливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности.

Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции замещения атомов водорода, связанных с циклом.

Наличие областей повышенной р-электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. С.

кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции электрофильного замещения.
Механизм электрофильного замещения обозначается символом S_E по первым буквам английских терминов:
S – substitution [замещение],
E – electrophil [электрофил].

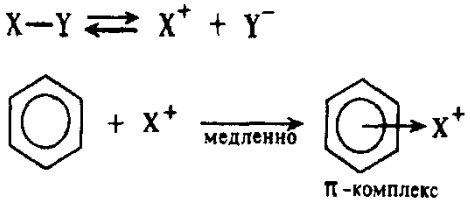
Другие реакции (присоединение, окисление), в которых участвуют делокализованные углерод-углеродные связи бензольного кольца и нарушается его ароматичность, идут с трудом.

А) РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

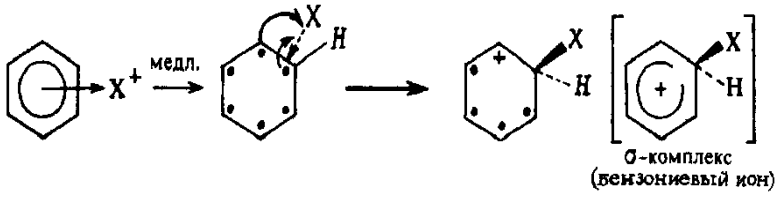
Электрофильное замещение в бензольном кольце.

Механизм реакций замещения (S_E). Механизм этих реакций в ароматическом ряду имеет много общего с механизмом электрофильного присоединения у этиленовых углеводородов. В обоих случаях процесс носит ионный характер и является трёхстадийным. У ароматического кольца имеются подвижные π-электроны, способные активно взаимодействовать с атакующими электрофильными реагентами.

1 **стадия –** образование π-комплекса в результате взаимодействия π-электроной системы бензольного кольца с положительно заряженной частицей:



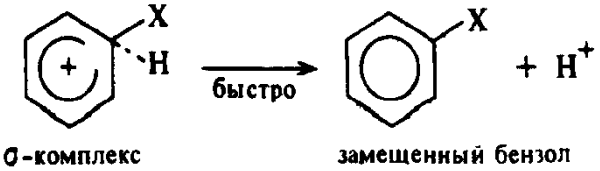
2 **стадия** – переход π-комплекса в σ-комплекс (бензониевый ион) в результате выделения из системы шести π-электронов двух электронов для образования новой ковалентной связи C-X. Оставшиеся четыре π-электрона распределяются между пятью углеродными атомами:



σ-комплекс – промежуточное образование лишённое ароматичности. Из шести углеродных атомов, из которых один находится в состоянии sp^3-гибридизации, а пять других – в sp^2-гибридизации. Атом или группа атомов X и атом водорода у sp^3-гибридного атома углерода расположены в плоскости перпендикулярной плоскости бензольного кольца.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

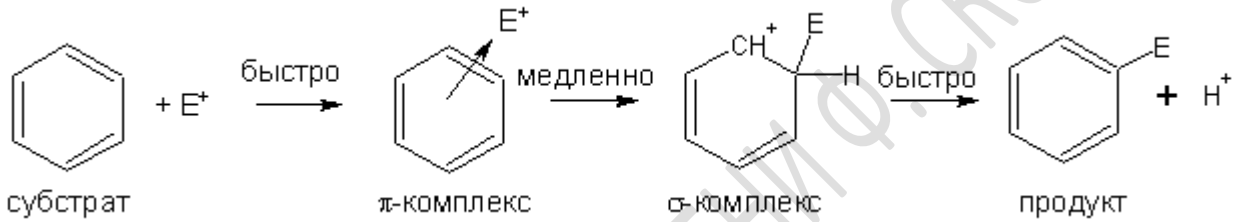
3 **стадия** состоит в быстром отщеплении протона водорода, которая приводит к стабилизации σ-комплекса и восстановлению ароматической структуры:



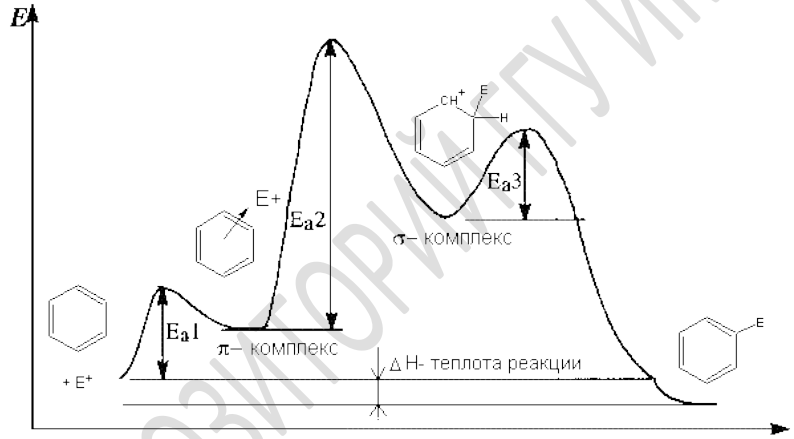
Отщепившийся протон водорода связывается с присутствующим в реакционной смеси атомом $У^-$:

$$H^+ + У^- \rightarrow H\text{-}У$$

Наиболее типичная схема реакции ароматического электрофильного замещения:



Энергетический профиль реакции *электрофильного замещения (E_a – энергия активации соответствующей стадии).*



Реакции электрофильного замещения бывают необратимые и обратимые. На рисунке показана энергетическая схема, характерная для необратимой реакции. Энергетическая схема обратимой реакции отличается тем, что максимумы (между энергией сигма-комплекса) примерно одинаковы по величине.

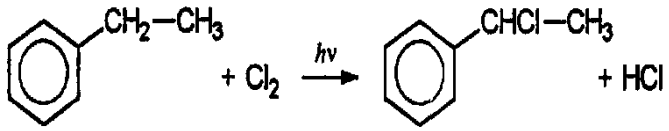
1. <u>Реакция галогенирования</u>. Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором и бромом в присутствии катализаторов $AlCl_3$ или $FeCl_3$. Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена, с образованием из неё электрофильной частицы:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$Cl - Cl + AlCl_3 \rightarrow Cl^+[AlCl_4]^-$$

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

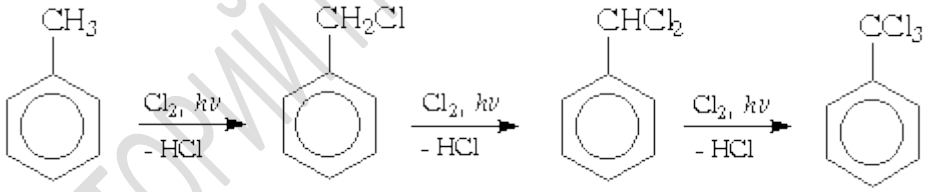
Гомологи бензола при обычной температуре в присутствии катализатора реагирует аналогично, образуя галогенпроизводные с галогеном в бензольном ядре, если реакцию вести при нагревании или под действием УФ-излучения в отсутствии катализатора то галоген замещает атомы водорода лишь в боковой цепи:



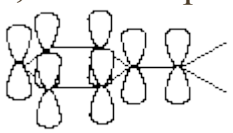
Свободнорадикальное галогенирование бензола и алкилбензолов

Бензол не подвергается **свободнорадикальному замещению** по действием хлора или брома, которое является типичной реакцией для алканов и циклоалканов(прим.42),. Энергетически предпочтительнее оказывается **радикальное присоединение** хлора к бензолу с образованием гексахлорциклогексана.(прим.43),

В отличие от бензола, толуол хлорируется на свету или в присутствии перекисей только по метильной группе с образованием первоначально бензилхлорида, и затем бензальхлорида и бензотрихлорида:



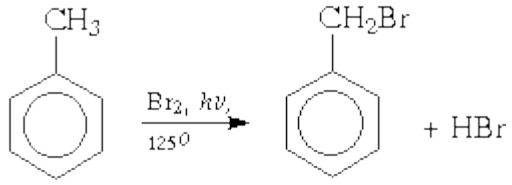
Столь резкое различие в поведении бензола и толуола объясняется более высокой стабильностью бензильного радикала $C_6H_5CH_2^{\cdot}$ по сравнению с фенильным радикалом C6H5·. Стабильность бензильного радикала объясняется сопряжением неспаренного электрона, расположенного на *p*-орбитали, с π-электронами бензольного кольца:



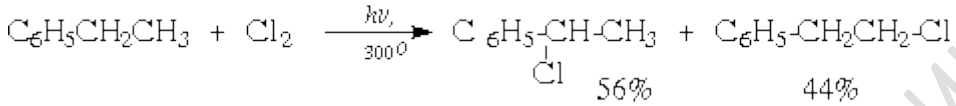
По существу стабилизация бензильного радикала аналогична стабилизации аллильного радикала.

Свободнорадикальное **бромирование** толуола на свету или в присутствии перекиси приводит к бензилбромиду:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



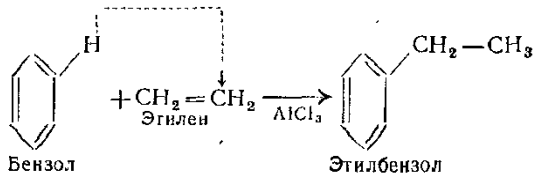
Для высших алкилбензолов радикальное **хлорирование** имеет весьма ограниченную область применения, так как этот процесс **не отличается региоселективностью**. Так, например, при хлорировании этилбензола на свету образуются следующие продукты:



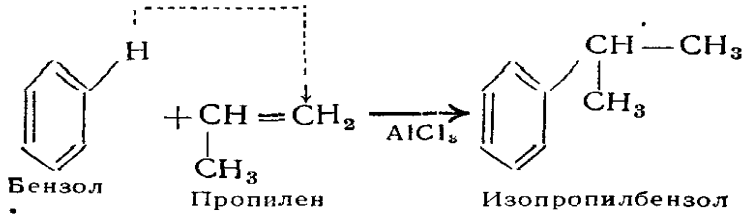
В отличие от хлорирования, **бромирование** осуществляется **исключительно в α-положение** по отношению к бензольному кольцу. Различие в селективности хлорирования и бромирования связано с более высокой реакционной способностью атомарного хлора, а более реакционноспособный реагент, как правило, менее селективен.

2. <u>Алкилирование</u> ароматических углеводородов, то есть, введение в бензольное ядро алкильных радикалов, при этом получаются различные гомологи бензола.

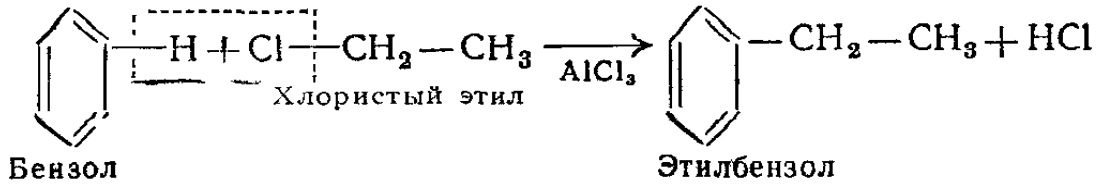
- **<u>реакция Фриделя-Крафтса</u>**, когда на бензол действуют этиленовые углеводороды (**этилен**):



если на бензол подействовать **пропиленом** то реакция протекает по правилу Марковникова и получается пропилбензол:

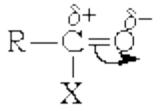


- **<u>реакция Фриделя-Крафтса</u>**, когда на бензол действует хлористый этил в присутствии катализатора – хлористого аммония:



3. <u>Ацилирование по Фриделю–Крафтсу</u>

В качестве реагентов ацилирования используются галогенангидриды и ангидриды кислот:

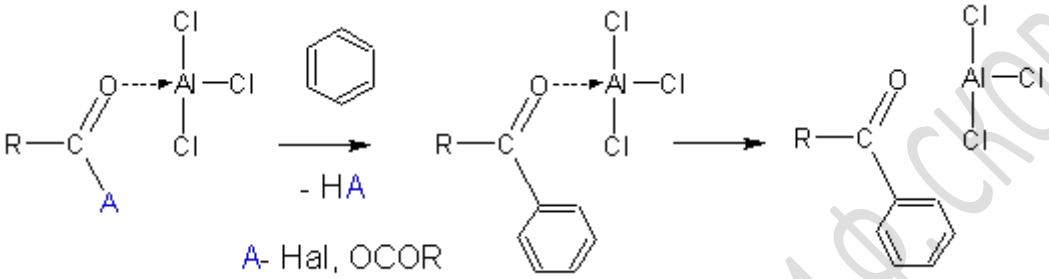


X = Hal, OCOR

Электрофильная активность этих соединений, однако, невелика, и должна быть повышена действием кислот Льюиса ($AlCl_3$).

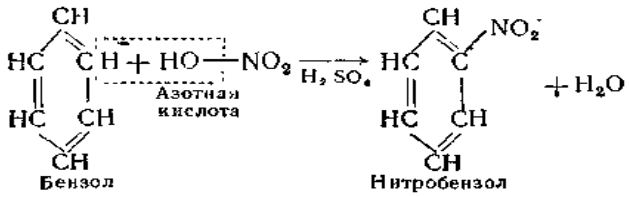
CH_3-CO-Cl + $AlCl_3$ = **CH_3-CO$^+$** + $AlCl_4^-$.

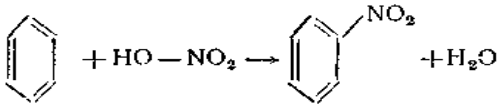
При этом кислотный катализатор, как правило, атакует атом кислорода карбонильного соединения и, смещая электронную плотность, повышает положительный заряд соседнего атома углерода. В результате образуется поляризованный комплекс (а в пределе – ацилкатион), действующий как электрофил:



Если при **алкилировании** расходуются каталитические количества $AlCl_3$, то при **ацилировании** – минимум **2 моля**: комплекс с реагентом + комплекс с продуктом + комплекс с кислотой (если используется ангидрид).

4. <u>Реакция нитрования</u> (действие азотной кислоты заключается в замещении атомов водорода в бензольном ядре остатками азотной кислоты – группами (–NO_2), в результате образуются ароматические нитросоединения и вода:

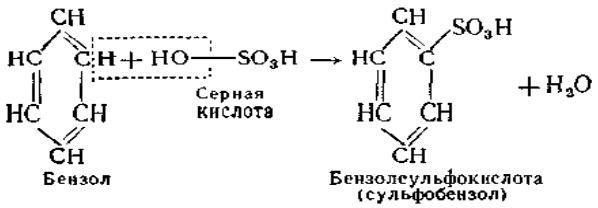




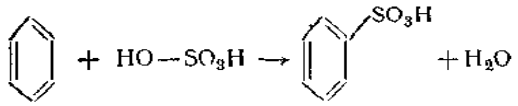
Для реакции применяют смесь концентрированной азотной и концентрированной серной кислот (нитрующая смесь), причём серная кислота играет роль католизатора и водоотнимающего средства.

5. <u>Реакция сульфирования</u> происходит при нагревании под действием «дымящей» серной кислоты (олеум) с образованием ароматических сульфокислот:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

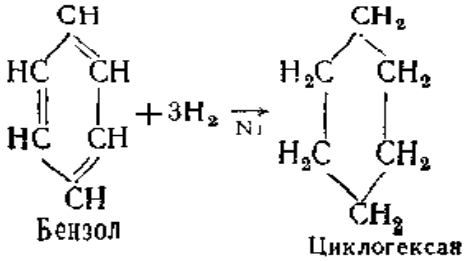


или

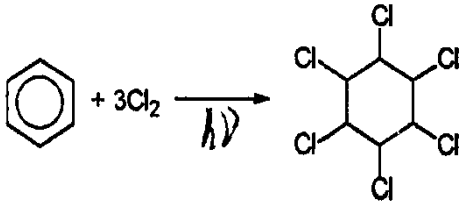


Б) РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ. Эти реакции приводят к разрушению ароматической системы и поэтому требуют больших затрат энергии, протекают только в жёстких условиях.

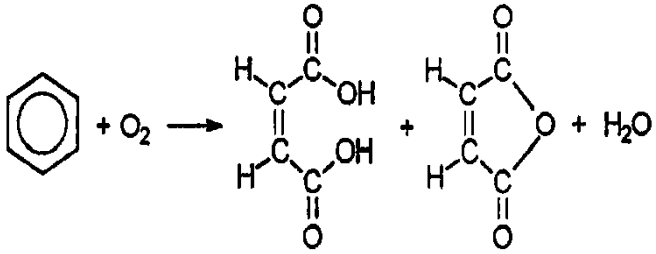
1. **Реакция гидрирования** бензола идёт при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd) бензол превращается в циклогексан:



2. **Радикальное галогенирование** бензола происходит при взаимодействии его паров с хлором только под действием жёсткого УФ-излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует гексахлорциклогексан (инсектицид гексахлоран):



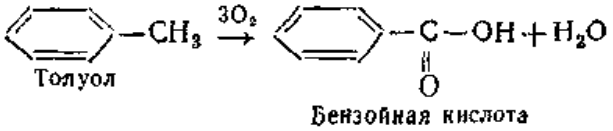
В) РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ. Бензол очень стоек действию окислителей, он не окисляется разбавленной азотной кислотой, перманганатом калия, хромовой смесью и т. д. Только при сильном нагревании (400 ^{o}C) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 получается смесь малеиновой кислоты и её ангидрида:

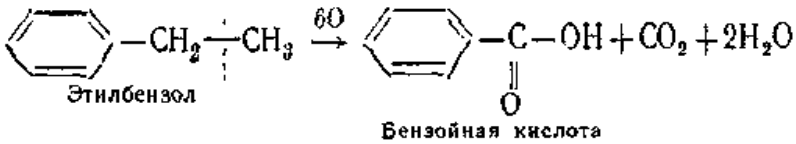


При действии на гомологи бензола перманганата калия и других сильных окислителей происходит окисление боковой цепи. Какой бы сложной не

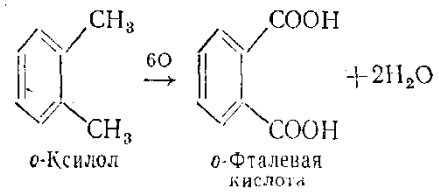
была цепь заместителя, она разрушается, за исключением α-атома углерода (непосредственно связанного с бензольным кольцом), который окисляется в карбоксильную группу.

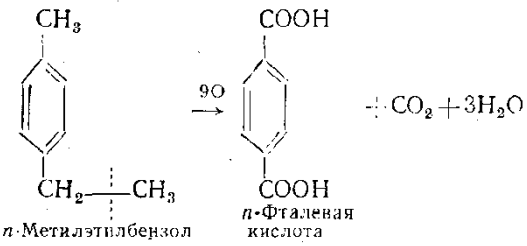
Любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется в одноосновную ароматическую кислоту (бензойную):





Гомологи бензола с несколькими боковыми цепями любой сложности окисляются с образованием многоосновных ароматических кислот. Так, из двузамещённых гомологов образуются двухосновные фталевые кислоты:





Реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи. Причины устойчивости бензильных радикалов.

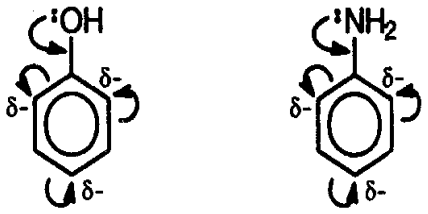
Ориентация присоединения в монозамещенных бензолах

По направляющему влиянию (в зависимости от проявления мезомерного или индукционного эффекта) заместители подразделяются на две группы:

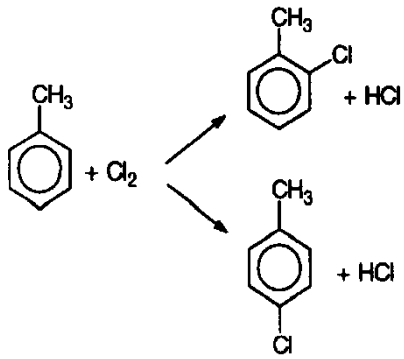
- ***заместители первого рода (ориентанты)*** обладают +J или + M эффектом, способствуют замещению в орто- и пара- положение бензольного кольца. К ним относятся аминогруппа (-NH2), гидроксильная группа (-OH-), галогены и др.

$-CH_3$	$-OH$	$-NH_2$	$-Cl$ ($-F$, $-Br$, $-I$)
$+I$	$+M, -I$	$+M, -I$	$+M, -I$

Например, неподелённая пара гидроксо- и амино-группы вступает в общее сопряжение с π-электронной системой бензольного кольца. В результате электронная плотность сосредотачивается в орто- и пара-положениях:



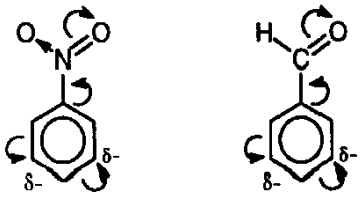
Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют + J эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π-электронной системой бензольного кольца. Например:



- з**аместители второго рода** (ориентанты) обладают –J или –M эффектом, они направляют заместители в мета-положение. Заместители являются электроноакцепторными и снижают электронную плотность в сопряжённой системе:

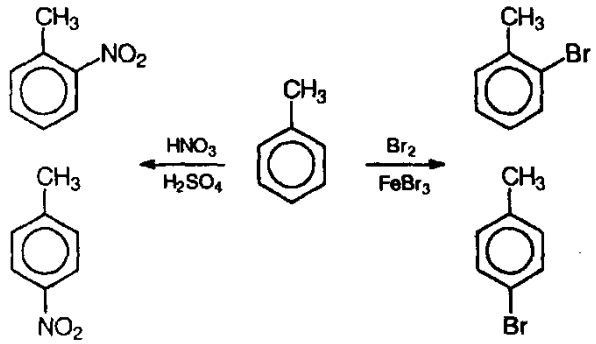
$-SO_3H$	$-CCl_3$	$-NO_2$	$-COOH$	$-CH=O$
$-M$	$-I$	$-M, -I$	$-M$	$-M$

Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряжённую систему, но общая электронное облако смещается в сторону этих групп, таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, меньше всего в мета- положениях:

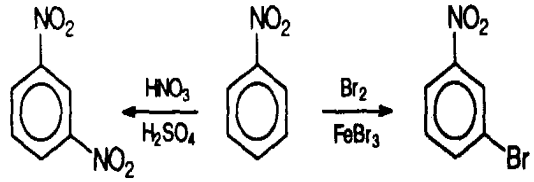


Например, толуол, содержащий заместитель первого рода нитруется в пара- и орто-положения:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

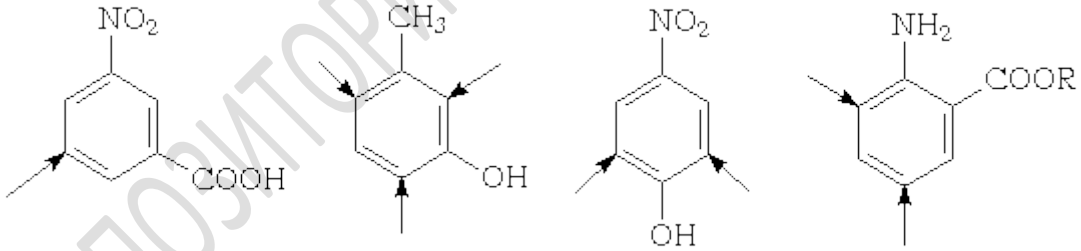


Нитробензол, содержащий заместитель второго рода нитруется и бромируется в мета- положение:



Если в бензольном ядре имеется не один, а два заместителя, то их ориентирующее действие может совпадать (согласованная ориентация) или не совпадать (несогласованная ориентация). В первом случае можно рассчитывать на преимущественное образование каких-то определенных изомеров, а во втором будут получаться сложные смеси.

Ниже приведены некоторые примеры согласованной ориентации двух заместителей; место преимущественного вступления третьего заместителя показано стрелкой.



Если в бензольном ядре имеется заместитель, то под его влиянием состояние ядра изменяется и положение, в которое вступает любой новый заместитель зависит от природы первого заместителя.

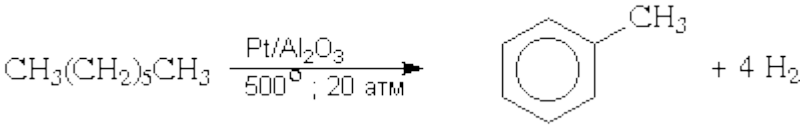
Кроме ориентирующего действия заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензола:

- **ориентатны 1-го рода (кроме галогенов) облегчают вступление второго заместителя;**
- **ориентанты 2-го рода (и галогены) затрудняют его.**

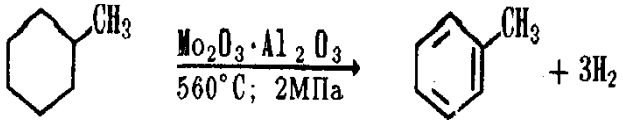
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

3. Способы получения и практическое использование

1. Ароматизация алициклических и ациклических углеводородов, из циклогексана в результате каталитического отщепления водорода. Из гомологов циклогексана могут быть получены гомологи бензола:

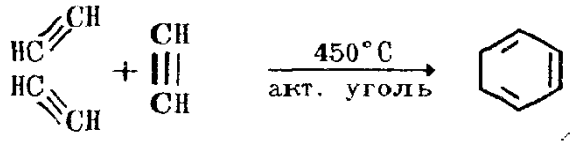


2. Дегидрирование циклоалканов:



метилциклогексан толуол

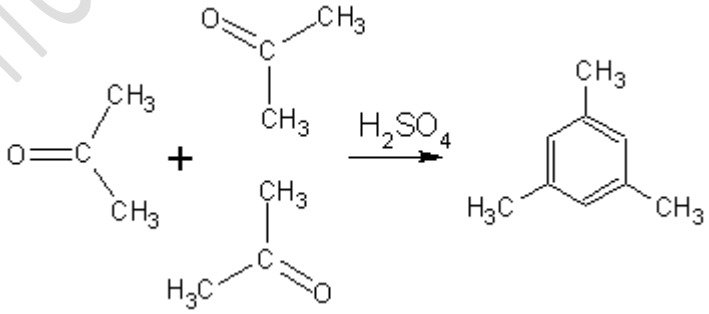
3. Синтез бензола из ацетилена – метод Зелинского и Казанского, при пропускании над активированным углем:



бензол

В данных условиях из метилацетилена получают 1,3,5-триметилбензол

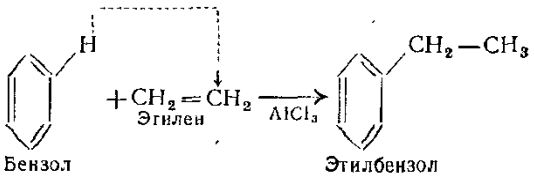
4. Конденсация. Ацетон при действии концентрированной серной кислоты образует 1,3,5-триметилбензол (мезитилен). Реакция представляет собой случай циклической кротоновой конденсации трех молекул кетонов. Подобным образом ведут себя все метилкетоны:



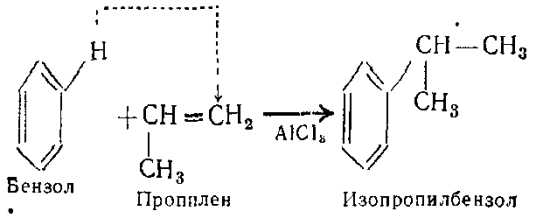
5. Алкилирование ароматических углеводородов, то есть, введение в бензольное ядро алкильных радикалов, при этом получаются различные гомологи бензола.

- **реакция Фриделя-Крафтса**, когда на бензол действуют этиленовые углеводороды (**этилен**):

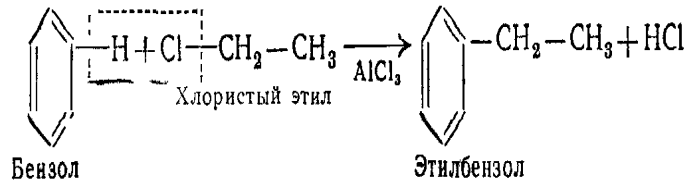
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



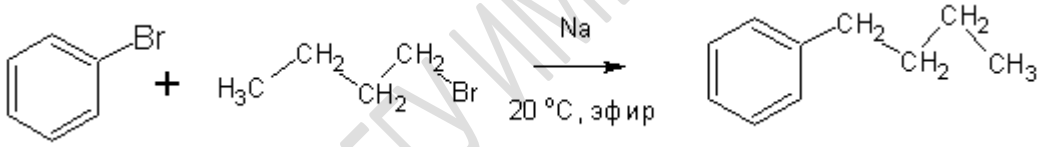
если на бензол подействовать **пропиленом** то реакция протекает по правилу Марковникова и получается пропилбензол:



- **<u>реакция Фриделя-Крафтса</u>**, когда на бензол действует хлористый этил в присутствии катализатора – хлористого аммония:



<u>6.</u> Реакция Вюрца–Фиттига (1864 г.) – конденсация смеси алкилгалогенида и арилгалогенида под действием металлического натрия:



<u>7.</u> При **<u>сплавлении</u>** солей ароматических кислот со щёлочью арены выделяются в газообразном виде:

$$C_6H_5COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + NaCO_3$$

<u>8.</u> Получение **из природных источников**, например, из каменного угля в результате его сухой перегонки (1000 1200^oC) образуется коксовый газ, кокс, аммиачная вода и смола.

- **<u>коксовый газ</u>** – смесь газообразных продуктов, из них можно получить смолу, аммиак и пары лёгкого масла. Это масло содержит 60% бензола, толуол и другие углеводороды;
- **<u>кокс</u>** – твёрдая пористая масса, он используется как восстановитель при получении металлов из руд;
- **<u>каменноугольная смола</u>** – дёготь – её очень мало до3%, но из неё можно выделить около 300 химических веществ (фенол, нафталин, тиофен и другие). При её перегонке выделяют фракции:

а) **<u>лёгкое масло</u>** (t –170^oC) состоит из ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол);

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

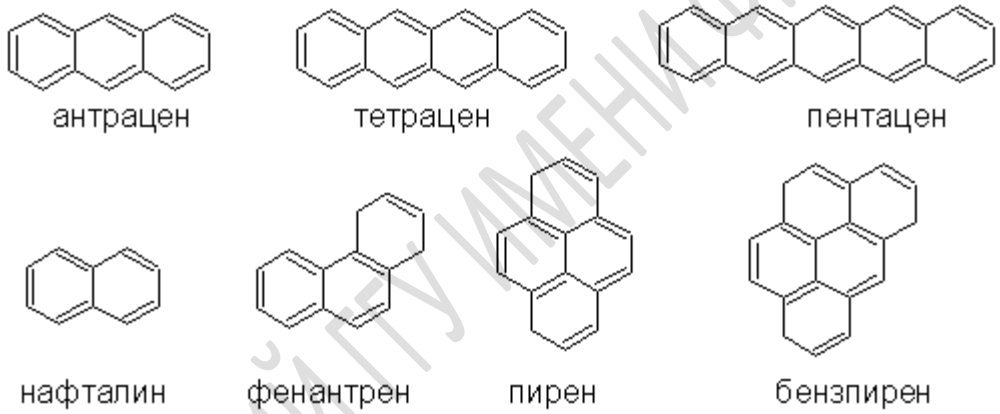
б) **среднее масло** (t –170 - 230°C) содержит фенол, нафталин и др;
в) **тяжёлое масло** (t –230 - 270°C) содержит крезол, ксилол, и др. ;
г) **антроценовое масло** (t –270 - 340°C) содержит антроцен, фенантрен и др.

После отгонки этих фракций остаётся твёрдая масса – пек. Её используют для приготовления лаков и пропитки деревянных конструкций, что придаёт им противогнилостные свойства.

6. Конденсированные ароматические углеводороды

К многоядерным (полиядерным, полиароматическим) ароматическим относят соединения, имеющие два и более бензольных колец в молекуле. При этом различают изолированные и конденсированные полиароматические соединения.

Соединения, содержащие конденсированные друг с другом ароматические кольца, называют, соответственно, конденсированными полиароматическими соединениями. К таким относятся нафталин, антрацен, фенантрен, тетрацен, пентацен, бензпирен и т.д.



Если у изолированных полиядерных ароматических систем кольца проявляют относительную самостоятельную активность в реакциях, то в конденсированных системах кольца зависимы друг от друга.

Так, если у нафталинов минимальные потери энергии стабилизации наблюдаются при нарушении ароматической структуры одного из колец, то для антрацена и фенантрена наиболее «безболезненно» вступают в реакции только «внутренние» кольца. Потери энергии стабилизации при этом минимальны, вследствие того, что ароматическую систему сохраняют два наружных бензольных кольца, а не более высокое по энергии нафталиновое кольцо, которое получается, если реакция пойдет в одно из крайних колец.

В общем и целом, полиядерные конденсированные соединения более реакционноспособны (и менее ароматичны), чем бензолы.

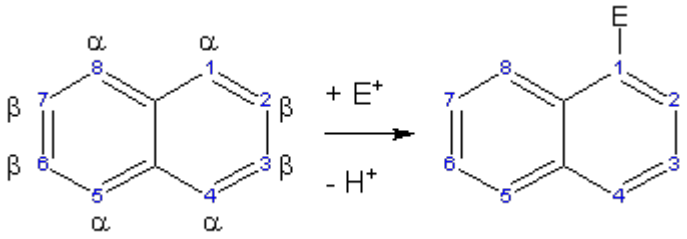
Ориентация замещения в нафталине и антрацене. Устойчивость сигма-комплексов в незамещенных нафталине и антрацене

Восемь атомов углерода у нафталина, в отличие от бензола, неравноценны по своей реакционной способности. При этом энергия

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

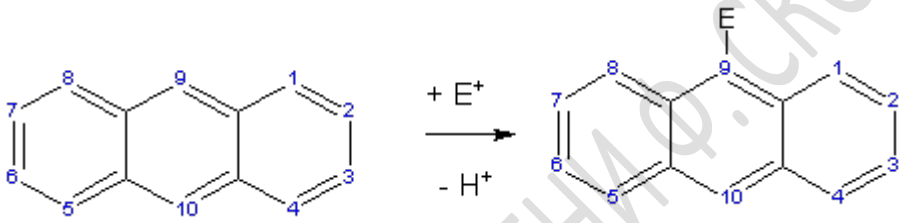
стабилизации двух конденсированных ароматических ядер бензола меньше, чем для двух изолированных бензольных ядер.

Предпочтительной ориентацией является замещение в альфа-положение:

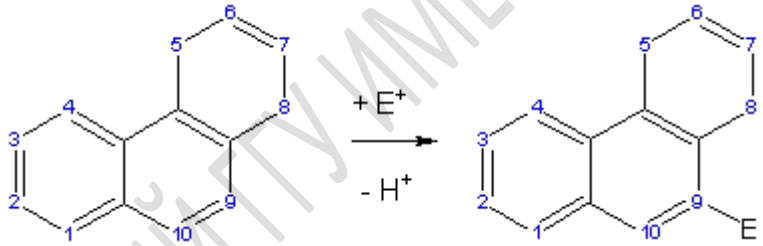


(всего нафталин имеет 4 альфа- и 4 бета-положения для атаки).

Еще более высокой реакционной способностью обладает антрацен. У него преимущественным местом для атаки являются атомы углерода 9 и 10:



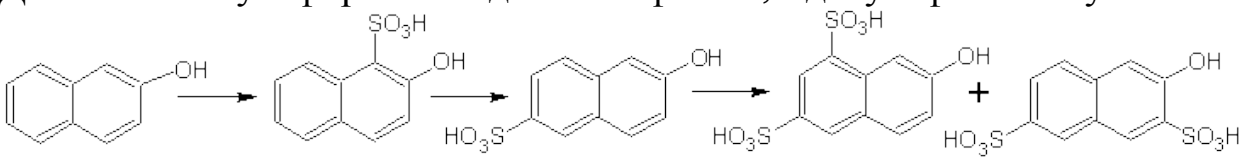
В те же положения идет легче всего атака у фенантрена:



Если в соединении уже имеется заместитель, правила ориентации резко усложняются.

Ориентация замещения в монозамещенных нафталине и антрацене

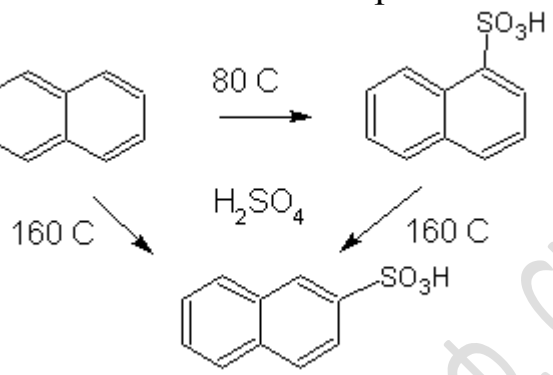
- Если заместитель 1 рода стоит в альфа-положении (нафталин), замещение идет в положение 2 или 4.
- Если заместитель 1 рода стоит в бета-положении, замещение идет в положение 1 (преимущественно) или 3. В случае обратимой реакции заместитель (сульфогруппа) переходит во второе ядро в положение 6. Дальнейшее сульфирование дает b-нафтол-3,6-дисульфокислоту:



- Если заместитель 2 рода стоит в альфа-положении, замещение в соседнее кольцо в положение 6.
- Если заместитель 2 рода стоит в бета-положении, замещение в соседнее кольцо в 5, 7 положения (или 8, если заняты 5 и 7).

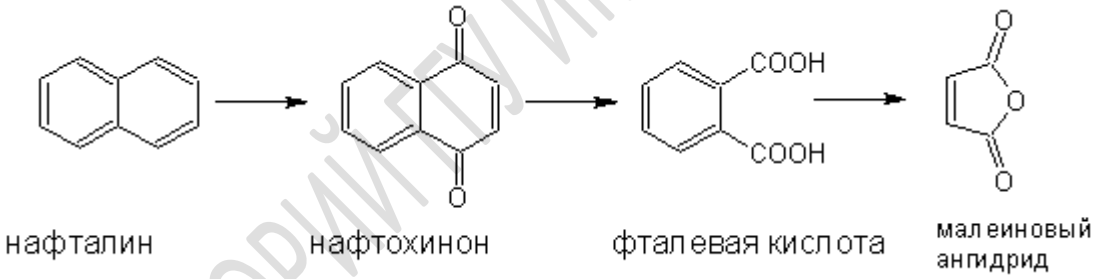
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Некоторые интересные особенности имеет сульфирование нафталина. Так, при низких температурах сульфирование контролируется кинетически и замещение быстро протекает в альфа-положение. Но если реакцию проводить при температуре около 160 °С, то образуется термодинамически более стабильная b-нафталинсульфокислота. Если температуру реакционной смеси (с альфа-изомером) повысить и при ней выдерживать смесь некоторое (достаточно длительное) время, то в ней также накапливается в основном бета-изомер:

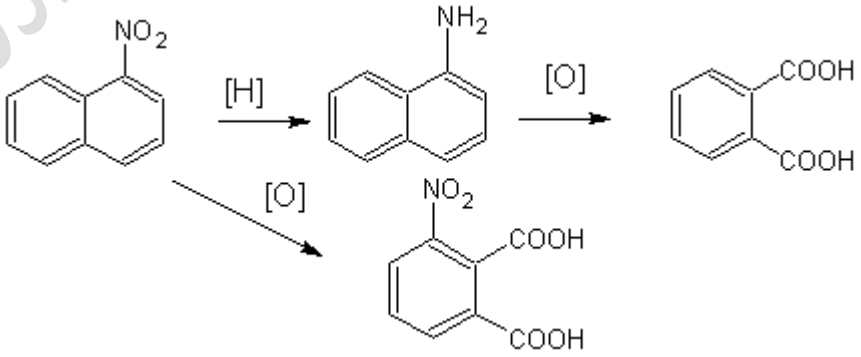


В случае длительного выдерживания нафталина в олеуме, протекает полисульфирование.

Окисление полиядерных конденсированных ароматических соединений. Нафталин окисляется легче бензола. Окисление можно довести до «нужной» стадии подбором окислителя:



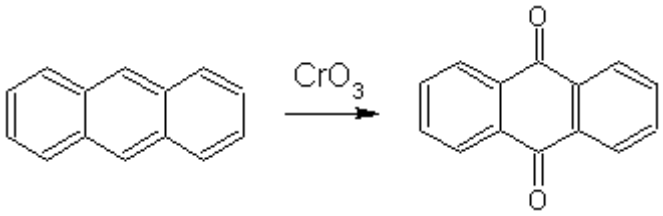
Если у одного из колец имеется электроноакцепторный заместитель, то оно будет устойчивей к окислению. Напротив, кольцо, содержащее электронодонорный заместитель, окисляется быстрее:



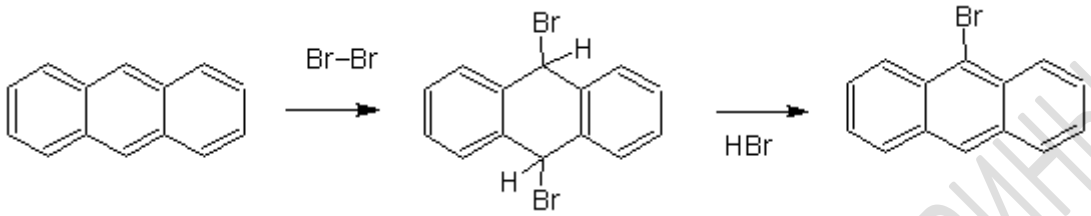
Антрацен

Легко окисляется хромовой смесью:

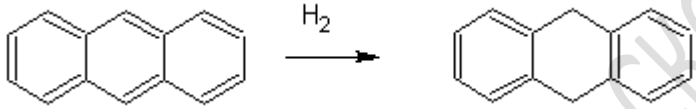
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



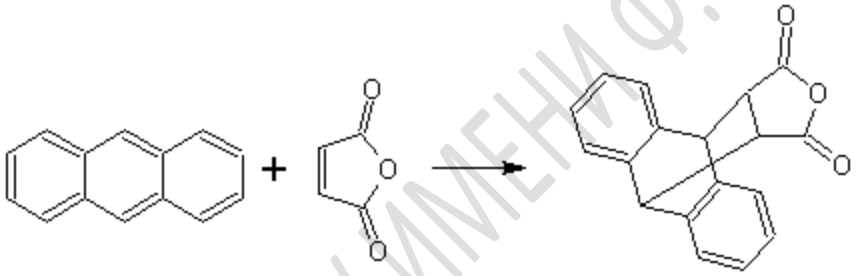
Бромируется в положения 9 и 10 (через промежуточное присоединение Br_2).



Гидрируется в те же положения 9 и 10:

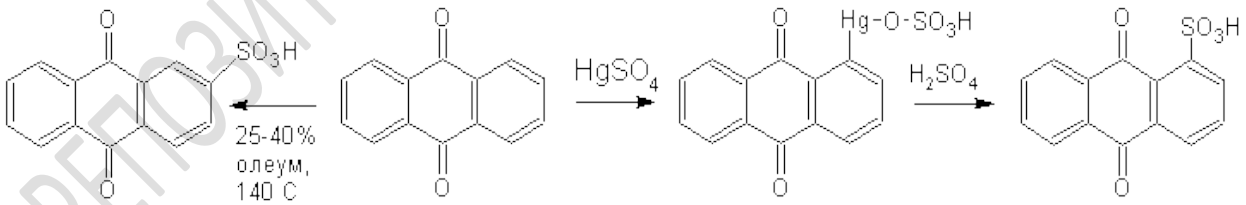


Сравнительно легко вступает в реакции Дильса–Альдера:



Антрахинон

Существенный практический интерес представляет не сам антрацен, а его производное – антрахинон. Поскольку антрахинон имеет два электроноакцепторных заместителя (карбонильные группы 9 и 10), он вступает в реакции электрофильного ароматического замещения (SEAr) гораздо труднее.



Фенантрен

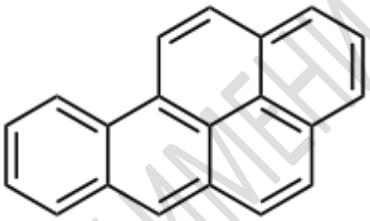
Фенантрен, также как и антрацен, но в гораздо меньшей степени, имеет активные 9 и 10 положения. Гидрирование, окисление, электрофильные атаки направляются в первую очередь в эти положения. При нитровании азотной кислотой в уксусной ледяной кислоте главным продуктом является 9-нитрофенантрен. В качестве примесей образуются 2- и 4-нитрофенантрены. При сульфировании при 60 °С получается смесь сульфопроизводных: 1-сульфо- (8 %), 2- (18 %), 3- (18 %), 9- (13 %). Сульфирование при повышенных температурах не дает 9- или 10-

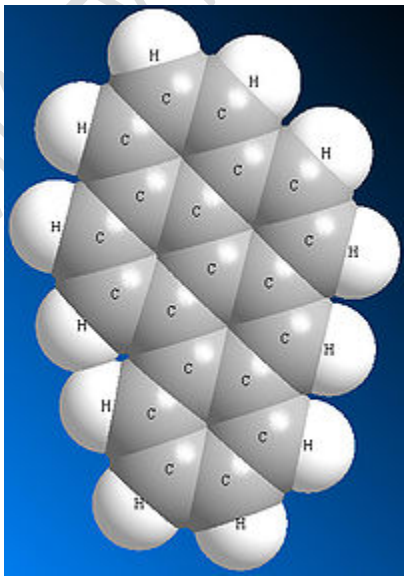
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

производных. Ацилирование идет в положение 3-, а бромирование – через присоединение по положениям 9 и 10, с последующим отщеплением HBr.

Конденсированные полиядерные соединения (нафталин, антрацен, фенантрен) получают, главным образом, при коксовании углей.

Действие на организм. Полиароматические углеводороды, в особенности, конденсированные, с числом циклов 4 и более, чрезвычайно опасны для организма. Особенно это касается пирена и бензпиренов, которые являются канцерогенами. Полиароматические углеводороды образуются (кроме коксования угля) также и в процессе приготовления пищи (при жарении). Особенно много (относительно, конечно) их содержится в подгоревшей пище, табачном дыме, выбросах некоторых предприятий.





РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

бензпирена в природных продуктах производится методом жидкостной хроматографии.

Химическая связь бензпирена с нуклеотидами молекул ДНК может приводить к тяжёлым видам пороков и уродств у новорождённых. Из сотен полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) различного строения, обнаруженных в объектах окружающей среды, для постоянного контроля наиболее приоритетен — бенз(а)пирен (ПДК 0,020 мг/кг). Бенз(а)пирен является наиболее типичным химическим канцерогеном окружающей среды, он опасен для человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции. Будучи химически сравнительно устойчивым, бенз(а)пирен может долго мигрировать из одних объектов в другие. В результате многие объекты и процессы окружающей среды, сами не обладающие способностью синтезировать бенз(а)пирен, становятся его вторичными источниками. Бенз(а)пирен оказывает также мутагенное действие.

Международная группа экспертов отнесла бенз(а)пирен к числу агентов, для которых имеются ограниченные доказательства их канцерогенного действия на людей и достоверные доказательства их канцерогенного действия на животных. В экспериментальных исследованиях бенз(а)пирен был испытан на девяти видах животных, включая обезьян. В организм бенз(а)пирен может поступать через кожу, органы дыхания, пищеварительный тракт и трансплацентарным путём. При всех этих способах воздействия удавалось вызвать злокачественные опухоли у животных.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

III. ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тема 9: Галогенпроизводные углеводородов

1. Общая характеристика (особенности электронного строения, изомерия номенклатура)
2. Химические свойства:

2.1 Реакции нуклеофильного замещения, механизмы S_N1 и S_N2.

2.2 Соединения с повышенной и пониженной подвижностью атома галогена.

2.3 Реакции элиминирования галогеноводорода. Механизм Е 2. Правило Зайцева.

2.4 Получение литий- и магнийорганических соединения и их использование в органическом синтезе
3. Способы получения галогенпроизводных углеводородов
4. Биологическое действие галогенпроизводных, их применение в народном хозяйстве

1. Общая характеристика

К ***галогенопроизводным углеводородов*** относят продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода галоген.

Классификация. Галогенуглеводороды классифицируют по нескольким структурным признакам.

1. ***По типу атома галогена галогеноуглеводороды*** подразделяют на *фторо-, хлоро-, бромо-, иодопроизводные,* а также *смешанные* производные, содержащие атомы различных галогенов.

2. ***По числу атомов галогена*** различают *моно-, ди-, тригалогениды* и т.д.

- Дигалогениды, содержащие атомы галогена при одном и том же углеродном атоме, называют *геминальными* (от лат. *gemini* — близнецы),
- при соседних атомах углерода — *вицинальными* (от лат. *vicinus* — соседи).

3. ***В зависимости от того, с каким атомом углерода*** (первичным, вторичным или третичным) связан атом галогена, выделяют *первичные, вторичные* и *третичные* галогенуглеводороды.

4. ***По строению углеводородных радикалов, связанных с атомом галогена,*** галогеноуглеводороды подразделяют на

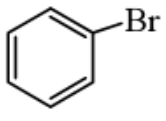
предельные

- галогеналканы (например, хлорметан CH3–C1)
- галогеноциклоалканы (бромциклогексан C6H5–Br и др.);

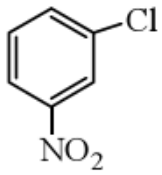
непредельные

- галогеналкены (винилхлорид CH_2=CH—C1, аллилхлорид CH2=CH—CH2—C1),
- галогеналкины (CH=C—CH2—F);
- галогенарены, которые делятся на две группы:

1) соединения, содержащие галоген в ароматическом ядре

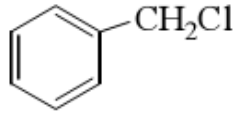


бромбензол

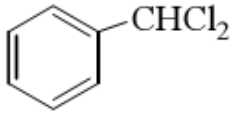


м-нитрохлорбензол

2) соединения, содержащие галоген в боковой цепи



бензилхлорид



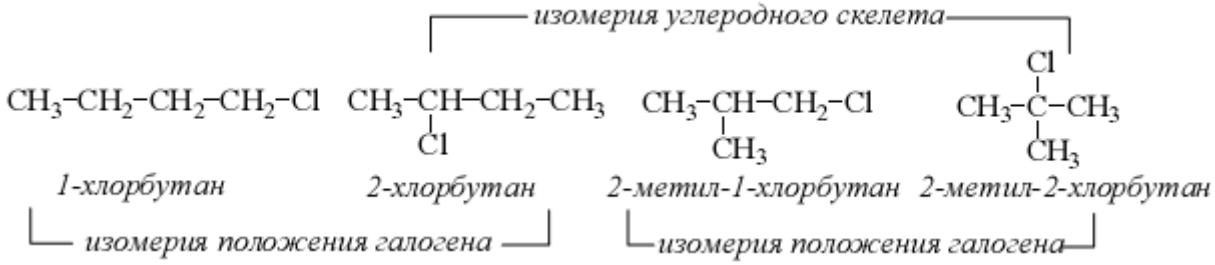
бензилиденхлорид

Изомерия

Структурная изомерия:

— изомерия углеродного скелета (начиная с С4)

— изомерия положения атома галогена (начиная с С3);

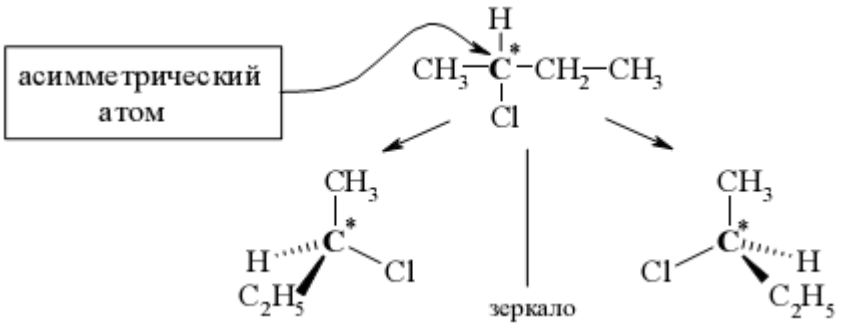


Пространственная изомерия:

— *цис-транс-изомерия* (галогеналкены, дизамещенные алициклы);

— оптическая изомерия (галогеналканы, имеющие асимметрический атом углерода);

Например, изомеры состава C_4H_9Cl:



Номенклатура

- ***Тривиальная номенклатура***

Сохраняются следующие тривиальные названия:

хлороформ — $CHC1_3$, бромоформ — $CHBr_3$, йодоформ — CHI_3.

- В ***рациональной номенклатуре*** называют радикал, связанный с галогеном.

CH_3Cl — метилхлорид,

CH_3CH_2I -этилиодид,

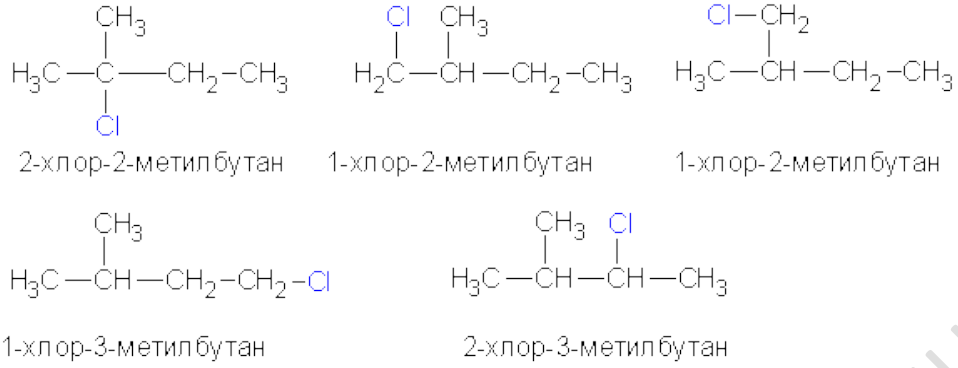
$C_6H_5CH_2CI$ - бензилхлорид,

CH_2=CH-C1 - винилхлорид.

- ***Номенклатура IUPAC***

Наименование галогенпроизводных осуществляется по обычным правилам наименования углеводородов: находится самая длинная цепь из

атомов углерода, к которой присоединен галоген (галогены). Цепь нумеруется с края, куда ближе галоген:



Физические свойства галогенопроизводных зависят от числа и природы атомов галогена, состава и строения углеводородного радикала. При обычных условиях низшие галогеналканы (метил-, этил-, пропил-и бутилфториды, метил- и этилхлориды, метилбромид) являются газами.

Все остальные галогеналканы - жидкости, высшие представители – твердые вещества. Температуры кипения галогеналканов с одинаковым углеродным скелетом возрастают с увеличением атомной массы галогена в ряду фторо-, хлоро-, бромо- и иодозамещенных.

При одном и том же числе углеродных атомов температура кипения ниже всего у третичных галогеноалканов.

Плотность галогеналканов увеличивается при переходе от фторо- к иодопроизводным. Одно замещенные хлоралканы легче воды, бромо- и иодоироизводные, а также ди- и полизамещенные галогеноуглеводороды – тяжелее.

Низшие алкилгалогениды обладают сладковатым запахом. Они практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях, и сами являются растворителями.

Галогенопроизводные бензола и его гомологов - жидкости или кристаллические вещества. Из полихлороироизводных бензола кристаллическим является n-дихлорбензол (т. пл. 53 °С). Арилгалогениды имеют «ароматический» запах. Соединения с галогеном в боковой цепи в а-положении к ядру обладают раздражающим действием (лакриматоры). Все соединения этого ряда не растворимы в воде, но хорошо растворяются в большинстве органических растворителей.

Особенности электронного строения и реакционная способность. Химические свойства галогеналканов определяются присутствием в молекуле атома галогена. Последний образует с атомом углерода простую δ-связь, которая в отличие от неполярных или слабополярных С—С- и С—Н-связей, как правило, заметно поляризована, и электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому галогена. Очевидно, что большинство реакций галогенопроизводных связано с разрывом связи: С–Наl.

На полярность связи влияют:

- природа атома галогена (чем больше ЭО галогена, тем полярное связь),
- величина и строение углеводородного радикала.

На связанном с галогеном углеродном атоме возникает частичный положительный заряд. Поэтому он подвергается действию нуклеофильных реагентов, предоставляющих свою электронную пару для образования новой связи.

Практика показывает, что в подобных реакциях ***наименее реакционноспособными оказываются фторпроизводные.*** Атом фтора компактен благодаря маленькому ковалентному радиусу. И поэтому, хотя связь C—F наиболее полярная, она также самая кроткая и прочная. Поэтому у фторпроизводных легче разорвать связь C—C, нежели C—F. Отсюда многие нижеперечисленные свойства характерны не для фторалканов, а для йод-, бром- и хлорпроизводных. Среди упомянутых производных наибольшую активность проявляют иодзамещенные. Это объясняется наименьшей среди галогенов электроотрицательностью атома иода. Его оболочка, будучи достаточно большой, легко деформируется под внешним воздействием, т.е. связь C—I легко поляризуется. Именно фактор поляризуемости оказывается решающим для химического поведения галогеналканов во многих реакциях.

Таким образом, реакционная способность галогеналканов уменьшается в ряду:

$$C\text{–}I > C\text{–}Br > C\text{–}Cl \gg C\text{–}F$$

2 Химические свойства

2.1 Реакции нуклеофильного замещения, механизмы S_N1 и S_N2

В органическом синтезе особенно широко распространены ***реакции замещения***, позволяющие получать на основе галогеналканов самые разнообразные органические соединения. Галогеналканы способны взаимодействовать с самыми разнообразными нуклеофильными реагентами с замещением галогена на остаток нуклеофила:

$$R:\overset{\delta+}{H}al + :B^- \rightarrow R:B + Hal^-,$$

$B = :\bar{O}H,\ :\bar{N}O_2,\ :\bar{C}N,\ H\ddot{O}H,\ \ddot{N}H_3,\ R{-}\ddot{O}H$ и др.

Примеры синтетического использования галогенпроизводных алифатических углеводородов приведены в таблице.

Таблица - S_N-реакции галогенпроизводных

Субстрат		нуклефил		продукт + уходящая группа

CH_3Br	+	NaOH	=	$CH_3OH + NaBr$
$(CH_3)_3CCl$	+	H_2O	=	$(CH_3)_3COH + HCl$
$CH_2=CH-CH_2Cl$	+	H_2O	=	$CH_2=CHCH_2OH+HCl$
CH_3I	+	$CH_3CH_2O^-Na^+$	=	$CH_3OCH_2CH_3 + NaI$
CH_3CH_2I	+	$CH_3COO^-Na^+$	=	$CH_3COOCH_2CH_3 + NaI$
CH_3CH_2Br	+	NaHS	=	$CH_3CH_2SH + NaBr$
CH_3CH_2Br	+	$CH_3CH_2S^-Na^+$	=	$(CH_3CH_2)_2S + NaBr$
R-Hal	**+**	$\boldsymbol{NH_2^-}$	**=**	$\boldsymbol{RNH_2 + Hal^-}$
CH_3CH_2Br	+	NaCN	=	$CH_3CH_2CN + NaBr$
CH_3CH_2I	+	$AgNO_2$	=	$CH_3CH_2NO_2 + AgI$
CH_3Cl	+	NaI	=	$CH_3I + NaCl$

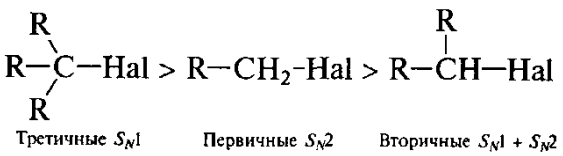
Механизм реакций нуклеофильного замещения рассмотрим на примере реакции замещения галогена на гидроксил (гидролиз галогеналканов). Реакция протекает под воздействием водного раствора щелочи, AgOH или воды (обратимо) и приводит к образованию спиртов:

нагрев

$$C_2H_5\text{-}Cl + NaOH \rightarrow C_2H_5\text{-}OH + NaCI$$

Реагенты (HOH, **:**OH) — типичные нуклеофилы (доноры электронов), поэтому реакцию классифицируют как нуклеофильное замещение.

Реакция обнаруживает целый ряд особенностей. Оказывается, в частности, что ***легкость (скорость) реакции необычным образом зависит от строения исходного галогеналкана.*** А именно, наиболее реакционноспособными являются третичные соединения, затем следуют первичные, наименьшую активность проявляют вторичные галогеналканы:

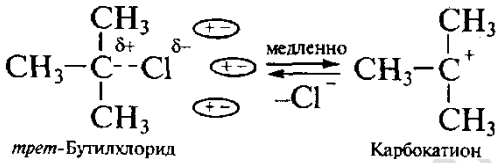


Причиной подобной закономерности является различие в механизмах реакций. Изучение скорости реакции гидролиза показало, что в случае первичных галогеналканов она зависит от концентрации обоих реагентов, а у третичных алкилгалогенидов скорость пропорциональна

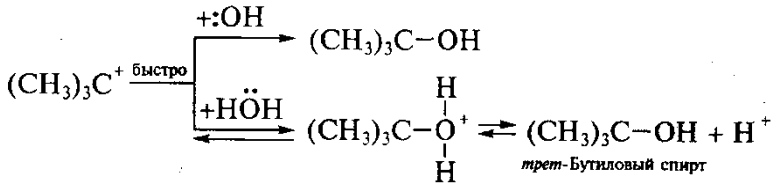
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

концентрации только галогеналкана. Это означает, что на основной стадии, лимитирующей скорость реакции, у первичных галогеналканов участвуют две частицы, т. е. реакция протекает по бимолекулярному механизму, тогда как у третичных — только одна молекула галогеналкана (мономолекулярный механизм) – **S_N1 и S_N2**. Рассмотрим эти механизмы подробнее.

Механизм реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения **S_N1.** Карбокатионный механизм характерен для третичных галогеналканов и является двухстадийным. На первой (самой медленной) стадии полярная связь С—Hal, разрыхляясь под действием диполей растворителя, подвергается гетеролитическому распаду с образованием третичного карбокатиона:



Учитывая сравнительную устойчивость третичных карбокатионов, можно полагать, что процесс является энергетически выгодным. На следующей стадии образовавшийся карбокатион, обладающий высокой реакционной способностью вследствие своей выраженной электрофильности (шесть электронов у центрального атома углерода), быстро стабилизируется, взаимодействуя с окружающими его нуклеофильными частицами (вода или гидроксил-ионы) с образованием молекулы спирта:



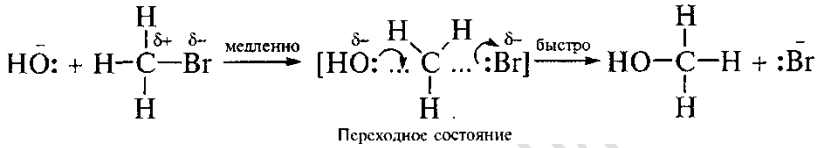
В водной среде реакция замещения обратима. В обратной реакции образовавшийся спирт протонируется, легко взаимодействуя с присутствующим в среде протоном, и отщепляет воду, превращаясь вновь в карбокатион, который далее может соединяться с галогенид-ионом.

Строение алкилгалогенидов может существенно влиять на их поведение в этих реакциях. Поскольку самой медленной стадией реакции является образование карбокатиона, следовательно, чем устойчивее карбокатион, тем легче протекает реакция. Если принять во внимание известную закономерность уменьшения стабилизации карбокатионов в ряду: ***третичные > вторичные > первичные*** (стабилизирующее влияние алкильных радикалов, связанных с заряженным атомом углерода, падает), то становится понятно, почему скорость реакции соответствующих галогеналканов в S-реакциях уменьшается при переходе от третичных к первичным.

Протеканию реакции по мономолекулярному механизму (S_N1) способствуют:

- увеличение степени замещенности реакционного центра алкильными радикалами;
- использование *сильноионизирующего растворителя;*
- применение *слабого нуклеофила.*

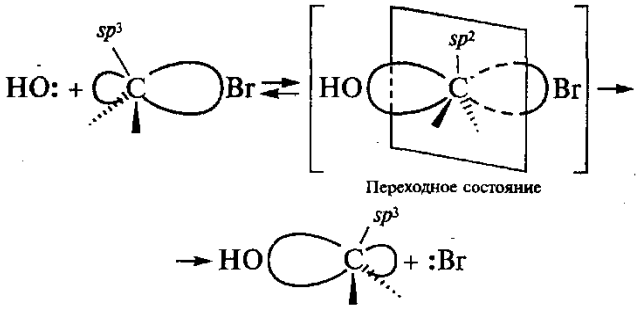
Механизм реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения*. S_N2.** Этот механизм характерен для первичных алкилгалогенидов. Термин бимолекулярная реакция указывает на то, что на самой медленной стадии участвуют две частицы — галогеналкан и нуклеофил. В реакции на промежуточной стадии возникает так называемое переходное состояние, или ***активированный комплекс, в котором новая связь еще не образовалась, а старая еще не разорвалась:



Связь С—Br рвется в момент завершения образования новой связи С—О (синхронная реакция). При этом часть энергии, необходимой для разрыва связи С—Hal, возмещается за счет энергии образования новой связи С—О.

Расчет показывает, что наименьшая затрата энергии требуется в случае, когда приближение атакующего нуклеофила (гидроксил-иона) происходит не со стороны атома галогена (мешает дробный одноименный заряд), а с тыла, и атака осуществляется по линии, соединяющей центры атомов углерода и галогена.

Атакуемый атом углерода в переходном состоянии меняет тип гибридизации, приобретая почти sp^2-гибридизацию, поэтому связанные с ним атомы расположены планарно — в плоскости, перпендикулярной линии атаки. Изменение типа гибридизации иллюстрирует следующая схема механизма:



В переходном состоянии *p*-орбиталь атома углерода перекрывается одновременно с орбиталями атакующего гидроксила и уходящего

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

галогена. Однако это не настоящие δ-связи, новая связь С—О еще не образовалась, а старая С—Вг разрыхлена.

Скорость S_2-реакций связана со строением радикала и уменьшается с увеличением разветвленности при атакуемом атоме углерода или у соседнего с ним атома. Увеличение числа заместителей вокруг реакционного центра приводит к возникновению пространственных препятствий во взаимодействии с нуклеофилом, затрудняя его подход к атакуемому атому и образование частичной связи с ним. Поэтому в ряду первичные, вторичные, третичные галогеналканы скорость процесса резко падает. В третичных производных экранирование алкильными радикалами реакционного центра настолько велико, что они практически не вступают в реакции нуклеофильного замещения по бимолекулярному пути (рис.1).

Таким образом, протеканию замещения по бимолекулярному механизму (S_N2) благоприятствуют:

- строение радикала, обеспечивающее беспрепятственный подход нуклеофила к реакционному центру:

CH_3 > *первичный* > *вторичный* > *третичный*

- проведение реакции в *неполярном и полярных апротонных растворителях,*
- использование *сильного нуклеофила.*

Оценивая реакционную способность галогеналканов в целом, следует заметить, что у ***вторичных галогеналканов*** реакция затруднена как по S1-механизму (возрастают стерические препятствия по сравнению с первичными R—Hal), так и по S_2-механизму (понижается устойчивость вторичного карбокатиона по сравнению с третичным). Этим объясняется приведенная выше закономерность в изменении реакционной способности галогеналканов.

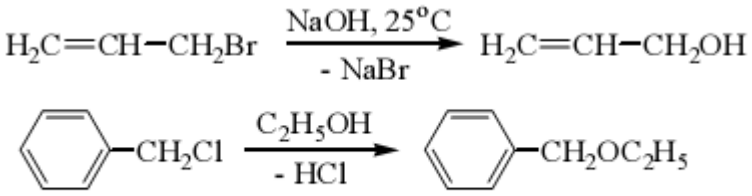
2.2 Соединения с повышенной и пониженной подвижностью атома галогена

По легкости замещения галогена независимо от механизма реакции галогенпроизводные располагаются в следующий ряд:

аллил- и бензилгалогениды > алкилгалогениды > винил- и арилгалогениды

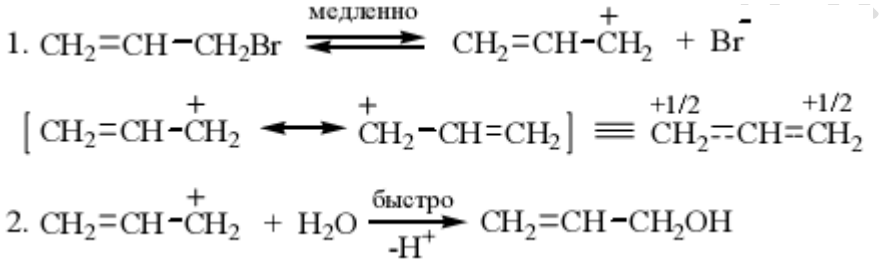
Реакционная способность аллил- и бензилгалогенидов

Аллил- и бензилгалогениды очень легко по сравнению с галогеналканами вступают в реакции нуклеофильного замещения. Например, гидролиз аллил- и бензилбромидов осуществляется кипячением с водой, а при использовании водного раствора NaOH (более сильного нуклеофила) реакция происходит уже при комнатной температуре, аналогично бензилхлорид реагируете этанолом:

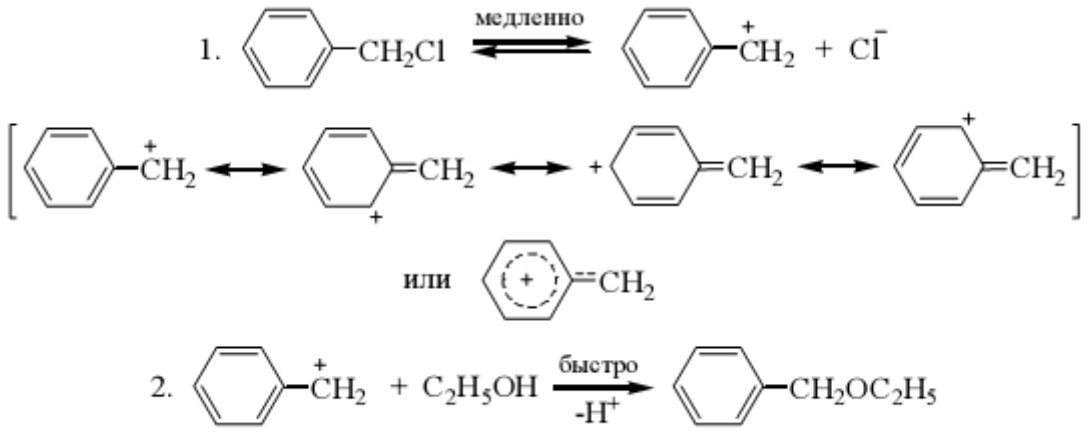


бензилхлорид *бензилэтиловый эфир*

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакции нуклеофильного замещения аллил- и бензилгалогенидов протекают по механизму SnI. Значительная реакционная способность аллилгалогенидов в S_Nl-реакциях обусловлена относительной устойчивостью интермедиата — аллильного катиона, который стабилизирован вследствие сопряжения вакантной р-орбитали с соседней л-связью и делокализации заряда в сопряженной системе.



В случае бензилгалогенидов на лимитирующей стадии реакций образуется бензильный карбокатион, стабилизированный вследствие делокализации положительного заряда по сопряженной системе ароматического кольца:

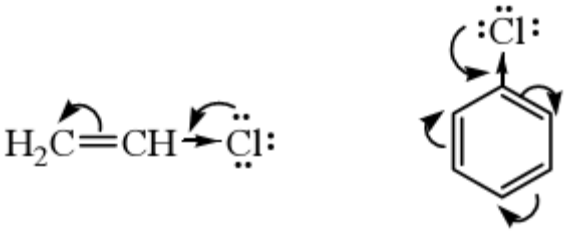


Электронодонорные заместители (I рода), которые могут дополнительно стабилизировать интермедиат, повышают реакционную способность бензил-галогенидов.

Реакционная способность винил- и арилгалогенидов

В этих соединениях галоген непосредственно связан с sp2-атомом углерода кратной связи или бензольного кольца. Винил- и арилгалогениды обладают более низкой реакционной способностью в реакциях нуклео-фильного замещения по сравнению с галогеналканами.

Инертность винил-и арилгалогенидов объясняется наличием сопряжения нсподеленной электронной пары галогена с двойной связью или л-сопряженной системой бензольного кольца, что приводит к уменьшению частичного положительного заряда на атоме углерода (галоген проявляет –I и +M эффекты).

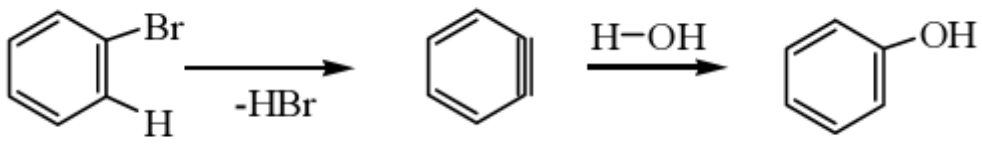


Винилгалогениды R—CH=CH—X при действии обычных нуклеофильных реагентов не удается превратить в соответствующие спирты, простые эфиры, амины, нитрилы. В реакции элиминирования винилхлорид при действии спиртовым раствором NaOH очень медленно и с низким выходом образует ацетилен.

Реакции нуклеофильного замещения в арилгалогенидах протекают только в жестких условиях:

Арилгалогениды не взаимодействуют с нуклеофильными реагентами ни по механизму S_N2, ни по механизму S_Nl. В первом случае ароматическое кольцо затрудняет атаку с тыла и препятствует образованию переходного комплекса. Во втором случае в качестве интермедиата должен образовываться нестабильный фенил-катион, в котором вакантная sp3-гибридная орбиталь расположена перпендикулярно р-орбиталям кольца, в связи с чем невозможна делокализация положительного заряда с участием π-системы.

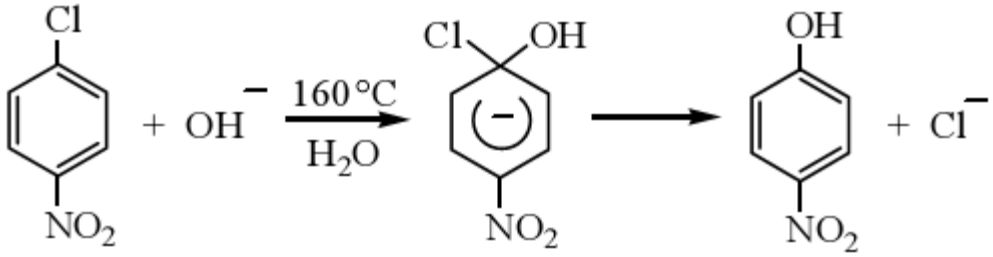
Предполагают, что реакция протекает через стадию дегидрирования с образованием дегидробензола и последующим присоединением *(механизм отщепления-присоединения, ариновый механизм)*



дегидробензол

Способность к реакциям нуклеофильного замещения возрастает, если в *орто-* и/или пара-положениях к галогену находится сильная электроноакцепторная группа (заместитель II рода), чаще всего нитрогруппа. Это обусловлено тем, что на атоме углерода, связанном с атомом галогена, увеличивается положительный заряд, и атом углерода

легко взаимодействует с нуклеофильными агентами с вытеснением галогена *(механизм присоединения-отщепления):*



анионный σ-комплекс,
(комплекс Мейзенгеймера)

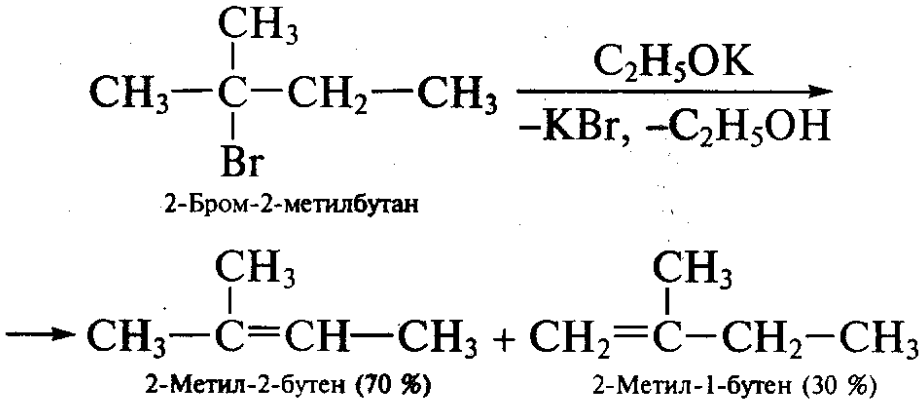
Если в ароматическом кольце находятся две нитрогруппы в положениях 2,4 или три нитрогруппы в положениях 2,4,6, то реакция нуклеофильного замещения проходит значительно легче. Так, например, 2,4-динитрофторбензол *(реактив Сенгера)* взаимодействует с пептидами и белками уже при комнатной температуре. Эта реакция используется для анализа N-концевых аминокислот в полипептидах.

2.3 Реакции элиминирования галогеноводорода. Механизм Е 2. Правило Зайцева (*Дегидрогалогенирование галогеналканов*)

Реакции элиминирования, или отщепления Е, конкурируют с реакциями замещения и обычно протекают в более жестких условиях. Отщепление галогеноводородов от галогеналканов с хорошим выходом происходит при обработке их спиртовым раствором щелочи или концентрированной (либо твердой) щелочью при нагревании.

Как и в реакции замещения, известно элиминирование мономолекулярное и бимолекулярное. Как и при замещении среди различных галогеналканов **легче всего в эту реакцию будут вступать иодиды.**

Реакции отщепления протекают в соответствии с ***правилом Зайцева***, которое гласит, что при ***дегидрогалогенировании алкилгалогенидов водород отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода***:

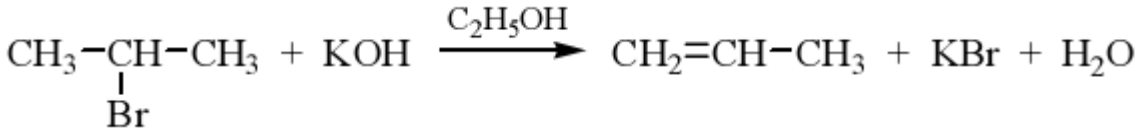


Это правило не зависит от механизма реакции. Оно объясняется тем, что алкены, содержащие большее число алкильных радикалов при

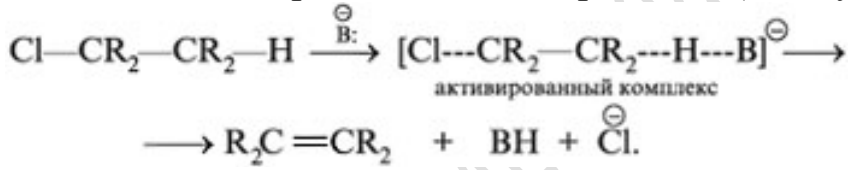
двойной связи, обладают меньшей энергией и являются термодинамически более устойчивыми вследствие гиперконьюгации (δ,π-сопряжения). Образование устойчивых молекул энергетически более выгодно.

Правило можно сформулировать иначе: ***реакция идет преимущественно в направлении образования наиболее замещенных алкенов.***

Бимолекулярное элиминирование (E2) характерно для первичных и вторичных галогеналканов с небольшими по объему заместителями у реакционного центра.



Реакция E2 часто конкурирует с S_N2 и представляет собой ***одностадийный согласованный процесс*** элиминирования, протекающий через переходное состояние, в котором отщепление атома галогена и отрыв атома водорода основанием происходят одновременно (в одну стадию):

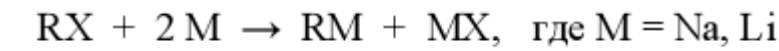


Какой из этих двух механизмов реализуется в конкретном случае, определяется свойствами реагентов и условиями протекания реакции.

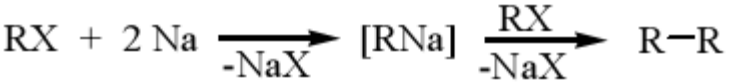
Реакция E2 подчиняется правилу Зайцева: протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного С-атома. Реакция E2 происходит как транс-отщепление с образованием *транс*-алкена. В случае пространственных препятствий, затрудняющих доступ реагента к связи С-Н при наименее гидрогенизированном атоме углерода, преобладающим продуктом является менее замещенный алкен *(правило Гофмана)*.

2.4 Получение литий- и магнийорганических соединений и их использование в органическом синтезе

Галогеноуглеводороды реагируют со щелочными металлами в инертных растворителях, образуя соответствующие металлоорганические соединения:



При взаимодействии алкил- и арилгалогенидов с натрием реакция не останавливается на стадии образования алкил(арил)натрия. Вследствие очень высокой реакционной способности последний сразу реагирует со второй молекулой галогеноуглеводорода *(реакции Вюрца, Вюрца-Фиттига*):



Литийорганические соединения получают по той же схеме, что и натрийорганические. Они не столь активны и лучше растворимы в органических растворителях.

$$AlkX + 2\,Li \rightarrow AlkLi + LiX$$

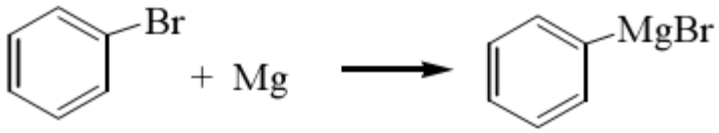
Легко получаются и литийпроизводные бензола:

Из металлоорганических соединений наибольшее практическое значение имеют **магнийорганические.** Их получают взаимодействием алкил-галогенидов с магнием в абсолютном эфире (в отсутствие эфира магний с алкилгалогенидами не взаимодействует):

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{эфир, } 20^oC} RMgX$$

алкилмагнийгалогенид

Органические магнийгалогениды называют ***реактивами Гринъяра*** (по имени открывшего и впервые изучившего их исследователя). Арилгалогениды также легко образуют реактив Гриньяра:



Фенилмагнийбромид – очень реакционноспособное вещество. Группа MgBr легко замещается на другие группировки.

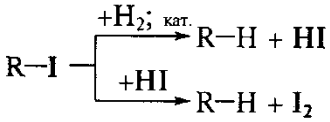
Способность галогеналканов образовывать металлорганические соединения открывает новые широкие возможности для органического синтеза. В отличие от самих галогеналканов, имеющих дефицит электронной плотности на углероде, связанном с галогеном, образованные из них металлорганические соединения имеют избыток электронов на углеводородной части молекулы.

В этом соединении связь магния с галогеном – ионная, а связь углерода с магнием сильно поляризована (ЭО Mg – 1,2, а углерода – 2,5), причем электроны смещены к атому углерода. Поскольку при этом атом углерода несет частичный отрицательный заряд, он легко подвергается действию электрофильных реагентов. Это и определяет свойства магнийорганических соединений как нуклеофилов, восстановителей и оснований. Так, при взаимодействии реактивов Гриньяра с соединениями, содержащими так называемый подвижный атом водорода, углеводородный радикал, несущий избыток отрицательного заряда, необратимо связывается с протоном, образуя углеводород:

$$R\text{-}CH_2\text{-}MgBr + H_2O \rightarrow R\text{-}CH_3 + Mg(OH)Br$$

РЕПОЗИТОРИЙ

Восстановление. Алкилгалогениды восстанавливаются до алканов при взаимодействии с водородом в присутствии катализаторов гидрирования, а также с иодоводородом. Легче всего подвергаются восстановлению алкилиодиды:

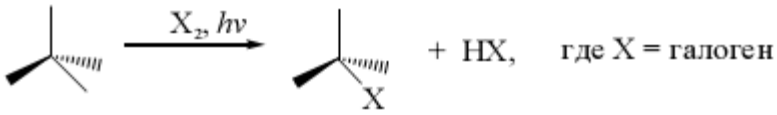


3. Способы получения галогенпроизводных углеводородов

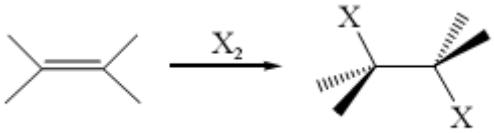
Алифатические и алициклические галогенуглеводороды получают несколькими способами.

1.1 галогенирование углеводородов:

- алканов и циклоалканов (радикальное замещение SR)

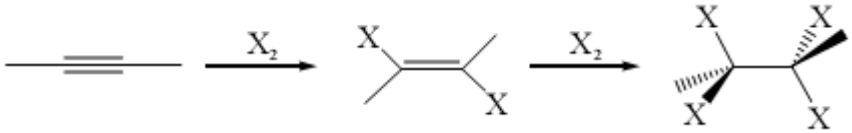


- алкенов и циклоалкенов (электрофильное и радикальное присоединение — Ae и AR,)



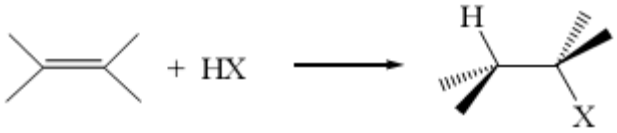
виц-дигалогенид

- алкинов (Ae, AR,)



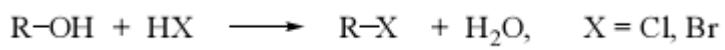
2. Гидрогалогенирование непредельных углеводородов:

- алкенов и циклоалкенов (Ae, A_R)

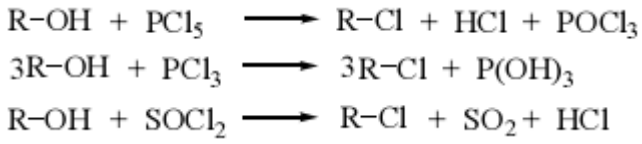


- алкинов (A_E)

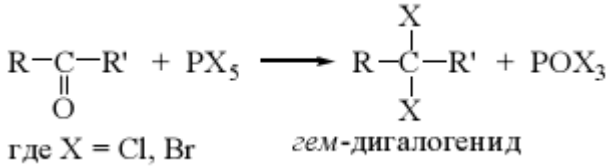
3. Замещение гидроксигруппы в спиртах на галоген



Для спиртов с низкой активностью используют катализаторы, например $ZnCl_2$ (раствор $ZnCl_2$ в соляной кислоте называют реактивом Лукаса). В лабораторной практике чаще применяются методы замещения гидроксильной группы при действии на спирты PCl2, PCl5 и SOCl2:



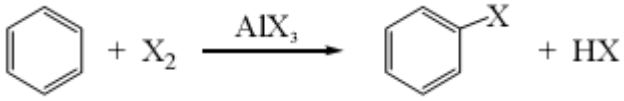
4. Получение гем-дигалогенопроизводных из альдегидов и кетонов при действии галогенидами фосфора(У):



5. 2 H_3C-CH_2-Cl + HgF_2 > 2 H_3C-CH_2-F + $HgCl_2$.

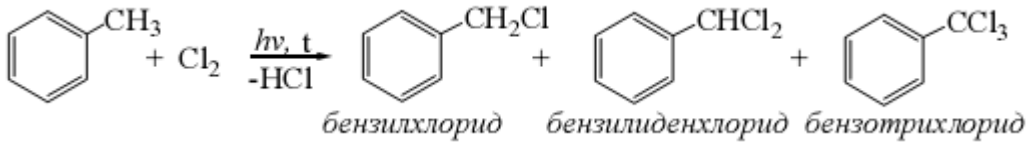
*Для синтеза **галогенаренов** используются следующие реакции:*

• Хлорирование и бромирование аренов в присутствии кислот Льюиса (электрофильное ароматическое замещение Se).

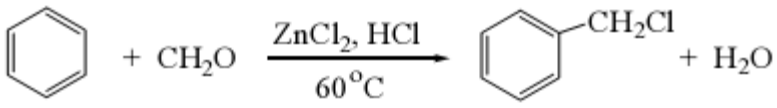


Другим методом введения атома галогена в ароматическое кольцо является реакция солей диазония с галогенидами металлов в присутствии солей одновалентной меди. Подробнее см. [].

• Галогенирование алкилбензолов в боковую цепь (аналогично получению алкилгалогенидов, радикальное замещение SR, СМ 1.1.4) дает смесь продуктов:



Для получения бензилхлорида целесообразнее использовать реакцию хлорметилирования бензола действием смеси CH2=O и HC1 в присутствии кислоты Льюиса, так как в этом случае образуется один продукт:



4. **Биологическое действие галогенпроизводных, их применение в народном хозяйстве**

Фторпроизводные углеводородов. Поли- и перфторалканы оказывают наркотизирующее действие на человека, вызывают поражения легочной ткани. Токсическое действие в ряду фторированных углеводородов возрастает с повышением температуры кипения:

фторалкены токсичнее фторалканов. Большинство фторпроизводных алканов и алкенов при попадании на кожу вызывают ее раздражение.

Хлоралканы. В большинстве случаев это прозрачные бесцветные жидкости, плохо растворимые в воде. Соединения с одним атомом хлора легче воды. При контакте хлоралканов с нагретыми поверхностями образуется отравляющее вещество фосген.

В процессе хлорирования воды в результате взаимодействия с гуминовыми и сульфокислотами образуются до 50 хлорорганических веществ, среди них хлороформ, четыреххлористый углерод, 1,1,2-трихлорэтан.

Хлоралканы обнаружены не только в стоках промышленных предприятий, но и в дождевой воде, снеге, воздухе, почве, и тканях растений, животных и человека. Эти соединения широко мигрируют в окружающей среде, трансформируясь в атмосфере с образованием CO и CO_2 и тем самым усиливая парниковый эффект, влияют на климат Земли. Хлоралканы в процессе фотоокисления образуют также соляную кислоту и ряд активных соединений, которые взаимодействуют с озоном, снижая его концентрацию в атмосфере и способствуя образованию озоновых дыр. Значительное загрязнение окружающей среды хлорпроизводнымн углеводородов – одна из вероятных причин увеличения числа раковых заболеваний.

Хлоралканы обладают наркотизирующим эффектом, который возрастает с увеличением количества атомов хлора в молекуле. Почти все хлоралканы – ядовитые вещества. При отравлениях ими наблюдаются поражения печени, почек, ЦНС, сердца, поджелудочной железы. Некоторые хлоралканы (ССЦ) обладают мутагенным и канцерогенным действием.

В организм человека эти вещества могут поступать через легкие, желудочно-кишечный тракт, кожу. Часть хлоралканов выделяется через легкие в неизменном виде. Биотрансформация хлоралканов приводит к образованию очень токсичных метаболитов, в частности активных радикалов (например, -СС1з), а также таких токсичных соединений, как фосген, формальдегид, угарный газ), эпоксиды.

Из антропогенных источников поступления хлорметана в окружающую среду стоит назвать табачный дым. При выкуривании одной сигареты выделяется от 100 до 700 мкг хлорметана. Континентальный воздух содержит в 80 - 100 раз меньше хлорметана по сравнению с жилыми помещениями, в которых систематически курят.

Неисправные холодильные установки, и которых в качестве хладогента используют хлорметан, могут вызвать тяжелую интоксикацию и служат источником загрязнения окружающей среды. Вода открытого океана содержит небольшое количество хлорметана, в то время как в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

питьевой воде после хлорирования может обнаруживаться до 1 мкг/л этого вещества.

Дихлорметан обладает раздражающим, наркотизирующим и мутагенным действием. При хронических отравлениях происходит Поражение печени и почек, нарушается функция ЦНС.

Трихлорметан (хлороформ). Это взрыво- и пожароопасная прозрачная жидкость с характерным запахом. На свету легко разлагается с образованием фосгена. Процесс идет наиболее интенсивно ири контакте с открытым пламенем.

Источниками выбросов являются производства фармацевтичевтической и резиновой промышленности, предприятия по изготовлению пластмасс, алкалоидов, хладагентов. Трихлорметан содержится в выхлопных газах автомобилей, образуется в воде при ее хлорировании (составляет 80% всех галогеноуглеводородов). Хлороформ обладает наркотизирующим действием, оказывает токсическое действие на почки и сердце, является канцерогеном.

Йодоформ открыт в 1822 г. Серулла при действии йода на этиловый спирт в присутствии едких и углекислых щелочей:

$$CH_3CH_2(OH) + 4J_2 + 6KOH = CHJ_3 + HCOOK + 5KJ + 5H_2O.$$

Йодоформ, в медицинской практике пользуется широким применением, преимущественно как наружное средство, вместо йода, вследствие свойства его не вызывать местного воспаления; менее ядовит сравнительно с йодом. Врачебное достоинство йодоформа главным образом обусловливается его антисептическим действием на раны и язвы без всяких явлений раздражения тканей, его болеутоляющим побочным действием и способностью всасывать продукты выделения. Антисептическое действие йодоформа обусловливается постепенным, но беспрерывным освобождением из йодоформа йода; оно наступает не так быстро и непосредственно, как после употребления карболовой кислоты и других антисептических средств, но зато и не так скоро исчезает, как после них. Повязка с йодоформом может в течение весьма продолжительного времени оставаться асептической. Антибактериальное действие самого йодоформа оспаривается. Внутреннее употребление йодоформа крайне ограничено, так как ему не свойственны специфические целебные свойства.

Перфторуглеводороды (фторуглероды) – углеводороды, в которых все атомы водорода замещены на атомы фтора. В названиях фторуглеродов часто используют приставку «перфтор» или символ «F», напр. (CF3)3CF – перфторизобутан, или F-изобутан. Низшие фторуглероды – бесцветные газы (до C_5) или жидкости (табл.), не растворяются в воде, раств. в углеводородах, плохо – в полярных органических растворителях. Фторуглероды отличаются от

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

соответствующих углеводородов большей плотностью и, как правило, более низкими значениями температуры кипения. Высшие и особенно полициклические фторуглероды обладают аномально высокой способностью растворять газы, например, кислород, углекислый газ.
Таблица: Свойства некоторых фторуглеводородов

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Перфторметан CF_4	88,01	−183,6	−128,0
Перфторэтан CF_3CF_3	138,01	−100,0	−78,2
Перфторпропан $CF_3CF_2CF_3$	188,02	−148,3	−36,8
Перфторбутан $CF_3(CF_2)_2CF_3$	238,03	−128,0	−2,0
Перфторпентан $CF_3(CF_2)_3CF_3$	288,04	−125,0	29,3
Перфторгексан $CF_3(CF_2)_4CF_3$	338,04	−82,3	57,2
Перфторгептан $CF_3(CF_2)_5CF_3$	388,05	−78,0	82,5
Перфтороктан $CF_3(CF_2)_6CF_3$	438,06	−25	104,0

Насыщенные фторуглероды устойчивы к действию кислот, щелочей и окислителей; при нагревании выше 600-800°С или в условиях радиолиза разлагаются с образованием смеси низших и высших фторуглеродов. С щелочными металлами реагируют только при нагревании выше 200°С или при 20°С в жидком аммиаке. Гидрогенолиз фторуглеродов при 700-950°С приводит к расщеплению связи С—С и образованию смеси низших моногидрополифторалканов.

Фторуглероды – диэлектрики, теплоносители, гидравлические жидкости, смазочные масла, низкотемпературные хладагенты, мономеры в производстве фторполимеров, эффективные газопереносящие среды, что позволяет использовать их в качестве ***искусственной крови***.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тема 10: Спирты (одноатомные, многоатомные), тиолы, простые эфиры

1 Общая характеристика одноатомных спиртов: строение, номенклатура,

изомерия. Физические свойства спиртов, роль водородной связи
2 Химические свойства одноатомных спиртов: кислотно-основные свойства, реакции нуклеофильного замещения с участием спиртов, внутри- и межмолекулярная дегидратация спиртов (образование алкенов и простых эфиров), окисление первичных и вторичных спиртов
3. Многоатомные спирты: особенности химических свойств
4. Промышленные и лабораторные методы получения спиртов
5.Тиолы
6. Простые эфиры

1 Общая характеристика одноатомных спиртов: строение, номенклатура, изомерия. Физические свойства спиртов, роль водородной связи

Спирты классифицируют по различным структурным признакам.

По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на:

- одноатомные (одна группа -OH);
- многоатомные (две и более групп -OH).

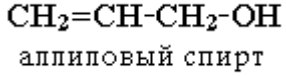
В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксогруппа, различают спирты:

- первичные $R–CH_2–OH$;
- вторичные $R_2CH–OH$;
- третичные $R_3C–OH$.

В многоатомных спиртах различают **первично-, вторично- и третичноспиртовые** группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ($HO–CH_2–$) и одну вторичноспиртовую ($–CH(OH)–$) группы.

По **строению радикалов**, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на:

1. предельные, или алканолы (например, $CH_3CH_2–OH$);
2. непредельные, или алкенолы ($CH_2=CH–CH_2–OH$);

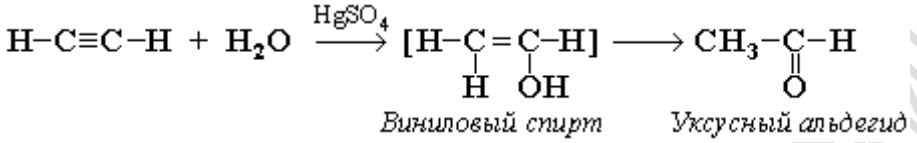


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

3. ароматические ($C_6H_5CH_2$–OH).

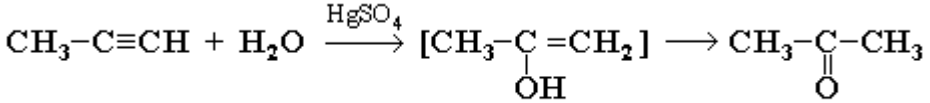
Непредельные спирты с ОН-группой при атоме углерода, соединенном с другим атомом двойной связью, очень неустойчивы и сразу же изомеризуются в альдегиды или кетоны. Например, виниловый спирт CH_2=CH–OH превращается в уксусный альдегид CH_3–CH=O.

Данный процесс подтверждается **реакцией Кучерова** - присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилена):



Виниловый спирт *Уксусный альдегид*

или в кетон (в случае других алкинов):



Ацетон (кетон)

Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу: $\mathbf{C_nH_{2n+1}OH}$, являются функциональными производными предельных углеводородов и содержат одну функциональную группу –ОН.

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов:

CH_3OH - метиловый спирт, **метанол**;
C_2H_5OH – этиловый спирт, **этанол**;
C_3H_7OH – пропиловый спирт, **пропанол**;
C_4H_9OH - бутиловый спирт, **бутанол**;
$C_5H_{11}OH$ – амиловый спирт, **пентанол**;
$C_6H_{13}OH$ – гексиловый спирт, **гексанол**;
$C_7H_{15}OH$ – гептиловый спирт, **гептанол**;
$C_8H_{17}OH$ – октиловый спирт, **октанол**;
$C_9H_{19}OH$ – ониловый спирт, **нонанол**;
$C_{10}H_{21}OH$ – децилловый спирт, **деканол**.

Двухатомные спирты (гликоли) имеют общую формулу: $\mathbf{C_nH_{2n}(OH)_2}$, являются производными углеводородов, в которых две гидроксильные группы замещают два атома водорода в углеводородной молекулы.

Простейший представитель: $HOCH_2CH_2OH$ этиленгликоль

Трёхатомные спирты (алкантриолы) содержат три гидроксогруппы при разных атомах углерода, общая формула: $\mathbf{C_nH_{2n-1}(OH)_3}$. Простейший представитель: глицерин

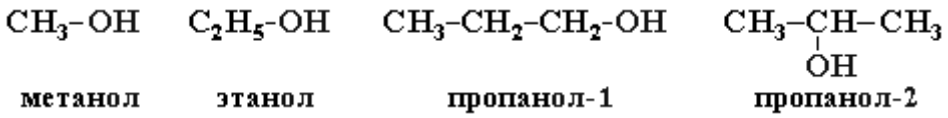
Номенклатура спиртов

- Широко распространены ***тривиальные названия***:

метиловый спирт – древесный спирт;

этиловый спирт – винный спирт.

• ***Систематические названия*** даются по названию углеводорода с добавлением суффикса **-ол и цифры**, указывающей положение гидроксогруппы (если это необходимо):

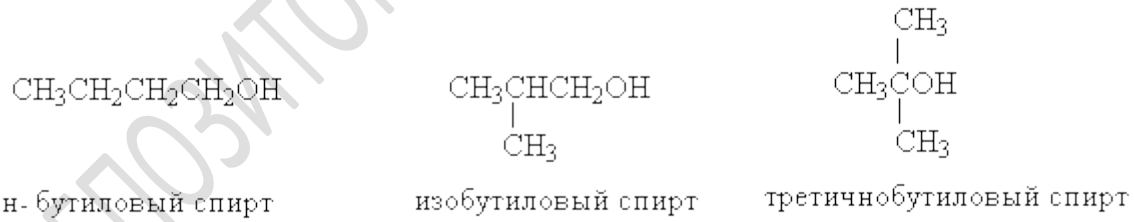


Нумерация ведется от ближайшего к ОН-группе конца цепи. Цифра, отражающая местоположение ОН-группы, в русском языке обычно ставится после суффикса "ол". Это разгружает словесную часть названия от цифр (например, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-2-бутанол. Правила IUPAC разрешают учитывать особенности национального языка.

В полифункциональных соединениях при наличии функциональных групп старше гидроксильной, последняя обозначается приставкой ***окси-*** или ***гидрокси-***.

Аналогично, **названия** даются **двухатомным и трёхатомным спи**ртам, за исключением того, что в названиях двухатомных спиртов к названию углеводорода добавляется **суффикс –диол**, а в названиях трёхатомных спиртов к названию углеводорода добавляется **суффикс – триол.**

По другому способу **(*радикально-функциональная номенклатура*)** названия спиртов производят **от названий алкильных радикалов с добавлением слова "спирт"**. В соответствии с этим способом приведенные выше соединения называют: метиловый спирт, этиловый спирт, н-пропиловый спирт, изопропиловый спирт.

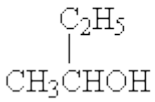


В этой номенклатуре положение заместителя в алкильной группе обозначается буквами греческого алфавита.

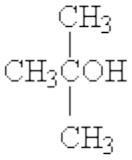
По ***рациональной номенклатуре*** за основу выбирается атом углерода, с которым связана гидроксогруппа. Именно этот атом углерода с гидроксогруппой и обозначается словом «карбинол». Названия

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

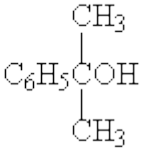
предельных одноатомных спиртов строятся из названий углеводородных радикалов с **добавлением слова «карбинол»**:



метилэтилкарбинол

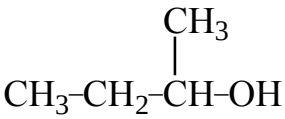


триметилкарбинол

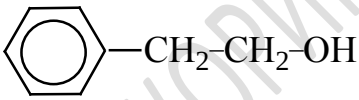


диметилфенилкарбинол

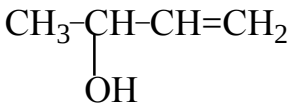
Эта номенклатура удобна для самых простых спиртов, т.к. в ней легко различаются первичные, вторичные и третичные спирты.
Примеры:



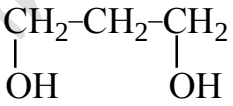
втор.бутиловый спирт
метилэтилкарбинол
2-бутанол



β-фенилэтиловый спирт
бензилкарбинол
2-фенилэтанол



3-бутен-2-ол



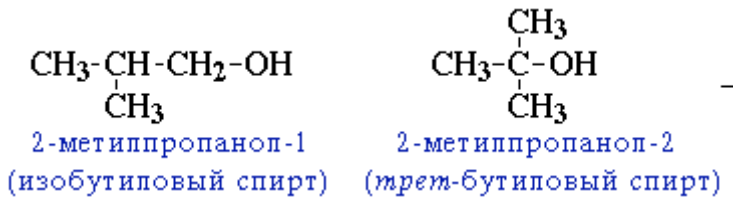
пропан-1,3-диол

Изомерия:

Для спиртов характерны следующие виды изомерии:

1. структурная изомерия:

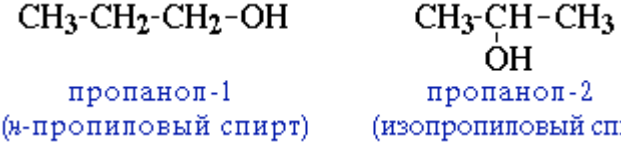
- углеродного скелета



2-метилпропанол-1 (изобутиловый спирт)

2-метилпропанол-2 (*трет*-бутиловый спирт)

- изомерия положения ОН-группы (начиная с C_3)



пропанол-1 (*н*-пропиловый спирт)

пропанол-2 (изопропиловый спирт)

- межклассовая

Предельные одноатомные спирты изомерны простым эфирам, например:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

CH_3-CH_2-CH_2-OH (пропанол-1) изомерен метилэтиловому эфиру CH_3-O-C_2H_5. Оба эти соединения имеют в своём составе три атома углерода, восемь атомов водорода и один атом кислорода.

2. **пространственная изомерия**

– оптическая (зеркальная):

бутанол-2 $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$, в молекуле которого второй атом углерода связан с четырьмя различными заместителями, существует **в форме двух зеркальных изомеров**. Таким образом, формуле C_4H_9OH соответствует 5 изомерных спиртов (4 структурных изомера и один из них - бутанол-2 - в виде двух зеркальных изомеров).

– ***цис-транс-изомерия*** характерна для непредельных спиртов.

Физические свойства. Газов в гомологическом ряду нет. Это жидкости. Начиная с $C_{12}H_{25}OH$ до $C_{20}H_{41}OH$ – маслообразные и с $C_{21}H_{43}OH$ — твердые вещества. $T_{кип}$ CH_3OH=65 °C, $T_{кип}$ C_2H_5OH=78 °C, $\rho(C_2H_5OH)$=0,8 г/см^3

Первичные спирты с разветвлённой цепью обычно имеют более низкие температуры кипения. Для **третичных спиртов** характерны наиболее высокие температуры плавления. Спирты с количеством атомов углерода 12 и выше – **твёрдые вещества**.

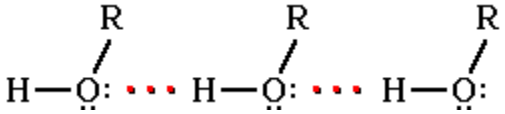
Все спирты **легче воды** (плотность ниже единицы).

Низшие спирты имеют специфический (алкогольный) запах, спирты с C_4 и C_5 обладают сладковатым, удушливым запахом, а от C_6 до C_{11} – неприятным. Высшие спирты запаха не имеют.

Простейшим представителем двухатомных спиртов является этиленгликоль или просто гликоль. Так же как и другие низшие гликоли, **этиленгликоль – бесцветная, сиропообразная жидкость, не имеет запаха, обладает сладким вкусом**. При приёме внутрь – ядовита. Температура кипения +197 ^oC, температура плавления -13 ^{o} C.

Представителем трёхатомных спиртов является **глицерин – это бесцветная жидкость, без запаха, сладкая на вкус.** По внешнему виду напоминает сироп. Очень гигроскопичен, смешивается с водой в любых соотношениях.

Температура кипения спиртов выше, чем у соответствующих предельных углеводородов с тем же количеством углеродных атомов. Это свойство объясняется образованием **водородных связей** между атомом водорода (содержит избыточный положительный заряд) гидроксильной группы одной молекулы и атомом кислорода (содержит избыточный отрицательный заряд) гидроксильной группы другой молекулы:

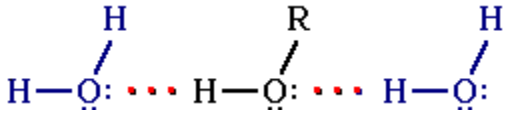


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Ассоциация молекул ROH

При переходе от одноатомных к многоатомным спиртам температуры кипения и плавления резко возрастают.

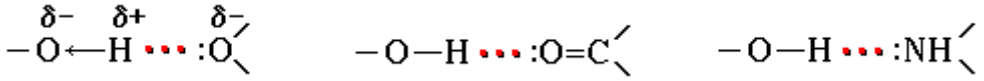
Образование водородных связей с молекулами воды способствует растворимости гидроксосоединений в воде:



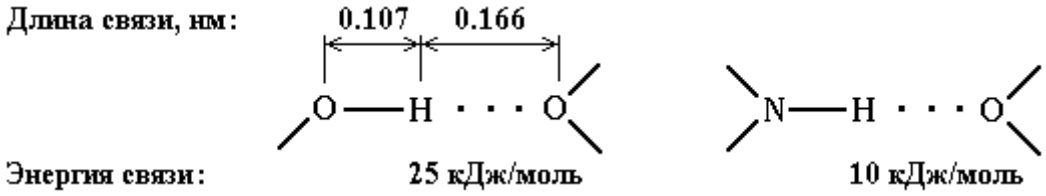
Гидратация молекул ROH

Способность растворяться в воде уменьшается с увеличением углеводородного радикала и от многоатомных гидроксосоединений к одноатомным. **Метанол, этанол, пропанол, изопропанол, этиленгликоль и глицерин смешиваются с водой в любых соотношениях.**

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и поэтому способен взаимодействовать с не поделенной парой электронов другого электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает **<u>водородная связь</u>**, которая графически обозначается тремя точками:



Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10-40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями.



E вод.св.= 25-26 кДж/моль;
E (с-н) = 415 кДж/моль;
E (с-о) = 350 кДж/моль;
E (о-н) = 463 кДж/моль

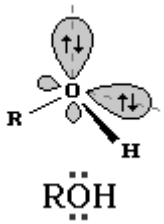
Водородные связи влияют на физические и химические свойства вещества.

Этиловый спирт (этанол) CH_3-CH_2-OH – бесцветная жидкость, горит слабосветящимся пламенем. Этиловый спирт так же как метиловый смешивается с водой в любых отношениях.

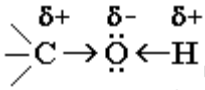
Спирт, с содержанием **воды 4-5 %** называют **ректификатором**, а спирт, содержащий только **доли процента воды**, называют **абсолютным спиртом.**

2. Химические свойства одноатомных спиртов

Свойства спиртов определяются строением гидроксильной группы, характером ее химических связей, строением углеводородных радикалов и их взаимным влиянием.



Связи О–Н и С–О - полярные ковалентные. Это следует из различий в электроотрицательности кислорода (3,5), водорода (2,1) и углерода (2,4). Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному атому кислорода:



Дипольный момент связи С–О составляет 0,70*D*, а связи О–Н - 1,51*D*. Разрыв таких связей происходит преимущественно гетеролитически (по ионному механизму).

Атому кислорода в спиртах свойственна sp^3-гибридизация. В образовании его связей с атомами С и Н участвуют две $2sp^3$-атомные орбитали, валентный угол С–О–Н близок к тетраэдрическому (около 105 ^{o}). Каждая из двух других $2sp^3$-АО кислорода занята неподеленной парой электронов.

Электронные эффекты ОН-группы. Гидроксогруппа проявляет **отрицательный индуктивный эффект** (-*I*-эффект) по отношению к углеводородному радикалу и в спиртах выступает как электроноакцепторный заместитель. В фенолах, где ОН-группа находится при sp^2-атоме углерода, кроме того, она проявляет **положительный мезомерный эффект (+*M*)**, предоставляя не поделенную электронную пару кислорода в π-систему сопряжения бензольного кольца. Вследствие большей подвижности π-электронов +*M*-эффект сильнее, чем -*I*-эффект, т.е. **гидроксогруппа в фенолах является электронодонорным заместителем** (отрицательный заряд на атоме кислорода в феноле ниже, чем в предельных одноатомных спиртах).

В химических реакциях гидроксосоединений возможно разрушение одной из двух связей:

- С–ОН с отщеплением ОН-группы
- О–Н с отщеплением водорода.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена ОН или Н, или реакция отщепления (элиминирования), когда образуется двойная связь.

Полярный характер связей **С–О и О–Н** способствует гетеролитическому их разрыву и протеканию реакций по ионному механизму. При разрыве связи О–Н с отщеплением протона H^+ проявляются кислотные свойства гидроксисоединения, а при разрыве связи С–О - свойства основания и нуклеофильного реагента.

Таким образом, гидроксосоединения могут вступать в многочисленные реакции, давая различные классы соединений. Вследствие доступности гидроксосоединений, в особенности спиртов, каждая из этих реакций является одним из лучших способов получения определенных соединений.

Реакции по связи О–Н.

К наиболее характерным реакциям гидроксосоединений, идущим с разрывом связи О–Н, относятся:

- реакции замещения атома водорода на металл (кислотные свойства);
- реакции замещения атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров);
- реакции отщепления водорода при окислении и дегидрировании.

Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов. Реакционная способность одноатомных спиртов в реакциях по связи О–Н:

Многоатомные спирты > CH_3OH > первичные > вторичные > третичные.

Если в многоатомных спиртах ОН-группы находятся при соседних атомах углерода, то вследствие взаимного влияния этих групп **(–*I*-эффект одной ОН-группы по отношению к другой)**, разрыв связи О-Н происходит легче, чем в одноатомных спиртах.

Многоатомные спирты с не соседними ОН-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп ОН).

1. Реакции замещения атома водорода на металл (кислотные свойства)

Одноатомные спирты реагируют **с активными металлами** (Na, K, Mg, Al и др), образуя соли **- алкоголяты (алкоксиды)**:

$$2R–OH + 2Na \rightarrow 2RO^-Na^+ + H_2$$

$$2C_2H_5OH + 2K \rightarrow 2C_2H_5O^-K^+ + H_2$$

$$3(CH_3)_2CHOH + Al \rightarrow ((CH_3)_2CHO)_3Al + 1{,}5\ H_2$$

изопропилат алюминия

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Названия алкоголятов производятся из названий соответствующих спиртов. Однако спирты реагируют с натрием и другими щелочными металлами не так бурно, как вода, причём по мере увеличения числа углеродных атомов в углеводородных радикалах спиртов, реакция протекает менее интенсивно. **Высшие спирты** реагируют **с натрием** только **при нагревании.** В этой реакции **спирты проявляют свойства кислот**, хотя **практически они представляют собой нейтральные вещества**: не показывают ни кислой, ни щелочной реакции на лакмус, не проводят электрический ток.

Если в радикале любого спирта есть атом галогена или любой другой электроноакцепторный заместитель, то кислотные свойства спиртов усиливаются, так как атом галогена или заместитель оттягивает на себя электронную плотность (-I-эффект):

$$(CF_3)_3\text{-C-OH}$$

Данный спирт способен вытеснять угольную кислоту из её солей, то есть кислотные свойства резко возрастают.

Алкоголяты – твёрдые вещества, обычно хорошо растворимые в соответствующем спирте.

Алкоголяты под действием воды полностью гидролизуются с выделением спирта и гидроксида металла:

$$C_2H_5OK + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + KOH$$

Алкоголяты металлов обладают сильными основными и нуклеофильными свойствами в отличие от спиртов (см. ниже).

Спирты – слабые нуклеофилы. Для увеличения нуклеофильности их превращают в алкоголяты, которые способны взаимодействовать с галогенпроизводными с образованием *простых эфиров*:

$$R\text{-Hal} + R'O^-Na^+ = R\text{-}OR' + NaHal$$

Однако алкоголят-ионы не только сильные нуклеофилы, но и сильные основания. Поэтому их взаимодействие с алкилгалогенидами может привести как к замещению, так и к элиминированию в зависимости от температуры и структуры алкилгалогенида и алкоголята. Например, для получения метилизопропилового эфира необходимо использовать метилиодид и изопропилат-анион, а не изопропилиодид и метилат-анион, так как в последнем случае будет доминировать реакция отщепления:

$$CH_3I + (CH_3)_2CHO^-Na^+ \rightarrow (CH_3)_2CHOCH_3 + NaI \quad (S_N)$$

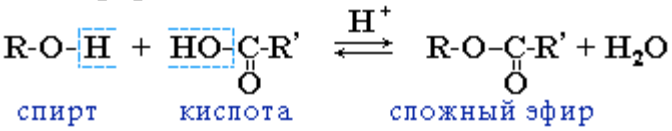
$$(CH_3)_2CHI + CH_3O^-Na^+ \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_3OH + NaI \quad (E)$$

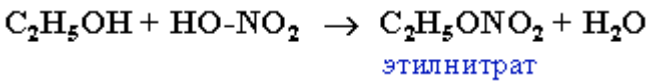
2. Реакция этерификации - образование сложных эфиров. (нуклеофильные свойства спиртов)

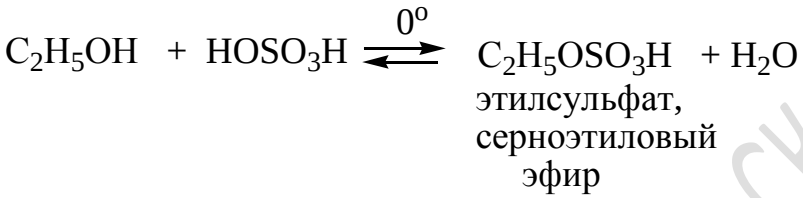
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

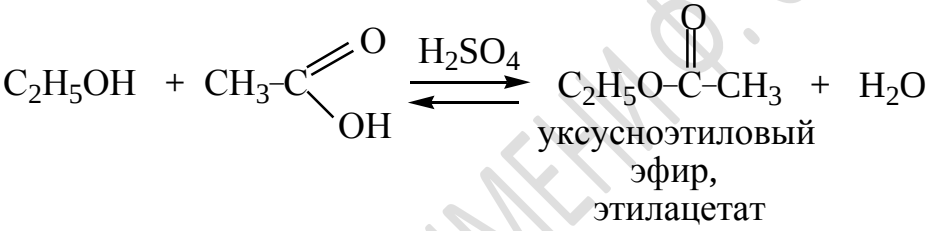
Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя **сложные эфиры**, причём **атом водорода отщепляется от гидроксогруппы спирта**.

Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами с образованием сложных эфиров и воды:



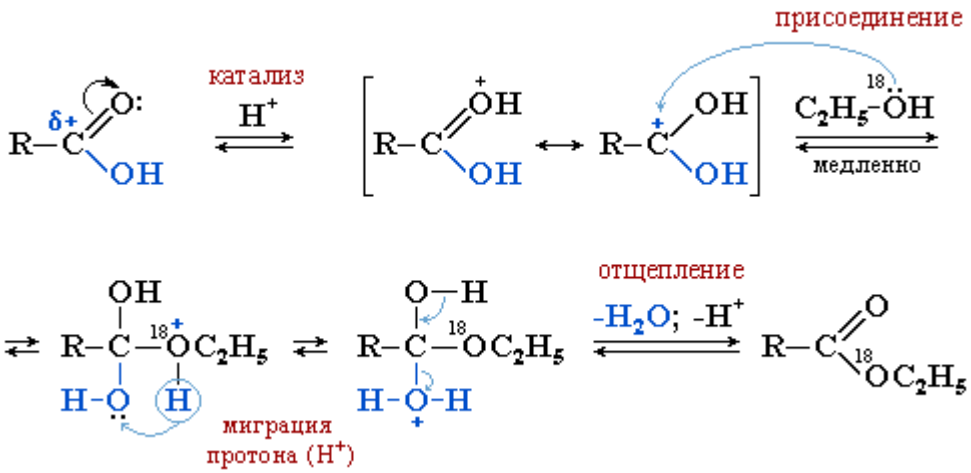






Механизм реакции этерификации. Образование сложных эфиров при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (этерификация) происходит в условиях кислотного катализа как реакция *нуклеофильного замещения*. При этом в молекуле карбоновой кислоты RCOOH замещается гидроксильная группа -OH на группу -OR' от молекулы спирта R'OH (в приведенном ниже примере R' = C_2H_5).

То, что гидроксил отщепляется именно от молекулы кислоты доказано с помощью *метода меченых атомов*. Если молекула исходного спирта содержит изотоп кислорода ^{18}O, то этот "меченый атом" оказывается в молекуле сложного эфира.



Реакция включает несколько обратимых стадий.

Стадия I. Активация карбоновой кислоты под действием катализатора – сильной кислоты (например, конц. H_2SO_4), превращающей нейтральную молекулу в карбокатион.

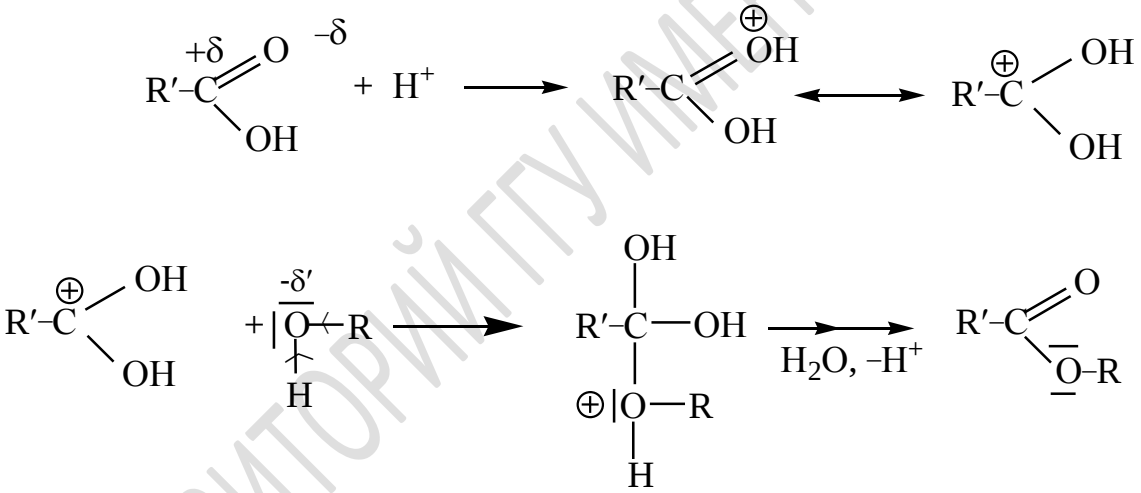
Стадия II (лимитирующая). Нуклеофильное присоединение спирта к карбокатиону.

Стадия III. Миграция протона H^+ и формирование хорошей уходящей группы H_2O.

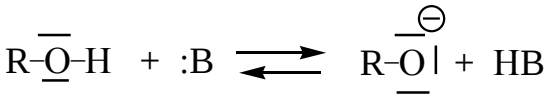
Стадия IV. Отщепление воды и катализатора (H^+) от неустойчивого продукта присоединения с образованием сложного эфира.

Данный процесс классифицируют как реакцию *присоединения-отщепления*, т.к. сначала образуются продукты нуклеофильного присоединения (стадия II), которые затем вследствие неустойчивости отщепляют "хорошую уходящую группу" (воду).

Процесс этерификации катализируется как кислотами, так и основаниями. Механизм ***<u>кислотного катализа</u>*** заключается в протонировании кислорода карбоксильной группы, что приводит к увеличению электронного дефицита на атоме углерода карбоксильной группы и ускорению атаки молекулой спирта – нуклеофильным реагентом.

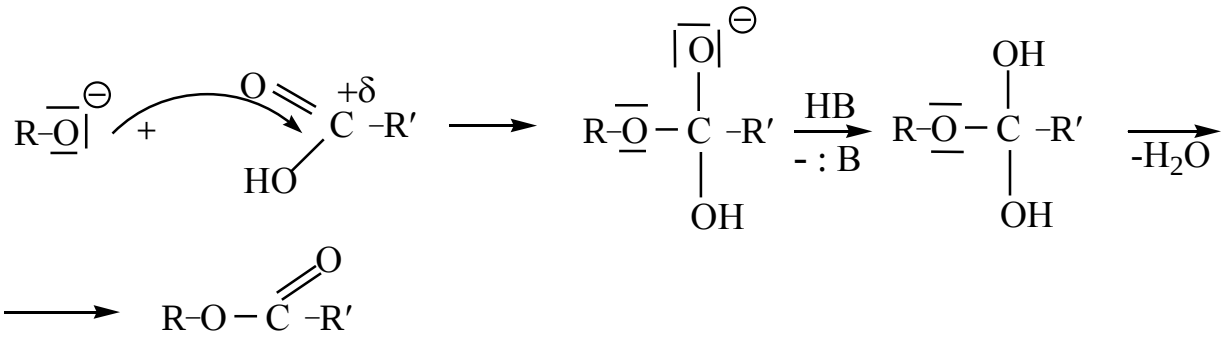


Механизм ***<u>основного катализа</u>*** заключается в повышении нуклеофильности молекулы спирта по обменной реакции:



где B: – $OH^{\ominus}$, $|\underline{O}–R''^{\ominus}$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

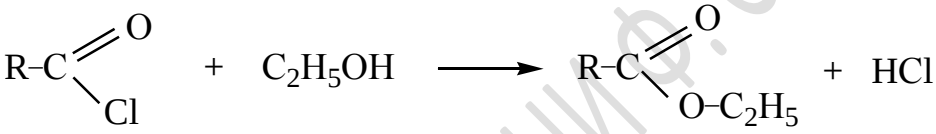


Реакционная способность спиртов в реакции этерификации уменьшается в ряду:

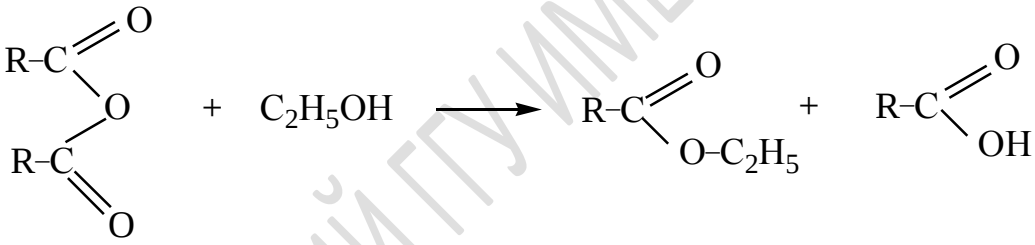
первичные > вторичные > третичные

Такое изменение реакционной способности объясняется пространственными факторами.

Спирты легко реагируют с сильными ацилирующими реагентами – хлорангидридами и ангидридами кислот с образованием сложных эфиров:



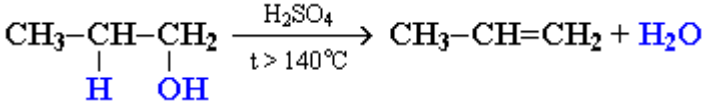
хлорангидрид сложный эфир



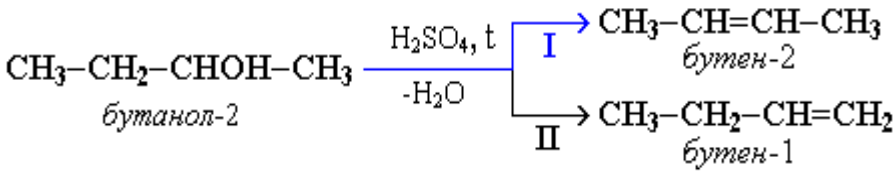
ангидрид кислоты

<u>3.Реакции дегидратации спиртов.</u> Отщепление воды от молекул спирта **(дегидратация спиртов)** в зависимости от условий происходит как **внутримолекулярная или межмолекулярная реакция.**

Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии **концентрированной серной кислоты при нагревании выше 140 °С.**



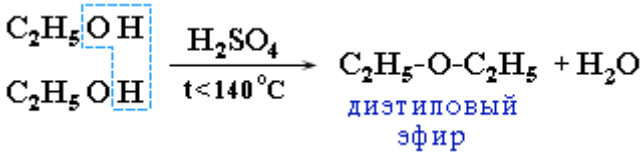
В тех случаях, когда возможны 2 направления реакции, например:



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

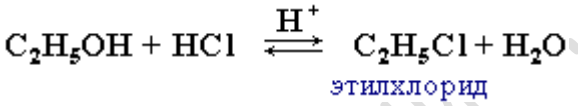
дегидратация идет преимущественно в направлении I, т.е. по **правилу Зайцева** – с образованием более замещенного алкена **(водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода).**

Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит **при температуре ниже 140 °С** с образованием простых эфиров:



Реакции протекающие с разрывом R–OH связи

1. Реакция с галогеноводородами. Замещение гидроксила ОН на галоген происходит в реакции спиртов с галогеноводородами в присутствии **катализатора – сильной минеральной кислоты (например, конц. H_2SO_4)**. При этом спирты проявляют свойства слабых оснований.



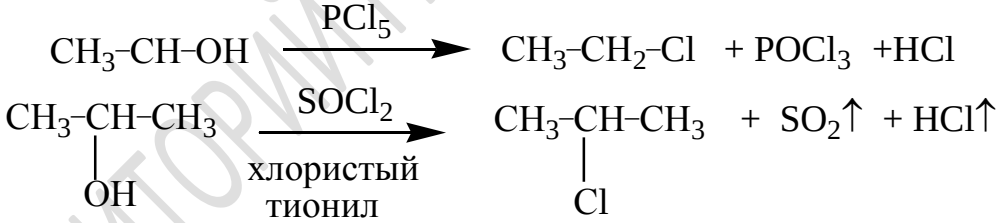
Механизм реакции - нуклеофильное замещение S_N.

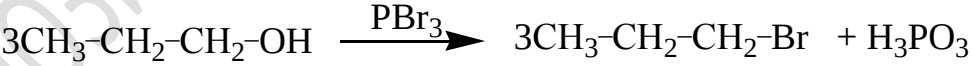
Нуклеофил – хлорид-анион $Cl:^-$ – замещает группу HO^-. Данная реакция является одним из способов получения галогеноуглеводородов.

Реакционная способность галогеноводородов в реакциях со спиртами уменьшается в ряду:

$$HJ > HBr > HCl$$

2. Реакции с галогенидами фосфора и серы





Эти реакции протекают без побочных продуктов, быстро и с высоким выходом.

3. Спирты могут служить алкилирующими агентами в реакциях получения аминов, но спирты менее реакционноспособны (чем галогенпроизводные), поэтому реакция идет в более жестких условиях (Al_2O_3, ThO_2, 300 °С):

$$NH_3 + CH_3–OH \xrightarrow{Al_2O_3,\ 300^oC} CH_3–NH_2 + H_2O$$

Дополнительный материал: Чувствительной реакцией на этиловый спирт (хотя и недостаточно специфичной) является так

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ СПОРИНЫ

называемая йодоформная проба: образование характерного желтого осадка йодоформа при действии на спирт йода и щелочи:

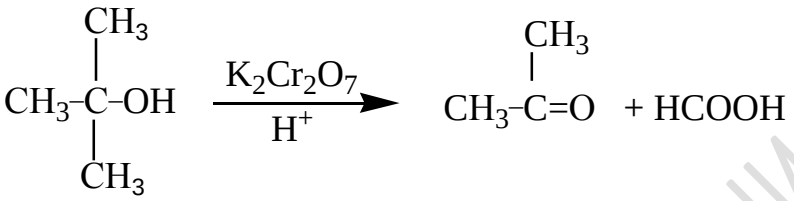
$C_2H_5OH + 4I_2 + 6\ NaOH \rightarrow CHI_3 + HCOONa + 5NaI + 5H_2O$

Таким способом удается установить наличие спирта в воде даже при концентрации 0,05 %.

Окисление спиртов

Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов при t=300-500°C($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$;CrO_3/пиридин; $KMnO_4/H^+$; MnO_2 и др.), а также дегидрируются при 100-300 °C над Cu, Ag, Ni, Pt и др.

Независимо от выбранных условий ***первичные спирты*** окисляются до альдегидов, ***вторичные*** до кетонов. Альдегиды далее окисляются до кислот без изменения числа атомов углерода, а кетоны с разрывом С-С связей до смеси кислот. ***Третичные спирты*** окисляются в жестких условиях с разрывом углеродной цепи с образованием смеси кетонов и кислот.



трет.бутиловый спирт — диметилкетон — метановая кислота

Реакции неполного окисления спиртов в лабораторных условиях осуществляются под действием таких окислителей как: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$, CuO. Внешне реакция реакций окисления проявляется в том, что в случае ***перманганата калия*** исчезает его фиолетовая окраска, а в случае ***хромовой смеси*** её оранжевый цвет переходит в зелёный согласно уравнению:

$$3\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

$$3 \mid CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2O - 4e \rightarrow CH_3COOH + 4\ H^+$$

$$2 \mid Cr_2O_7^{2+} + 14\ H^+ + 6e \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7H_2O$$

При реакции неполного окисления под действием оксида меди (II), меняется цвет катализатора:

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{–}OH + CuO \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COH$ (альдегид) + Cu + H_2O

Если к раствору прилить фуксинсернистую кислоту, то при появлении альдегида, раствор будет окрашиваться в розовый цвет.

Фуксинсернистая кислота: 0,2 г химически чистого основного фуксина растворяют в 120 мл горячей воды. После охлаждения раствора добавляют 6 г безводного сульфита натрия, растворенного в 20 мл воды, а затем 4 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19). Доводят водой до 200 мл, фильтруют и переливают в темную склянку с притертой пробкой. Реактив должен быть бесцветным или слегка желтоватым.

Полное окисление происходит при горении, например:

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

Отдельные представители.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Метиловый спирт. Следует отметить **сильную ядовитость CH_3OH**. В то же время он используется как растворитель, из него получают формальдегид (необходимый для производства пластмасс), им денатурируют этиловый спирт и используют как горючее. В промышленности его получают из смеси CO и H_2 под давлением над нагретым катализатором (ZnO и др.), при сухой перегонке древесины (древесный спирт):

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \quad \text{(метанол)}$$

(Пары спирта с воздухом образуют взрывоопасные смеси. ЛВЖ, $T_{всп.}$=8 ^oC).

От контакта с сильными окислителями (дымящая HNO_3), CrO_3 и Na_2O_2 метанол самовозгорается.

Этиловый спирт (этанол, винный спирт). Бесцветная жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. С водой образует азеотроп (96 % C_2H_5OH + 4 % H_2O). Химическим способом (осушая CaO, $CuSO_4$, Ca) можно получить абсолютный спирт. Используется при получении каучуков, а также как растворитель, в парфюмерии (духи, одеколоны), горючее, дезинфицирующее средство, алкогольный напиток, на его основе готовят лекарства. (ЛВЖ, $T_{всп.}$=13 ^oC). С добавкой ядовитых дурно пахнущих веществ он называется денатуратом. Получают спирт в результате брожения сахаристых веществ, из целлюлозы (гидролизный спирт), гидратацией этилена в присутствии серной кислоты, восстановлением уксусного альдегида водородом, уксусный альдегид в свою очередь получают по реакции Кучерова с использованием ацетилена (см. стр. 66). *Добавка метилового и этилового спиртов к моторному топливу способствует полноте сгорания топлива и устраняет загрязнение атмосферы.*

Физиологически этиловый спирт действует на организм как наркотик, к которому появляется пристрастие, и который разрушает психику.

Пропиловый спирт (первичный пропиловый спирт, или пропанол-1) представляет собой бесцветную жидкость, смешивающуюся с водой, имеет температуру плавления -127 ^oC, температуру кипения + 92,2 ^oC. Этот спирт входит в состав сивушного масла.

Изопропиловый спирт (вторичный пропиловый спирт, или пропанол-2) – бесцветная жидкость со слабым запахом, температура кипения +82,3^oC, хорошо смешивается с водой. Применяется для получения ацетона, как заменитель этилового спирта в качестве растворителя и в парфюмерии. Получают из пропилена (содержащегося в газах крекинга нефти, или получаемого из пропана природных газов) путём его гидратации.

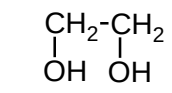
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Бутиловые спирты имеют температуры кипения и плавления выше, чем у ранее описанных спиртов, они труднее растворяются в воде, чем спирты с меньшим числом углеродных атомов. Бутиловые спирты обладают характерными запахами, а первичный изобутиловый спирт входит в состав сивушного масла.

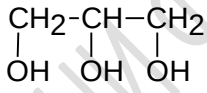
Амиловые спирты существуют в виде 8 изомеров, наибольшее значение имеет изоамиловый спирт 2-метилбутанол-4 – бесцветная, трудно растворимая в воде жидкость с температурой кипения +132 ^{o}C, и 2-метилбутанол-1 – жидкость с менее резким запахом и температурой кипения +129 ^{o}C. Оба спирта являются главными составными частями сивушного масла.

3. Многоатомные спирты: особенности химических свойств

Важнейшими представителями многоатомных спиртов являются *двухатомный* спирт этандиол-1,2 (этиленгликоль), и *трехатомный* спирт пропантриол-1,2,3 (глицерин):

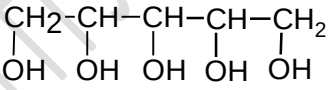


этиленгликоль



глицерин .

Существуют многоатомные спирты, содержащие и б*о*льшее количество групп –ОН в молекуле, например, пятиатомный спирт ксилит, который используют в качестве заменителя сахара:



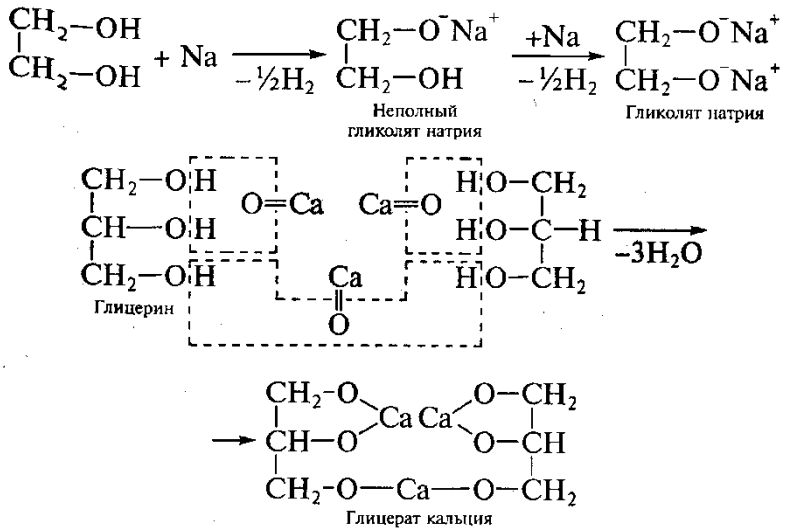
ксилит.

Гликоли, в которых две спиртовые гидроксильные группы расположены в цепи рядом – при соседних атомах углерода, называются α-гликолями (например, этиленгликоль, пропиленгликоль). Гликоли со спиртовыми группами, расположенными через один углеродный атом, называются β-гликолями (триметиленгликоль).

Многоатомные спирты вступают во все реакции, свойственные одноатомным спиртам. Так, они образуют алкоголяты, простые и сложные эфиры, превращаются в галогенопроизводные (при замене гидроксилов атомами хлора), в непредельные соединения и т. д.; они способны окисляться с образованием молекул, имеющих альдегидные группы или карбонильные кетонные группы (или те и другие) в зависимости от положения окисляющихся спиртовых групп.

1. Многоатомные спирты могут образовывать соли (гликоляты, глицераты) не только с активными металлами, но и с их оксидами, гидроксидами, а также с ионами некоторых тяжелых металлов:

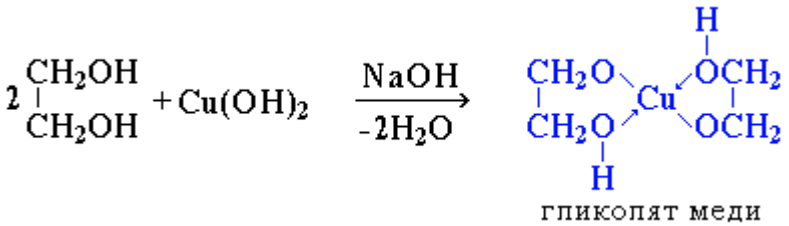
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

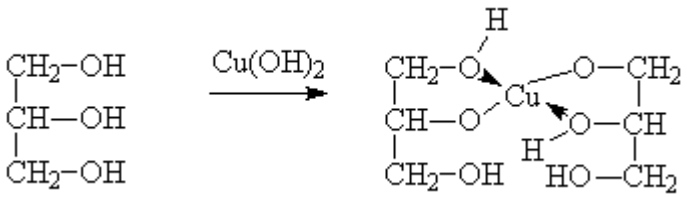


Многоатомные спирты с ОН-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (*-I*-эффект ОН-групп) являются **более сильными кислотами**, чем одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:

$$HO–CH_2CH_2–OH + 2NaOH \rightarrow NaO–CH_2CH_2–ONa + 2H_2O$$

Образование солей с ионами меди (П) служит качественной реакцией на многоатомные спирты, так как образующееся комплексное соединение имеет интенсивную синюю окраску **(качественная реакция)**:

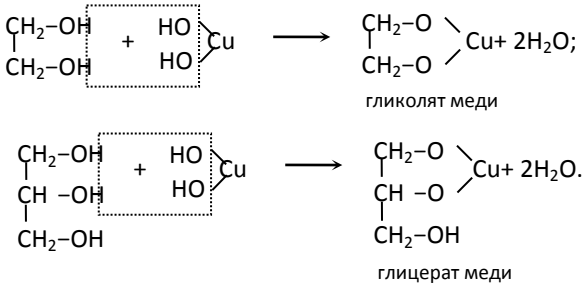




глицерат меди

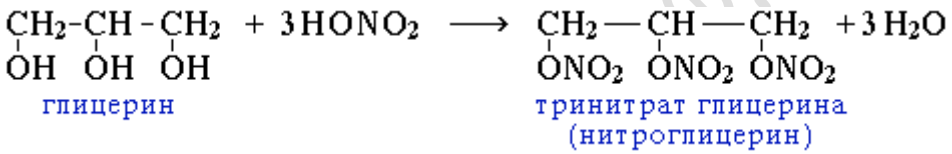
Упрощенный тип записи уравнений химических реакции:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Многоатомные спирты с не соседними ОН-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп ОН).

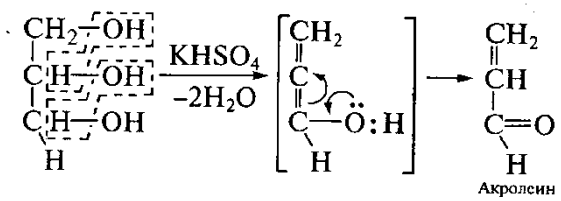
2. С кислотами многоатомные спирты так же образуют сложные эфиры. Разница состоит в том, что **реакции этерификации** может подвергаться либо одна гидроксильная группа с образованием моноэфира, либо несколько групп – с образованием диэфиров, триэфиров и т. д.



В результате приведённой выше реакции из глицерина и трёх молекул азотной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты образуется полный сложный эфир глицерина и азотной кислоты – **глицеринтринитрат** (в технике называется **нитроглицерин**). По внешнему виду это тяжёлое масло; нитроглицерин не растворим в воде, но хорошо растворяется в спирте и других органических растворителях; при охлаждении кристаллизуется (температура плавления 13 ^{o}C); очень ядовит. **Нитроглицерин – сильно взрывчатое вещество**. При ударе или детонации он мгновенно разлагается по уравнению:

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

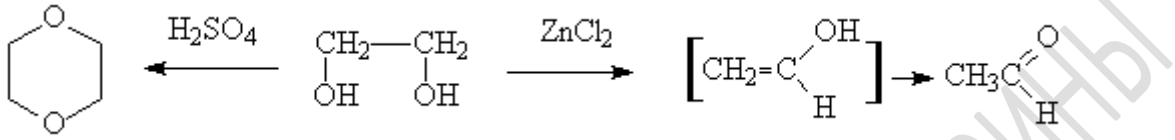
3. Глицерин также подвергается **внутримолекулярной дегидратации** под действием водоотнимающих средств или при нагревании с образованием непредельного альдегида – акролеина (обладает резким раздражающим запахом пригоревших жиров).



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Акролеин обладает чрезвычайно резким, неприятным запахом и раздражает слизистые оболочки носа и глаз. С помощью этой реакции можно обнаружить глицерин в смеси.

Этиленгликоль относительно легко дегидратируется. Нагревание этиленгликоля с серной кислотой дает в результате межмолекулярной дегидратации 1,4-диоксан, тогда как в присутствии хлорида цинка реакция протекает по внутримолекулярному механизму, при этом образуется ацетальдегид.



При **межмолекулярной дегидратации этиленгликоля** происходит образование диэтиленгликоля (простой эфир):

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow$$
этиленегликоль этиленегликоль
$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2O$$
диэтиленегликоль

Этот процесс может идти и дальше – с образованием полимера:

$$n\ HOCH_2\text{-}CH_2OH \rightarrow [\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_n + H_2O$$
этиленгликоль полиэтиленгликоль

Полигликоли – ценные растворители, применяются в производстве синтетических моющих средств. Данная реакция получения полигликоля является **реакцией поликонденсации**.

Реакциями поликонденсации называют различные процессы образования высокомолекулярных веществ, при которых соединение исходных мономерных молекул сопровождается выделением таких низкомолекулярных веществ как H_2O, HCl, NH_3 и др. Поэтому молекулярная масса продуктов поликонденсации не является суммой молекулярных масс исходных молекул, и этим реакция поликонденсации отличается от реакции полимеризации.

4. **Для двух- и многоатомных спиртов** так же характерна **реакция замещения гидроксильных групп на галоген.** Одна или обе гидроксогруппы гликолей могут быть замещены на атомы галогенов. Если на гликоль действовать хлороводородом, атом хлора замещает только одну гидроксогруппу и образуются так называемые **хлоргидрины гликолей**:

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + HCl \rightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl + H_2O$$
этиленегликоль этиленхлоргидрин

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

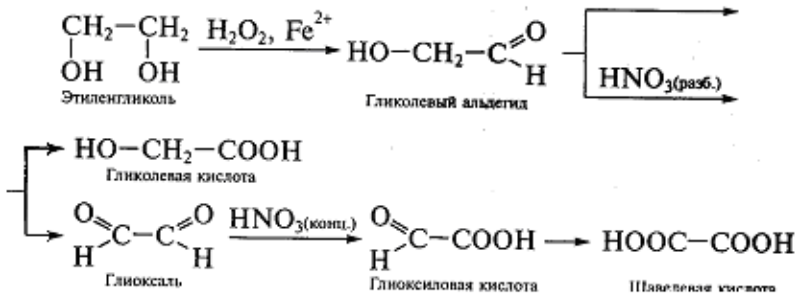
При действии хлорида фосфора (V) атомы хлора замещают обе гидроксильные группы:

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + PCl_5 \rightarrow Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl + POCl_3 + H_2O$$

этиленегликоль 1,2-дихлорэтан

При взаимодействии хлороводорода с глицерином образуются хлоргидрины (моно- или ди-).

5. Продукты **окисления многоатомных спиртов** многообразны, поскольку являются результатом последовательного окисления каждой гидроксильной группы до карбонильной и карбоксильной. Так, в случае этиленгликоля, в зависимости от условий окисления и характера окислителя, могут получиться следующие продукты:



Все эти продукты являются метаболитами обменных процессов в живых организмах.

4. Промышленные и лабораторные методы получения спиртов

В свободном виде спирты встречаются редко и в незначительных количествах.

Большое количество этилового спирта, а также пропиловый, изобутиловый и амиловые спирты получают из природных сахаристых веществ в результате процессов брожения.

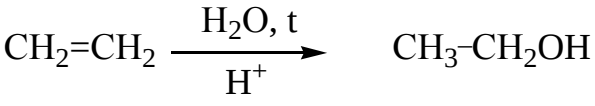
Рассмотрим **синтетические способы получения спиртов**:

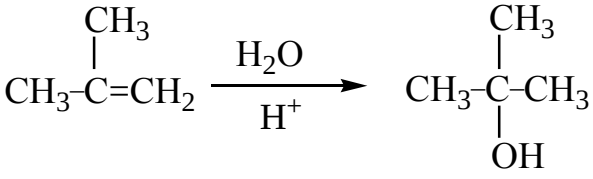
1. Щелочной гидролиз галогеноуглеводородов:

$$CH_3\text{–}Br + NaOH\ (водн.) \rightarrow CH_3\text{–}OH + NaBr$$
$$ClCH_2\text{–}CH_2Cl + 2\ NaOH\ (водн.) \rightarrow HOCH_2\text{–}CH_2OH + 2NaCl$$

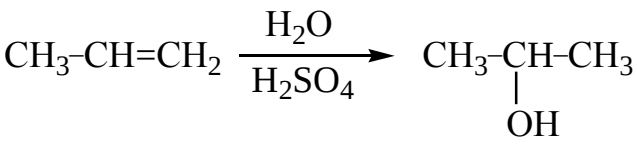
2. Кислотная гидратация алкенов позволяет получить этанол, вторичные и третичные спирты, но лишь те, которые образуются в соответствии с правилом Марковникова.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



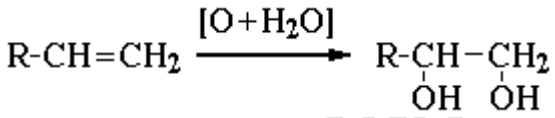


2-метил-2-пропанол



2-пропанол

3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным или нейтральным раствором $KMnO_4$ (реакция Вагнера)**:**



Полное уравнение реакции:

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

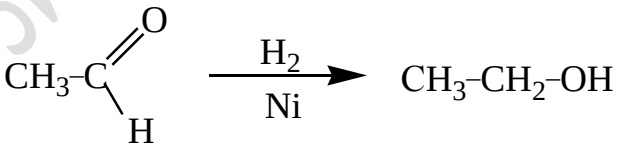
Электронный баланс:

2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$	восстановление
3	$C_2H_4 + 2OH^- - 2e \longrightarrow C_2H_4(OH)_2$	окисление

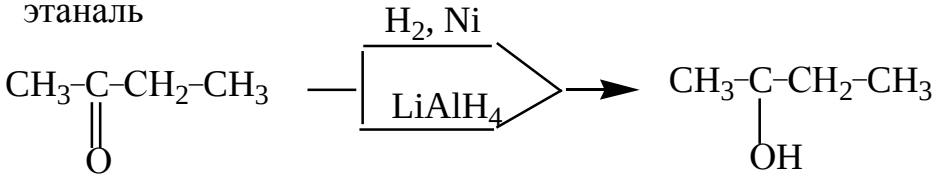
$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 \longrightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + 3C_2H_4(OH)_2$$

В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора $KMnO_4$. Поэтому она используется как качественная реакция на алкены.

4. Восстановление карбонильных соединений. Восстановление альдегидов приводит к первичным спиртам, кетонов - ко вторичным.



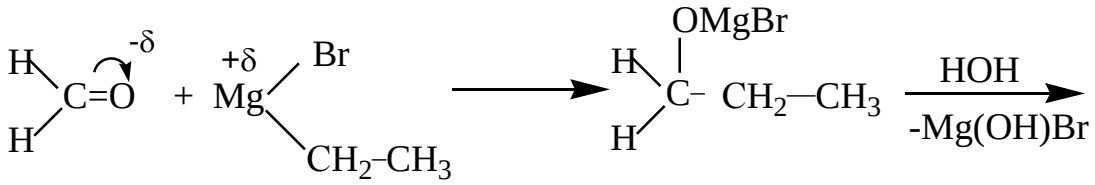
этаналь

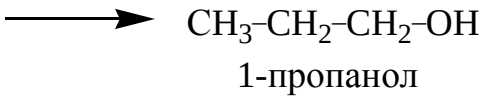


бутанон

5. Карбонильные соединения с реактивом Гриньяра (магнийгалогеналкил) позволяют получить первичные, вторичные и третичные спирты. При взаимодействии формальдегида с реактивом Гриньяра получают первичные спирты.

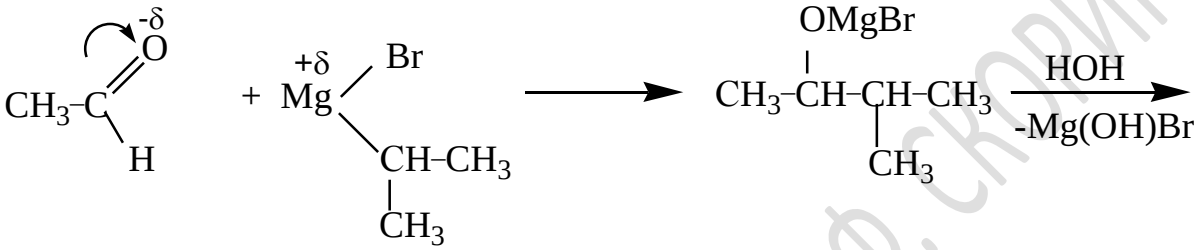
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

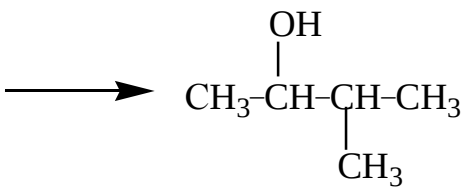




1-пропанол

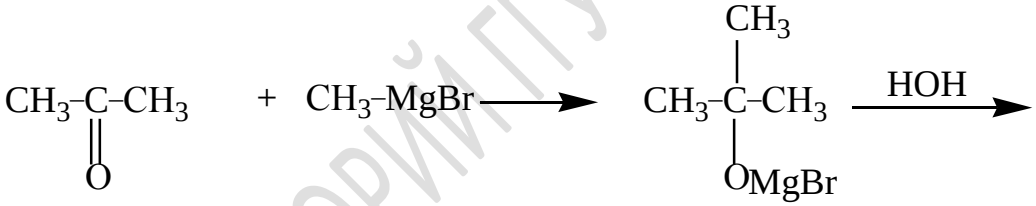
Альдегиды с реактивом Гриньяра дают вторичные спирты.

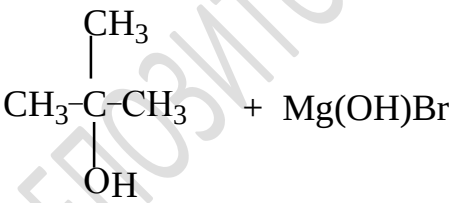




3-метил-2-бутанол

Взаимодействие кетонов с реактивом Гриньяра приводит к третичным спиртам.





2-метил-2-пропанол

6. Восстановление кислот и сложных эфиров. Алюмогидрид лития $LiAlH_4$ – один из немногих реагентов, способных восстановить кислоту в спирт; при этом первоначально образуется алкоголят, в дальнейшем превращающийся при гидролизе в спирт.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$4RCOOH + 3LiAlH_4 \longrightarrow (RCH_2O)_4AlLi + 4H_2 + 2LiAlO_2$$

$$\downarrow H_2O$$

$$4RCH_2OH$$

(первичный спирт)

Восстановление сложных эфиров независимо от способа восстановления (каталитическим гидрированием с помощью молекулярного водорода или с применением химических восстановителей) приводит к расщеплению эфира с получением спиртов.

$$RCOOR' \longrightarrow RCH_2OH + R'OH$$

первичный спирт

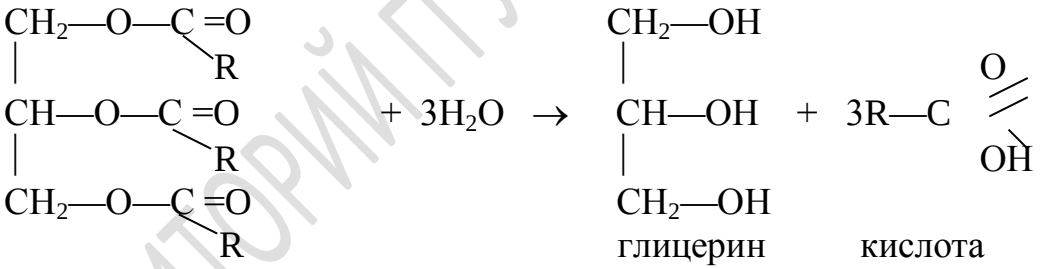
7. Брожение углеводов, образующихся при кислотном гидролизе крахмала и целлюлозы

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

8. Метанол в промышленности получают из оксида углерода (II) и водорода (синтез-газ) над сложным катализатором, состоящим из оксидов меди и цинка, нанесенных на Al_2O_3 в жестких условиях.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[250^\circ C, 50\text{-}100 атм]{CuO/ZnO/Al_2O_3} CH_3OH \quad 90\text{-}95\%$$

10. В технике глицерин получают гидролизом (омылением) природных жиров и масел:



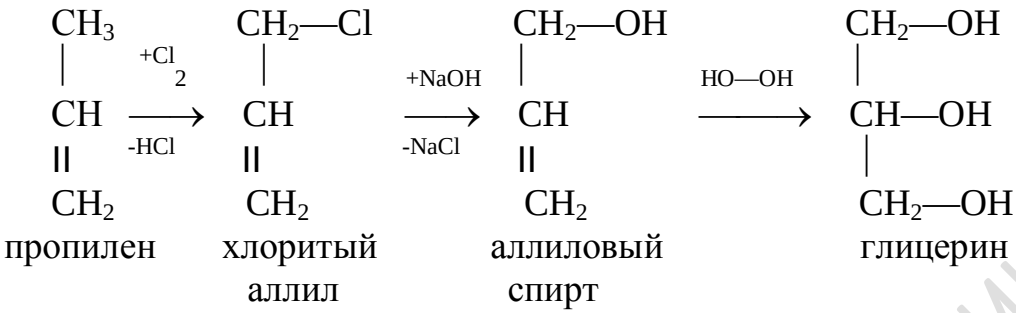
11. Другой способ получения глицерина заключается в сбраживании глюкозы (полученной осахариванием крахмала) в присутствии, например, бисульфита натрия по схеме:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{NaHSO_3} \underset{OH\ \ OH\ \ OH}{CH_2—CH—CH_2} + \underset{\text{уксусный альдегид}}{CH_3—CH=O} + CO_2$$

12. В последнее время глицерин получают и синтетическим путем исходя из пропилена. По одному из вариантов синтеза, пропилен хлорируют при высокой температуре (400-500 ^oC), полученный хлористый аллил путем гидролиза переводят в аллиловый спирт. На последний

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

действуют перекисью водорода, которая в присутствии катализатора и при умеренном нагревании присоединяется к спирту по двойной связи с образованием глицерина:



Отдельные представители алкандиолов и алкантриолов

Этиленгликоль (этандиол) $HOCH_2$-CH_2OH – вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус, температура кипения +198 ^oC. Этиленгликоль ядовит, гигроскопичен, сильно понижает температуру замерзания воды, поэтому его используют для приготовления антифриза (водный раствор, содержащий 25 % этиленгликоля, замерзает при температуре -12 ^oC, а содержащий 60 % - при -49 ^oC). Он гигроскопичен, поэтому применяется при изготовлении печатных красок (текстильных, типографских, штемпельных).

Этиленгликоль широко используют в химической промышленности. Так, из этиленгликоля и тефталевой кислоты получают полимер, который идёт на изготовление синтетического волокна лавсан.

Диэтиленгликоль применяют как растворитель и для заполнения тормозных гидравлических приспособлений, в текстильной промышленности его используют при отделке и крашении тканей.

Этиленгликольдинитрат – сильно взрывчатое вещество, заменяющее трититрат глицерина.

1,2-пропилгликоль (пропанлиол-1,2) – жидкость с температурой кипения +187,4 ^oC, смешивается с водой и многими органическими растворителями.

Глицерин – в свободном виде почти не встречается среди природных продуктов. Глицерин представляет собой бесцветную густую жидкость, без запаха, сладкую на вкус. По внешнему виду напоминает густой сироп. Глицерин сильно гигроскопичен, смешивается с водой и спиртом в любых соотношениях.

Глицерин находит разнообразное применение в промышленности. Его используют в парфюмерии и в фармацевтической промышленности, как средство, смягчающее кожу, в текстильной промышленности для приготовления шлихты (клея для обработки тканей) и для аппретуры (окончательной обработки пряжи и тканей). Иногда глицерин используют

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

в качестве добавок к пищевым продуктам для придания сладкого вкуса. Большие количества глицерина используют для изготовления взрывчатого вещества – нитроглицерина. Глицерин также применяют в качестве антифриза.

5.Тиолы

Тиолы или **меркаптаны** – органические вещества, сернистые аналоги спиртов, имеющие общую формулу RSH, где R — углеводородный радикал, например, метантиол (метилмеркаптан) (CH_3SH), этантиол (этилмеркаптан) (C_2H_5SH) и т. д. Меркаптаны получили своё название за способность связывать ионы ртути (от англ. *mercury capture*)

Полярность связи S-H значительно ниже, чем полярность связи O-H, в результате водородные связи между молекулами тиолов значительно слабее, чем у спиртов, и вследствие этого их температура кипения ниже, чем у соответствующих спиртов.

Таблица - Температуры кипения тиолов и спиртов

Тиол	Температура кипения R-SH, °C	Спирт	Температура кипения R-OH, °C
H_2S	- 61	H_2O	100
CH_3SH	6	CH_3OH	65
C_2H_5SH	37	C_2H_5OH	78
C_6H_5SH	168	C_6H_5OH	181

Тиолы малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в этаноле, эфире и других органических растворителях. Низшие алифатические тиолы являются жидкостями с отвратительным запахом, причём их запах чувствуется в чрезвычайно низких концентрациях — 10^{-7}–10^{-8} моль/л. Это свойство используется для одорирования бытового газа — добавка меркаптанов к газу позволяет обнаруживать утечки газа в помещениях.

Химические свойства

Кислотность. Тиолы обладают слабыми кислотными свойствами, с металлами образуют тиоляты (меркаптиды). Являются значительно более сильными кислотами, чем соответствующие спирты.

Таблица: Константы диссоциации некоторых тиолов

Тиол	**Константа диссоциации**
C_6H_5SH	$3{,}0\times10^{-7}$
$C_6H_5CH_2SH$	$3{,}75\times10^{-10}$
$CH_2{=}CH\text{-}CH_2SH$	$1{,}1\times10^{-10}$
C_2H_5SH	$2{,}5\times10^{-11}$
н-C_3H_7SH	$2{,}26\times10^{-11}$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

трет-C_4H_9SH	$0{,}89\times10^{-11}$

Тиолят-анионы высоконуклеофильны, и многие реакции замещения водорода группы -SH протекают через промежуточное образование тиолятов. Так, тиолы алкилируются под действием алкилгалогенидов:

$$RS^- + R^1Hal \rightarrow RSR^1 + Hal^-$$

Тиолы в присутствии оснований (пиридина, третичных аминов) ацилируются с образованием S-ацилпроизводных:

$$RSH + R^1COHal \rightarrow RSR^1\ R^1COSR$$

Нитрозирование тиолов азотистой кислотой или нитрозилхлоридом ведёт к неустойчивым окрашенным нитрозилтиолам (тионитритам):

$$RSH + HNO_2 \rightarrow RSNO + H_2O$$

Эта реакция используется как качественная реакция на тиолы.

Реакции присоединения. Тиолы вступают в реакции присоединения к ацетиленовым, этиленовым и алленовым углеводородам. Реакция может протекать по нуклеофильному, электрофильному либо радикальному механизму.

Окисление. Тиолы окисляются самым широким спектром окислителей (кислород, пероксиды, оксиды азота, галогены и др.). Мягкие окислители (йод, алифатические сульфоксиды, активированный диоксид марганца и т. п.) реагируют с тиолами с образованием дисульфидов:

$$2RSH \rightarrow RS\text{-}SR,$$

которые, в свою очередь, при реакции с хлором образуют тиохлориды:

$$RSSR' + Cl_2 \rightarrow RSCl + R'SCl$$

При действии более жестких окислителей (например, перманганата) сначала образуются сульфиновые кислоты и далее — сульфокислоты:

$$RSH + [O] \rightarrow [RSO_2H] + [O] \rightarrow RSO_3H$$

В присутствии воды тиолы окисляются хлором до соответствующих сульфонилхлоридов:

$$RSH + H_2O + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl\ .$$

Применение, биологическая роль

- Смесь тиолов содержится в веществе, выделяемом скунсами, а также в продуктах гниения белков.
- Аминокислота цистеин $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ содержащая меркаптогруппу, входит в состав многих белков, окисление цистеина с образованием дисульфидных мостиков в ходе посттрансляционной модификации белков является важнейшим фактором при формировании их третичной структуры, высокая механическая прочность кератинов обусловлена, в том числе, и высокой степенью сшитости за счёт образования большого количества дисульфидных мостиков: так, например, содержание цистеина в кератине волоса человека, составляет ~14 %.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- За счёт сильного неприятного запаха тиолы, в частности, этантиол, используются для добавления во вредные газы, не имеющие запаха, для обнаружения утечки.

Получение тиолов.

Общим методом синтеза алифатических и ароматических тиолов является взаимодействие реактивов Гриньяра с серой:

$$RMgX + S_8 \rightarrow RSMgX$$
$$RSMgX + H_2O \rightarrow RSH$$

Старейшим методом получения алифатичеких тиолов является алкилирование гидросульфидов щелочных металлов с первичными и вторичными алкилгалогенидами, в качестве алкилирующих агентов также могут выступать алкилсульфаты или алкилсульфонаты. Реакция идёт по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 и проводится обычно в спиртовых растворах, поскольку тиолят-ионы также являются сильными нуклеофилами, побочной реакцией является их дальнейшее алкилирование до сульфидов, снижающее выход тиолов; для повышения выхода необходимо использовать большой избыток гидросульфида:

$$RX + SH^- \rightarrow RSH + X^-$$
$$RSH + SH^- \rightarrow RS^- + H_2S$$
$$RS^- + RX \rightarrow R_2S + X^-$$
$$(X = Cl, Br, I, ROSO_3, RSO_3)\ .$$

В условиях кислотного катализа сероводород может присоединяться к алкенам с образованием тиолов:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2S \rightarrow (CH_3)_3CSH$$

В качестве препаративного метода также применяется взаимодействие спиртов с сульфидом фосфора:

$$ROH + P_4S_{10} \rightarrow RSH\ .$$

Ароматические тиолы могут быть синтезированы восстановлением производных ароматических сульфокислот, так, например, тиофенол синтезируется восстановлением бензолсульфохлорида цинком в кислой среде:

$$C_6H_5SO_2Cl + [H] \rightarrow C_6H_5SH\ .$$

6. Простые эфиры

Простыми эфирами называют производные спиртов, образованные в результате замещения водорода гидроксильной группы спирта на углеводородный остаток.

Эти соединения можно рассматривать и как производные воды, в молекуле которой углеводородными остатками замещены оба атома водорода:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

R—O—H	H—O—H	R—O—R
спирт	вода	простой эфир

Как видно из приведенной общей формулы, в молекуле простого эфира два углеводородных остатка соединены через кислород (эфирный кислород). Эти остатки могут быть либо одинаковыми, либо различными; эфиры, в которых с кислородом соединены различные углеводородные остатки, называются *смешанными* простыми эфирами.

Номенклатура и изомерия

Радикально-функциональные названия наиболее употребительны. Их образуют из названий связанных с кислородом радикалов и слова "эфир" (функциональное название класса); названия различных радикалов перечисляют в порядке возрастания сложности (*номенклатура ИЮПАК рекомендует и алфавитное перечисление радикалов*).

$CH_3—O—CH_3$ — диметиловый (или метиловый) эфир

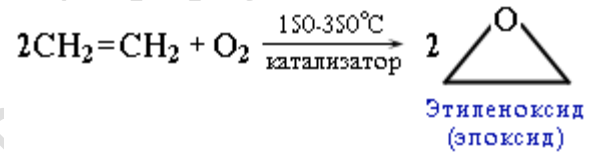
$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ — диэтиловый (или этиловый) эфир

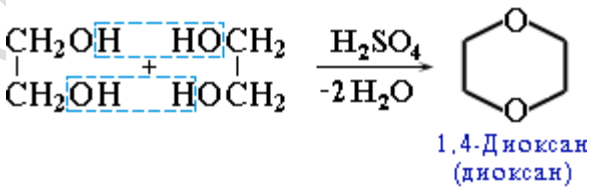
$CH_3—O—CH_2—CH_3$ — метилэтиловый эфир

$CH_3—O—CH_2—CH_2—CH_3$ — метилпропиловый эфир

$CH_3—O—CH(CH_3)—CH_3$ — метилизопропиловый эфир

К важнейшим простым эфирам относятся и гетероциклические кислородсодержащие соединения - этиленоксид (эпоксид) и диоксан:





Диоксан (т. кип. 101°C) - хороший растворитель, смешивается как с водой, так и с углеводородами. За эти качества его назвали "органической водой". Достаточно токсичен. Значительно более опасны галогенсодержащие дибензопроизводные диоксана. Например, печально известный диоксин (2,3,7,8-тетрахлордибензо-*п*-диоксин).

Изомерия. Нетрудно заметить, что диэтиловый и метилпропиловый эфиры имеют одинаковый состав $C_4H_{10}O$, т.е. это изомеры. В их молекулах радикалы, соединенные с кислородом, различаются составом. Эфирам присуща и обычна изомерия строения радикалов. Так, изомером метилпропилового эфира является метилизопропиловый эфир. Следует

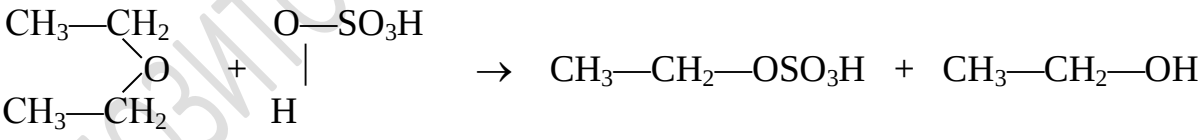
заметить, что простые эфиры изомерны одноатомным спиртам. Например, один и тот же состав C_2H_6O имеют диметиловый эфир $CH_3—O—CH_3$ и этиловый спирт $CH_3—CH_2—OH$. А составу $C_4H_{10}O$ отвечают не только диэтиловый, метилпропиловый и метилизопропиловый эфиры, но и 4 бутиловых спирта состава C_4H_9OH.

Физические свойства. Диметиловый эфир кипит при —23,7 °С, метилэтиловый – при +10,8 °С. Следовательно в обычных условиях это газы. Диэтиловый эфир – уже жидкость ($T_{кип.}$= 35,6 °С). Низшие простые эфиры кипят ниже, чем спирты, из которых они получены, или чем изомерные им спирты. Например, диметиловый эфир, как уже показано – газ, тогда как метиловый спирт, из которого образуется этот эфир, - жидкость с $T_{кип.}$=64,7 °С, а изомерный диметиловому эфиру этиловый спирт – жидкость, с $T_{кип.}$=78,3 °С; это объясняется тем, что молекулы простых эфиров, не содержащие гидроксилов, в отличие от молекул спиртов не ассоциированы.

Простые эфиры мало растворимы в воде; в свою очередь вода в небольшом количестве растворяется в низших эфирах.

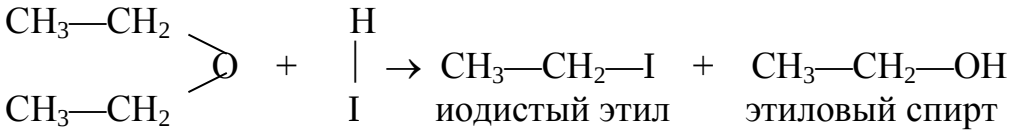
Химические свойства. Главной особенностью простых эфиров является их химическая инертность. В отличие от сложных эфиров они не гидролизуются и не разлагаются водой на исходные спирты. Безводные (абсолютные) эфиры в отличие от спиртов *при обычных температурах* не реагируют с металлическим натрием, т.к. в их молекулах нет активного водорода.

Расщепление простых эфиров происходит под действием некоторых кислот. Например, концентрированная (особенно дымящая) серная кислота поглощает пары простых эфиров, и при этом образуется сложный эфир серной кислоты (этилсерная кислота) и спирт. Например:



диэтиловый эфир этилсерная кислота этиловый спирт

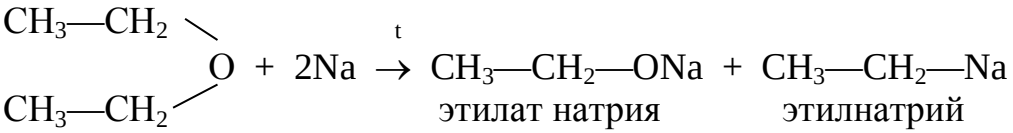
Иодистоводородная кислота также разлагает простые эфиры, в результате получаются галогеналкил и спирт:



иодистый этил этиловый спирт

При нагревании металлический натрий расщепляет простые эфиры с образованием алкоголята и натрийорганического соединения:

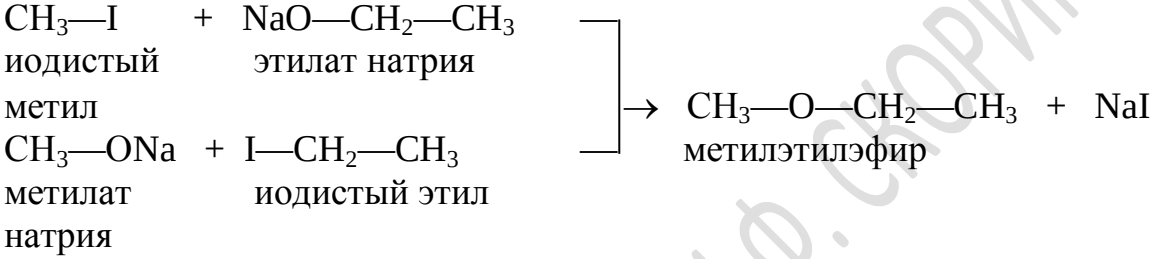
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Способы получения

Межмолекулярная дегидратация спиртов (см. п.2.).

Взаимодействие алкоголятов с галогеналкилами. При этом выделяется соль галогенводородной кислоты и образуется простой эфир. Этот метод, предложенный ***Вильямсоном*** (1850), особенно удобен для получения смешанных простых эфиров. Например:



Диэтиловый (этиловый) эфир. Имеет очень большое значение, его обычно называют просто эфиром. Получается главным образом дегидратацией этилового спирта при действии концентрированной H_2SO_4. Этим методом диэтиловый эфир был получен впервые еще в 1540г. В. Кордусом; долгое время диэтиловый эфир неправильно называли *серным эфиром*, т.к. предполагали, что он должен содержать серу. В настоящее время диэтиловый эфир получают пропуская пары этилового спирта над окисью алюминия Al_2O_3, нагретой до 240-260 ^oC.

Диэтиловый эфир – бесцветная легколетучая жидкость с характерным запахом. $T_{кип.}$=35,6 ^oC, $T_{крист.}$= —117,6 ^oC, d^{20}_4 = 0.714 г/см^3, т.е. эфир легче воды. Если его встряхивать с водой, то затем при стоянии эфир "отслаивается" и всплывает на поверхности воды, образуя верхний слой. Однако, при этом некоторое количество эфира растворяется в воде (6,5 ч. в 100 ч. воды при 20 ^oC). В свою очередь при той же температуре в 100 ч. эфира растворяется 1,25 ч. воды. Со спиртом эфир смешивается очень хорошо.

Важно иметь в виду, что обращаться с эфиром надо очень осторожно; он очень горюч, а пары его с воздухом образуют взрывоопасные – гремучие смеси. Коме того, при длительном хранении, особенно на свету, эфир окисляется кислородом воздуха и в нем образуются так называемые перекисные соединения; последние от нагревания могут разлагаться со взрывом. Такие взрывы возможны при перегонке долго стоявшего эфира.

Эфир очень хороший растворитель жиров, масел, смол и других органических веществ, и его широко используют для этой цели, часто в смеси со спиртом.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тщательно очищенный эфир применяют в медицине в качестве средства общего наркоза при хирургических операциях.

Тема 11: Фенолы

3 Общая характеристика фенолов: классификация, строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

4 Химические свойства фенола

5 Промышленные и лабораторные методы получения фенолов. Применение

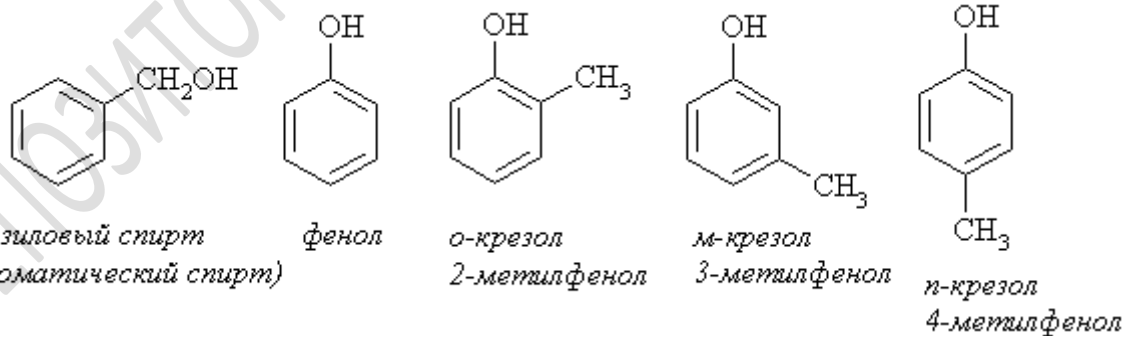
1 Общая характеристика фенолов: классификация, строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

Фенолы относятся к оксипроизводным ароматического ряда, у которых гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом.

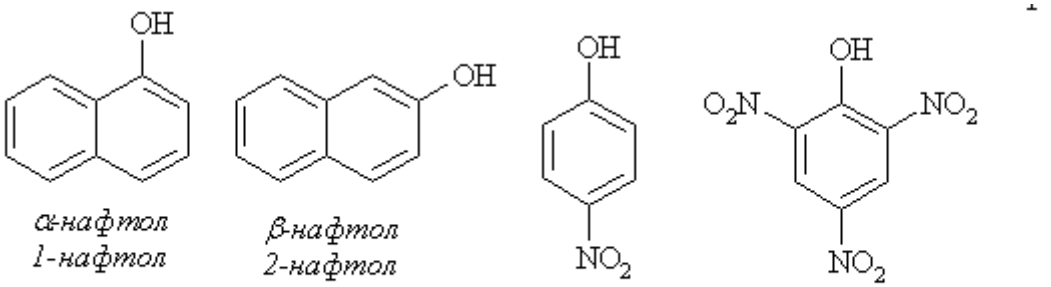
Общая формула фенолов Ar–OH, где Ar – ароматический радикал.

Фенолы занимают особое положение среди оксипроизводных углеводородов. Благодаря сильно выраженному взаимному влиянию гидроксильной группы и фенильного ядра свойства фенолов настолько отличаются от свойств спиртов, что их выделяют в отдельный класс оксипроизводных.

В ароматическом ряду встречаются также соединения с гидроксильной группой в боковой цепи – так называемые ароматические спирты (например, бензиловый спирт). Свойства гидроксильной группы в ароматических спиртах не отличаются от свойств спиртов алифатического ряда. Ниже приведены примеры ароматических спиртов и фенолов.



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



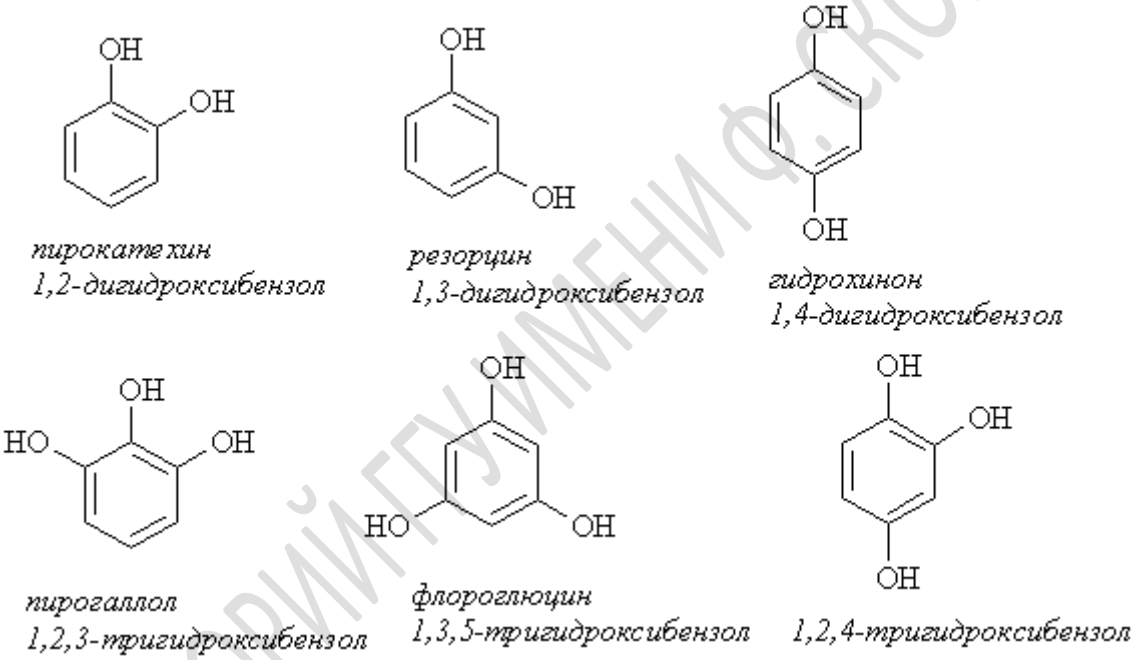
α-нафтол
1-нафтол

β-нафтол
2-нафтол

п-нитрофенол
4-нитрофенол

пикриновая кислота
2,4,6-тринитрофенол

По количеству ароматических ядер в молекуле различают собственно фенолы, а также нафтолы, антролы, фенантролы и др. По числу гидроксильных групп различают одно-, двух-, трех-, многоатомные фенолы.



пирокатехин
1,2-дигидроксибензол

резорцин
1,3-дигидроксибензол

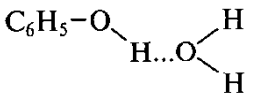
гидрохинон
1,4-дигидроксибензол

пирогаллол
1,2,3-тригидроксибензол

флороглюцин
1,3,5-тригидроксибензол

1,2,4-тригидроксибензол

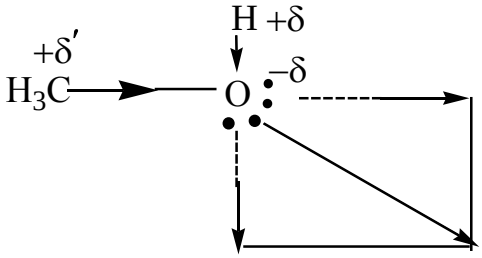
Физические свойства фенолов. Простейшие фенолы – сравнительно легкоплавкие твердые вещества, реже – жидкости. Фенолы мало растворимы в воде. Собственно фенол образует бесцветные прозрачные кристаллы. Растворимость фенола в воде несколько выше, чем у его гомологов, что обусловлено образованием водородных связей с молекулами воды:



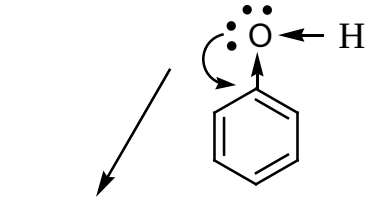
Фенол ядовит, вызывает ожоги при попадании на кожу. Его действие связано со способностью денатурировать белки, вследствие чего водные растворы фенола (карболовая кислота) долгое время использовали в качестве антисептического средства для дезинфекции и обеззараживания при хирургических операциях. В настоящее время фенол вытеснен другими антисептиками.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Фенолы полярные соединения. Дипольный момент спиртов составляет 1,6-1,8 D.

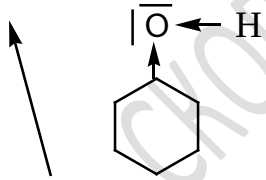


Фенолы имеют дипольный момент 1,5- 1,6 D, и он (в отличие от алканолов) направлен в сторону бензольного кольца.



направление дипольного момента

фенол

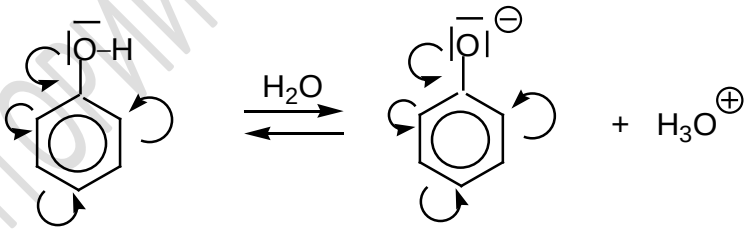


направление дипольного момента

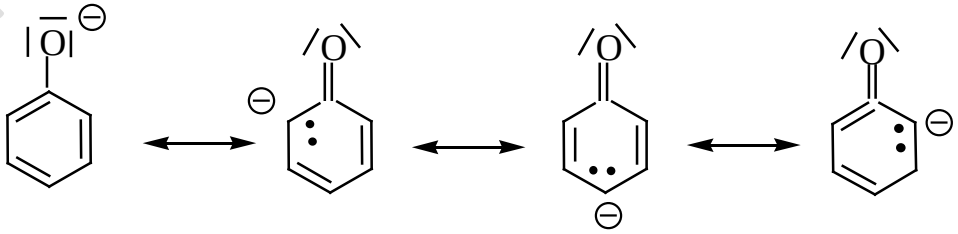
циклогексанол

Фенолы проявляют значительно большую кислотность, чем спирты или вода, однако, как кислоты, они слабее, чем угольная и карбоновые кислоты.

Увеличение кислых свойств фенолов связано с положительным мезомерным эфекфтом (+М), в результате которого в ароматическое кольцо смещается электронная плотность от кислорода, что в свою очередь, еще больше способствует поляризации ОН-группы.



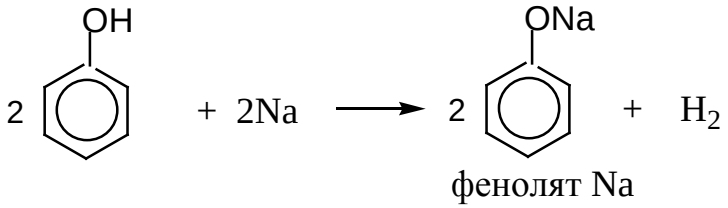
Образование фенолят аниона выгоднее, чем алкоголят-аниона, так как происходит образование устойчивого стабилизированного резонансом аниона.

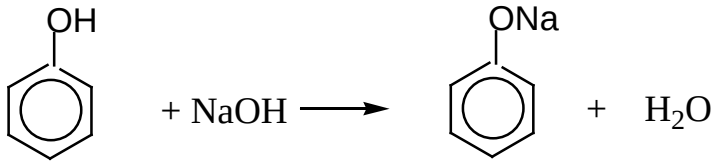


Резонансные структуры фенолят аниона

Фенол (рКа=10) на 8 порядков обладает более кислыми свойствами, чем циклогексанол (рКа=18). Фенол в отличие от спиртов реагирует не только со щелочными металлами, но и со щелочами с образованием солей - фенолятов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ





Введение в ароматическое ядро фенола электронодонорных заместителей уменьшает кислотность, а введение электроноакцепторных увеличивает.

2. Химические свойства фенолов

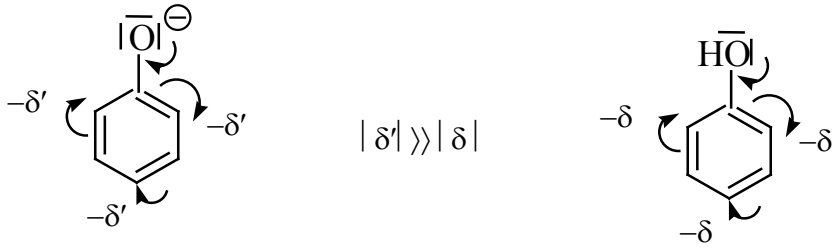
Химические свойства фенолов во многом отличны от спиртов, что обусловлено сопряжением гидроксильной группы, проявляющей +М-эффект, с ароматическим кольцом.

Как указывалось ранее, именно этим объясняются более кислые свойства фенолов по сравнению со спиртами и способность образовывать соли – феноляты с гидроксидами металлов и спиртовыми растворами алкоголятов.

В то же время нуклеофильные свойства фенольного гидроксила понижены по сравнению со спиртовым. За счет +М-эффекта существенно изменяются характеристики связи C_{SP}^2-O, а именно, появляется некоторая двоесвязанность, что приводит к увеличению ее прочности и уменьшению длины по сравнению со связью C_{SP}^3-O в спиртах. Поэтому реакции, связанные с разрывом связи C_{SP}^2-O, встречаются у фенолов очень редко.

Благодаря электронодонорному влиянию фенольного гидроксила, значительно увеличивается электронная плотность ароматического кольца по сравнению с бензолом, особенно в орто- и пара-порложениях. Это существенно облегчает протекание реакций электрофильного замещения и окисления.

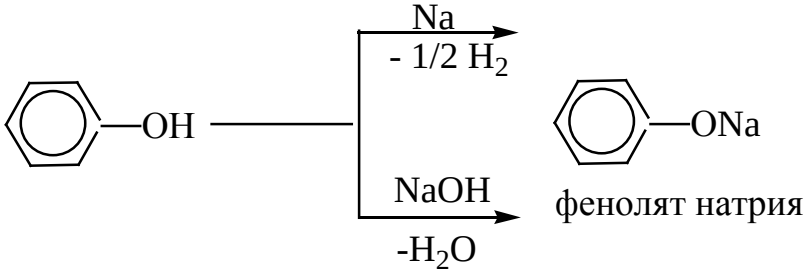
При сравнении фенола и фенолят-иона легко выявить не только более высокую нуклеофильность (основность) последнего по кислороду, несущему отрицательный заряд, но и по ароматическому кольцу за счет более сильного смещения в него электронной плотности, как это показано ниже:



Поэтому часто при введении фенолов в реакции нуклеофильного замещения их первоначально переводят в феноляты-ионы.

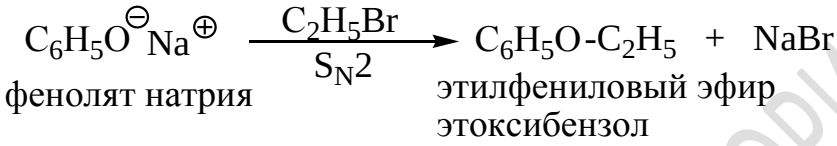
1. Кислотные свойства**. Взаимодействие с активными металлами и щелочами**

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

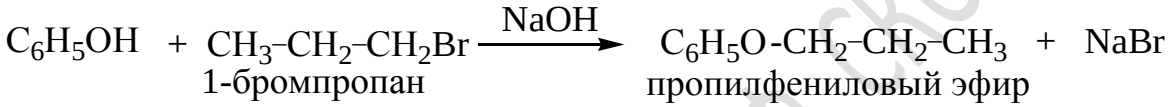


2.Нуклеофильные свойства

2.1. Образование простых алкилариловых эфиров

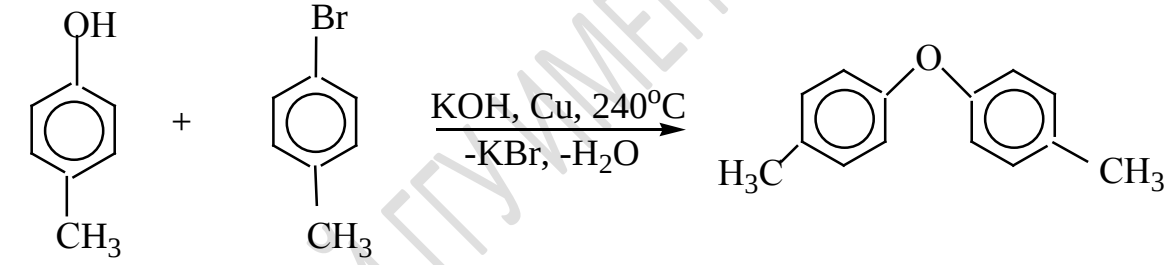


или



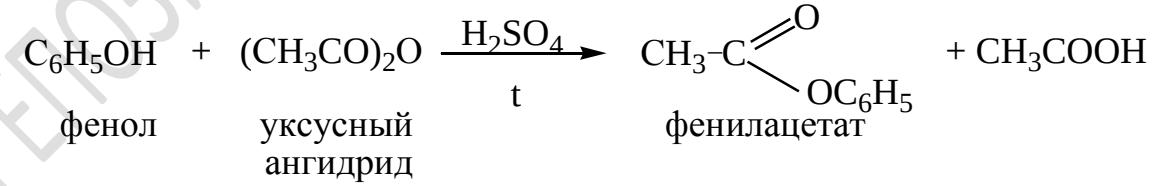
2.2.Образование простых диариловых эфиров

Арилирование фенолов проходит в жестких условиях в присутствии катализатора из-за малой подвижности атома галогена в ароматическом ядре.



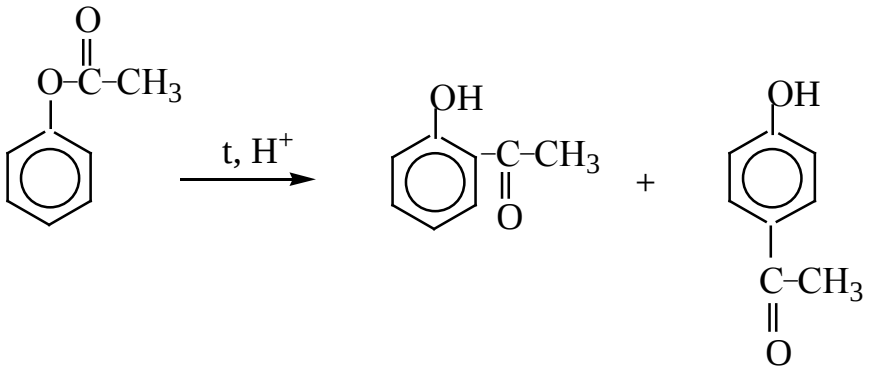
2.3**. Образование сложных эфиров - реакция ацилирования**

Фенолы обладают низкой нуклеофильностью и реагируют только с активными ацилирующими реагентами: ангидридами и хлорангидридами кислот в присутствии кислого или основного катализатора.



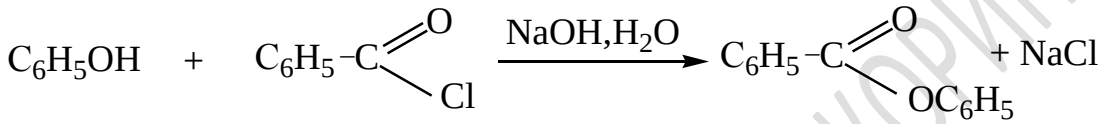
Ацильные производные фенолов легко изомеризуются в кислой среде в присутствии избытка $AlCl_3$ (перегруппировка Фриса).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



о-гидрокси-ацетофенон

п-гидрокси-ацетофенон



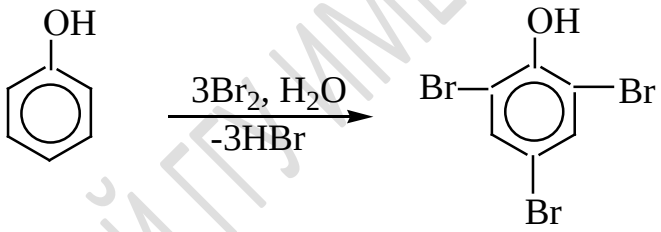
фенол

бензоил-хлорид

фенилбензоат

3. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце

3.1. Галогенирование

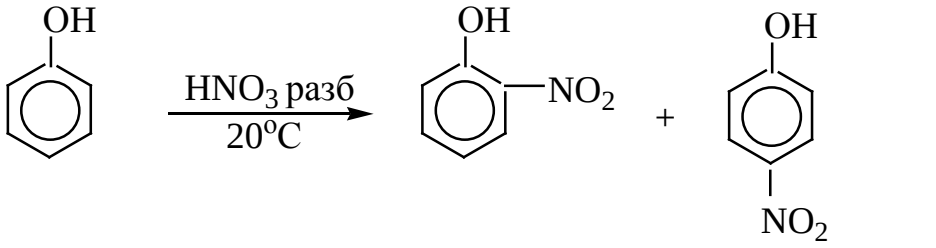


2,4,6-трибромфенол

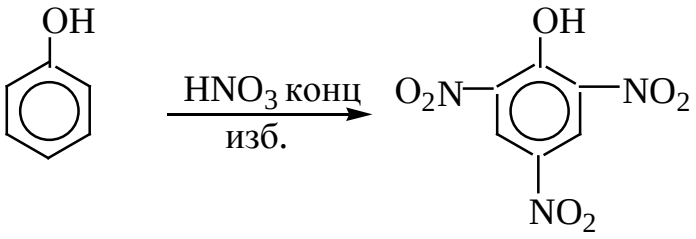
Реакция применяется для обнаружения фенола в воде (помутнение заметно при содержании фенола в воде 1:100000).

3.2. Нитрование

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



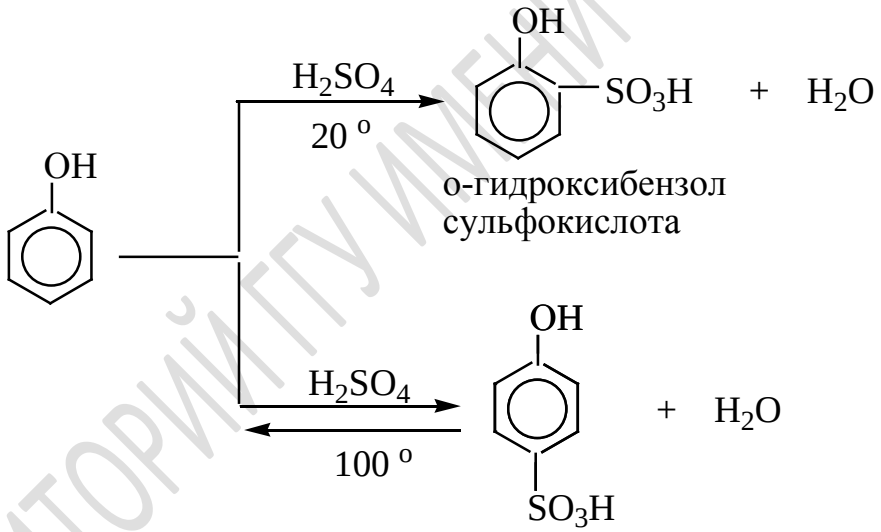
о-нитрофенол п-нитрофенол



2,4,6-тринитрофенол
пикриновая кислота

3.3. Сульфирование

Фенол легко сульфируется и в зависимости от температуры преимущественно получают орто- или пара- изомер.

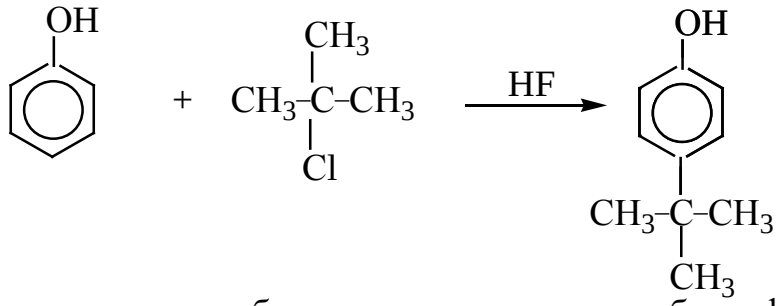


п-гидроксибензол
сульфокислота

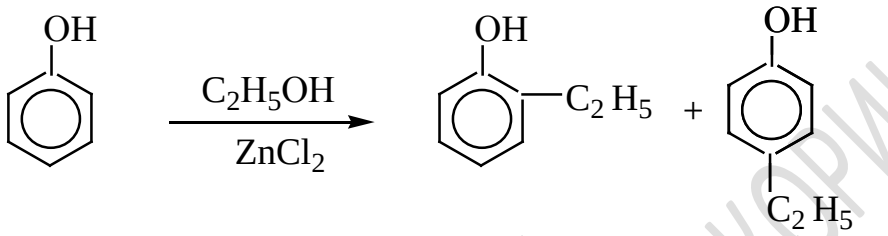
а. Алкилирование

Алкилирование фенола по Фриделю-Крафтсу можно осуществить в присутствии кислот Льюиса:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



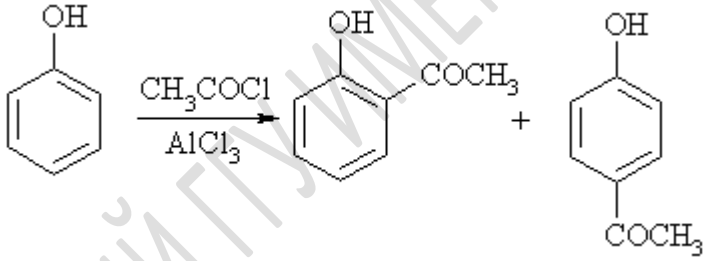
трет.бутилхлорид п-трет.бутилфенол



о-этилфенол п-этилфенол

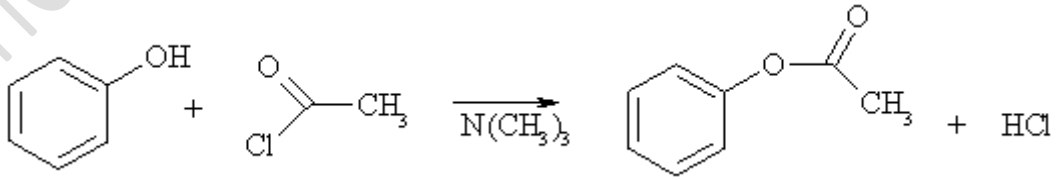
3.5. Ацилирование

Ацилирование фенола по Фриделю-Крафтсу можно также осуществить в присутствии кислот Льюиса. Фенол взаимодействует с ацетилхлоридом в присутствии хлорида алюминия, давая смесь *орто*- и *пара*-ацетилфенолов (*орто*- и *пара*-гидроксиацетофенонов).



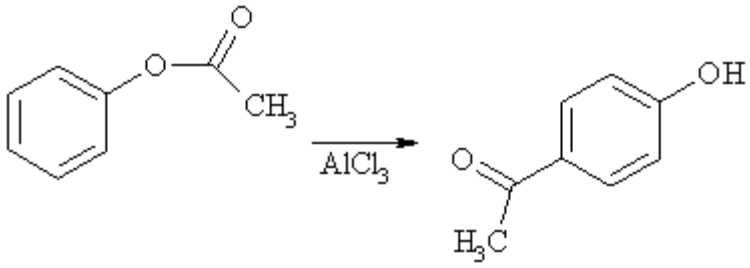
Однако, ацилирование фенолов хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот по Фриделю-Крафтсу в присутствии $AlCl_3$ затруднено из-за комплексообразования $AlCl_3$ по гидроксигруппе. Образуются нерастворимые феноляты алюминия $ArO\text{-}AlCl_2$ и каталитическая активность катализатора пропадает.

В присутствии оснований фенолы повергаются ацилированию ангидридами кислот и ацилгалогенидами по гидроксильной группе.



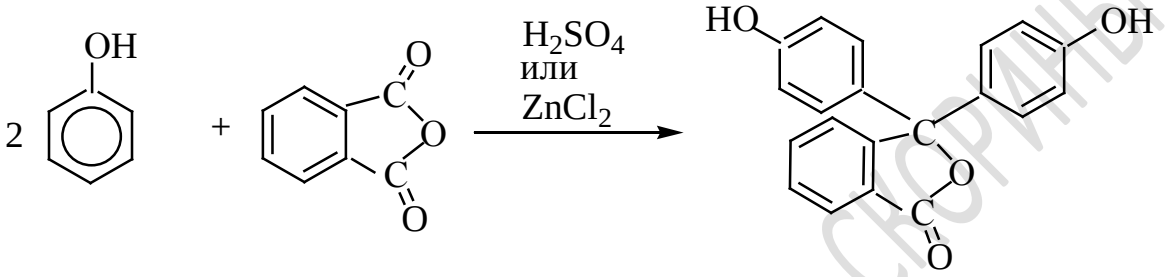
Фениловые эфиры карбоновых кислот под действием кислот Льюиса или сильных минеральных кислот претерпевают перегруппировку ***Фриса,*** в результате которой ацильная группа мигрирует в *пара*-положение молекулы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

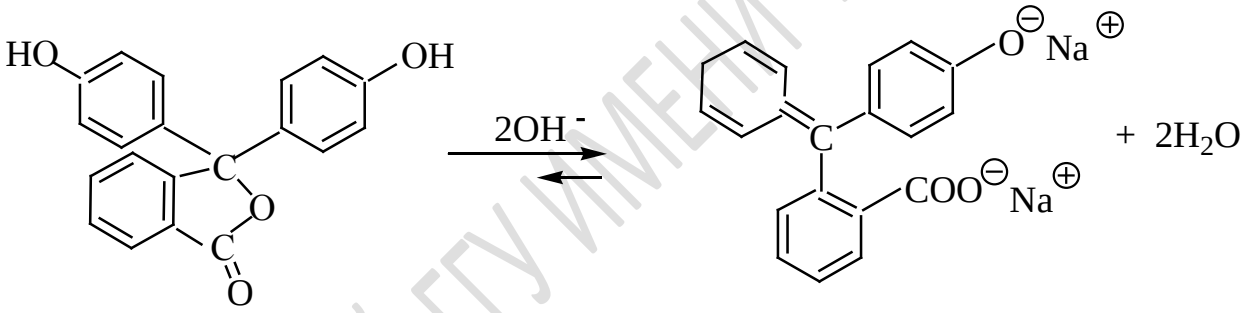


Если *пара*-положение занято, то ацил направляется на углеродный атом *орто*-положения.

Получение фенолфталеина ацилированием фенола:



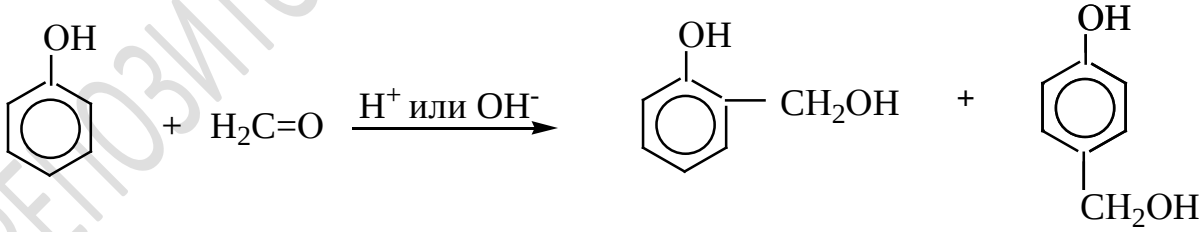
фталевый ангидрид — фенолфталеин (лактонная форма, бесцветна)



дианион (красного цвета)

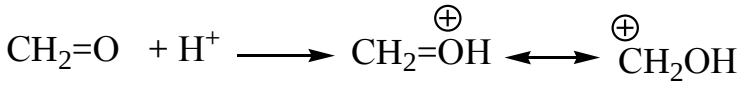
Фенолфталеин используют в качестве индикатора.

3.6. Реакция с формальдегидом



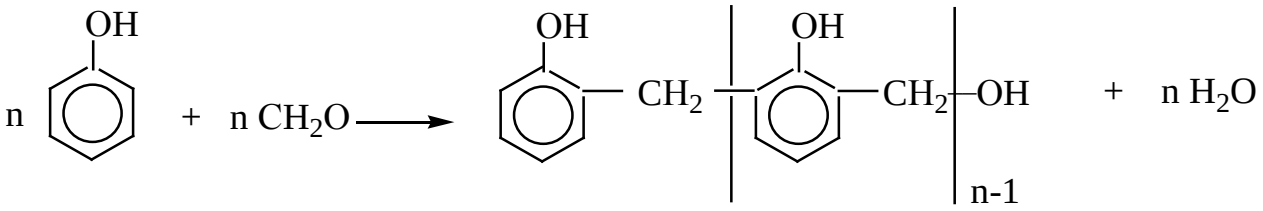
2-гидрокси-бензиловый спирт — п-оксиметил-фенол

При щелочном катализе повышается нуклеофильность субстрата (фенол превращается в фенолят-ион), при кислотном - становится более активным электрофильный реагент.

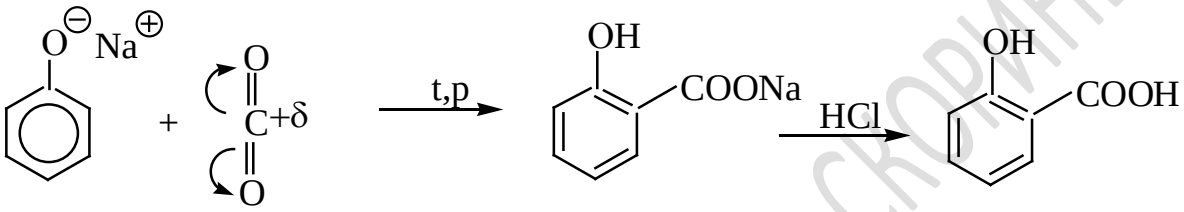


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Взаимодействие фенолов с формальдегидом лежит в основе получения фенолформальдегидных смол – линейных растворимых новолаков (1:1) и сетчатых нерастворимых бакелитов при избытке формальдегида.

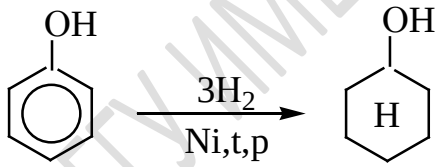


3.7. Карбоксилирование. Реакция Кольбе



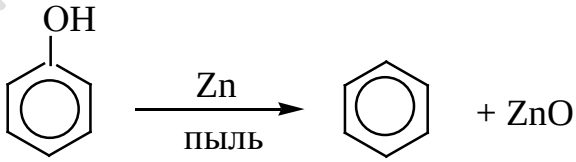
фенолят натрия — салицилат натрия — о-гидроксибензойная кислота (салициловая)

5. Восстановление



фенол — циклогексанол

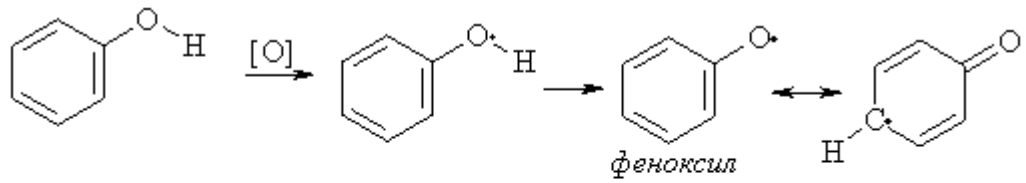
При перегонке над цинковой пылью фенол дегидроксилируется.

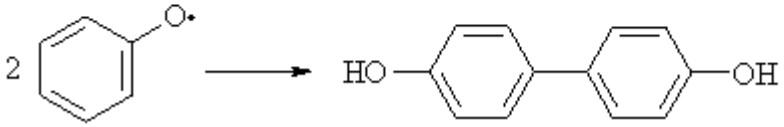


6. Окисление

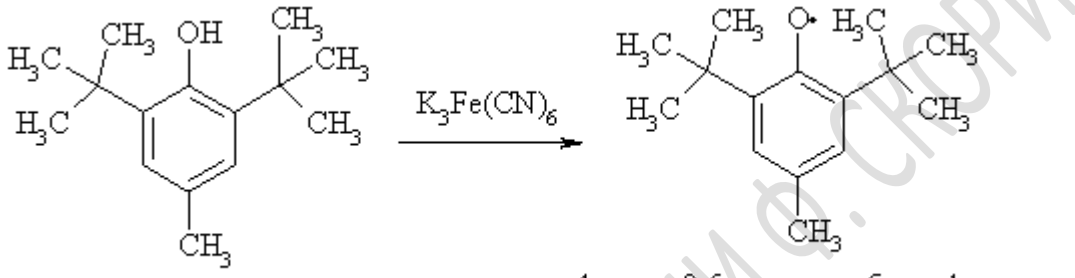
Фенол и многие замещенные фенолы при хранении постепенно окисляются кислородом воздуха, образуя сложную смесь соединений. На первом этапе окисления фенолы превращаются в реакционноспособные феноксильные радикалы. Если *пара*-положения бензольного кольца фенолов свободны, то одним из основных превращений феноксильных радикалов является димеризация по *пара*-положению с образованием 4,4'-дигидроксидифенила.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



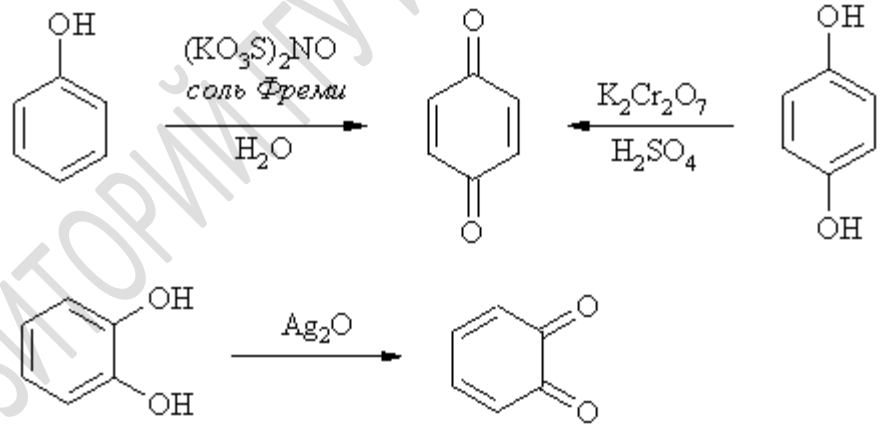


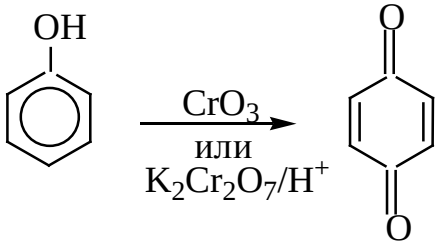
Феноксильные радикалы, имеющие в *орто*- и *пара*-положениях объемные заместители, настолько стабильны, что могут существовать в растворе длительное время и даже быть выделенными в кристаллическом виде.



4-метил2,6-ди-*трет*-бутилфеноксил

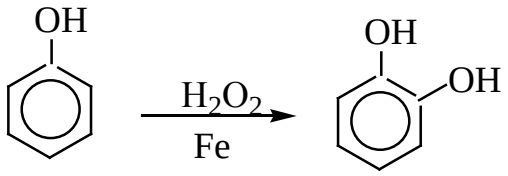
Фенол окисляется бихроматом калия или солью Фреми (нитрозодисульфонатом калия) до *пара*-бензохинона. При окислении двухатомных фенолов пирокатехина и гидрохинона, образуются *орто*- и *пара*-бензохиноны, соответственно.





п-бензохинон

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



пирокатехин

7.Качественная реакция на фенолы

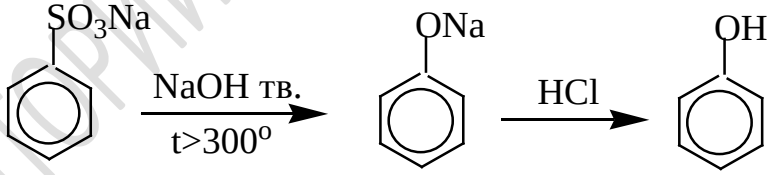
Для большинства фенолов характерна интенсивная цветная реакция с $FeCl_3$, обусловленная образованием соединений $ROFeCl_2$, дающих окрашенные ионы $ROFe^{2+}$. Обычно возникает **фиолетовая или синяя окраска**, но для некоторых замещенных фенолов она может быть красной или зеленой.

3 Промышленные и лабораторные методы получения фенолов. Применение

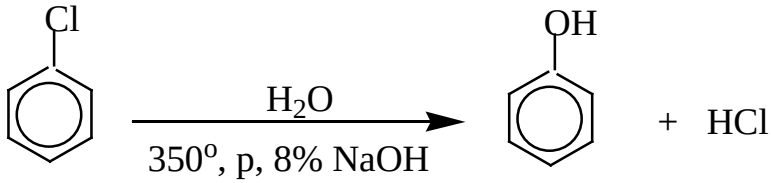
Природным источником фенола и его гомологов служит каменный уголь, при сухой перегонке которого образуется каменноугольная смола. Разгонкой последней получают фракцию «карболового масла» (Ткип. 160-230 °С), содержащую фенол и крезолы.

Большую часть фенолов, используемых в промышленности и других отраслях хозяйства (более 90 %), синтезируют способами, разработанными в лаборатории.

1. Реакция щелочного плавления. Эту реакцию проводят сплавлением щелочных солей ароматических кислот с твердыми щелочами.

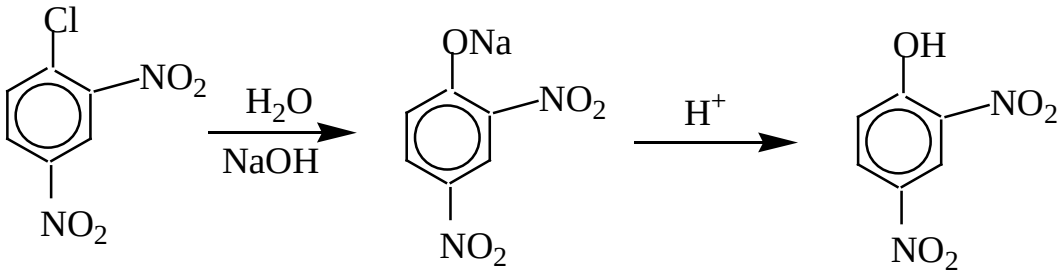


2. Гидролиз ароматических галогенопроизводных протекает в жестких условиях (при повышенной температуре и давлении). Эта реакция идет по механизму нуклеофильного ароматического замещения - $S_{Nаром}$.

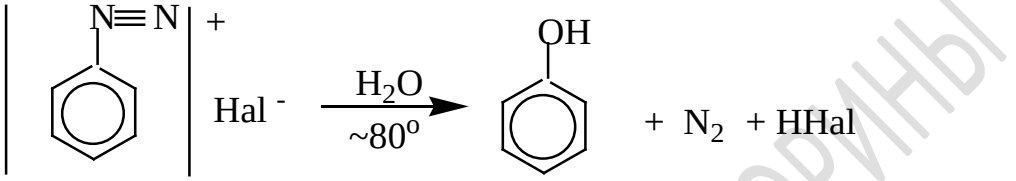


В более мягких условиях по механизму S_N2 проходит гидролиз арилгалогенидов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре.

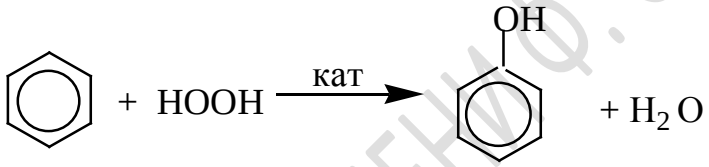
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



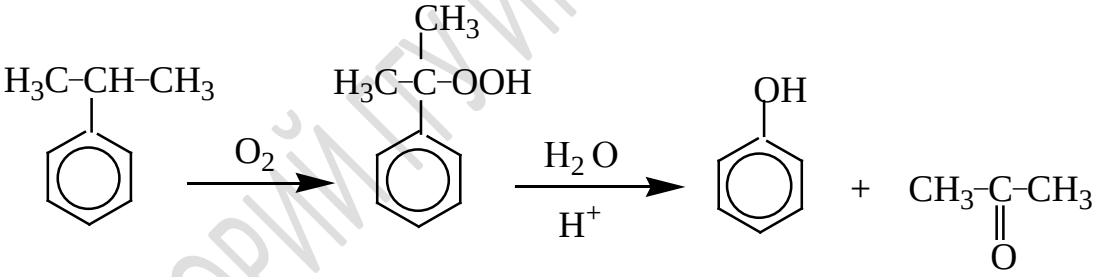
3. Гидролиз водных растворов ароматических диазосоединений



4. Прямое гидроксилирование. Катализаторами служат соли металлов Fe (II), Cu (II), Ti (III).



5. Окисление изопропилбензола (кумола) – метод Сергеева-Удриса, используемый в промышленности.



ацетон

Практическое применение. Фенолы имеют важное значение для органического синтеза в качестве либо исходных веществ, либо полупродуктов в производстве разнообразных органических соединений, использующихся в самых различных областях техники и хозяйства. Так, фенол применяется для синтеза алкилфенолов, ε-капролактама, адипиновой кислоты, анилина, бисфенола А, пестицидов, пластификаторов. Его также используют в синтезе многих лекарственных средств (аспирина, салола и др.), красителей, индикаторов (фенолфталеина). Выше уже упоминались фенол-формальдегидные смолы, на основе которых готовят лаки и пленкообразователи, связующие и клеи, наполнители, пропиточные материалы и пенопласты,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

стабилизаторы полимерных материалов и синтетические дубильные вещества.

Одно из направлений применения фенола – получение взрывчатых материалов. Пикриновая кислота в виде аммониевой соли не уступает по взрывной силе тротилу.

Экологические аспекты. Одноатомные фенолы – сильнейшие нейротоксичные вещества, поражающие печень и почки. Высшие члены этого ряда обладают очень слабой токсичностью. Многоатомные фенолы при длительном воздействии на организм человека нарушают окислительное фосфорилирование и некоторые другие ферментативные системы.

Фенол поступает в окружающую среду со сточными водами предприятий по производству смол и пластиков, переработке и сухой перегонке древесины, газификации угля, сланца и торфа, и также при выбросах в атмосферу коксохимических и металлургических заводов.

В почве и поверхностных водах фенол под воздействием микроорганизмов подвергается биотрансформации. Его разрушение может осуществляться под действием солнечного света и в поверхностных водах происходит за 7 - 20 дней.

Фенол токсичен как для гидробионтов (рыбы, моллюски и т. д.), так и для наземных животных, в том числе и человека. У человека фенол поражает центральную нервную систему (ЦНС), желудочно-кишечный тракт, при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Смертельные отравления возникают при приеме внутрь 1 – 3 г фенола.

При хронических воздействиях фенол вызывает головную боль нарушение сна, одышку, сердцебиение; наблюдаются поражения периферической и центральной нервной системы, печени, нарушения белкового обмена.

В организм человека фенол может проникать как через желудочно-кишечный тракт, так и через легкие, и кожу. Быстро невсасываясь, он концентрируется главным образом в печени и почках. Часть фенола подвергается биотрансформации с образованием гидрохинона, пирокатехина и CO_2, а другая часть в виде конъюгатов с глюкуроновой и серной кислотами выводится почками.

ПДКмр = 0,01 мг/м^3; ПДКсс = 0,003 мг/м^3; ПДКводы = 0,001 мг/л.

Крезолы поступают в окружающую среду с выбросами производств, использующих и получающих эти соединения, а также выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания.

Как и фенол, крезолы обладают сильным токсическим действием, как на гидробионтов наземных животных, так и на растения.

Крезолы хорошо всасываются через кожу, оказывая на нее раздражающее действие, и вызывают некроз. При хронических

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

отравлениях происходит нарушение функции ЦНС, поражение легких и печени. Есть данные, указывающие на канцерогенное и эмбритоксическое действие этих веществ.

Биотрансформация крезолов идет по пути окисления в 4-гидоксибензойную кислоту и диокситолуолы с дальнейшим образованием эфиров с серной и глюкуроновой кислотами. $ПДК_{воды}$ = 8 0,04 мг/л.

Нафтолы поступают в окружающую среду с выхлопными газами автотранспорта, с предприятий по производству синтетического каучука, красителей, пестицидов и резинотехнических изделий.

Нафтолы обладают способностью умеренно накапливаться в организме. Есть данные, свидетельствующие о канцерогенных и мутагенных свойствах, а также об эмбриотоксическом действии к веществ.

При отравлении 2-нафтолом наблюдаются тошнота, рвота, горная боль, повышается температура тела, появляются белок и кровь в моче.

При остром отравлении 1-нафтолом возможен летальный исход. При хроническом воздействии наблюдается желтушность кожи, увеличиваются печень и селезенка, появляется белок в моче.

В организме 1-нафтол окисляется до 1,4-нафтохинона и некоторых других (неидентифицированных) соединений. Из организма он выводится с мочой как в виде конъюгатов с глюкуроновой и серной кислотами, так и в неизменном виде. Для 1-нафтола ПДКводы =0,1 мг/л3; для 2-нафтола ПДКмр = 0.006 мг/м3, ПДКсс = 0,003 мг/м3, ПДКводы = 0,4 мг/л.

Пирокатехин угнетает фотосинтез и развитие растений, вызывая при значительных концентрациях их гибель. Пирокатехин для гидробионтов токсичен, а для теплокровных животных является аллергеном. Есть также данные о мутагенном и канцерогенном его действии. При попадании на кожу он оказывает раздражающее действие, при повторном воздействии вызывает дерматит. ПДКводы = 0,1 мг/л.

Резорцин менее токсичен для гидробионтов, чем пирокатехин. Он может проникать через кожу человека, вызывает ее раздражение. Порции используется в медицине как вяжущее средство. Значительным токсическим действием на человека не обладает. ПДКводы = 1 мг/л.

Гидрохинон попадает в окружающую среду со сточными водами предприятий по производству пластмасс, синтетического каучука кино- и фотоматериалов, красителей, а также с выхлопными газами дизельных двигателей.

Гидрохинон оказывает токсическое действие на гидробионты и растения в концентрациях от 0,005 до 28 мг/л. Для человека токсичность этого вещества небольшая. Из организма он выводится главным образом в виде конъюгатов с серной и глюкуроновой кислотами. ПДКводы = 0,2 мг/л.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тема 12: Карбонильные соединения

14. Общая характеристика карбонильных соединений: строение, классификация, номенклатура, изомерия, электронное строение
15. Химические свойства карбонильных соединений
16. Способы получения и практическое использование карбонильных соединений

1. Общая характеристика карбонильных соединений: строение, классификация, номенклатура, изомерия, электронное строение

Органические соединения, содержащие в составе своей молекулы полярную карбонильную (оксо-) группу **C=O,** называются ***карбонильными,*** или *оксосоединениями.*

В зависимости от заместителей, связанных с оксогруппой, эти вещества подразделяют на ***альдегиды и кетоны***. В *альдегидах с* карбонильной группой связаны углеводородный радикал и атом водорода (в простейшем случае — два атома водорода), тогда как в *кетонах* карбонильный углерод связан с двумя углеводородным радикалами.

R—C—H альдегид, R—C—R' кетон .
‖ ‖
O O

Благодаря особенностям в строении альдегиды и кетоны обладают высокой реакционной способностью, что и обуславливает их широкое применение в органическом синтезе.

Общая формула предельных карбонильных соединений $\mathbf{C_nH_{2n}O}$.

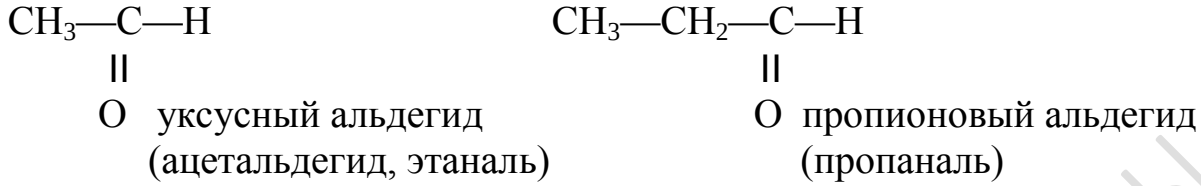
Номенклатура альдегидов. Как мы увидим дальше, альдегиды легко окисляются, образуя кислоты с тем же углеродным скелетом. Наиболее употребительны русские и международные тривиальные названия альдегидов, происходящие от соответствующих тривиальных названий кислот, в которые альдегиды переходят при окислении. Простейший альдегид содержит один атом углерода, он называется муравьиным альдегидом или формальдегидом. Его состав и строение выражаются формулами:

H—C—H или H—CH=O или CH_2=O (HCOH)
‖
O муравьиный альдегид (формальдегид, метаналь)

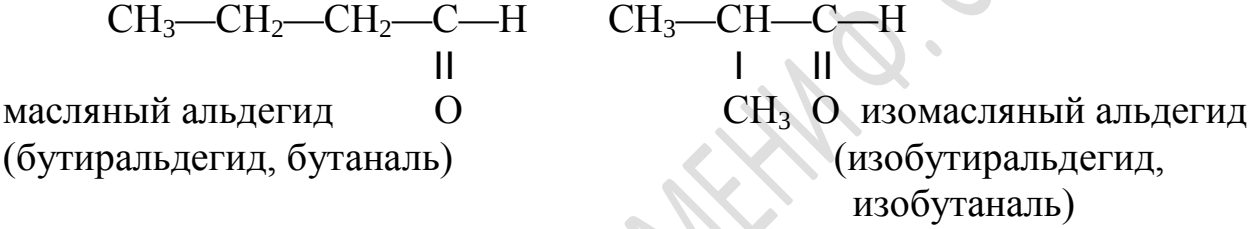
Это единственный альдегид, в котором карбонильная группа связана с двумя водородными атомами, или, иначе, в котором альдегидная группа соединена не с углеводородным остатком, а с атомом водорода. Все

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

альдегиды имеют строение, соответствующее приведенной выше формуле. Альдегид, содержащий в молекуле два углеродных атома, называется уксусным альдегидом или ацетальдегидом; следующий гомолог содержит три углеродных атома и называется пропионовым альдегидом или пропиональдегидом:

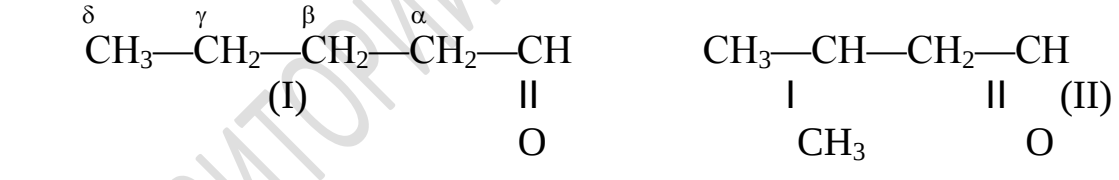


Альдегиды с четырьмя углеродными атомами, состав которых можно представить формулой C_3H_7—CH=O, называются масляными альдегидами, они существуют в виде *двух изомеров*, различающихся строением углеродного скелета:



Альдегидная группа может быть образованы только первичным углеродным атомом, поэтому она всегда расположена на конце углеродной цепи молекулы альдегида.

Альдегиды C_4H_9—CH=O с пятью углеродными атомами (четыре изомера) называются валериановыми альдегидами:



Из них лишь нормальный (I) называется собственно валериановым или валеральдегидом и только один (II) – изовалериановым или изовалеральдегидом; для остальных из этих альдегидов изостроения используются систематические названия. Альдегиды (II) и (III) имеют один углеродный скелет, но изомерны по положению альдегидной группы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

По международной заместительной номенклатуре названия альдегидов производят от заместительных названий соответствующих по углеродному скелету углеводородов, добавляя окончание – аль. Выбирая в формуле наиболее длинную (главную) углеродную цепь, в нее включают альдегидный углерод. Нумерацию цепи начинают с альдегидного углерода; при этом, поскольку альдегидная группа всегда находится при первичном углероде и, следовательно, в начале цепи, *цифру 1*, относящуюся к альдегидной группе, перед названием основы *можно и не ставить*. В соответствии с этим по заместительной номенклатуре название муравьиного альдегида – метаналь, уксусного – этаналь, н-валерианового (I) – пентаналь, изовалерианового (II) – 3-метил-1-бутаналь, или просто 3-метилбутаналь, а его изомера (III) – 2-метилбутаналь.

По рациональной номенклатуре более сложные альдегиды (главным образом изостроения) рассматривают: а) как производные уксусного альдегида $CH_3—CH=O$, в метильной группе которого атомы водорода замещены углеводородными радикалами, или б) как производные нормального альдегида, соответствующего самой длинной цепи, перед тривиальным названием которого указывают название боковых радикалов; положения последних в цепи нормального альдегида обозначают греческими буквами. (В цепи альдегидов и кетонов буквой α обозначают углерод, соседний с карбонильным углеродом, следующий за ним – буквой β и т.д., как показано в формуле (I) валерианового альдегида.) Соответственно изовалериановый альдегид (II) может быть назван как изопропилуксусный или β-метилмасляный альдегид; его изомер (III) – метилэтилуксусный или α-метилмасляный альдегид; изомер (IV) – триметилуксусный или α,α-диметилпропионовый альдегид.

Номенклатура и изомерия кетонов. По международной радикально-функциональной номенклатуре названия кетонов, производят из названий радикалов, соединенных с карбонильной группой, и от окончания – кетон. Например:

$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$ диметилкетон (ацетон)

$CH_3—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—CH_3$ диэтилкетон

$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—CH_2—CH_3$ метилпропилкетон

$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{CH_3}{/}}{C}}—CH—CH_3$ метилизопропилкетон

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Диметилкетон, или, как его обычно называют (тривиальное название), ацетон, является простейшим кетоном. Мы привели также формулы трех изомерных друг другу гомологов ацетона. На их примерах видно, что изомерия кетонов обусловлена с одной стороны, изомерией углеродного скелета (метилпропилкетон и метилизопропилкетон), с другой – изомерией положения карбонильной (кето-) группы в углеродной цепи молекулы (диэтилкетон и метилпропилкетон). Кетоны, в которых карбонильная группа связана с различными радикалами, называют смешанными кетонами (метилпропилкетон, метилизопропилкетон).

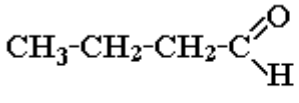
Кетогруппа может быть образована только вторичными углеродными атомами; образование же карбонильной группы за счет первичных углеродных атомов, как мы видели, характерно для альдегидов. Из этого следует, что кетоны и альдегиды с одинаковым числом углеродных атомов изомерны друг другу по положению карбонильной группы. Так, ацетон и пропионовый альдегид имеют один состав (C_3H_6O) и являются изомерами:

$CH_3—C(=O)—CH_3$ ацетон $CH_3—CH_2—CH(=O)$ пропионовый альдегид

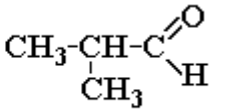
По международной заместительной номенклатуре названия кетонов производят от заместительных названий соответствующих углеводородов, добавляя к ним окончания –он. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе кетонная группа. Цифру, обозначающую положение этой группы, ставят перед названием основы (главной цепи). В соответствии с этим по заместительной номенклатуре диметилкетон (ацетон) имеет название пропанон, диэтилкетон – 3-пентанон, метилпропилкетон – 2-пентанон, метилизопропилкетон – 3-метил-2-бутанон.

Изомерия альдегидов:

- изомерия углеродного скелета, начиная с C_4

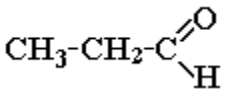


бутаналь

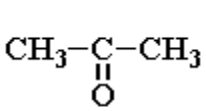


2-метилпропаналь

- межклассовая изомерия ***с кетонами***, начиная с C_3



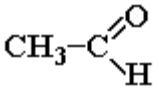
пропаналь



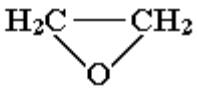
пропанон (ацетон)

циклическими оксидами (с C_2)

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

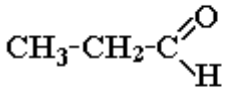


этаналь
(ацетальдегид)

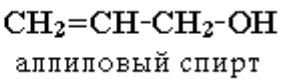


этиленоксид
(эпоксид)

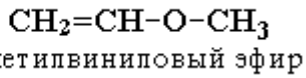
непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3)



пропаналь



аллиловый спирт

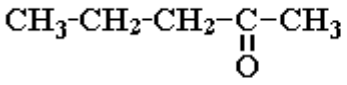


метилвиниловый эфир

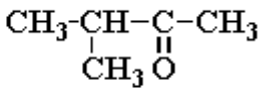
- **Енолизация, кето-енольная таутомерия.**

Изомерия кетонов:

- углеродного скелета (с C_5)

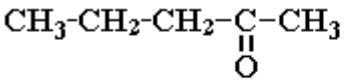


пентанон-2

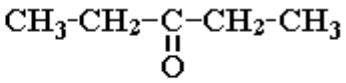


3-метилбутанон-2

- положения карбонильной группы (с C_5)

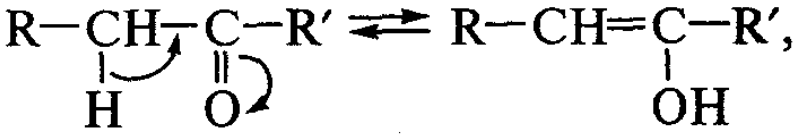


пентанон-2



пентанон-3

- межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).
- **Енолизация, кето-енольная таутомерия.** Карбонильная группа альдегидов и кетонов оказывает сильное электроноакцепторное влияние на соседние с ней атомы углерода (их часто называют α-углеродными атомами), наводя на них частичный положительный заряд. Это обуславливает высокую подвижность атома водорода при углеродном атоме и возможность его миграции к атому кислорода карбонильной группы. Образующиеся при этом непредельные спирты называются енолами, а сам процесс – енолизацией. Енолизация карбонильных соединений обратима:



Кето-форма
(оксоформа)

Енольная форма
(оксиформа)

где R' — атом водорода или алкильный радикал.

Это явление, заключающееся в самопроизвольной, обратимой изомеризации двух и более форм одного вещества за счет миграции протона водорода, называется таутомерией. Таким образом, таутомеры (структурные изомеры) легко подвергаются взаимным превращениям и

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМ. Ф. СКОРИНЫ

отличаются друг от друга только распределением электронов и положением подвижного атома.

Конкретный случай таутомерии, рассмотренный нами, относится к кето-енольной таутомерии. Необходимо отметить, что такие взаимопревращения могут катализироваться как кислотами, так и основаниями. В случае простых альдегидов и кетонов равновесие сильно сдвинуто в сторону образования кето-формы (при обычных условиях в 100 г ацетальдегида содержится $6 \cdot 10^{-7}$ енола, а в ацетоне – $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ енола). Таким образом, кето-форма более устойчива, чем енольная.

Физические свойства

В обычных условиях формальдегид – газообразное вещество резким удушливым запахом. Остальные альдегиды и кетоны – сильно пахнущие бесцветные жидкости или твердые вещества. Высшие альдегиды обладают цветочными запахами и широко применяются в парфюмерии.

Высокая полярность карбонильных соединений обуславливает некоторые особенности их физических свойств. Альдегиды и кетоны имеют более высокие температуры кипения, чем сравнимые ними по молекулярной массе алкены и другие углеводороды, что обусловлено наличием диполь-дипольных взаимодействий. Однако оксосоединения не способны образовывать межмолекулярные водородные связи, вследствие чего температуры их кипения ниже, чем у соответствующих спиртов и карбоновых кислот. Температуры кипения кетонов несколько выше, чем у изомерных им альдегидов.

Низшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде. Однако, растворимость карбонильных соединений резко уменьшается для членов гомологического ряда, начиная с С5. Плотность растворов оксосоединений ниже 1 мг/мл.

Электронное строение карбонильной группы

Реакционная способность альдегидов и кетонов обусловлена наличием активной карбонильной группы. Двойная связь функциональной группы оксосоединений по своей физической природе сходна с двойной связью между атомами углерода в алкенах (рис.).

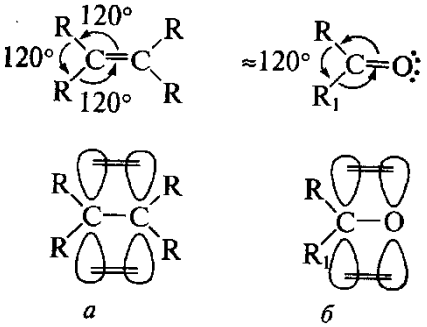
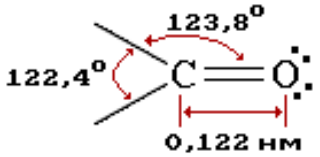


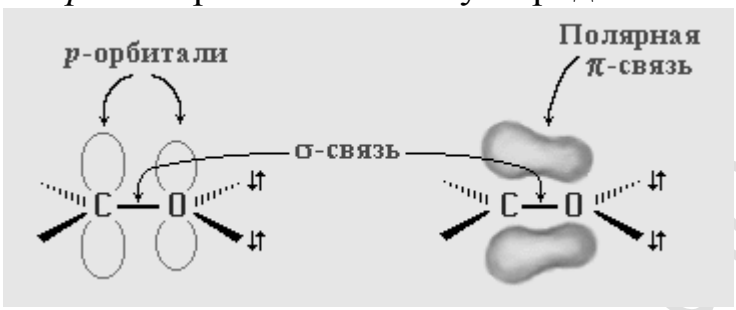
Рис. Схема строения молекулы алкена (а), альдегида и кетона (б): R – алкильный заместитель; R_1– атом водорода в альдегидах или второй алкильный заместитель в кетонах

Атомы **углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2-гибридизации**. Углерод своими sp^2-гибридными

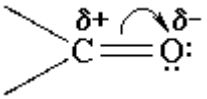
орбиталями образует 3 σ-связи (одна из них - связь С–О), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp^2-орбиталей кислорода участвует в σ-связи С–О, две другие содержат неподеленнные электронные пары.



π-Связь образована *p*-электронами атомов углерода и кислорода.



Связь С=О сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи С–О в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи С=О, в особенности более подвижные π-электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд.



Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород - электрофильными, в том числе H^+.

2. Химические свойства карбонильных соединений

Благодаря наличию в молекулах альдегидов и кетонов карбонильной группы эти вещества очень активны в химических реакциях. При этом *альдегиды гораздо более реакционноспособны, чем кетоны*.

В карбонильной группе кислород более электроотрицателен, чем углерод, поэтому π-электроны двойной связи смещены к кислороду. Эта связь значительно поляризована, чем объясняется активность карбонильной группы (I):

$>C^{\delta+}=O^{\delta-}$ (I) $R\rightarrow CH=O$ (II) $R\rightarrow C=O$ (III)

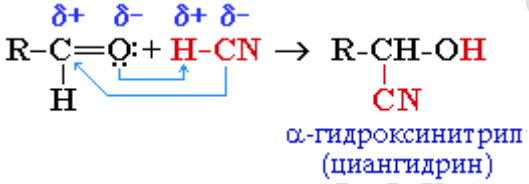
Алкильные остатки обладают электродонорными свойствами (способностью подавать электроны). В альдегидах смещение электронов

от алкила к карбонильному углероду (II) уменьшает его частичный положительный заряд (δ+). Поэтому реакционная способность карбонильной группы в уксусном альдегиде CH_3—CH=O уже несколько меньше, чем в муравьином CH_2=O, в котором карбонильный углерод не связан с алкилом. В ряду альдегидов реакционная способность уменьшается по мере усложнения алкильных радикалов. В кетонах под влиянием двух алкилов (III) положительный заряд карбонильного углерода и, следовательно, активность карбонильной группы еще более уменьшены.

1. Реакции присоединения по карбонильной группе

Присоединение большинства реагентов по двойной связи C=O происходит как ионная реакция по механизму нуклеофильного присоединения $\mathbf{A_N}$ (от англ. *nucleophile addition*).

1. ***Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN:***



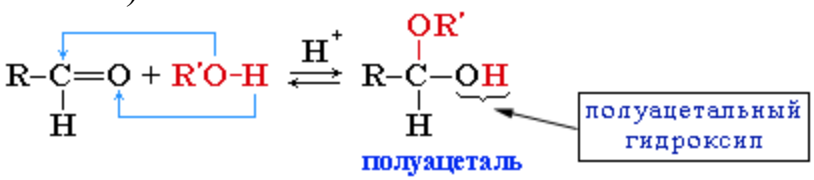
Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи, а также для получения α-гидроксикислот R-CH(COOH)OH по реакции: R-CH(CN)OH + H_2O → R-CH(COOH)OH + NH_3

2. ***Присоединение спиртов.*** Альдегид оставляют стоять в избытке безводного спирта, содержащем небольшое количество безводной минеральной кислоты (обычно соляной). Через некоторое время образуется полуацеталь и затем ацеталь.

Полуацетали – соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной и алкоксильной (-OR) группами.

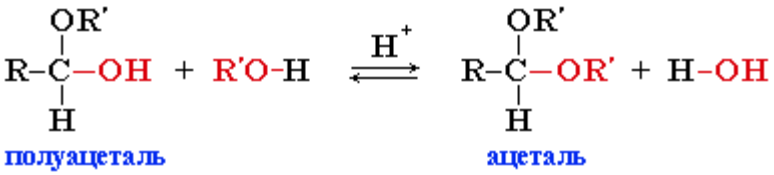
Ацетали – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными (-OR) группами.

Присоединение спиртов с образованием полуацеталей (в присутствии кислоты):



Взаимодействие полуацеталя с еще одной молекулой спирта (в присутствии кислоты) приводит к **замещению** полуацетального гидроксила на алкоксильную группу OR' и образованию ацеталя:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



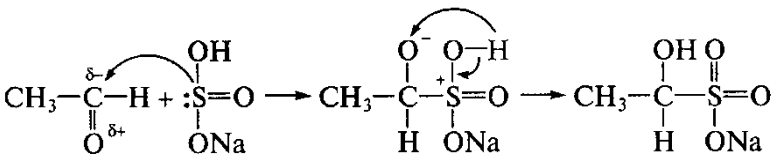
Ацетали как термически устойчивые соединения легко выделить из реакционной смеси. Они устойчивы к воздействию щелочей и окислителей. Благодаря этим качествам образование ацеталей часто используется в органическом синтезе для временной защиты альдегидной группы.

В отличие от простых эфиров ацетали необычайно легко гидролизируются в присутствии разбавленных минеральных кислот до соответствующих альдегида и спирта.

Кетоны не вступают в такую реакцию!

3.Присоединение гидросульфита натрия

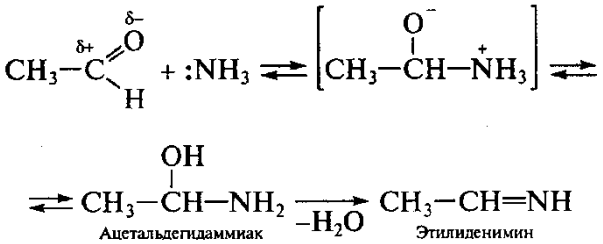
Присоединение гидросульфита натрия к карбонильным соединениям приводит к образованию кристаллических веществ, обычно называемых гидросульфитными производными соответствующих альдегидов и кетонов.



При нагревании с растворами карбоната натрия или минеральными кислот гидросульфитные производные разлагаются с выделением свободного альдегида или кетона. Реакция с гидросульфитом натрия используется для качественного определения альдегидов и кетонов, а также для их выделения и очистки. Необходимо отметить, что гидросульфит натрия взаимодействует с кетонами, содержащими хотя бы один метил-радикал. Кетоны с объемными заместителями не вступают в эту реакцию, по-видимому, из-за пространственных затруднений.

4. Присоединение аммиака и его производных

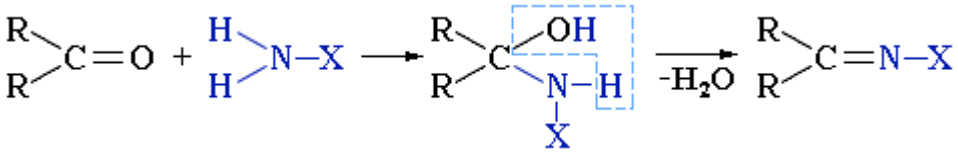
Альдегиды энергично взаимодействуют с аммиаком с образованием альдегидоаммиаков. Последние малоустойчивы и легко дегидратируются, превращаясь в альдимины:



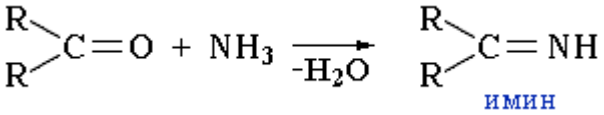
Кетоны с аммиаком реагируют медленно и в достаточно жестких условиях, поэтому реакция с аммиаком позволяет различать альдегиды и кетоны.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ им. Ф. СКОРИНЫ

Соединения, содержащие аминогруппу, реагируют с альдегидами и кетонами с образованием разнообразных производных. В случае первичных аминов получают кетимины и альдимины, которые являются промежуточными продуктами в общем способе получения вторичных аминов из альдегидов и кетонов (восстановительное аминирование):



При взаимодействии с аммиаком образуются *имины*:

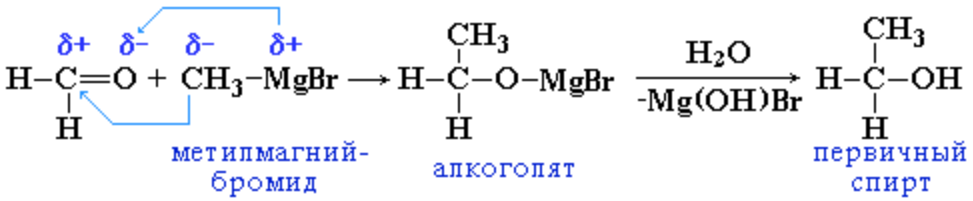


При взаимодействии альдегидов и кетонов с гидроксиламином получают *оксимы,* а с гидразином и его производными – *гидразоны.*

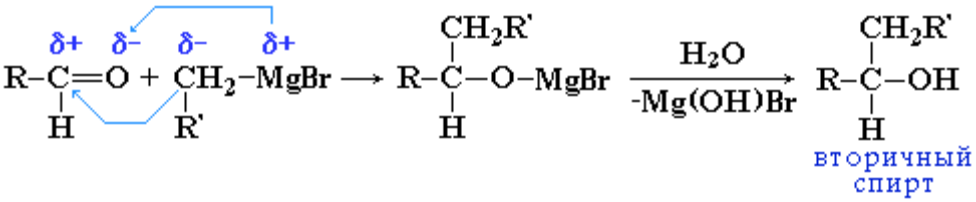
Эти соединения зачастую являются кристаллическими веществами с характерными температурами плавления, поэтому их часто используют для идентификации альдегидов и кетонов.

5. ***Металлоорганический синтез.*** К реакциям нуклефильного присоединения, связанным с изменением длины углеводородного скелета, относятся взаимодействия карбонильных соединений с органическими производными щелочных и щелочно-земельных металлов: Li, Na, Zn, Mg и др.

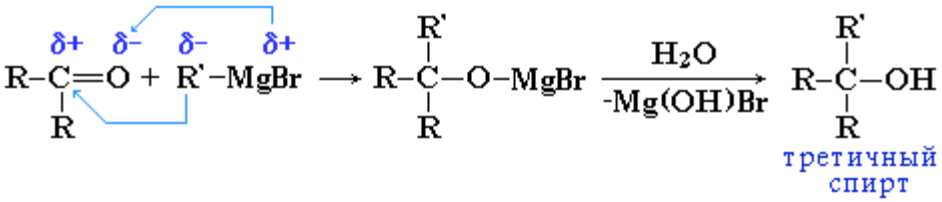
Присоединение R-MgHal к формальдегиду приводит к образованию **первичных спиртов**:



Из альдегидов получаются **вторичные спирты**:



В реакции с кетонами образуются **третичные спирты**:

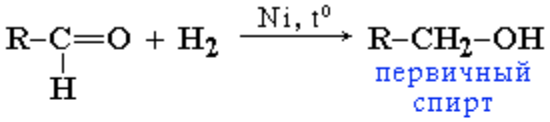


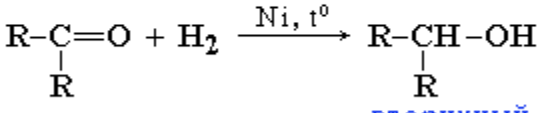
6. Окислительно-восстановительные реакции

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

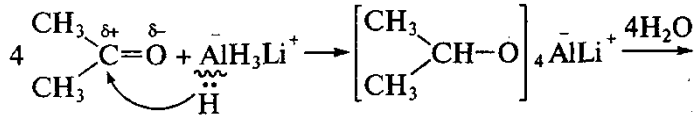
Карбонильные соединения способны вступать в реакции окисления-восстановления, которые включают стадию присоединения гидрид-иона к карбонильному углероду.

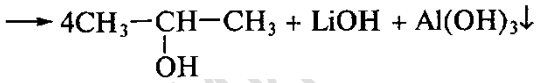
- ***Гидрирование карбонильных соединений.*** Альдегиды при взаимодействии с водородом в присутствии Ni-катализатора образуют первичные спирты, кетоны - вторичные:



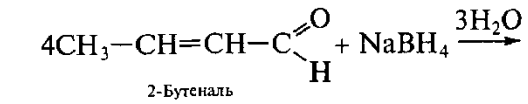


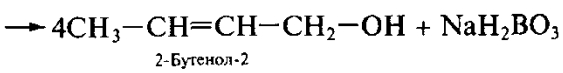
В последнее время восстановление альдегидов и кетонов проводят комплексными гидридами алюминия и бора. Эта реакция, протекающая по механизму нуклеофильного присоединения, связана переносом гидрид-иона (:H) от металла к атому углерода карбонильной группы. Гидрид-ионы одной молекулы гидрида алюминия участвуют в восстановлении четырех молекул альдегида или кетона с образованием комплексного алкоголята алюминия (или бора), гидролиз которого приводит к образованию спиртов.





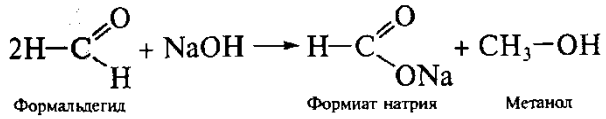
Борогидрид натрия является мягким восстанавливающим реагентом. Он сравнительно медленно взаимодействует с водой и может быть использован в водных средах. Борогидрид натрия не восстанавливает двойные углерод-углеродные связи, даже если они сопряжены с карбонильной группой, поэтому его используют для восстановления непредельных карбонильных соединений в соответствующие спирты:





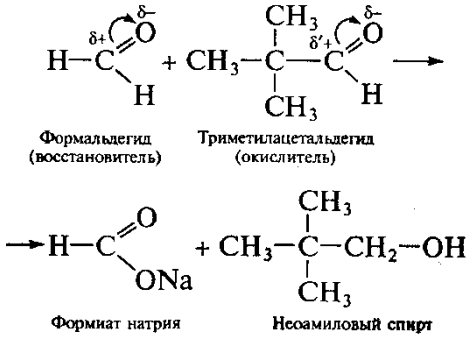
- ***Реакция Канниццаро.*** Реакция представляет собой окислительно-восстановительное диспропорционирование альдегидов с действием концентрированного водного или водно-спиртового раствора щелочи при слабом нагревании в присутствии катализаторов (Co, Ni, Ag, Си или их оксидов), сопровождающееся образованием первичных спиртов и солей карбоновых кислот. В эту реакцию вступают альдегиды, в молекулах которых отсутствуют подвижные α-водородные атомы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНСПЕКТЫ



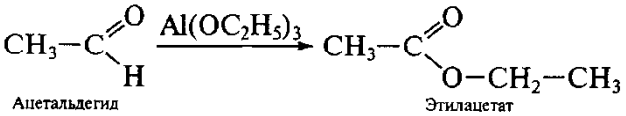
При наличии подвижных α-водородных атомов протекает, как правило, реакция альдольной конденсации.

Реакция Канниццаро дает хорошие результаты при взаимодействии двух альдегидов, отличающихся полярностью карбонильных групп. Тогда один из них является окислителем, а другой – восстановителем.



Реакцию Канниццаро применяют для промышленного синтеза многоатомного спирта пентаэритрита, препаративного получения первичных спиртов и карбоновых кислот.

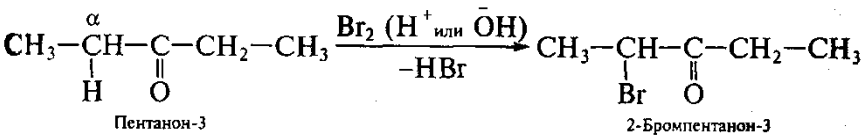
- ***Реакция Тищенко (сложноэфирная конденсация альдегидов).*** В 1906г. В.Е. Тищенко открыл особый вид межмолекулярного взаимодействия альдегидов. Под влиянием алкоголята алюминия две молекулы, уксусного альдегида взаимодействуют следующим образом.



Это реакция диспропорционирования альдегидов, содержащих α-водородные атомы, под действием алкоголят алюминия с образованием сложных эфиров.

Реакцию Тищенко проводят в безводной среде (иногда в инертном органическом растворителе) при комнатной температуре.

7. *Галогенирование карбонильных соединений.* Альдегиды и кетоны, имеющие подвижный атом водорода при а-углеродном атоме, легко вступают в реакции галогенирования в присутствии как кислот, так и оснований:



Необходимо отметить, что скорость реакции галогенирования альдегидов и кетонов не зависит от вида галогена. Она зависит только от вида и количества катализатора, определяющего лимитирующую стадию

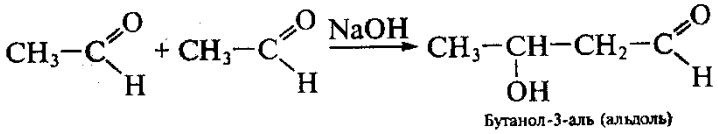
процесса — образование енола или енолят-аниона, которые затем быстро атакуются реагентом.

8. Альдольная и кротоновая конденсации.

Реакция конденсации приводит к удлинению углеродного скелета за счет возникновения новой углерод-углеродной связи и, сопровождается выделением воды или другого низкомолекулярного вещества.

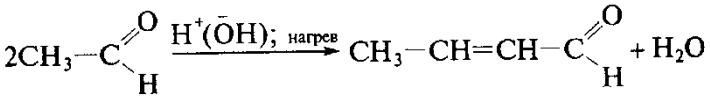
В качестве примера приведем конденсацию уксусного альдегида под влиянием разбавленных щелочей (*А.П. Бородин, 1863-1873; Ш.А. Вюрц*), при которой в реакцию вступают две молекулы альдегида, одна реагирует своей карбонильной группой, а вторая – углеродным атомом в α-положении к карбонильной группе, содержащим подвижный атом водорода, по схеме:

Альдольная конденсация:



Бутанол-3-аль (альдоль)

Кротоновая конденсация:



Бутен-2-аль

Названия этих синтезов происходят от конечных продуктов реакций. В первом случае образуется альдегидоспирт (альдоль), во втором – непредельный кротоновый альдегид.

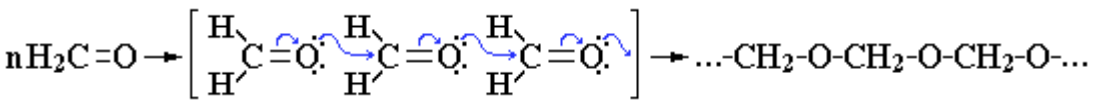
Аналогично в реакцию альдольной конденсации вступают и кетоны. Только в случае кетонов реакция протекает значительно труднее.

9. Полимеризация карбонильных соединений. Молекулы альдегидов, таких, как формальдегид и ацетальдегид, способны к полимеризации с образованием *циклических* и *линейных* полимеров. Полимеризация - частный случай реакций присоединения - характерна в основном для альдегидов.

- ПАРОФОРМ. Образуется в виде белого осадка при стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*). Этот полимер формальдегида имеет невысокую молекулярную массу (n = 7-8)

$$n\ H_2C{=}O + H_2O \rightarrow HOCH_2{-}(OCH_2)_{n-2}{-}OCH_2OH$$

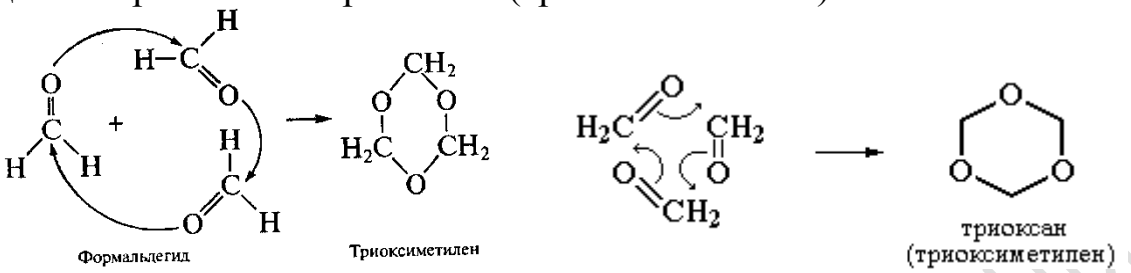
или



Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы.

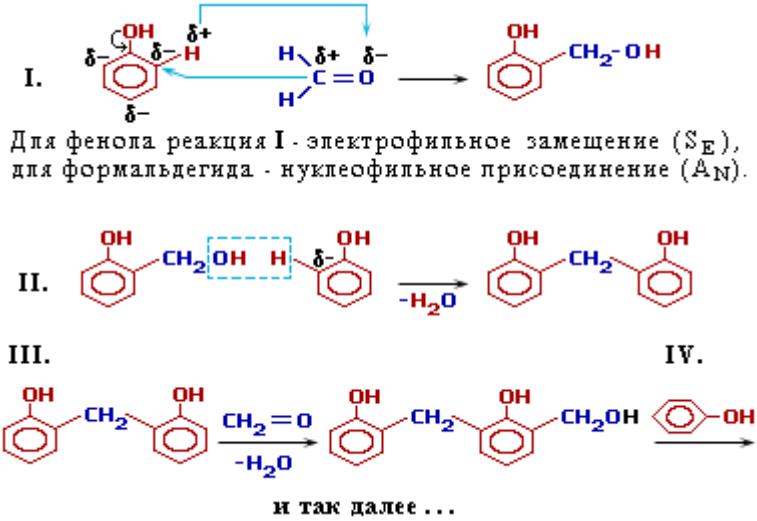
Полимеры альдегидов довольно неустойчивы: в кислой среде они гидролизуются с образованием исходных продуктов.

• ТРИОКСАН. При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений. Тримеризация формальдегида приводит к образованию триоксана (триоксиметилена):



Триоксан используется для получения ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА (полиоксиметилена) с высокой молекулярной массой, обладающего повышенной стабильностью и механической прочностью.

• ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ **$[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$** – продукты поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом $CH_2=O$.



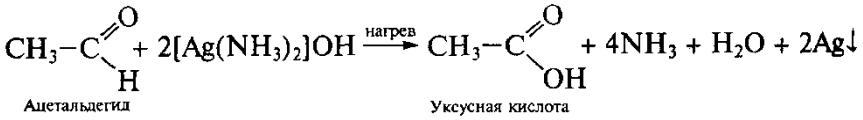
• КАРБАМИДНЫЕ СМОЛЫ. Конденсация альдегидов с карбамидом (мочевиной) используется для получения карбамидных (мочевиноальдегидных) смол:

$$n\ RCH{=}O + n\ NH_2{-}CO{-}NH_2 \rightarrow HO{-}[CHR{-}NH{-}CONH{-}]_n{-}H$$

10. Окисление карбонильных соединений. В отличие от кетонов альдегиды легко окисляются кислородом воздуха до карбоновых кислот, поэтому их хранят в плотно закупоренных сосудах. В тонком органическом синтезе обычно используют гетеролитическое окисление. В качестве окислителей применяют аммиачный раствор гидроксида серебра, реактив Фелинга или перманганат калия. Эти реакции находят широкое применение в аналитической химии, так как позволяют различить альдегиды и кетоны.

В качестве примера приведем широко известную реакцию «серебряного зеркала». При легком нагревании аммиачного раствора

гидроксида серебра с альдегидом происходит его окисление до карбоновой кислоты с образованием свободного металлического серебра, которое ровным слоем ложится на предварительно обезжиренную внутреннюю поверхность пробирки:



Эту реакцию используют для серебрения зеркал и елочных игрушек.

Для альдегидов также характерно взаимодействие с реактивом Фелинга, представляющим собой водно-щелочной раствор комплексной соли, образующейся из гидроксида меди (II) и натрий-калиевой соли винной кислоты. При нагревании альдегидов с этим реактивом происходит его окисление до карбоновой кислоты, а гидроксид меди(II) восстанавливается до гидроксида меди (I):

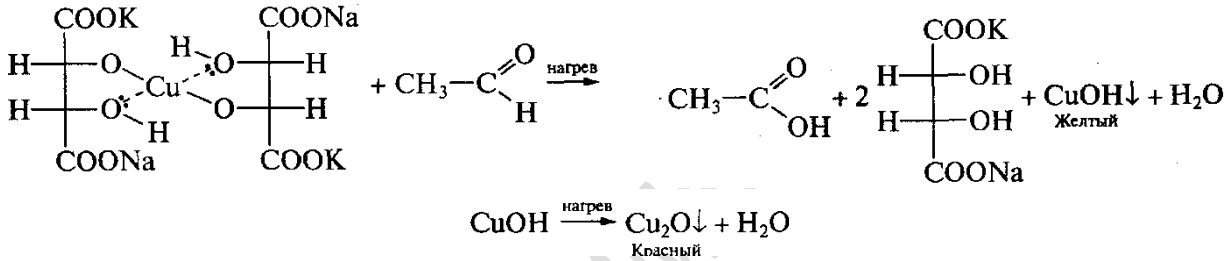
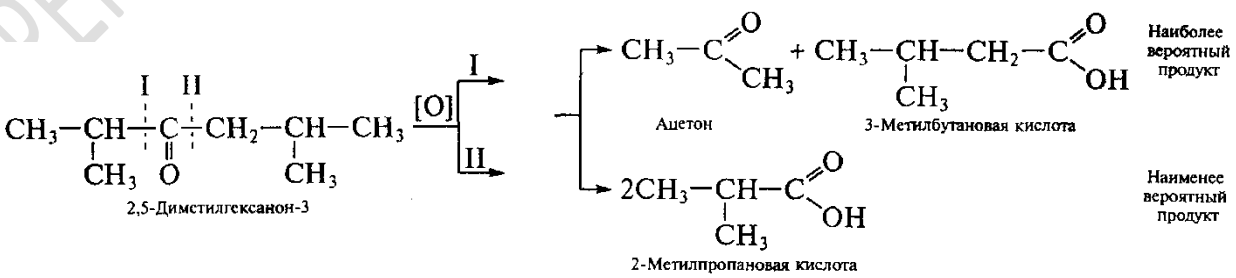


СХЕМА ПРОСТАЯ:

$R–CH=O + 2Cu(OH)_2 \rightarrow RCOOH + Cu_2O + 2H_2O$

Окисление кетонов идет с большим трудом и в жестких условиях (щелочной раствор перманганата калия, горячая концентрированная азотная кислота, хромовая смесь — дихромат калия в серной кислоте). Окисление кетонов осуществляется с разрывом углеродной цепи по обе стороны от карбонильной группы, и приводит в общем случае к образованию четырех карбоновых кислот, однако окисление наиболее вероятно у наименее гидрогенизированного атома углерода *(правило Попова):*



Реакции замещения кислорода карбонильной группы галогеном

При действии PCl_5 или PBr_5 на альдегиды или кетоны кислород карбонильной группы замещается двумя атомами галогена. Например:

$CH_3—CH_2—CH=O + PCl_5 \longrightarrow CH_3—CH_2—CHCl_2 + POCl_3$

пропиловый альдегид *1,1-дихлорпропан* *хлорокись фосфора*

$CH_3—C(=O)—CH_3 + PBr_5 \longrightarrow CH_3—CBr_2—CH_3 + POBr_3$

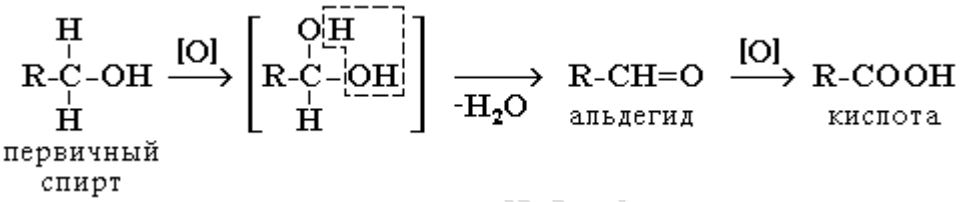
диметил кетон (ацетон) *2,2-дибромпропан*

При этом образуются дигалогенпроизводные, в которых оба атома галогена находятся при одном углеродном атоме.

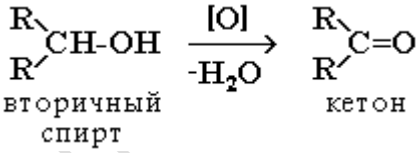
3 Способы получения и практическое использование карбонильных соединений

1. Окисление спиртов

Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.

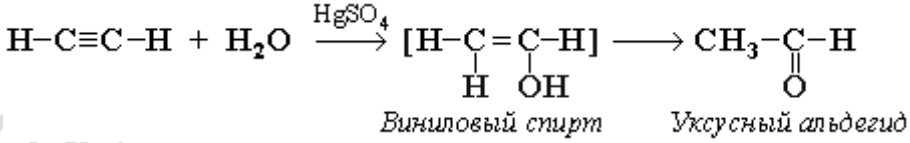


При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

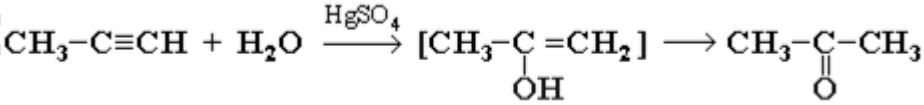


2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

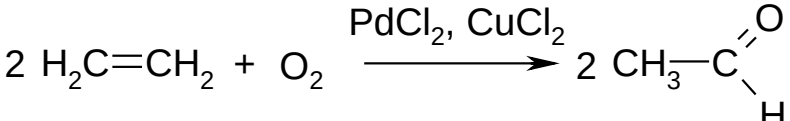
Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию ацетальдегида:



Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:



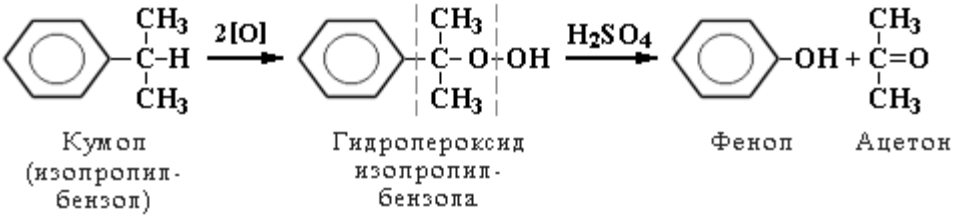
3. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu) Реакция Вакера-Хёхста



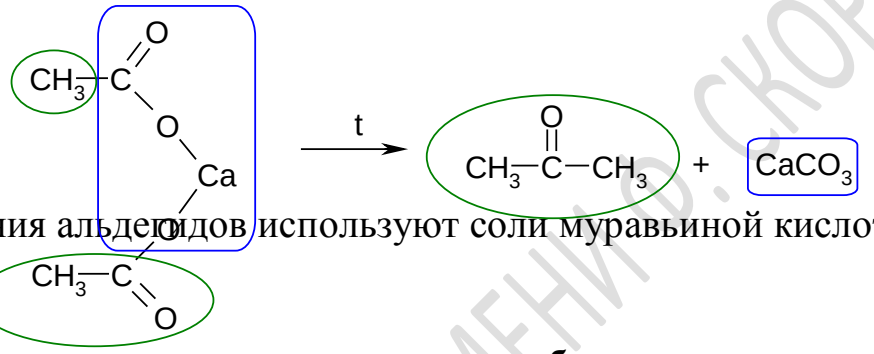
Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы. Эта реакция в

настоящее время в основном используется для промышленного синтеза ацетальдегида.

4. **Кумольный способ получения ацетона** (наряду с фенолом).



5. **Пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот.** В лабораторных условиях альдегиды и кетоны часто получают нагреванием кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот при температуре 300 °С:



Для получения альдегидов используют соли муравьиной кислоты.

6. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот – реакция Розенмунда

Реакция была открыта в 1872 году А.М. Зайцевым и подробно исследована К.В. Розенмундом в 1918 году

7. Оксосинтез (гидроформилирование). Присоединение угарного газа и водорода к алкенам в присутствии кобальтовых катализаторов при нагревании 140-180°С и давлении 3-8 МПа:

Отдельные представители и их применение

Муравьиный альдегид (формальдегид, метаналь). Это бесцветный газ с резким специфическим запахом, Т кип. -19,2 °С. Прекрасно растворим в воде, 40 %-й водный раствор формальдегида называют формалином. Формалин – прекрасное дезинфицирующее и дезодорирующее средство, его используют для обеззараживания зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для хранения анатомических препаратов, бальзамирования и дубления кож и т.д.

Формальдегид широко используют в органическом синтезе, в производстве синтетических смол (феноло-формальдегидных,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

карбамидных и др.) и пластмасс, многих лекарственных препаратов и красителей.

Формальдегид токсичен, действует раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вызывает дегенеративные нения в паранхиматизных органах. ПДК формальдегида в воздухе 0,003 мг/м^3, а в водоемах хозяйственно-бытового пользования 0,05 мг/м^3.

Ацетальдегвд (уксусный альдегид, этаналь). Это бесцветная жидкость с резким удушающим запахом, Ткип 20,16 С. При разбавлении водой ацетальдегид приобретает запах зеленых яблок. Необходимо отметить, что это соединение смешивается во всех соотношениях с водой и с большинством органических растворителей. ***Пары этого вещества вызывают раздражение слизистых оболочек, головную боль, в тяжелых случаях — пневмонию и отек легких.***

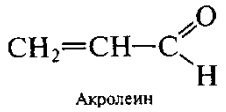
Ацетальдегид применяют в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной и пероксиуксусной кислот, уксусного ангидрида, винилацетата, глиоксаля, алкиламинов, бутанола, пентаэритрина, как восстановитель при изготовлении зеркал. Подобно формальдегиду он вступает в реакции поликонденсации с аминами, фенолом и другими веществами, образуя синтетические смолы, широко применяемые в промышленности.

Ацетон (2-пропанон, диметилкетон). Это летучая бесцветная жидкость с характерным запахом и Ткип 56,1°С. Хорошо смешивается с водой и многими органическими растворителями (простыми и сложными эфирами, метанолом, этанолом и др.).

Ацетон — растворитель, широко применяемый в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, кинопленки, пироксилина (бездымного пороха). Благодаря сравнительно малой токсичности он используется в пищевой и фармацевтической промышленности. Ацетон служит сырьем для синтеза кетона, уксусного ангидрида, метилметакрилата, который широко используется при синтезе органического стекла и многих других соединений.

Как один из продуктов метаболизма высших жирных кислот в живых организмах ацетон и некоторые кетокислоты (кетоновые, или ацетоновые, тела) могут накапливаться в организме человека, являясь одним из признаков такого тяжелого заболевания, как сахарный диабет.

Акролеин (пропеналь, акриловый альдегид). Это бесцветная жидкость с удушливым запахом, Ткип 52,7 °С. Растворяется во многих растворителях, плохо растворим в воде. Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, обладает токсическим действием.



Акролеин

Акролеин используют для получения пластмасс, отличающихся большой твердостью. При его конденсации с пентаэритритом получают

полимеры по внешнему виду похожие на стекло. Эта соединение также применяют для синтеза глицерина, акрилонитрила, аминокислоты метионина, глутарового альдегида, полиакролеина.

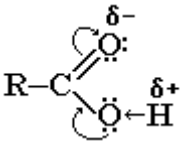
Тема 13: Карбоновые кислоты и их производные

17. Общая характеристика и классификация карбоксильных соединений
18. Общая характеристика одноосновных карбоновых кислот: номенклатура, изомерия, электронное строение карбоксильной группы
19. Химические свойства одноосновных карбоновых кислот и их производных
20. Способы получения и практическое использование одноосновных карбоновых кислот

5 Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры

1. Общая характеристика и классификация карбоксильных соединений

Карбоксильные соединения или карбоновые кислоты - органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп – COOH, связанных с углеводородным радикалом. Карбоксильная группа содержит две функциональные группы: карбонил >C=O и гидроксил –OH, непосредственно связанные друг с другом:

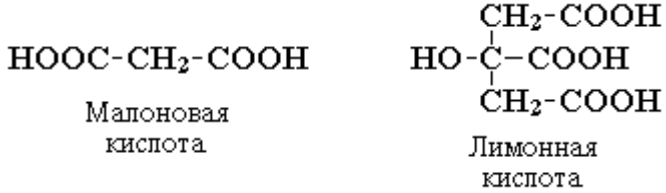


Карбоновые кислоты классифицируют:

I. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

- одноосновные (монокарбоновые) Например:

- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



II. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например, $CH_3CH_2CH_2COOH$);

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- непредельные (CH_2=CH-CH_2COOH);
- ароматические (R-C_6H_4-COOH).

III. Карбоновые кислоты могут включать и другие функциональные группы:
—OH (оксикислоты); —NH_2 (аминокислоты) и т.д.

а. Общая характеристика одноосновных карбоновых кислот: номенклатура, изомерия, электронное строение карбоксильной группы

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу **C_nH_{2n+1}COOH или $C_nH_{2n}O_2$.**

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД

Простейшая карбоновая кислота муравьиная (родоначальник гомологического ряда) не содержит радикала.

Формула	***Тривиальное название***	***Название по ИЮПАК***
HCOOH	Муравьиная кислота	Метановая кислота
CH_3COOH	Уксусная кислота	Этановая кислота
C_2H_5COOH	Пропионовая кислота	Пропановая кислота
C_3H_7COOH	Масляная кислота	Бутановая кислота
C_4H_9COOH	Валериановая кислота	Пентановая кислота
C_5H_{11}COOH	Капроновая кислота	Гексановая кислота
C_6H_{13}COOH	Энантовая кислота	Гептановая кислота
C_7H_{15}COOH	Каприловая кислота	Октановая кислота
C_8H_{17}COOH	Пеларгоновая кислота	Нонановая кислота
C_9H_{19}COOH	Каприновая кислота	Декановая кислота
$C_{10}H_{21}$COOH	Ундециловая кислота	Ундекановая кислота
….	…	…
$C_{15}H_{31}$COOH	Пальмитиновая кислота	Гексадекановая кислота
$C_{17}H_{35}$COOH	Стеариновая кислота	Октадекановая кислота

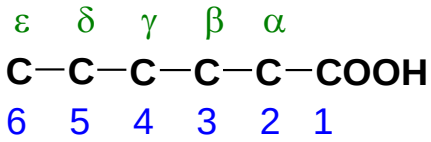
Номенклатура

- ***Тривиальные*** названия карбоновых кислот часто указывают на источник их обнаружения или выделения.
- ***Систематическое*** название карбоновой кислоты строится обычным образом: за основу выбирают самую длинную цепь, содержащую карбоксильную группу, и к названию соответствующего углеводорода

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

добавляют окончание -*овая* и слово *кислота*. Карбоксильный углерод получает первый номер.

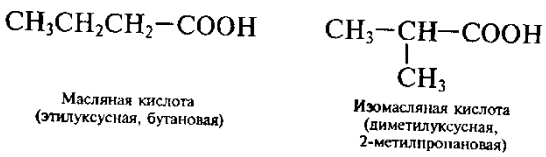
• В ***рациональной*** номенклатуре атомы цепи обозначают букв греческого алфавита (а, β, γ и т.д.), начиная с ближайшего к карбоксильному углероду атома цепи:



В рациональной номенклатуре простейшие карбоновые кислоты называют как замещенные уксусной кислоты. Общеприняты названия изомасляной кислоты – диметилуксусная, 2,2-диметилпропановой – триметилуксусная и т.д.

Изомерия

• ***Структурная изомерия*** - изомерия скелета в углеводородном радикале (начиная с C_4), у бутановой кислоты – 2 изомера:



• ***Межклассовая изомерия,*** начиная с C_2. Например, формуле $C_2H_4O_2$ соответствуют 3 изомера, относящиеся к различным классам органических соединений

CH_3–COOH *уксусная кислота*;

H–COO–CH_3 *метилформиат* (*метиловый эфир муравьиной кислоты*);

HO–CH_2–COH *гидроксиэтаналь* (*гидроксиуксусный альдегид*);

HO–CHO–CH_2 *гидроксиэтиленоксид*.

Масляной кислоте (CH_3-CH_2-CH_2-COOH) изомерны метиловый эфир пропановой кислоты (CH_3-CH_2-CO-O-CH_3) и этиловый эфир уксусной кислоты (CH_3-CO-O-CH_2-CH_3)

В карбоновых кислотах следует различать кислотный радикал и кислотный остаток. Остатки кислот, образованные отнятием гидроксильной группы карбоксила, общего строения **R- C= O** называют кислотными или ацильным (от латинского слова acidum – кислота) остатками (**ацилами**). Названия их производят из корня латинского тривиального названия кислоты и окончания – ил. Так, остаток муравьиной кислоты (лат. acidum formicicum) называется формилом, уксусной (acidum aceficum) – ацетилом и т.д. Ниже сопоставлены важнейшие кислоты с формулами и названиями их остатков – ацилов:

Кислота	Остаток	Кислота	Остаток
H—COOH муравьиная	H—CO— формил	$CH_3(CH_2)_2$-COOH масляная	$CH_3(CH_2)_2$-CO— бутирил

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

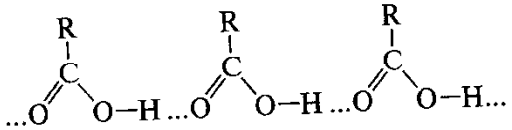
CH_3—COOH уксусная	CH_3—CO— ацетил	$(CH_3)_2CH$—COOH изомасляная	$(CH_3)_2CH$—CO— изобутирил
CH_3CH_2—COOH пропионовая	CH_3CH_2—CO— пропионил	$CH_3(CH_2)_3$-COOH валериановая	$CH_3(CH_2)_3$-CO— валерил

Карбоновые кислоты образуют разнообразные производные (сложные эфиры, ангидриды, амиды и др.), которые участвуют во многих важных реакциях. Ацильный радикал R–C•=O может быть связан с остатками

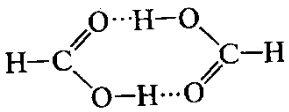
спирта (сложный эфир),
аммиака (амид),
карбоновой кислоты (ангидрид),
атомом галогена (галогенангидрид).

Физические свойства. Первые три члена гомологического ряда – подвижные жидкости с острым запахом, смешиваются с водой в любых отношениях. Начиная с масляной – маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде. Высшие кислоты – твёрдые вещества без запаха, в воде практически не растворимы. С увеличением молекулярной массы повышается их температура кипения и понижается плотность.

Карбоновые кислоты имеют температуры кипения еще более высокие, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Эта обусловлено как более высокой молекулярной массой, так и водородными связями, ассоциирующими молекулы, очевидно, с участием карбонильного кислорода, электронная плотность которого повышена:

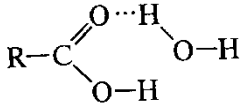


димеры:



В отличие от спиртов димеры кислот могут, не разрушаясь, существовать в паровой фазе.

Растворимость в воде низших карбоновых кислот также связана с возможностью образования водородных связей с молекулами воды.



Наибольшее значение обычно имеют кислоты с нормальной цепью углеродных атомов. В таблице приведены тривиальные названия и формулы важнейших предельных одноосновных кислот нормального строения.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Таблица – Предельные одноосные кислоты с нормальной цепью и их свойства

Кислота	Формула	$T_{пл.}$, °С	$T_{кип.}$, °С	Константы диссоциац.
Муравьиная	H—COOH	+8,25	100,5	$21{,}4\cdot10^{-5}$
Уксусная	CH_3—COOH	+16,6	118,5	$1{,}76\cdot10^{-5}$
Пропионовая	CH_3—CH_2—COOH	-20,7	141,1	$1{,}34\cdot10^{-5}$
Масляная	CH_3—$(CH_2)_2$—COOH	-3,1	163,0	$1{,}52\cdot10^{-5}$
Валериановая	CH_3—$(CH_2)_3$—COOH	-34,5	186,0	$1{,}50\cdot10^{-5}$
Капроновая	CH_3—$(CH_2)_4$—COOH	-1,5	205,3	$1{,}38\cdot10^{-5}$
Энантовая	CH_3—$(CH_2)_5$—COOH			
Лауриновая	CH_3—$(CH_2)_{10}$—COOH	+44,3	225*	
Пальмитиновая	CH_3—$(CH_2)_{14}$—COOH	+62,6	271*	
Маргариновая	CH_3—$(CH_2)_{15}$—COOH	+60,8	277*	
Стеариновая	CH_3—$(CH_2)_{16}$—COOH	+69,4	287*	

*При 100 мм рт.ст., т.е. при перегонке под уменьшенным давлением.

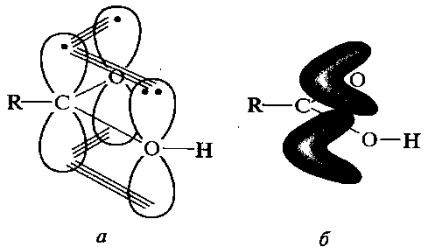
Высшие кислоты – твердые, не растворимые в воде вещества. В органических растворителях (спирт, эфир) большинство кислот растворяются хорошо.

Температуры кипения жирных кислот нормального строения закономерно возрастают по мере увеличения числа углеродных атомов. Установлено, что молекулы кислот ассоциированы подобно тому, как ассоциированы молекулы воды или спиртов. Низшие кислоты хорошо перегоняются с водяным паром, поэтому их обычно называют летучими жирными кислотами.

Температуры плавления одноосновных кислот по мере увеличения в их молекулах числа углеродных атомов в общем также возрастают; но при этом наблюдается следующая закономерность: кислоты с нормальной цепью, имеющие четное число углеродных атомов, плавятся обычно при более высокой температуре, чем предыдущий и последующий члены гомологического ряда, имеющие нечетное число углеродных атомов.

Электронное строение карбоксильной группы. Все характерные черты химического поведения карбоновых кислот связаны с особенностями строения карбоксильной группы. Атомы карбоксил ной группы (карбоксильный углерод и оба кислородных атома находятся в состоянии sp2-гибридизации, угол между связями близок к 120° и карбоксильная группа имеет плоское строение

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ им. А. СОРОКИНА



а *б*

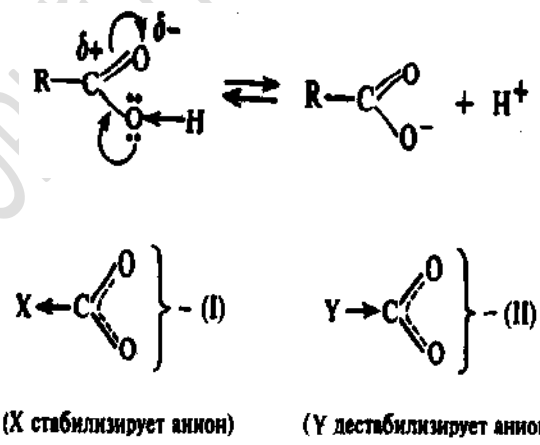
А – сопряжение в карбоксильной группе;
Б– форма общего π-электронного облака
Рис. Электронное строение карбоксильной группы

Р-орбиталь неполеленной пары О и две р-орбитали π-связи (С=О) располагаясь параллельно, перекрываются и образуют общее π-электронное облако, охватывающее атома, т.е. действует эффект р,π-сопряжения, изменяющий характер гидроксилиной и карбонильной группы.

В этом общем π-электронном облаке электронная плотность перераспределена в направлении от гидроксильного О к карбонильному (+М). Значит О-Н более полярна, чем у спиртов.

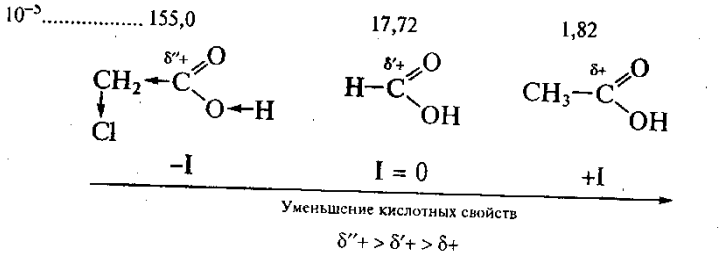
В то же время смещение электронной плотности существенным образом понижает величину частично положительного заряда карбоксильного С (по сравнению с альдегидами и кетонами).

-I $_{COOH}$, поэтому подвижность альфа-атома водорода.



Разные карбоновые кислоты отличаются своими кислотными свойствами благодаря индуктивному влиянию радикала, связанного с карбоксильной группой:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



3 Химические свойства одноосновных карбоновых кислот и их производных

Химические свойства карбоновых кислот определяются свойствами карбоксильной группы и связанного с ней углеводородного радикала, а также их взаимным влиянием. Мы рассмотрим реакции кислот: а) обусловленные подвижностью атома водорода в карбоксиле; б) основанные на способности гидроксильной группы карбоксила замещаться различными атомами или группами и в) реакции за счет связанного с карбоксилом углеводородного остатка.

А) Подвижность водорода карбоксильной группы
(диссоциация карбоновых кислот)

Подобно неорганическим кислотам карбоновые кислоты в водных растворах диссоциируют, образуя катионы водорода и анионы кислот (**карбоксилатанионы**):

$$\underset{\text{карбоновая к-та}}{R—COOH} \longleftrightarrow \underset{\text{анион кислоты (карбоксилатанион)}}{R—COO^-} + H^+$$

Поэтому растворимые в воде карбоновые кислоты окрашивают лакмус в красный цвет, проводят электрический ток, имеют кислый вкус, т.е. являются электролитами и проявляют кислотные свойства.Склонность карбоновых кислот к диссоциации обусловлена подвижностью водорода гидроксильной группы карбоксила. Константы диссоциации карбоновых кислот значительно больше констант диссоциации спиртов и достигают порядка 10^{-4}-10^{5}.

По сравнению с большинством неорганических кислот насыщенные карбоновые кислоты являются слабыми кислотами. Как мы увидим дальше, введение в радикал кислоты некоторых атомов или групп атомов может значительно повысить способность органических кислот к диссоциации.

Образование солей

При взаимодействии с основаниями (реакция нейтрализации), с окислами или с активными металлами водород карбоксильной группы кислоты замещается на металл и образуются соли карбоновых кислот. Например:

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH} + NaOH \rightarrow \underset{\text{уксуснокислый натрий (ацетат Na)}}{CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—ONa} + H_2O$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OH + NH_4OH \text{ (или } NH_3) \rightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—ONH_4 + H_2O$$

уксуснокислый аммоний

Соли карбоновых кислот и щелочных металлов как соли, образованные слабыми кислотами, сильно подвергаются гидролизу и в водных растворах имеют щелочную реакцию:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—ONa + H_2O \longleftrightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OH + NaOH$$

Более сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—ONa + HCl \longleftrightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OH + NaCl$$

В) Реакции замещения гидроксила в карбоксиле (образование функциональных производных карбоновых кислот)

Гидроксильная группа в карбоксиле кислот может быть замещена различными атомами или группами (X); образующиеся при этом вещества обычно называют функциональными производными карбоновых кислот; строение их может быть представлено общей формулой $\mathbf{R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—X}$

Мы кратко рассмотрим образование и свойства таких производных кислот, или галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры.

Образование галогенангидридов и их свойства

Гидроксил карбоксильной группы может быть замещен галогеном; при этом образуются галогенангидриды карбоновых кислот. Наиболее часто применяются хлорангидриды; они образуются, например, при действии на кислоты пятихлористого фосфора PCl_5:

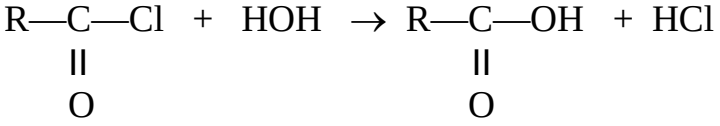
$$R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OH + PCl_5 \rightarrow R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—Cl + POCl_3 + HCl$$

В галогенангидридах галоген соединен с радикалом кислоты – ацилом, поэтому их иначе называют галогенацилами или ацилгалогенидами. В частности, хлорангидрид уксусной кислоты называется хлористым ацетилом

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

или ацетилхлоридом. Он представляет собой бесцветную дымящую на воздухе жидкость с $T_{кип.}$ 55 °С; d_4^{20}= 1.105

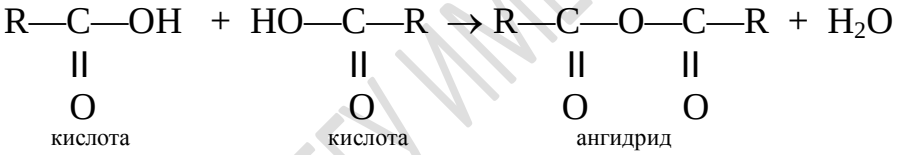
Галогенангидриды – очень реакционноспособные вещества; их применяют для разнообразных синтезов, при которых галоген обменивается на различные группы и образуются другие производные кислот. При действии воды происходит гидролиз галогенангидридов и они разлагаются, образуя карбоновую кислоту и галогеноводород:



С хлорангидридами низших кислот реакция протекает уже на холоду, обычно бурно, с выделением тепла.

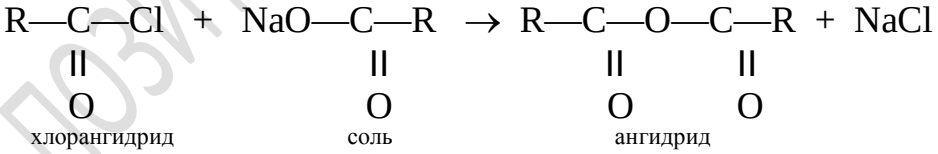
Образование ангидридов и их свойства

При отщеплении молекулы воды от двух молекул кислоты образуются *ангидриды карбоновых кислот*. Реакция протекает под влиянием катализатора, над которым пропускают пары кислот, и может быть в общем виде представлена схемой:

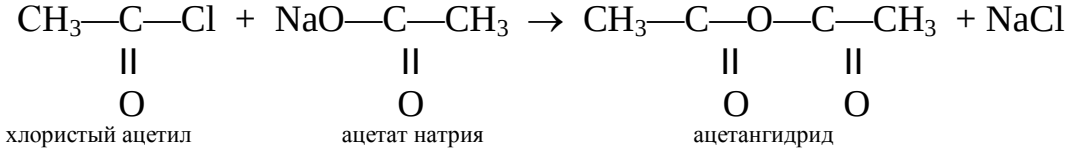


Как видно из общей формулы, ангидриды представляют собой производные кислот, состоящие из двух соединенных через кислород кислотных остатков (ацилов).

Ангидриды получают также действием галогенангидрида кислоты на соль той же кислоты:

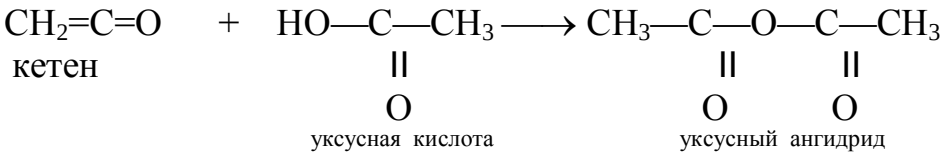


Большое практическое значение имеет ангидрид уксусной кислоты, или уксусный ангидрид (ацетангидрид). Он может быть получен из хлористого ацетила и ацетата натрия:



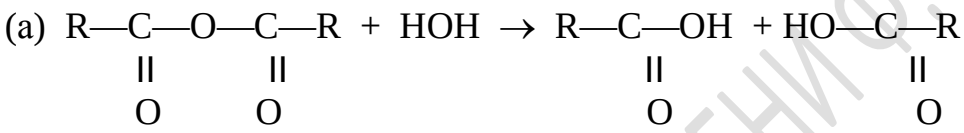
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

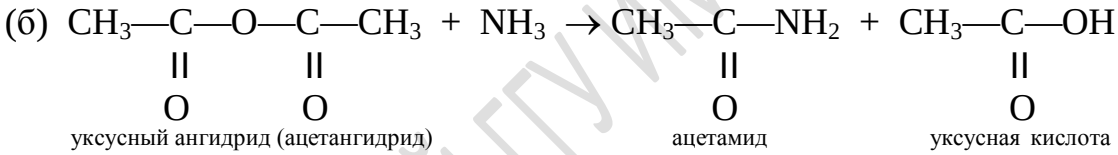
В настоящее время уксусный ангидрид получают действием уксусной кислоты на кетен:

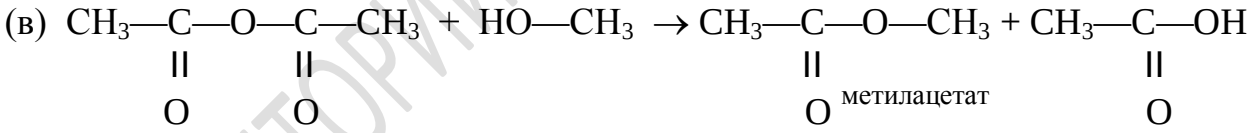


Уксусный ангидрид – бесцветная жидкость с острым раздражающим запахом, $T_{кип.}$ 140 °С, d^{20}=1,079.

Ангидриды кислот, подобно галогенангидридам, очень реакционноспособны; они *разлагаются соединениями с активны водородом*, образуя производное кислоты и свободную кислоту. При действии воды ангидриды гидролизуются на две молекулы кислоты (а), под действием аммиака образуются соответствующие амины (б), воздействием спирта можно получить соответствующий сложный эфир (в):

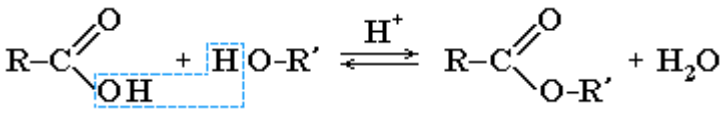






Образование сложных эфиров

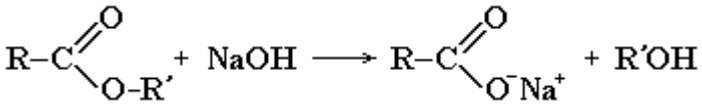
Сложные эфиры могут быть **получены** при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами *(реакция этерификации)*. Катализаторами являются минеральные кислоты:



Данная реакция обратима. Обратный процесс - расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта - называют **гидролизом сложного эфира**. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

карбоксилат-анион $RCOO^-$ не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом - спиртом). Эта реакция называется ***омылением*** сложного эфира



Образование амидов и их свойства

Амидами называют производные карбоновых кислот, образующиеся в результате замещения гидроксила в карбоксиле кислоты на одновалентный остаток аммиака – аминогруппу $–NH_2$. Общая формула амидов **R—C—NH_2**
‖
O

Амиды могут быть получены нагреванием сухих аммониевых солей карбоновых кислот; при этом выделяется вода и образуется амид:

$CH_3—C—ONH_4 \rightarrow CH_3—C—NH_2 + H_2O$
‖ ‖
O O

уксуснокислый аммоний (ацетат аммония) — амид уксусной кислоты (ацетамид)

Другой способ заключается в действии аммиака на галогенангидриды и ангидриды кислот:

$CH_3—CH_2—C—Cl + H—NH_2 \rightarrow CH_3—CH_2—C—NH_2 + HCl$
‖ ‖
O O

хлорангидрид пропионовой кислоты — аммиак — амид пропионовой кислоты (пропионамид)

Только амид муравьиной кислоты (формамид) $HCONH_2$ – жидкость, остальные амиды – твердые вещества.

Амиды легко гидролизуются при нагревании с водой, особенно в присутствии минеральных кислот или оснований; при этом образуется кислота и выделяется аммиак:

$R—C—NH_2 + H—OH \rightarrow R—C—OH + NH_3$
‖ ‖
O O

При нагревании амидов с P_2O_5 или с другими водоотнимающими средствами выделяется молекула воды и образуются нитрилы кислот – соединения, содержащие в молекулах вместо карбоксильной группы остаток синильной кислоты H—C≡N – так называемую нитрильную группу - —C≡N:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \xrightarrow[t;\ P_2O_5]{} R{-}C{\equiv}N + H_2O$$

Нитрилы при гидролизе образуют соответствующие им по числу углеродных атомов карбоновые кислоты и имеют большое значение для их синтеза.

В) Реакции за счет углеводородного радикала

Галогенирование карбоновых кислот

Галогены могут замещать водород в углеводородных радикалах кислот, образуя галогенкарбоновые кислоты; при этом под влиянием карбоксильной группы наиболее легко замещаются атомы водорода в α-положении к этой группе, т.е. при соседнем с карбоксилом углеродном атоме:

$$\overset{\gamma}{C}H_3{-}\overset{\beta}{C}H_2{-}\overset{\alpha}{C}H_2{-}COOH + Br_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHBr{-}COOH + HBr$$

масляная кислота — α-броммасляная к-та

Возможно и более глубокое замещение водорода. Так, при действии хлора на уксусную кислоту все атомы водорода метильной группы постепенно замещаются на хлор; в результате образуются хлоруксусные кислоты:

$$CH_3{-}COOH + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}COOH + HCl$$

уксусная к-та — монохлоруксусная к-та

$$CH_2Cl{-}COOH + Cl_2 \rightarrow CHCl_2{-}COOH + HCl$$

дихлоруксусная к-та

$$CHCl_2{-}COOH + Cl_2 \rightarrow CCl_3{-}COOH + HCl$$

Трихлоруксусная к-та

Монохлоруксусная кислота ($T_{пл.}$ 61,5 °С) и трихлоруксусная кислота ($T_{пл.}$ 59 °С) – кристаллические вещества; дихлоруксусная кислота – жидкость ($T_{кип.}$ 194 °С).

Галогенпроизводные кислоты дают все характерные для карбоксильной группы реакции, но в результате влияния, оказываемого на эту группу галогеном, они являются во много раз более сильными кислотами и приближаются в этом отношении к сильным неорганическим кислотам ($К_{дисс.}$ = $1{,}4\cdot10^{-3}$, $3{,}32\cdot10^{-2}$ и $2{,}0\cdot10^{-1}$ для моно-, ди- и трихлоруксусных кислот, соответственно).

4 Способы получения и практическое использование одноосновных карбоновых кислот

Карбоновые кислоты часто встречаются среди природных продуктов как в свободном, так и особенно в виде сложных эфиров. При ***гидролизе*** последних образуется кислота и спирт:

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R' + H{-}OH \rightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + R'{-}OH$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

эфир кислота спирт

В частности, таким путем получают высшие одноосновные кислоты при гидролизе жиров. Большое значение имеют синтетические способы получения кислот.

Окисление углеводородов

Непредельные углеводороды могут легко окисляться с распадом молекулы по месту двойной связи; в качестве продуктов окисления получаются и кислоты. Предельные углеводороды окисляются также с распадом молекулы, но значительно труднее, причем разрыв углеродной цепи может происходить в ее различных местах; поэтому в результате образуются сложные смеси карбоновых кислот. В настоящее время разработано каталитическое окисление предельных углеводородов кислородом воздуха при умеренных температурах. Например:

$$CH_3—CH_2—CH_3 \xrightarrow[\text{соли Ca, Mn}]{O_2} CH_3—COOH + HCOOH$$

Окисление первичных спиртов и альдегидов

Первичные спирты и альдегиды гладко окисляются, образуя карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов; при этом спирт окисляется в альдегид, а последний – в кислоту:

$$\underset{\text{перв. спирт}}{R—CH_2(OH)} \rightarrow \underset{\text{альдегид}}{R—CH(=O)} \rightarrow \underset{\text{кислота}}{R—C(=O)—OH}$$

Можно использовать альдегиды, получаемые методом *оксосинтеза*. Таким образом, *сырьем для получения кислот могут служить этиленовые углеводороды и окись углерода*.

Гидролиз тригалогенпроизводных

При нагревании с растворами щелочей галогенпроизводных, у которых три атома галогена находятся при одном и том же атоме углерода, получаются карбоновые кислоты.

$$\underset{\text{1,1,1-трихлорпропан}}{CH_3—CH_2—CCl_3} \xrightarrow[-3NaCl]{3NaOH} \underset{\text{трехатомн. спирт}}{CH_3—CH_2—C(OH)_3} \rightarrow \underset{\text{пропионовая к-та}}{CH_3—CH_2—C(=O)—OH} + H_2O$$

неустойчивый

Промежуточно образуется трехатомный спирт с тремя гидроксилами при одном углероде; такие спирты сразу же выделяют воду, превращаясь в кислоту.

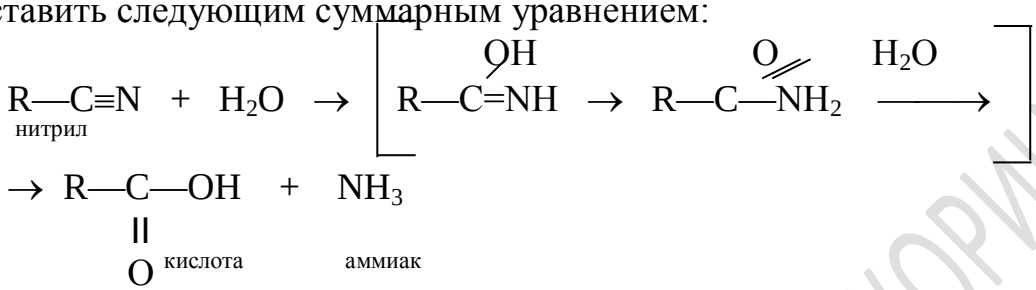
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Гидролиз нитрилов

При действии солей синильной (цианистоводородной) кислоты на галогенпроизводные углеводородов образуются нитрилы кислот:

$$R—Cl + K—C\equiv N \rightarrow R—C\equiv N + KCl$$

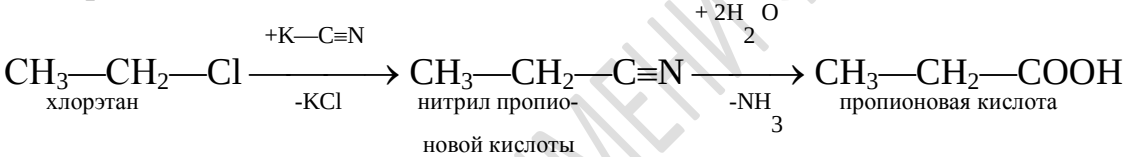
Нитрилы гидролизуются до карбоновых кислот. Эту реакцию можно представить следующим суммарным уравнением:



$$R—C\equiv N + H_2O \rightarrow [R—C(OH)=NH \rightarrow R—C(=O)—NH_2 \xrightarrow{H_2O}] \rightarrow R—C(=O)—OH + NH_3$$

нитрил — кислота — аммиак

При нитрильном синтезе получаются кислоты, содержащие на один углеродный атом больше, чем исходные галогенпроизводные, т.е. достигается наращивание углеродной цепи. Так, например, из хлорэтан может быть получена пропионовая кислота:



$$CH_3—CH_2—Cl \xrightarrow[-KCl]{+K—C\equiv N} CH_3—CH_2—C\equiv N \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} CH_3—CH_2—COOH$$

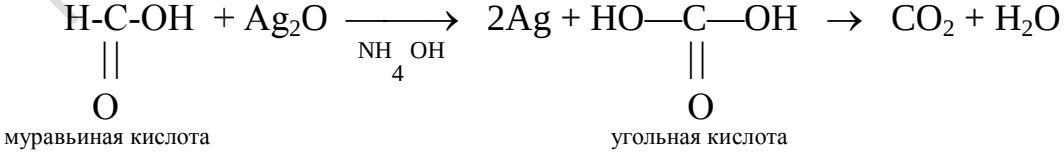
хлорэтан — нитрил пропионовой кислоты — пропионовая кислота

Отдельные представители предельных одноосных кислот

Муравьиная кислота H-COOH.

Безводная муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Технический продукт представляет собой нераздельно кипящую смесь с водой ($T_{кип.}$ 107,3 °C), содержащую 77,5 % кислоты.

Как уже указано, муравьиная кислота в отличии от других кислот содержит в соединении с карбоксилом не углеводородный радикал, а водород, и из ее формулы видно, что в ней имеется как бы альдегидная группа >C=O, соединенная с гидроксилом. Поэтому, подобно альдегидам муравьиная кислота является сильным восстановителем и окисляется до угольной кислоты, разлагающейся с образованием CO_2 и H_2O. В частности, она восстанавливает окись серебра (реакция серебряного зеркала):



$$H-C(=O)-OH + Ag_2O \xrightarrow{NH_4OH} 2Ag + HO—C(=O)—OH \rightarrow CO_2 + H_2O$$

муравьиная кислота — угольная кислота

Под действием серной кислоты при нагревании муравьиная к-та разлагается, образуя окись углерода и воды:

$$H-COOH \longrightarrow CO + H_2O$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

В природе свободная муравьиная кислота встречается в выделениях муравьев, в соке крапивы, в поте животных.

В промышленности муравьиную кислоту получают, пропуская окись углерода через нагретую щелочь:

$$NaOH + CO \rightarrow \underset{\text{муравьинокислый натрий}}{H—COONa}$$

Из образовавшейся соли муравьиную кислоту выделяют действием разбавленной серной кислоты:

$$H—COONa + H_2SO_4 \rightarrow H—COOH + NaHSO_4$$

Применяют муравьиную кислоту при крашении тканей, в качестве восстановителя, в различных органических синтезах.

Уксусная кислота CH_3-COOH

Безводная уксусная кислота – бесцветная жидкость с характерным острым запахом, ее иначе называют ледяной уксусная кислотой, т.к. она замерзает уже около $+16^oC$, образуя кристаллическую массу, напоминающую лед. Обычная крепкая уксусная кислота (уксусная эссенция) содержит 70-80 % кислоты.

Уксусная кислота – одно из наиболее давно известных органических веществ, в древности ее получали в виде уксуса при скисании вина. Она широко распространена в природе, содержится в выделениях животных, в растительных организмах, образуется в результате процессов брожения и гниения в кислом молоке, в сыре, при прогаркании масла и т.п. В промышленности уксусную кислоту получают следующими способами:

Из ацетилена (синтетическая уксусная кислота). Путем гидратации ацетилена по реакции Кучерова получают уксусный альдегид, последний каталитически окисляют кислородом воздуха в уксусную кислоту. Схема процесса:

$$\underset{\text{ацетилен}}{CH{\equiv}CH} \xrightarrow[Hg]{HOH} \underset{\text{уксусный альдегид}}{CH_3—CH=O} \xrightarrow[\text{кат.}]{O_2} \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3—COOH}$$

Исходным сырым для получения уксусной кислоты по этому способу фактически является уголь (C) и известь (CaO), т.к. из них в электрических печах получают карбид кальция (CaC_2), а из последнего действием воды – необходимый для синтеза уксусной кислоты ацетилен. Этим способом в настоящее время получают основное количество уксусной кислоты.

Из этилена (синтетическая уксусная кислота).

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[H_2O,\ O_2]{PdCl_2,\ CuCl_2} CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—H \xrightarrow[\text{кат.}]{O_2} \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3—COOH}$$

Уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих этиловый спирт (биохимическая уксусная кислота). Под влиянием бактерий Micoderma aceti («уксусного грибка»), зародыши которых в изобилии имеются в воздухе,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

этиловый спирт в разбавленном водном растворе (до 10%) окисляется кислородом воздуха в уксусную кислоту по следующему суммарному уравнению:

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{O_2} CH_3—COOH + H_2O$$

Этот процесс называется уксуснокислым брожением, он происходит при участии вырабатываемого «уксусным грибком» энзима и протекает сложным путем, через ряд промежуточных стадий. Обычно берут вино или пиво, которые при стоянии на воздухе, в результате окисления имеющегося в них спирта, постепенно «скисают» и превращаются в натуральный уксус. Последний содержит 5-8 % уксусной кислоты и в таком виде его употребляют в пищу, а также для приготовления маринадов (консервированных овощей, грибов, рыбы и т.п.). Путем дробной перегонки из уксуса можно получать уксусную эссенцию. Этим способом в настоящее время получают сравнительно небольшое количество уксусной кислоты.

Сухой перегонкой дерева (лесохимическая уксусная кислота). При сухой перегонке дерева одним из продуктов является водный слой, содержащий до 10 % уксусной кислоты. Его нейтрализуют известью, при этом образуется кальциевая соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$ (древесный порошок), которую обрабатывают рассчитанным количеством серной кислоты, таким образом, выделяют концентрированную уксусную кислоту.

Окисление углеводородов нефти. Этот способ весьма перспективен и в последние годы приобретает все большее значение. Н.М. Эммануэлем предложен и разработан процесс прямого окисления бутана кислородом воздуха при 145 ^oC и 50 атм. по схеме:

$$\underset{\text{бутан}}{2CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \xrightarrow{P,\ t,\ O_2} \underset{\text{уксусная кислота}}{2CH_3COOH} + \underset{\text{метилэтилкетон}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + 2H_2O$$

Выход уксусной кислоты достигает 80 %, побочный продукт – метилэтилкетон. В качестве исходного можно использовать бутан из попутного нефтяного газа.

Уксусная кислота широко применяется в пищевой и химической промышленности, в производстве лекарственных веществ, для получения уксусного ангидрида и т.п. Уксусный ангидрид в свою очередь применяется в производстве пластических масс, искусственного шелка и др.

Высшие жирные кислоты и их соли (мыла)

Важнейшими представителями высших предельных одноосновных кислот являются пальмитиновая ($C_{15}H_{31}COOH$) и стеариновая ($C_{17}H_{35}COOH$) кислоты. Обе они имеют нормальную (неразветвленную) цепь углеродных атомов и представляют собой бесцветные твердые воскообразные вещества. Эфиры этих кислот с глицерином – основная составная часть различных, главным образом твердых, жиров и масел, пальмитиновая кислота в виде эфиров с высшими спиртами входит в состав пчелиного воска и т. н. спермацета (эфир пальмитиновой кислоты и цетилового спирта $C_{15}H_{31}$-CO-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$OC_{16}H_{33}$), добываемого из головы морского животного кашалота. Путем гидролиза жиров, масел и воска высшие жирные кислоты могут быть получены в свободном виде. Твердая смесь стеариновой и пальмитиновой кислот, отделяемая путем отжима от жидких кислот, называется стеарином, последний применяют для изготовления свечей.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты, так же как и другие представители высших кислот, хорошо растворимы в органических растворителях (спирт, эфир и др.) и совершенно не растворимы в воде. Однако они растворяются в водных растворах щелочей (KOH, NaOH, Na_2CO_3 и др.), т.к. образуют растворимые в воде соли щелочных металлов. Например:

$$\underset{\text{пальмитиновая к-та}}{C_{15}H_{31}COOH} + NaOH \rightarrow \underset{\text{пальмитат натрия}}{C_{15}H_{31}COONa} + H_2O$$

$$\underset{\text{стеариновая к-та}}{C_{17}H_{35}COOH} + KOH \rightarrow \underset{\text{стеарат калия}}{C_{17}H_{35}COOK} + H_2O$$

Соли щелочноземельных металлов (Ca, Ba и др.) не растворимы в воде, так же как соли тяжелых металлов (например, Pb).

Огромное значение в народном хозяйстве имеют натриевые и калиевые соли высших жирных кислот – ***мыла***. Обычное твердое мыло представляет собой смесь натриевых солей различных кислот, главным образом пальмитиновой и стеариновой: $C_{15}H_{31}COONa$ (пальмитат натрия) и $C_{17}H_{35}COONa$ (стеарат натрия). Калиевые мыла – жидкие.

Получают мыла главным образом исходя из растительных и животных жиров (жировые мыла).

Моющая способность мыл связана с рядом сложных, вызываемых действием мыла, коллоидно-химических процессов. Главное заключается в том, что мыла являются ПАВами – они резко снижают поверхностное натяжение воды, вызывают смачивание частиц или поверхностей, обладающих водоотталкивающим действием, способствуют образованию устойчивой пены. Молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности мельчайших капелек жиров или твердых частичек, загрязняющих тот или иной предмет или материал, удерживают их во взвешенном состоянии, т.е. образуют устойчивые эмульсии или суспензии. В виде последних жиры и грязь выводятся с поверхности и из пор ткани или др. материалов и предметов. Кроме того, мыла, являясь солями слабых кислот и сильных оснований, подвергаются гидролизу. Например:

$$C_{15}H_{31}COONa + HOH \leftrightarrow C_{15}H_{31}COOH + NaOH$$

Поэтому растворы мыл имеют щелочную реакцию, что также способствует эмульгированию жиров.

В жесткой воде моющая способность мыл резко снижается, растворимые натриевые или калиевые соли высших жирных кислот вступают в обменную реакцию с имеющимися в жесткой воде растворимыми кислыми карбонатами щелочноземельных металлов, главным образом кальция:

$$2C_{15}H_{31}COONa + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow (C_{15}H_{31}COO)_2Ca + 2\ NaHCO_3$$

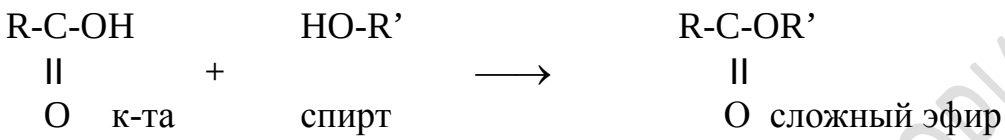
Получающиеся при этом нерастворимые кальциевые соли высших жирных кислот образуют осадки.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Огромные количества мыл применяют в быту для гигиенических целей, для стирки и т.п., а также в различных отраслях промышленности, особенно для мытья шерсти, тканей и других текстильных материалов.

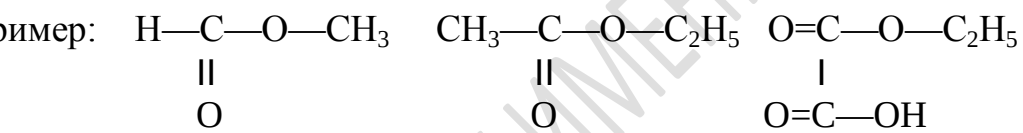
5 Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры

Ранее уже было указано, что сложные эфиры являются производными спиртов и кислот. Их можно рассматривать либо как продукт замещения гидроксильного водорода в спирте на радикал кислоты (ацил) R-C=O, либо как продукт замещения гидроксила в карбоксильной группе кислоты на остаток спирта – OR':



Номенклатура. Названия сложных эфиров обычно производят от наименований образующих их спирта и кислоты. Часто употребляют также названия, которые выводят из наименования углеводородного радикала спирта и корня латинского наименования кислоты (или, что тоже, корня названия радикала этой кислоты) с добавлением к последнему окончания – **ат.**

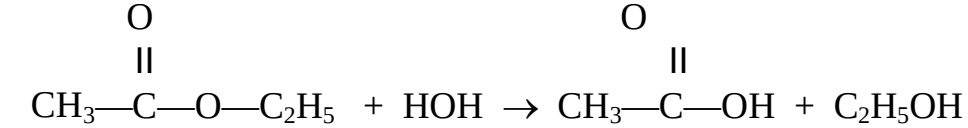
Например:



метиловый эфир муравьиной к-ты; муравьинометиловый эфир; метилформиат.	этиловый эфир укс. к-ты; уксусноэтиловый эфир; этилацетат.	неполный этиловый эфир щавелевой к-ты; моноэтилоксалат.

Физические свойства. Сложные эфиры могут быть как жидкими, так и твердыми веществами в зависимости от молекулярного веса образующих их кислоты и спирта. Сложные эфиры низших и средних гомологов – летучие жидкости с характерным, часто приятным запахом. Многие из них являются носителями запаха различных плодов, овощей и фруктов. Сложные эфиры труднее растворимы в воде, чем образующие их спирты и кислоты. Так, этиловый спирт и уксусная кислота смешиваются с водой во всех отношениях, тогда как уксусноэтиловый эфир трудно растворим в воде. В органических растворителях сложные эфиры растворяются хорошо.

Химические свойства: *Гидролиз (омыление) сложных эфиров.* Под действием воды, особенно в кислой или щелочной среде, сложные эфиры разлагаются (гидролизуются) с образованием кислоты и спирта:

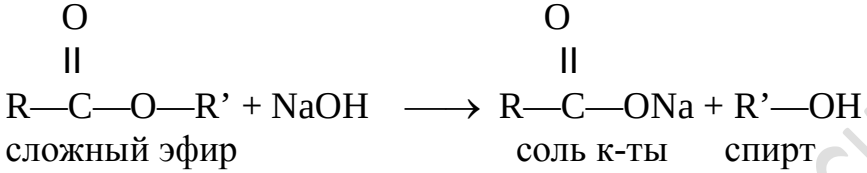


уксусноэтиловый эфир уксусная к-та этиловый спирт

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Этим сложные эфиры отличаются от *простых эфиров*, которые, как уже известно, *гидролизу не подвергаются*. Однако гидролиз сложных эфиров идет медленно и гораздо менее энергично, чем гидролиз ангидридов.

Минеральные кислоты значительно увеличивают скорость гидролиза сложных эфиров: образуемые ими ионы водорода являются в этой реакции катализаторами. Еще быстрее сложные эфиры гидролизуютя под влиянием щелочей благодаря каталитическому действию гидроксильных ионов; кроме того, щелочи нейтрализуют образующуюся из эфира кислоту и тем самым способствуют течению реакции. Продуктами щелочного гидролиза сложных эфиров является спирт и соль кислоты:

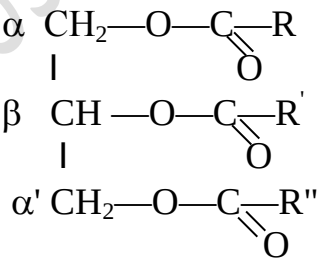


Щелочной гидролиз сложных эфиров называют омылением. Скорость гидролиза эфиров возрастает также при нагревании и в случае применения избытка воды.

Жиры. Природные жиры животного и растительного происхождения – это смеси сложных эфиров, образованных высшими карбоновыми кислотами и трехатомным спиртом глицерином, т.е. смеси глицеридов высших кислот. Значение жиров исключительно велико. Прежде всего они - важнейшая составная часть пищи человека и животных наряду с углеводами и белковыми веществами. Суточная потребность взрослого человека в жирах 80-100г.

Большое значение имеет техническая переработка жиров: из них получают такие ценные материалы, как мыло, стеарин, олифы для масляных красок и т.п.

В большинстве случаев в состав жиров входят полные эфиры глицерина, образовавшиеся в результате этерификации всех трех его гидроксильных групп и называемые триглицеридами, поэтому строение жиров может быть выражено следующей общей формулой:



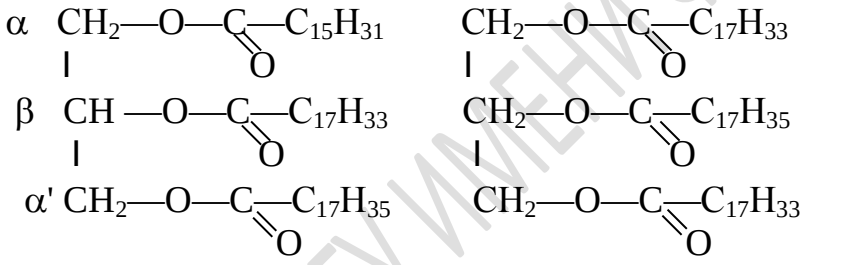
В настоящее время из жиров выделено несколько десятков разнообразных предельных и непредельных кислот; почти все они содержат неразветвленные цепи углеродных атомов, число которых, как правило, четное и колеблется от 4 до 26. Однако именно высшие кислоты, преимущественно с 16 и 18 углеродными атомами – главная составная часть всех жиров. Из предельных высших жирных кислот наиболее важны пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$. Из непредельных высших кислот в жирах чаще всего встречается олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ (с одной двойной связью). Очень важны также незаменимые полиненасыщенные кислоты – линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ (с двумя двойными связями) и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ (с тремя двойными связями).

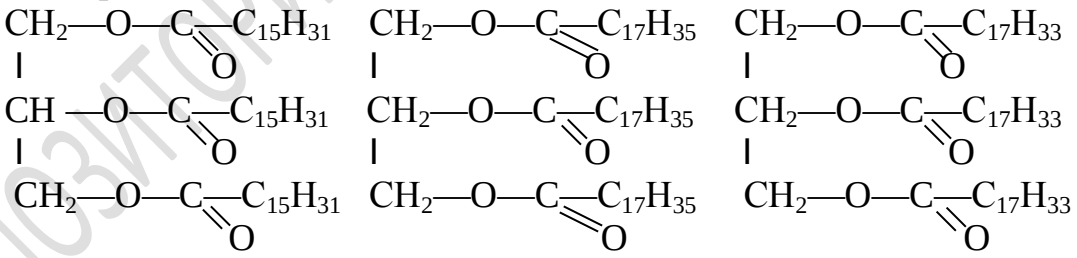
Кислоты входят в состав жиров главным образом в виде смешанных триглицеридов, т.е. таких, которые содержат остатки двух или трех разных кислот. Остатки могут занимать различные положение при углеродных атомах молекулы глицерина (последние обозначают α, β, α′, как показано выше в общей формуле триглицерида). Это существенно сказывается на свойствах смешанных триглицеридов. Простые триглицериды, содержащие три остатка какой-нибудь одной кислоты, в природных жирах встречаются сравнительно редко (когда в жире по содержанию резко преобладает какая-либо одна кислота).

В качестве примеров смешанных триглецеридов приведем пальмитоолеостеарин, содержащий остатки пальмитиновой, олеиновой и стеариновой кислот, и диолеостеарин с двумя остатками олеиновой и одним остатком стеариновой кислот:



α-пальмито-β-олео-α′-стеарин α, α′ –диолео-β-стеарин

Примерами простых триглицеридов могут служить трипальмитин, тристеарин и триолеин:



трипальмитин (твердый) $T_{пл.}$ 65 °C тристеарин (тверд.) $T_{пл.}$ 72 °C триолеин (жидкий) $T_{пл.}$ –4 °C

Жиры практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в спирте, эфире и в других органических растворителях. Температуры плавления жиров зависит от того, какие кислоты участвуют в образовании входящих в их состав глицеридов. Жиры, содержащие преимущественно остатки предельных кислот, имеют наиболее высокие $T_{пл.}$ и представляют собой твердые или мазеобразные вещества, жиры же, в составе которых содержатся остатки главным образом непредельных кислот – жидкости с более низкими температурами плавления. Так, трипальмитин и тристеарин – твердые вещества, а триолеин – жидкость с $T_{пл.}$ -4^0C.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

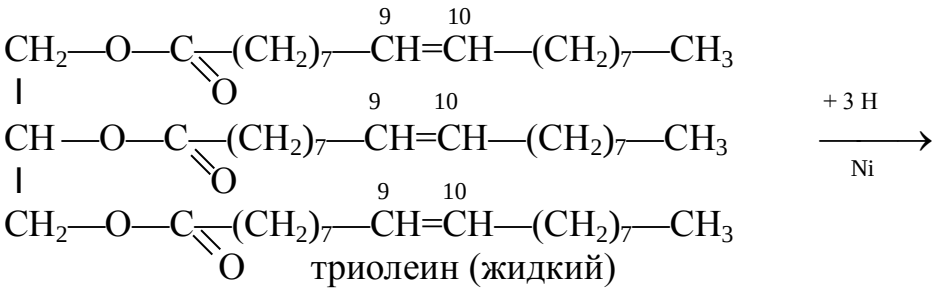
По происхождению жиры подразделяют на животные и растительные.

Животные жиры добываются из жировых тканей различных животных, из молока. Они содержат в своем составе преимущественно стеариновую и пальмитиновую кислоты и сравнительно небольшое количество олеиновой кислоты. Поэтому в большинстве своем они являются твердыми или мазеобразными веществами (говяжье, баранье или свиное сало). Однако встречаются и животные жиры, содержащие значительное количество непредельных кислот и представляющие собой жидкие вещества (ворвань, тресковый жир).

Растительные жиры обычно называют ***маслами***. Их добывают из семян и мякоти плодов различных растений. Они отличаются высоким содержанием олеиновой и других непредельных кислот и содержат лишь незначительное количество стеариновой и пальмитиновой кислот (подсолнечное, оливковое, хлопковое, льняное и др. масла). Лишь в некоторых растительных жирах преобладают предельные кислоты, и они являются твердыми веществами (кокосовое масло, масло какао и др.). Как уже было указано, наличие в растительных маслах непредельных и особенно незаменимых полиненасыщенных кислот придает им особую пищевую ценность. Некоторые растительные масла (льняное, конопляное, хлопковое), отличающиеся высоким содержанием непредельных кислот с двумя или с тремя двойными связями, а именно линолевой и линоленовой кислот, проявляют склонность на воздухе, особенно в тонких слоях, окисляться и высыхать, образуя пленки. Также масла называют высыхающими маслами. Высыхающие масла обычно используют для приготовления олиф – технических масел для разведения масленых красок. Для этого натуральные масла, богатые полиненасыщенными кислотами, варят и вводят в них в качестве добавок, ускоряющих высыхание, т.н. сиккативы (окислы свинца, соли марганца).

Гидрогенизация жиров. Жидкие жиры и масла путем каталитического присоединения водорода по месту двойных связей входящих в их состав непредельных кислот могут быть превращены в твердые жиры. Это метод называют гидрогенизацией (отверждением) жиров. Впервые он был разработан в 1906г. русским ученым С.А. Фокиным, а в 1909г. им же осуществлен в промышленном масштабе.

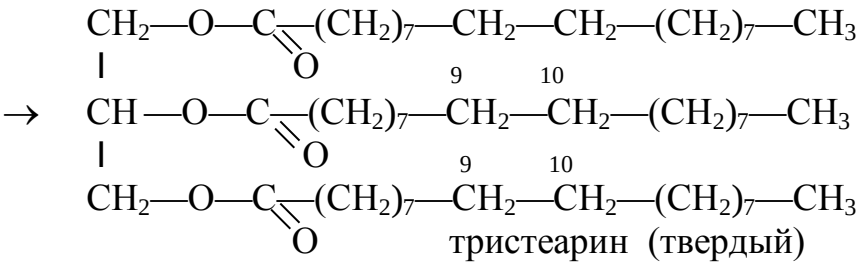
Гидрогенизацию ведут в присутствии мелкораздробленного металлического никеля (катализатор) при 160-240 ^{o}C, пропуская в нагретое масло под давлением до 3 атм. очищенный газообразный водород. При этом непредельные триглицериды превращаются в предельные. Например:



триолеин (жидкий)

9 10

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



тристеарин (твердый)

Твердый жир, получаемый путем гидрогенизации жидких растительных масел или жиров морских животных и рыб, называется саломасом. Его широко применяют для производства искусственного твердого пищевого жира – маргарина, а также в мыловарении и др. Различные сорта маргарина получают, смешивая саломас с молоком, в некоторых случаях – с яичным желтком. Получается продукт, по внешнему виду напоминающий сливочное масло, приятный запах последнего достигается введением в маргарин специальных ароматизаторов – сложных композиций различных веществ, непременной составной частью которых является диацетил ($CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$ - жидкость желтого цвета, содержится в коровьем масле.)

Гидрогенизация жиров имеет очень большое практическое значение. Потребность в твердых жирах в народном хозяйстве огромна. Из них получают наиболее ценные сорта мыл. Они удобнее для употребления в пищу. Кроме того, твердые жиры, поскольку они не содержат двойных связей (или содержат их значительно меньше, чем жидкие жиры), труднее окисляются и поэтому менее подвержены порче (прогорканию) при хранении. Применение гидрогенизации жидких жиров и масел дает возможность восполнить недостаток твердых жиров.

Воски как растительные, так и животные представляют собой в основном сложные эфиры высших карбононовых кислот и высших одноатомных спиртов. Так, например, в состав пчелиного воска входит эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта $C_{15}H_{31}$-CO-$OC_{30}H_{61}$ ($T_{пл.}$ 72 ^oC).

Тема 14: Непредельные, ароматические и дикарбоновые карбоновые кислоты

21.Непредельные карбоновые кислоты
22. Двухосновные карбоновые кислоты
23. Ароматические карбоновые кислоты

1. Непредельные карбоновые кислоты

Непредельные карбоновые кислоты являются производными непредельных углеводородов. Строение их отличается тем, что в соединенном с карбоксильной группой углеводородном радикале имеются кратные связи. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

кислоты с двойными связями. Среди них особое место благодаря некоторым специфическим особенностям химического поведения занимают α,β-ненасыщенные кислоты. Этим они отличаются от непредельных карбоновых кислот с двойной связью, удаленной от карбоксильной группы на одно или более метиленовых звеньев, которые проявляют классические свойства алкенов и карбоновых кислот.

Номенклатура и изомерия

Для наименования непредельных кислот чаще всего применяют тривиальные названия.

Простейшей α,β-ненасыщенной монокарбоновой кислотой, содержащей двойную связь, является ***акриловая кислота***:

CH_2=CH—C—OH
‖
O акриловая кислота
пропен-2-овая кислота

Следующие за ней кислоты содержат четыре углеродных атома и существуют уже виде трех изомеров:

CH_3—CH=CH—C—OH	CH_2=C—C—OH	CH_2=CH—CH_2—C—OH
‖	| ‖	‖
O	CH_3 O	O
кротоновая кислота	метакриловая к-та	винилуксусная кислота
(бутен-2-овая)	(2-метилпропен-2-овая)	(бутен-3-овая)

В скобках даны названия кислот по международной заместительной номенклатуре. Эти названия производятся как прилагательные от заместительного названия непредельного углеводорода с таким же углеродным скелетом (цифрой 1 обозначается углерод карбоксильной группы).

Изомерия непредельных кислот обусловлена изомерией углеродного скелета (кротоновая и метакриловая кислоты) и изомерией положения двойной связи по отношению к карбоксилу (кротоновая и винилуксусная кислоты).

Непредельным кислотам с двойной связью, так же как и этиленовым углеводородам, свойственна еще и геометрическая, или *цис-транс* изомерия. *Цис*- и *транс*-изомеры могут иметь совершенно разные тривиальные названия (см. таблицу):

Таблица – Номенклатура ненасыщенных карбоновых кислот

Тривиальное название	*Формула*	*Название по ИЮПАК*
Акриловая	CH_2 = CHCOOH	Пропеновая
Метакриловая	CH_2 = C-COOH CH_3	2-метилпропеновая

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Кротоновая	*транс*- $CH_3CH = CHCOOH$	*Транс*-бутен-2-овая
Изокротоновая	*цис*- $CH_3CH = CHCOOH$	*Цис*-бутен-2-овая
Винилуксусная	$CH_2 = CH\text{-}CH_2\text{-}COOH$	бутен-3-овая
….	…..	…
Олеиновая	*цис*- $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$	
Элаидиновая	*транс*- $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$	
Линолевая	$CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$	

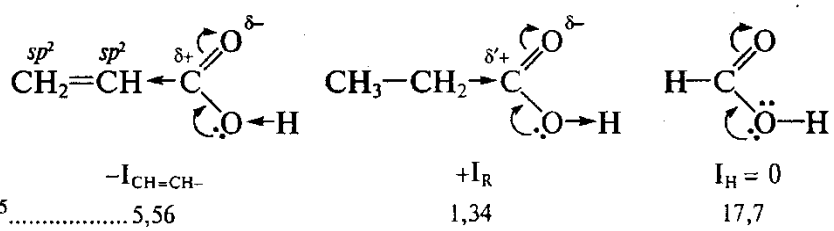
Более 30% карбоновых кислот в липидном составе биологических мембран включают непредельные кислоты C_{20}—C_{22}. В живых организмах высшие ненасыщенные карбоновые кислоты существуют исключительно в виде цис-изомеров. Так, жидкая олеиновая кислота представляет собой цис-изомер и широко распространена вопреки энергетически более устойчивому *транс*-изомеру — элаидиновой кислоте.

Способы получения непредельных карбоновых кислот основаны на уже известных методах введения в молекулу карбоксильной группы или образования двойной связи в карбоновой кислоте. Так, можно получать соединения этого типа дегидрогалогенированием α-галогенокислот или дегидратацией оксикислот, а также оксинитрилов с последующим гидролизом нитрила до карбоновой кислоты и т. п.

Особенности химических свойств. Ненасыщенные кислоты содержат кратную связь и карбоксильную группу, поэтому в ряду этих соединений сохраняются все свойства, как карбоновых кислот, так и непредельных соединений, а также проявляется специфика, вызванная присутствием обеих функций в одной молекуле и их взаимным влиянием.

Кислотные свойства. У ненасыщенных карбоновых кислот кислотные свойства несколько повышены по сравнению с насыщенными. Особенно это касается αβ-ненасыщенных кислот. Причина повышения кислотных свойств ненасыщенных кислот состоит в присутствии слабого отрицательного индукционного эффекта ненасыщенного радикала. Этот эффект связан с повышенной электроотрицательностью атомов углерода кратных связей, которые находятся в состоянии sp^2- или *sp*-гибридизации. В связи с этим возникает момент отрицательного индуктивного влияния, приводящий к увеличению частичного положительного заряда на карбоксильном атоме углерода. Это, в свою очередь, усиливает мезомерный эффект р,π-сопряжения в карбоксильной группе, увеличивает полярность связи О—Н и облегчает отщепление протона.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



$-I_{CH=CH-}$	$+I_R$	$I_H = 0$
10^{-5} 5,56	1,34	17,7

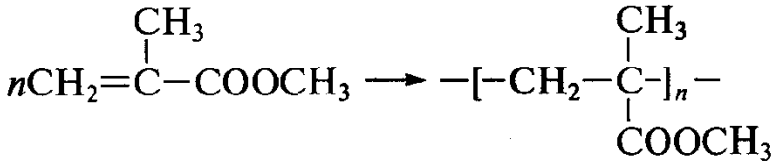
То, что повышение кислотных свойств ненасыщенных кислот — результат индуктивного влияния, показывает быстрое уменьшение констант ионизации по мере удаления винильного радикала от карбоксильной группы (индукционный эффект быстро затухает по цепи простых связей). Уже на расстоянии в два метиленовых звена кислотные свойства оказываются близки к таковым у уксусной кислоты (значение *Ка* для пентен-4-овой кислоты близко к уксусной - 2,11). Однако тот факт, что непредельная акриловая кислота оказывается заметно слабее муравьиной кислоты, показавает, что это влияние неабсолютное. Повышенная ЭО атома углерода в состоянии sp^2-гибридизации в винильном радикале, лишь уменьшает общеизвестные электронодонорные свойства углеводородных радикалов:

$$R-CH=CH-COOH$$

$\longleftarrow -I_{винил}$

$\longrightarrow +I_{алкильный\ радикал}$

Непредельные карбоновые кислоты, подобно насыщенным, способны образовывать различные производные (галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры) в реакциях нуклеофильного замещения или другими непрямыми методами синтеза. Среди производных заслуживают внимания сложные эфиры αβ-ненасыщенных кислот, которые служат мономерами в реакциях полимеризации. В частности, метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) полимеризуется, образуя **плексигласс.** Этот полимерный продукт широко применяется в консервировании биопрепаратов, изготовлении покрытий, органических стекол, бытовых и промышленных изделий.



Метилметакрилат Плексигласс

Реакции ненасыщенных кислот как непредельных соединении. Подобно соединениям этиленового ряда, ненасыщенные кислоты склонны к реакциям присоединения, окисления и полимеризации.

Реакции присоединения. В реакциях электрофильного присоединения (присоединение галогенов, галогеноводородов, воды),

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ... ИМ. Ф. СКОРИНЫ

реакционная способность непредельных кислот, особенно αβненасыщенных, понижена из-за электроноакцепторного действия карбоксильной группы (отрицательный индукционный эффект вызванный дефицитом электронов на карбоксильном углероде). Оттягивая электронную плотность на себя, карбоксильная группа обедняет электронами двойную связь, препятствуя тем самым взаимодействию π-электронного облака с электрофильным реагентом. Действительно, реакция бромирования, например, идет медленнее с акриловой кислотой, чем с этиленом:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + Br_2 \rightarrow {}^{\beta}CH_2(Br){-}{}^{\alpha}CH(Br){-}COOH$$

α,β-дибромпропионовая к-та

При этом у αβ-ненасыщенных кислот карбоксильная группа влияет на направление присоединения. Общая тенденция в реакциях присоединения такова, что в случаях взаимодействия с несимметричным реагентом водород присоединяется к α-углероду, а другой остаток реагента – к β-углеродному атому. Другими словами, присоединение галогеноводородов, воды и некоторых других соединений идет против правила Марковникова.

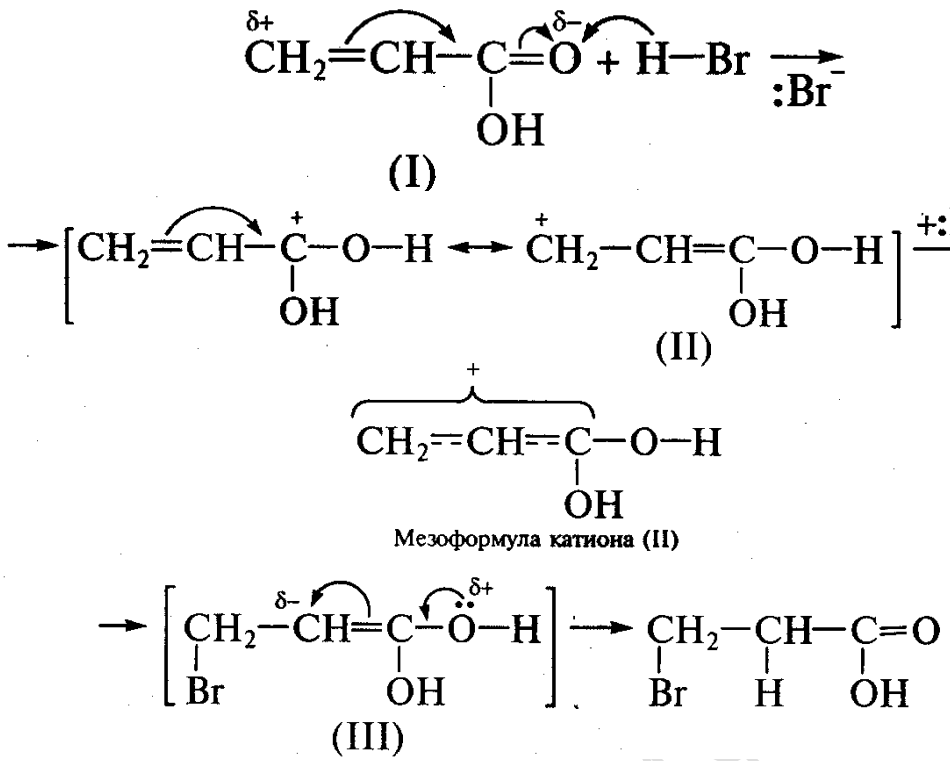
$$CH_2{=}CH{-}COOH + H{-}Br \longrightarrow CH_2(Br){-}CH(H){-}COOH$$

β-Бромпропионовая кислота

$$CH_2{=}CH{-}COOH + HOH \xrightarrow{H_2SO_4;\ 100\ ^\circ C} CH_2(OH){-}CH(H){-}COOH$$

β-Оксипропионовая кислота

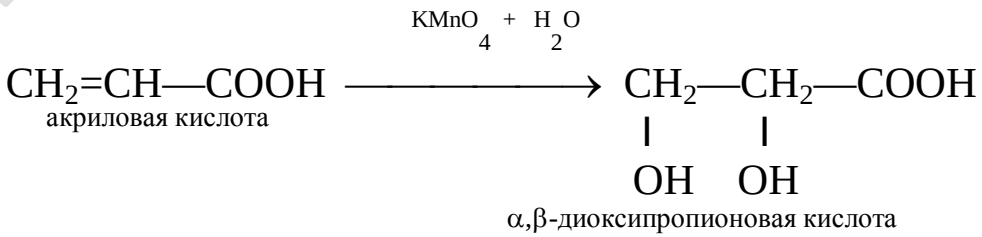
Причина подобного направления реакции состоит в действии эффекта ππ-сопряжения в молекулах αβ-ненасыщенных кислот (I). При этом электронная плотность в общем электронном облаке смещена к карбонильному кислороду. В результате протон, первым атакующий молекулу непредельной кислоты, присоединяется к карбонильному кислороду. При этом образуется резонансно-стабилизированный катион (II), в котором положительный заряд оказывается на крайнем атоме углерода. Туда на последней стадии и направляется оставшийся нуклеофил (анион). Другими словами, αβ-ненасыщенная кислота представляет собой сопряженную диеновую систему, особенностью которой, как известно, является возможность присоединения по краям сопряженной системы, в 1,4-положении (III).



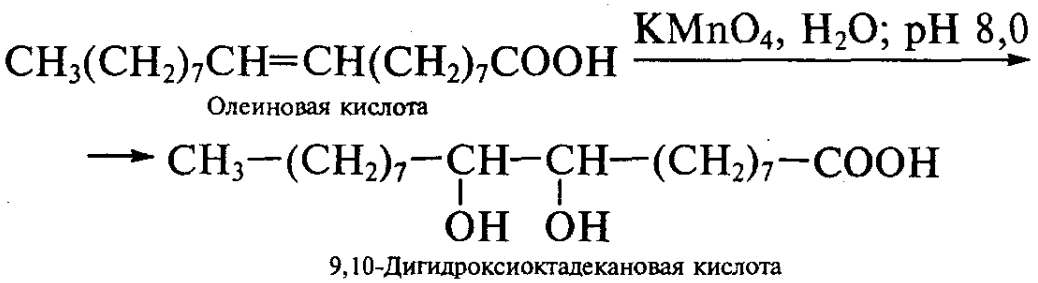
Образующийся при таком присоединении продукт (III) неустойчив и перегруппировывается с перемещением протона к α-углеродному атому, при этом вновь образуется карбонильная группа.

Реакции с бромом и иодом очень важны для качественного и количественного определения непредельных кислот. При взаимодействии с последними растворы этих галогенов теряют свою бурую окраску (обесцвечиваются), и это служит качественной реакцией на непредельные кислоты. Прибавляя растворы брома или иода до прекращения обесцвечивания, можно добиться полного насыщения всех кратных связей и по количеству израсходованного галогена определить количество кратных связей; ***на каждый моль кислоты с одной двойной связью расходуется 1 моль брома или иода.***

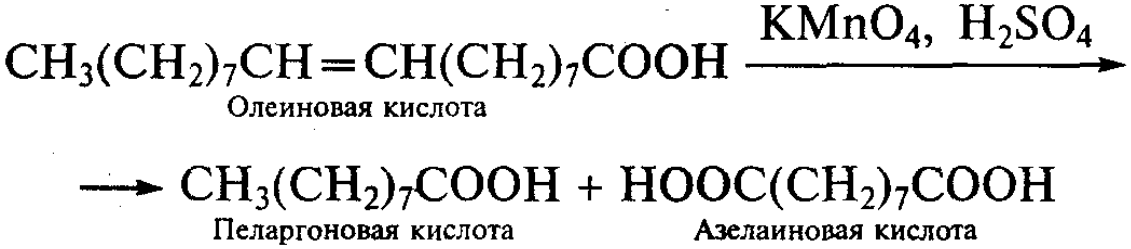
Реакции окисления. Они протекают аналогично алкенам. При обработке непредельной кислоты мягким окислителем — перманганатом калия в щелочной среде (реакция Вагнера) или пероксидом водорода в муравьиной кислоте — осуществляется гидроксилирование: Например:



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



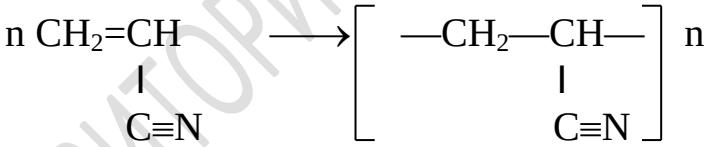
Под действием жесткого окислителя двойная связь рвется с образованием из осколков молекулы кислот и/или кетонов:



Отдельные представители непредельных одноосновных кислот

Акриловая кислота CH_2=CH—COOH.

Представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом; [$T_{кип.}$ 140 °C; $T_{пл.}$ 13 °C; d^{16}=1,062]. Большое значение имеют эфиры акриловой к-ты, применяемые в производстве пластических масс. Нитрил акриловой кислоты -акрилонитрил CH_2=CH—C≡N применяют в производстве одного из видов синтетического каучука (СКН). В присутствии катализаторов акрилонитрил полимеризуется с образованием высокомолекулярной смолы полиакрилонитрила:



Из полиакрилонитрила получают синтетическое волокно нитрон (или орлон) – один из видов искусственной шерсти. В текстильной промышленности его используют как непосредственно, так и в комбинации с др. волокнами – для выработки трикотажа, костюмных и различных технических тканей.

Метакриловая кислота (α-метилакриловая).

Ее формула CH_2=C(CH_3)-COOH. Представляет собой бесцветную жидкость с менее резким запахом, чем у акриловой кислоты; ($T_{кип.}$ = 161 °C, $T_{пл.}$=15 °C, d=1,015). Ценным продуктом является метиловый эфир метакриловой кислоты, применяемый для получения пластических масс (органического стекла).

Высшие непредельные кислоты

Наиболее важна олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$. Она имеет нормальную цепь и по числу углеродных атомов соответствует предельной стеариновой кислоте, но в связи с наличием одной двойной связи содержит на два атома водорода меньше. Двойная связь находится между 9-м и 10-м углеродными атомами. Таким образом, строение олеиновой кислоты выражается формулой

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

В очищенном виде олеиновая кислота – маслянистая жидкость; ($T_{кип.}$ 223 ^oC (при 10мм), $T_{пл.}$ 14 ^oC, d^{20}=0,898).

В виде эфира с глицерином олеиновая кислота входит в состав почти всех жиров животного и растительного происхождения и может быть выделена при их гидролизе. Особенно высоко содержание олеиновой кислоты в оливковом («прованском») масле – до 80 %.

Присоединяя по месту двойной связи водород (в присутствии катализаторов Ni, Pt), олеиновая кислота превращается в стеариновую кислоту: $CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH=CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_{16}\text{-}COOH$

Калиевые и натриевые соли олеиновой кислоты (мыла) применяют в технике, например для мытья шерсти и др.

Такое же число углеродных атомов, как у стеариновой и олеиновой кислот, и нормальную цепь имеют две важные, еще более непредельные (по сравнению с олеиновой) кислоты – линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ (две двойные связи) и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ (три двойные связи).

Они имеют следующее строение:

$$CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}\overset{13}{C}H=\overset{12}{C}H\text{-}CH_2\text{-}\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

линолевая кислота ($T_{пл.}$ = – 5 ^oC)

$$CH_3\text{-}\overset{16}{C}H_2\text{-}\overset{15}{C}H=\overset{13}{C}H\text{-}\overset{12}{C}H_2\text{-}\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH=CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

линоленовая кислота ($T_{пл.=}$ 11 ^oC)

Обе кислоты в виде эфира с глицерином, подобно олеиновой кислоте, входят в состав многих растительных масел. Особенно много их в т.н. высыхающих маслах; например, в льняном масле – до 25 % линолевой и до 58 % линоленовой кислоты (линолевая и линоленовая кислоты – незаменимые высоконепредельные кислоты жиров, необходимы для профилактики и лечения склероза сосудов и гипертонии).

а. Двухосновные карбоновые кислоты

Двухосновные карбоновые кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы, и поэтому их называют также *дикарбоновыми* кислотами. Различают предельные и непредельные двухосновные кислоты; первые являются производными предельных углеводородов,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

вторые – непредельных и содержат в молекулах двойные или тройные связи между углеродными атомами.

Наибольший интерес представляют предельные двухосновные кислоты с неразветвленной цепью углеродных атомов.

Названия двухосновных кислот, так же как и одноосновных, производят от названий природных продуктов, в которых та или иная кислота была впервые обнаружена.

Гомологический ряд двухосновных предельных кислот возглавляет щавелевая кислота (табл.). Далее идет наращивание числа метиленовых звеньев, разделяющих две карбоксильные группы.

Таблица – Номенклатура дикарбоновых кислот предельного ряда

Щавелевая	HOOC - COOH	Этандиовая
Малоновая	HOOC- CH_2 - COOH	Пропандиовая
Янтарная	HOOC-($CH_2)_2$ - COOH	Бутандиовая
Глутаровая	HOOC- $(CH_2)_3$ - COOH	Пентандиовая
Адипиновая	HOOC- $(CH_2)_4$ - COOH	Гександиовая

По международной заместительной номенклатуре названия двухосновных кислот производят от названий углеводородов, имеющих такое же число углеродных атомов, как и цепь в молекуле кислоты, *включая углеродные атомы обоих карбоксильных групп*; к названию углеводорода добавляют окончание *–диовая* и слово *кислота*. Щавелевая кислота по заместительной номенклатуре – *этандиовая кислота*, малоновая – *пропандиовая*, янтарная – *бутандиовая*, глутаровая – *пентандиовая* и т. д. Эти названия мало употребительны и встречаются главным образом в справочной литературе.

Щавелевая кислота – единственная двухосновная кислота в которой две карбоксильные группы непосредственно соединены друг с другом (находятся рядом, т.е. в положении 1,2, или, иначе, α-положении). В углеродной цепи малоновой кислоты две карбоксильные группы уже разделены одним углеродным атомом (т.е. находятся в положении 1,3, или в β-положении друг к другу) и т.д. Взаимное расположение карбоксильных групп существенно сказывается на ряде свойств двухосновных кислот.

Свойства двухосновных кислот

Физические свойства. Дикарбоновые кислоты – твердые кристаллические вещества. Низшие кислоты заметно растворимы в воде и в незначительной степени растворяются в органических растворителях. Растворимость в воде у них выше, чем у монокарбоновых кислот с

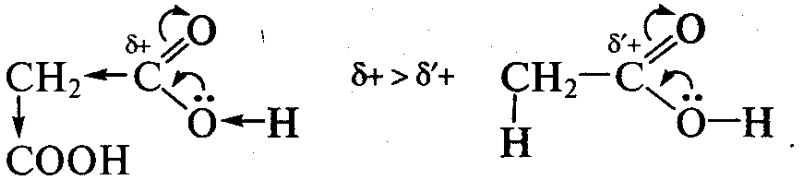
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

близкой молекулярной массой, благодаря большему числу полярных групп. Дикарбоновые кислоты образуют также больше межмолекулярных водородных связей, поэтому $T_{пл}$ у них выше, чем у монокарбоновых. Они не обладают неприятным запахом, характерным для низкомолекулярных одноосновных кислот, так как большее число водородных связей приводит к более низкому давлению пара.

Химические свойства. По химическим свойствам двухосновные кислоты аналогичны одноосновным, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекулах дух карбоксильных групп и их взаимным влиянием.

Кислотные свойства. У дикарбоновых кислот по сравнению предельными одноосновными кислотами повышены кислотные свойства. Причиной этой является не только дополнительная диссоциация по второй карбоксильной группе. На самом деле ионизация второго карбоксила протекает значительно труднее и вклад в кислотные свойства второй константы едва заметен. Электроноакцепторная группа, как известно, вызывает увеличение кислотных свойств карбоновых кислот, так как повышение δ+ на карбоксильном атоме углерода способствует усилению мезомерного эффекта рπ-сопряжения, что, в свою очередь усиливает поляризацию связи О—Н и облегчает ее диссоциацию. Этот эффект выражен тем больше, чем ближе друг к другу расположены карбоксильные группы.

Так щавелевая кислота весьма сильная кислота ($К_{дисс.}$=5,9·10^{-2}(по первой ступени)), тогда как одноосновная уксусная кислота (тоже с двумя углеродными атомами) во много раз более слабее (К= 1,76·10^{-5}). Диссоциация двухосновных кислот по второй ступени идет намного труднее, чем по первой (у щавелевой кислоты К=6,4·10^{-5}). Сила двухосновных кислот зависит от взаимного расположения карбоксильных групп в углеродной цепи: чем они более удалены друг от друга, тем кислота слабее. Поэтому щавелевая кислота (с карбоксильными группами в α-положении) является наиболее сильной двухосновной кислотой. Поэтому токсичность щавелевой кислоты связана, прежде всего, с ее высокой кислотностью, величина которой приближается к таковой у минеральных кислот. Учитывая индуктивный характер влияния, понятно, что в гомологическом ряду дикарбоновых кислот кислотные свойства резко убывают по мере удаления карбоксильных групп друг от друга:



$-I_{COOH}$ Малоновая кислота

$I_H = 0$ Уксусная кислота

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Двухосновные кислоты могут образовывать соли в результате замещения на металл либо в одной, либо в обоих карбоксильных группах и поэтому дают два ряда солей: кислые и средние соли. Например:

COONa | COOH	COONa | COONa
кислый щавелево-кислый натрий	щавелевокислый натрий (средняя соль)

Функциональные производные двухосновных кислот. Так же как и в одноосновных кислотах, гидроксил в карбоксильных группах двухосновных кислот может быть замещен различными атомами или группами. Такое замещение может произойти либо только в одной, либо в обеих карбоксильных группах, и поэтому существуют два ряда производных двухосновных кислот: *неполные* и *полные* галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и.т.д. Например:

Хлорангидриды щавелевой к-ты		Эфиры щавелевой кислоты		Амиды щавелевой кислоты	
O || C—Cl | C—OH || O	O || C—Cl | C—Cl || O	O || C—OR | C—OH || O	O || C—OR | C—OR || O	O || C—NH_2 | C—OH || O	O || C—NH_2 | C—NH_2 || O

Отношение к нагреванию. Специфической особенностью дикарбоновых кислот является отношение к нагреванию. Продукты, получаемые в каждом случае, зависят от взаимного расположения двух карбоксильных групп.

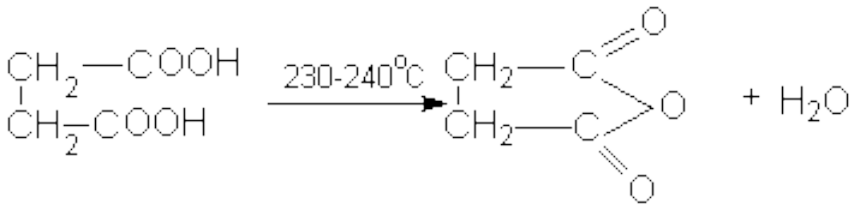
- **Щавелевая** и **малоновая** кислоты подвергаются декарбоксилированию при нагревании до температуры, близкой к плавлению: тесное соседство двух одноименно заряженных карбоксильных групп делает молекулу неустойчивой:

$$\underset{\text{Щавелевая кислота}}{HOOC-COOH} \xrightarrow{150\,^{\circ}C} \underset{\text{Муравьиная кислота}}{H-COOH} + CO_2$$

$$\underset{\text{Малоновая кислота}}{HOOC-CH_2-COOH} \xrightarrow{\text{нагрев}} \underset{\text{Уксусная кислота}}{CH_3-COOH} + CO_2$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

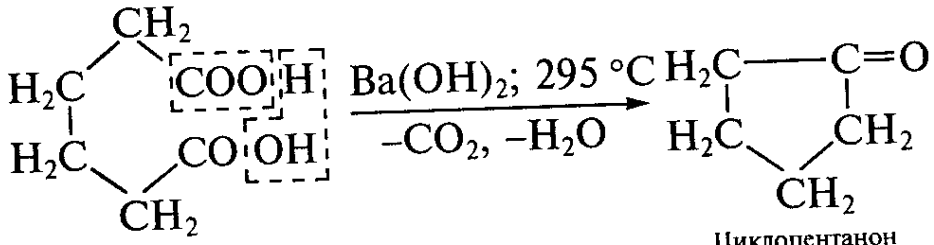
• **Янтарная** и **глутаровая** кислоты, как имеющие более устойчивые молекулы, уже не отщепляют CO_2, но подвергаются внутримолекулярной дегидратации с образованием, соответственно, пяти- и шестичленных циклических внутримолекулярных ангидридов:



янтарный ангидрид

Обычные ангидриды, образованные из двух молекул кислоты (как в ряду монокарбоновых кислот), в этом случае не образуются. Циклические ангидриды проявляют те же самые свойства, что и любые ангидриды монокарбоновых кислот.

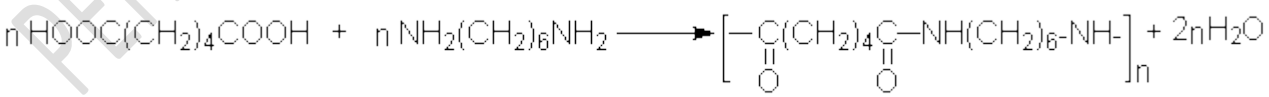
• **Адипиновая** кислота не образует достаточно устойчивого ангидрида, так как семичленный цикл, который должен был при этом образоваться, неустойчив. Зато при нагревании в присутствии оснований, например гидроксида бария, адипиновая кислота превращается в циклический кетон — циклопентанон.



Адипиновая кислота

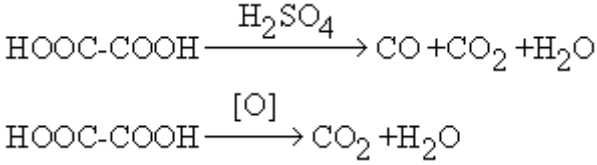
Циклопентанон

Поликонденсация. Дикарбоновые кислоты способны вступать в реакции поликонденсации с диаминами или многоатомными спиртами с образованием полиамидов или полиэфиров и выделением простых молекул: воды, спиртов и т.п. Известный пример подобной реакции – получение полиамидного волокна (найлона 66) из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



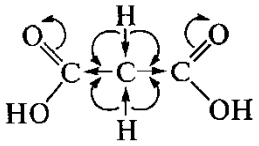
полиамид (найлон)

Отношение к окислителям. Среди двухосновных кислот очень легко окисляется щавелевая кислота, количественно превращаясь при этом в диоксид углерода и воду:



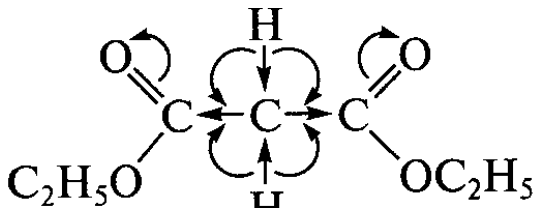
Реакция настолько чувствительна, что ее используют в объемном анализе для установления титров растворов перманганата калия; щавелевая кислота встречается в природе в виде кислой калиевой соли и содержится в кислице, щавеле, ревене.

Синтезы с малоновым эфиром. Малоновая кислота обнаруживает еще одну, помимо способности к декарбоксилированию, специфическую особенность, обусловленную электроноакцепторным влиянием карбоксильных групп. В малоновой кислоте высокой подвижностью обладают α-водородные атомы метиленовой группы. Поляризация С—Н-связей возрастает под действием отрицательного индукционного эффекта соседних карбоксильных групп и изомерного эффекта δπ-сопряжения:



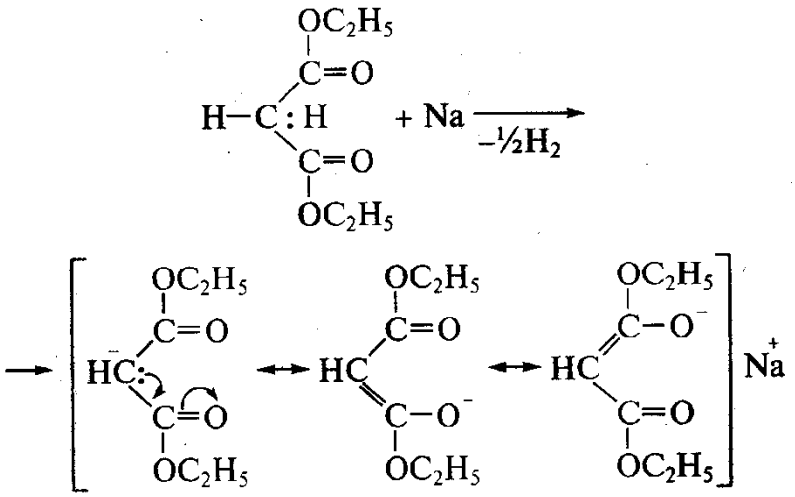
Водородные атомы настолько подвижны, что могут замещаться на металл, например при действии металлического натрия. Однако совободной кислотой это превращение невозможно, так как водородные атомы карбоксильных групп значительно подвижнее и замещаются в первую очередь.

Заместить α-водородные атомы метиленовой группы на натрий можно, лишь защитив карбоксильные группы от взаимодействия, что позволяет сделать полная этерификация малоновой кислоты. Чаще всего для этих целей используют диэтиловый эфир малоновой кислоты, который называют просто малоновым эфиром:

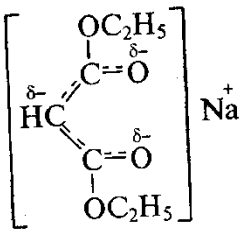


Малоновый эфир при взаимодействии с натрием, отщепляя водород, образует натрий-малоновый эфир:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



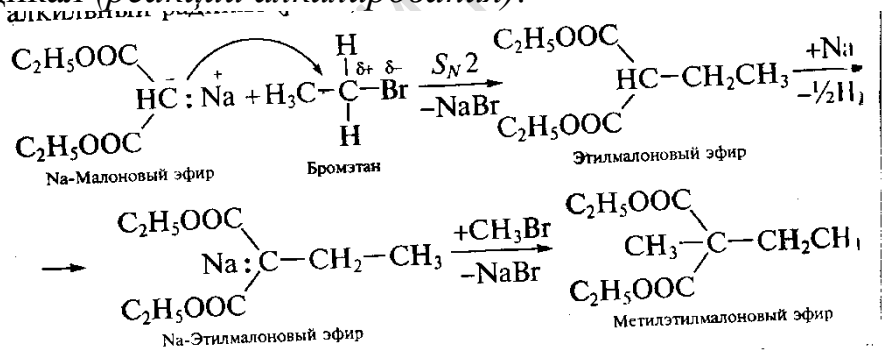
Предельные структуры натрий-малонового эфира



Мезоформула

Анион Na-малонового эфира стабилизирован сопряжением неподеленной электронной пары углерода с π-электронами связей C=O.

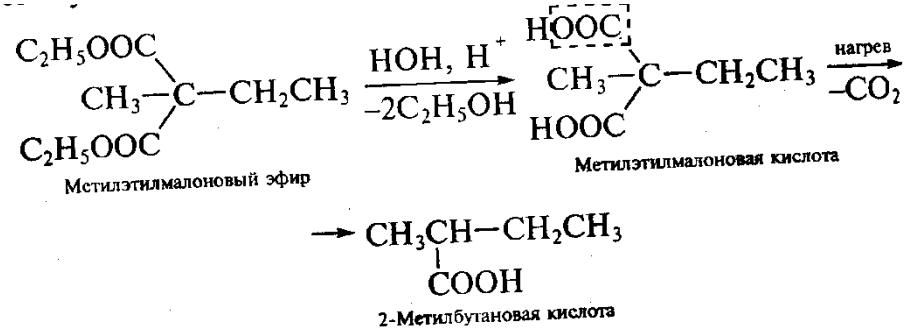
Na-Малоновый эфир как нуклеофил легко вступает во взаимодействие с разнообразными молекулами, содержащими электрофильный центр, например с галогеналканами, которые в ходе реакции нуклеофильного замещения вводят в малоновый эфир алкильный радикал *(реакции алкилирования)*:



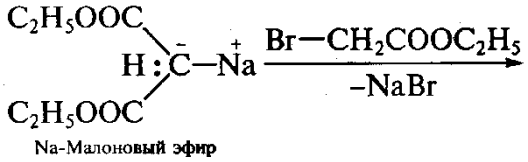
Na-Малоновый эфир Бромэтан Этилмалоновый эфир

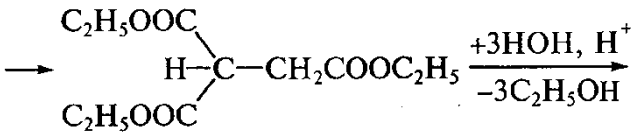
Na-Этилмалоновый эфир Метилэтилмалоновый эфир

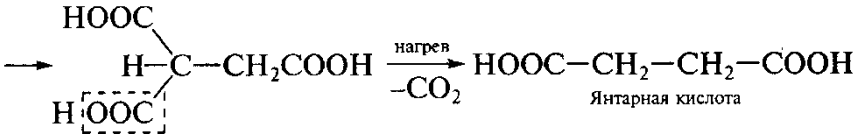
Алкилирование можно продолжить, заместив еще один водород на натрий и подвергнув полученный Na-этилмалоновый эфир повторному алкилированию. Эти реакции в сочетании с возможностью декарбоксилирования свободной малоновой кислоты открывают широкие перспективы для синтеза разнообразных соединений и в первую очередь карбоновых кислот. Так, после гидролиза полученного выше метилэтилмалонового эфира и его последующего декарбоксилирования получают замещенную монокарбоновую кислоту:



Синтезы с малоновым эфиром легко планируются. Зная, что в конечном продукте от малоновой кислоты остается фрагмент -CHз—COOH, подбирают алкилирующие агенты, содержащие радикалы необходимого строения и размера. С помощью малонового эфира можно синтезировать дикарбоновые кислоты. Для этого алкилирующий агент должен содержать карбоксильную группу, но не в свободном виде (иначе произойдет гидролиз Na-производного), а в форме эфира. Так, алкилируя Na-малоновый эфир этиловым эфиром бромуксусной кислоты, после гидролиза продукта и последующего декарбоксилирования получают двухосновную янтарную кислоту:





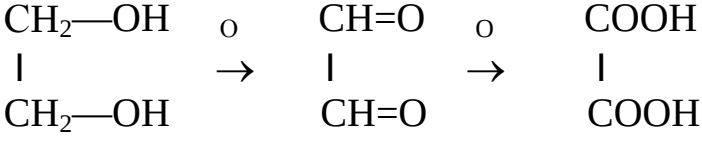


Способы получения двухосновных кислот

Синтезы двухосновных кислот аналогичны синтезам одноосновных кислот.

Окисление двухатомных спиртов (гликолей)

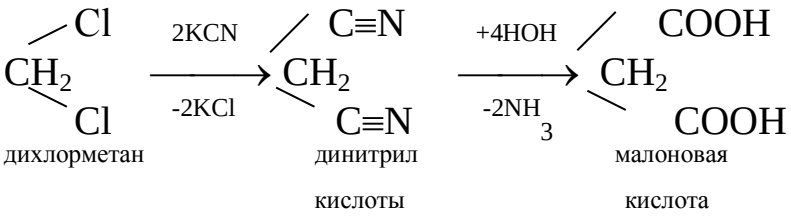
Гликоли с двумя первичными спиртовыми группами окисляются в двухосновные кислоты. В качестве одного из промежуточных продуктов образуются диальдегиды. Например:



Кислоты, полученные этим способом, содержат то же число углеродных атомов, что и исходный гликоль.

Гидролиз нитрилов

При действии солей синильной кислоты на дигалогенпроизводные образуются динитрилы двухосновных кислот; последние при гидролизе превращаются в двухосновные кислоты. Например:

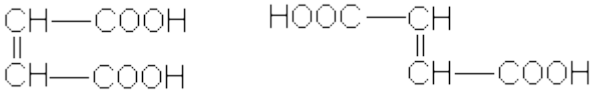


дихлорметан динитрил кислоты малоновая кислота

Таким образом, получаются кислоты с большим числом углеродных атомов, чем в исходном дигалогенпроизводном (наращивание цепи).

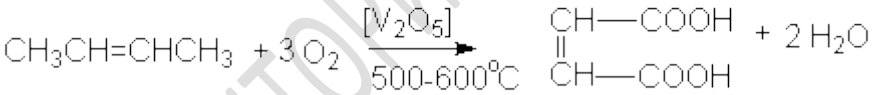
Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

Важнейшими из соединений этого ряда являются малеиновая кислота и фумаровая кислота, которые относятся друг к другу как *цис*- и *транс*- изомеры.

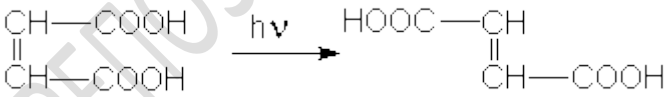


малеиновая кислота фумаровая кислота

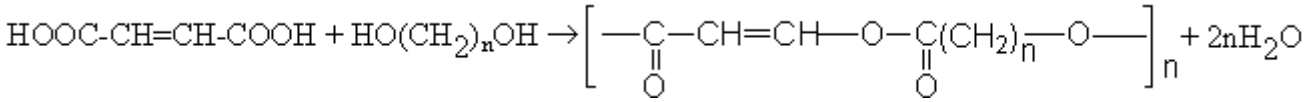
Малеиновая кислота получается каталитическим парофазным окисление бензола и бутена –2.



Фумаровая кислота получается фотохимической изомеризацией малеиновой кислоты.



Фумаровая и малеиновая кислоты могут использоваться в качестве сырья для получения полиэфирных волокон.



3 Ароматические карбоновыекислоты

Ароматические карбоновые (аренкарбоновые) кислоты содержат карбоксильную группу в ароматическом кольце или боковой цепи. По

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

количеству карбоксильных групп различают моно-, ди- и поликарбоновые кислоты.

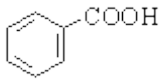
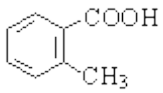
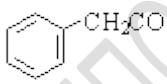
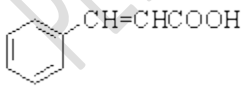
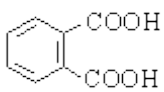
Ароматические кислоты, содержащие в молекулах одну карбоксильную группу, называются *одноосновными кислотами,* содержащие две карбоксильные группы — *двухосновными* и т. д.

Карбоксильная группа в молекуле кислоты может находиться в бензольном ядре и в боковой цепи ароматического углеводорода.

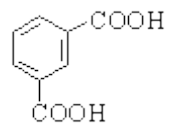
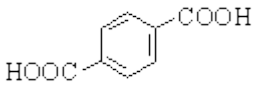
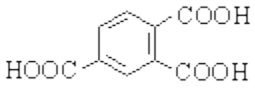
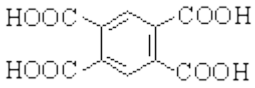
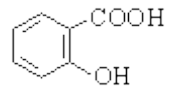
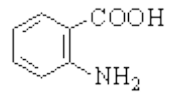
- Если карбоксильная группа находится в бензольном ядре ароматической кислоты, название кислоты обычно производят от названия бензойной кислоты, указывая предварительно те группы, которые, кроме карбоксила, замещают атомы водорода в бензольном ядре. Так, кислота C6H4(NO2) • COOH называется ***нитробензойной.***
- Если карбоксильная группа находится в боковой цепи ароматического углеводорода, название ароматической кислоты обычно производят от названия соответствующей жирной кислоты. Например, кислоту $C_6H_5–CH_2–COOH$ называют *фенилуксусной кислотой.* Многие ароматические кислоты имеют эмпирические наименования.

Примеры номенклатуры аренкарбоновых кислот и их замещенных приведены в таблице.

Таблица– Номенклатура ароматических карбоновых кислот

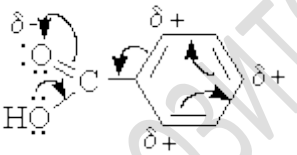
Формула	Тривиальное название	Систематическое название
	Бензойная	Бензолкарбоновая
	о-Толуиловая	2-Метилбензойная
	Фенилуксусная	Фенилэтановая
	Коричная	3-Фенилпропеновая
	Фталевая	о-Бензолдикарбоновая

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

	Изофталевая	м-Бензолдикарбоновая
	Терефталевая	п-Бензолдикарбоновая
	Тримеллитовая	1,2,4-Бензолтрикарбоновая
	Пиромеллитовая	1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая
	Салициловая	2-Гидроксибензойная
	Антраниловая	2-Аминобензойная

Физические свойства. Ароматические кислоты представляют собой твердые кристаллические вещества. Низшие гомологи несколько растворимы в воде и перегоняются с водяным паром. Ароматические кислоты хорошо растворимы в спирте и эфире.

Бензольное кольцо и карбоксильная группа образуют сопряженную систему. Карбоксильная группа действует как электроноакцептор (-I и –M-эффекты).



В результате аренкарбоновые кислоты превышают по кислотности насыщенные и α,β-непредельные карбоновые кислоты.

На силу аренкарбоновых кислот влияет природа и положение заместителя в ароматическом кольце. Это влияние согласуется с электронными эффектами заместителей.

Значения pK_a для замещенных бензойных кислот X-C_6H_4-COOH.

X	CH_3	F	Cl	Br	I	OH	OCH_3	NO_2
Положение								

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

мета	4,24	3,86	3,83	3,81	3,86	4,08	4,09	3,45
пара	4,34	4,14	3,99	4,00	3,92	4,58	4,47	3,43

Для бензойной кислоты pK_a=4,17.

Таким образом, заместители, проявляющие –М- и –I-эффекты (NO_2), увеличивают кислотность, причем из *пара*-положения в большей степени, чем из *мета*-положения. Заместители с +М-эффектом, превышающим –I-эффект (ОН, OCH_3), из *пара*-положения уменьшают, а из *мета*-положения увеличивают кислотность. Заместители с –I-эффектом, превышающим +М-эффект (галогены), увеличивают кислотность, причем из *мета*-положения в большей степени, чем из *пара*-положения.

При оценке влияние положения заместителя на кислотность следует иметь в виду, что *пара*-положение находится в сопряжении с карбоксильной группой, что обеспечивает влияние мезомерного эффекта заместителя, находящегося в этом положении, на кислотный центр. Из *мета*-положения М-эффект заместителя передается только на атомы углерода ароматического кольца.

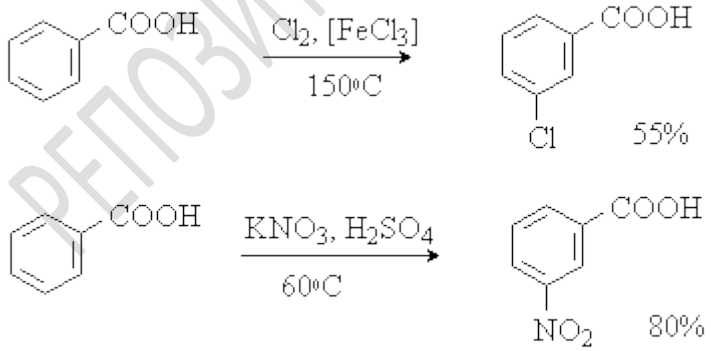
Химические свойства

Кислотные свойства

Реакции аренкарбоновых кислот по карбоксильной группе аналогичны соответствующим превращениям алифатических карбоновых кислот.

Реакции замещения в ароматическом кольце

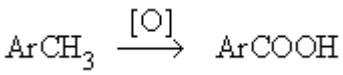
Аренкарбоновые кислоты вступают в реакции с электрофилами с образованием продуктов электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования) в бензольном кольце. Реакции протекают в жестких условиях, заместитель вступает преимущественно в *мета*-положение к карбоксильной группе.



Способы получения ароматических кислот:

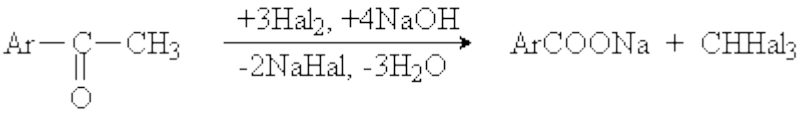
1) Реакции окисления. Аренкарбоновые кислоты, содержащие карбоксильую группу, связанную с ароматическим кольцом, получают окислением алкиларенов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

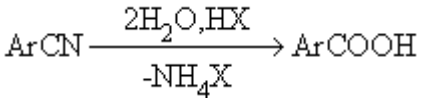


В качестве окислителей используют $KMnO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, кислород в присутствии солей Co и Mn.

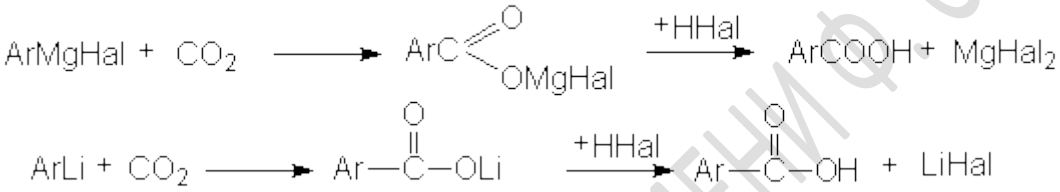
Метилкетоны также могут быть окислены в кислоты, лучше всего действием галогенов в щелочной среде (галоформная реакция):



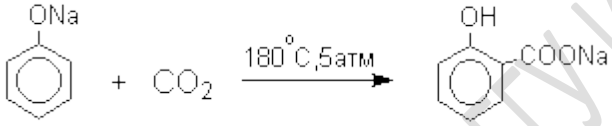
2) Реакции гидролиза. Наиболее широко используют гидролиз нитрилов, которые могут быть получены из галогенаренов или солей арилдиазония:



3) Карбоксилирование магний- и литийорганических соединений



4) Карбоксилирование фенолятов (реакция Кольбе-Шмидта)

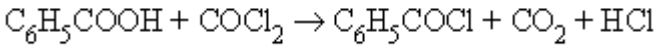


Важнейшие представители

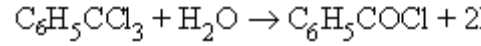
Бензойная кислота – бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется. В промышленности ее получают окислением толуола кислородом в присутствии бензоатовCo и Mn. Обладает всеми свойствами монокарбоновых кислот. Используется как исходное вещество в синтезе красителей, душистых веществ, лекарственных препаратов. Обладает бактерицидными свойствами. Используется как консервант пищевых продуктов.

Бензоилхлорид – высококипящая бесцветная жидкость, лакриматор. Бензоилхлорид получают:

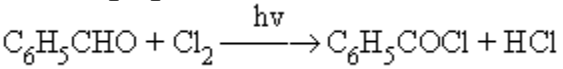
- из бензойной кислоты и фосгена



- неполным гидролизом бензтрихлорида



- хлорированием бензальдегида



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

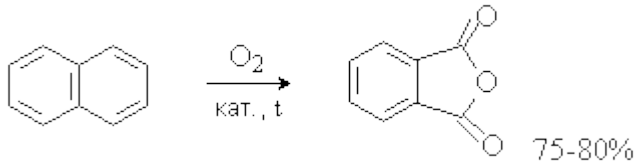
Используется как бензоилирующий агент. Хлорангидриды ароматических карбоновых кислот обладают большей устойчивостью к гидролизу, чем их алифатические аналоги.

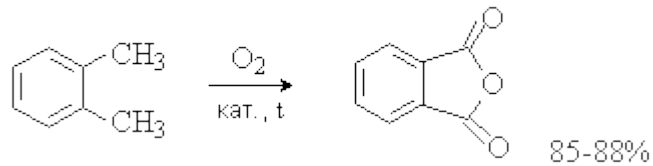
Ароматические дикарбоновые кислоты

1. Методы получения

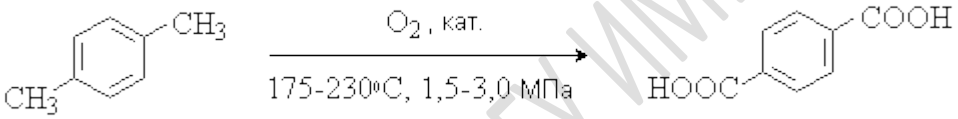
Основной метод получения – окисление диметиларенов.

Фталевую кислоту в виде ангидрида в промышленности получают окислением о-ксилола или нафталина кислородом воздуха в присутствии катализаторов на основе V_2O_5-TiO_2 при 350-400^{0}С:

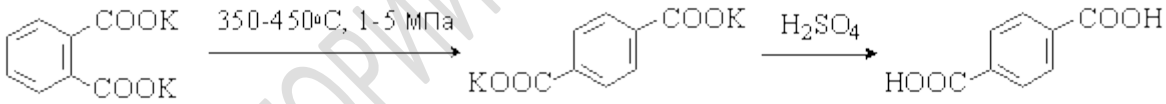




Терефталевую кислоту получают окислением п-ксилола кислородом в уксусной кислоте в присутствии солей Co и Mn:



Другой промышленный метод получения терефталевой кислоты – изомеризация дикалиевой соли о-фталевой кислоты:



Химические свойства арендикарбоновых кислот в основном аналогичны свойствам монокарбоновых кислот. Они дают все реакции, характерные для карбоксильной группы. Арендикарбоновые кислоты по первой ступени являются более сильными кислотами, чем монокарбоновые

Таблица – р$К_а$ аренкарбоновых кислот

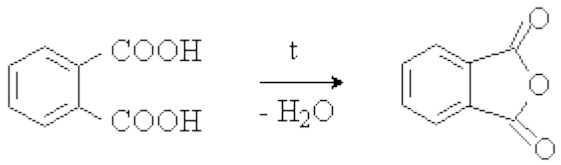
Кислота	р$К_{a1}$	р$К_{a2}$
Бензойная кислота	4,17	-
Фталевая кислота	2,95	5,41
Изофтелевая	3,46	4,46

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

кислота		
Терефталевая кислота	3,51	4,82

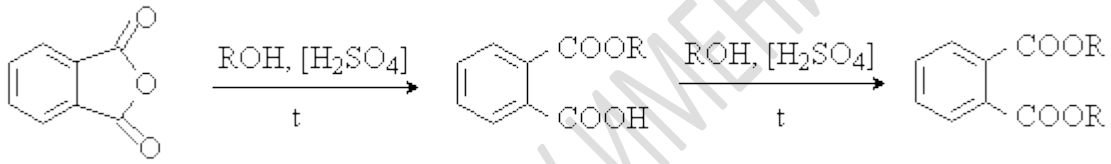
Важнейшие представители

Фталевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество, мало растворима в воде. При нагревании в присутствии дегидратирующих агентов легко превращается во фталевый ангидрид:



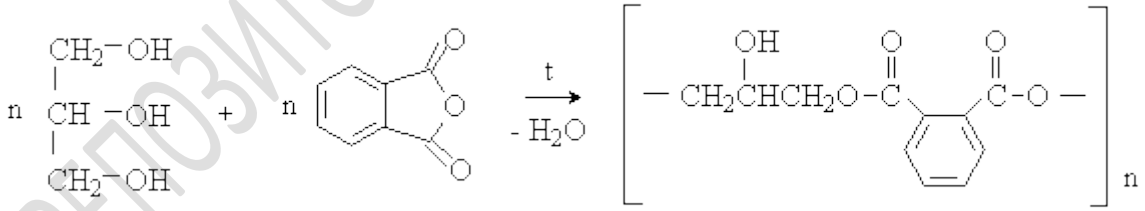
Практическое применение имеют производные фталевой кислоты – ангидрид, имид, сложные эфиры.

Фталевый ангидрид – бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется. При взаимодействии со спиртами в присутствии серной кислоты дает сложные моно- и диэфиры:

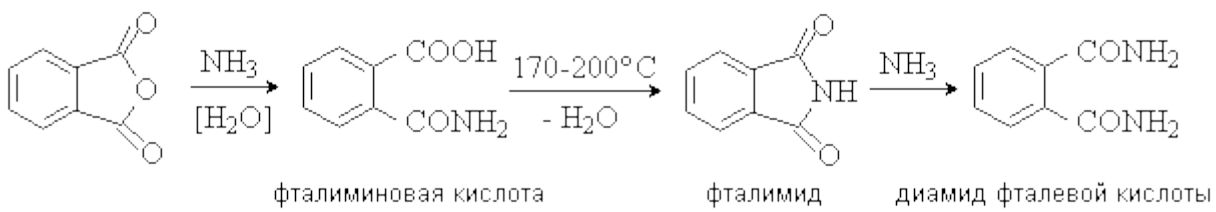


Диалкиловые эфиры фталевой кислоты (диалкилфталаты) используют как пластификаторы полимеров, высококипящие растворители, репелленты.

С многоатомными спиртами фталевый ангидрид образует полиэфиры. Например, на основе фталевого ангидрида и глицерина получают алкидные (глифталевые) смолы:

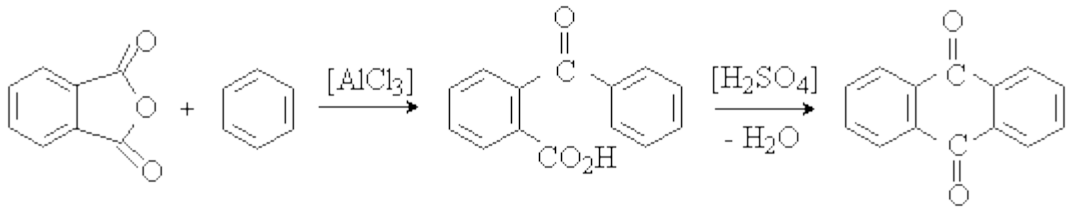


С аммиаком и первичными аминами фталевый ангидрид в зависимости от условий дает фталиминовую кислоту, фталимид или диамид фталевой кислоты:

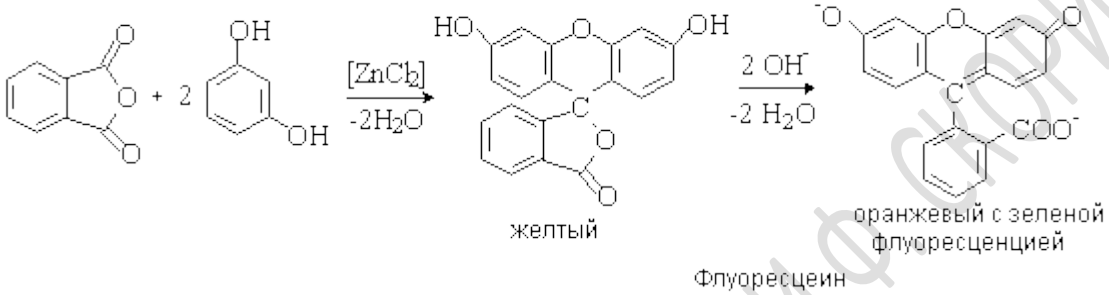


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Ацилирование фталевым ангидридом бензола и алкилбензолов приводит к о-ароилбензойным кислотам и далее к антрахинонам:



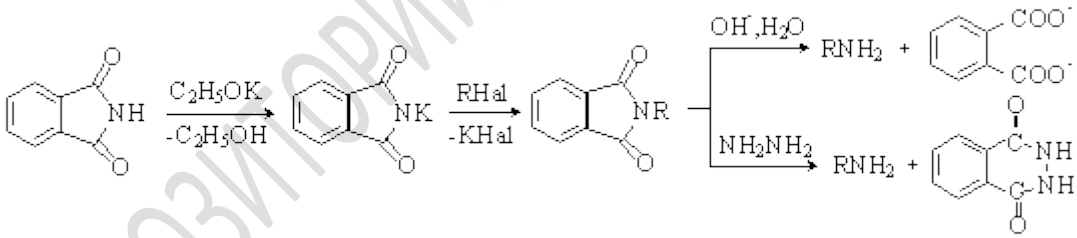
При конденсации фталевого ангидрида с фенолами образуются производные трифенилметана, которые называют фталеинамина. Их используют как индикаторы и красители (фенолфталеин, флуоресцеин):



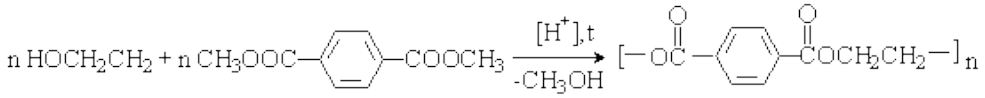
Флуоресцеин

Фталимид – *б*есцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется.

Фталимид является NH-кислотой (pK_a=9,9). Он растворяется в водных растворах щелочей. При этом происходит его постепенный гидролиз с раскрытием цикла и образованием фталиминовой кислоты. В безводных средах под действием оснований образуются соли фталимида, которые используются в органическом синтезе для получения первичных аминов (синтез Габриэля):



Терефталевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество, мало растворима в воде и органических растворителях. Крупнотоннажный промышленный продукт. Её диметиловый эфир (диметилтерефталат) используется для получения полиэтилентерефталата, который применяют для изготовления синтетического волокна лавсан:



лавсан

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тема 15: Амины. Азо- и диазосоединения

1. Амины. Общая характеристика
2. Химические свойства алифатических аминов
3. Особенности химических свойств ароматических аминов
4. Способы получения аминов
5. Азо- и диазосоединения

1. Амины. Общая характеристика

Амины представляют собой наиболее важные органические соединения азота. Простейшие алкиламины можно рассматривать как производные аммиака, у которого один, два или три атома водорода замещены на алкильный радикал.

Амины классифицируют по двум структурным признакам:

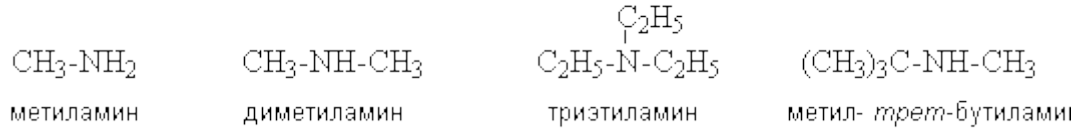
- *по количеству радикалов*, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины;
- *по характеру углеводородного радикала* амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

Таблица - Классификация аминов

АМИНЫ	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	CH_3NH_2 Метиламин	$(CH_3)_2NH$ Диметиламин	$(C_3)_3N$ттриметиламин
Ароматические	$C_6H_5NH_2$ Фениламин (анилин)	$(C_6H_5)_2NH$ Дифениламин	$(C_6H_5)_3N$ Трифениламин
Смешанные	-	C_6H_5-NH-CH_3 Метилфениламин	C_6H_5-N$(CH_3)_2$ Диметилфениламин

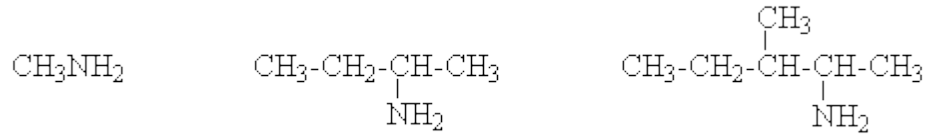
Номенклатура

- Названия аминов образуют от названий углеводородных радикалов, связанных с азотом, с добавлением окончания ***амин***. Заместители перечисляют в порядке старшинства.



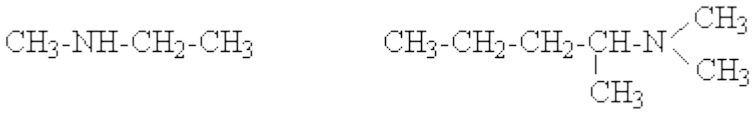
- В систематической номенклатуре перед названием соответствующего углеводорода ставится приставка ***амино-*** с указанием цифрой положения аминогруппы:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



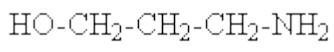
метанамин 2-бутанамин 3-метил-2-пентанамин

В этом случае вторичные и третичные амины называют как N-замещенные производные первичных аминов:



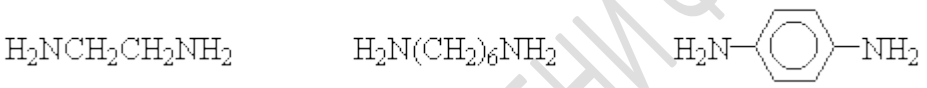
N-метилэтанамин N,N-диметил-2-пентанамин

Если молекула содержит другие функциональные группы, обозначаемые в суффиксе, то аминогруппу обозначают префиксом ***амино-***



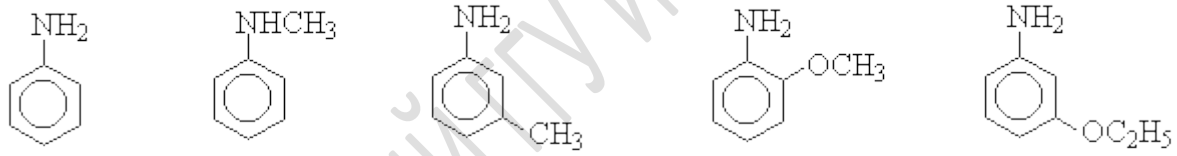
3-амино-1-пропанол

Названия диаминов образуют от названий соответствующих двухвалентных радикалов или названия родоначальной структуры с добавлением суффикса “диамин”.



этилендиамин, этандиамин гексаметилендиамин, 1,2-гександиамин п-фенилендиамин

Многие ароматические амины имеют тривиальные названия.

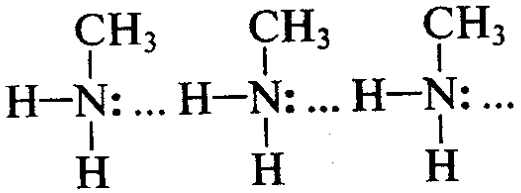


анилин, фениламин N-метиланилин м-толуидин, 3-аминотолуол о-анизидин м-фенетидин

Среди структурных изомеров в ряду алифатических аминов встречаются изомеры по положению аминогруппы, а также связанные с изомерией радикалов (метамерия) и цепи.

Физические свойства. Низшие алифатические амины представляют собой газообразные, легко воспламеняющиеся вещества, средние – жидкие высшие – твердые соединения. Запах низших аминов сходен с запахом аммиака. Высокомолекулярные амины обладают характерным запахом рыбы.

Первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи и имеют температуры кипения выше, чем соответствующие им неполярные соединения:



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Однако водородные связи в аминах не столь прочны, как в спиртах и карбоновых кислотах, поэтому амины ассоциированы меньше и кипят при более низких температурах, чем спирты с близкой молекулярной массой. Третичные амины не имеют водородных атомов и не образуют водородные связи, поэтому их температуры кипения близки к таковым неполярных соединений.

Низшие алифатические амины легко растворимы в воде, что также обусловлено образованием водородных связей с молекулами воды. У высших членов гомологического ряда растворимость в воде уменьшается по мере увеличения алкильного радикала. Амины растворяются и в менее полярных растворителях: эфирах, спиртах, бензоле.

Электронное строение. Атом азота в аминах алифатического ряда находится в состоянии sp^3-гибридизации. Четыре гибридные орбитами образуют тетраэдрическую пространственную структуру, в которой три орбитали формируют пирамиду:

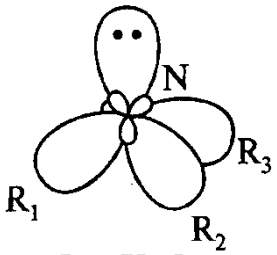
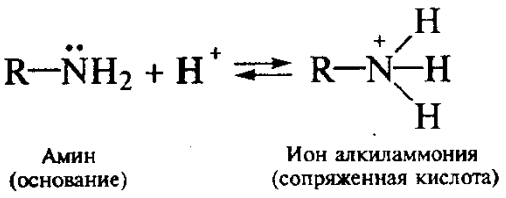


Рисунок 1 – Электронное строение молекулы амина

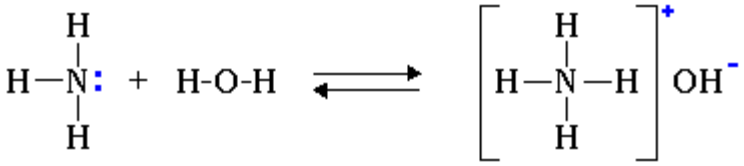
Четвертая орбиталь несет неподеленную электронную пару (рис.). Амины по химическим свойствам во многом напоминают аммиак. Атом азота, стремящийся предоставить в общее пользование с другими атомами свою неподеленную электронную пару, обуславливает основность аминов**,** с одной стороны, и их способность выступать в качестве нуклеофильных реагентов — с другой.

2 Химические свойства алифатических аминов

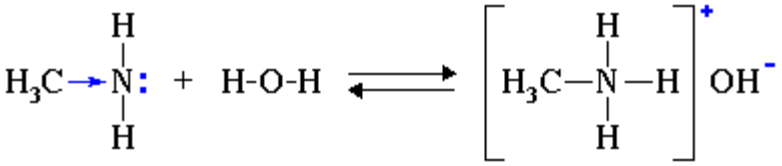
Свойства аминов как оснований. Отличительной чертой аминов является их свойство действовать как основание. Благодаря неподеленной электронной паре на атоме азота амины, подобно аммиаку, способны присоединять протон. И в этом отношении они представляют собой типичные основания Бренстеда.



Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:



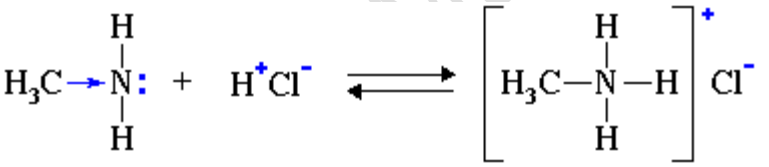
гидроксид аммония



гидроксид метиламмония

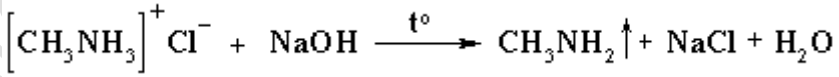
Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет +*I*-эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:



хлорид метиламмония

Соли аминов обычно являются твердыми веществами и в отличие от свободных аминов не растворимы в органических растворителях, но хорошо растворимы в воде. Подобно солям аммония, они превращаются под действием щелочей в свободный амин:



Чем больше радикалов при азоте, тем сильнее выражено их влияние. Поэтому при переходе от первичных к третичным аминам основные свойства должны возрастать. Действительно, в газовой фазе или в неполярной среде (например, в растворе хлорбензола) справедлив ряд:

Однако в полярной среде, в частности в водном растворе, эта тенденция сохраняется лишь при переходе от первичных к вторичным

аминам. Третичные амины обнаруживают резкое снижение константы ионизации *К*.

В случае полярного растворителя уменьшение основности третичных аминов вызывается снижением эффекта *сольватации,* который стабилизирует ион алкиламмония. Поскольку в случае третичного амина три алкильных радикала занимают пространство вокруг атома азота, стабилизация молекулами растворителя положительного заряда на нем затруднена.

Амины как кислоты. Первичные и вторичные амины при взаимодействии с сильными основаниями могут замещать подвижный водород при азоте на металл, обнаруживая свойства кислот.

Такими основаниями могут служить щелочные металлы и металлорганические соединения

$$2R{-}NH_2 + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Алкиламид натрия}}{2R{-}\bar{N}HNa^+} + H_2$$

$$R_2NH + \underset{\text{Бутиллитий}}{C_4H_9Li} \longrightarrow \underset{\text{Диалкиламид лития}}{R_2\bar{N}Li^+} + C_4H_{10}$$

Такое поведение аминов аналогично спиртам или воде, однако кислотные свойства аминов значительно слабее в сравнении со спиртами.

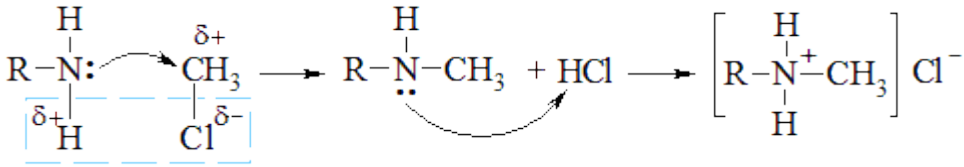
Ацилирование аминов. Первичные и вторичные амины легко подвергаются ацилированию, в первую очередь галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот:

$$\underset{\text{Этиламин}}{CH_3CH_2NH_2} + \underset{\text{Уксусный ангидрид}}{(CH_3CO)_2O} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Ацетилэтиламин}\\(\text{N-этилацетамид})}}{CH_3CH_2NHCOCH_3} + \underset{\text{Уксусная кислота}}{CH_3COOH}$$

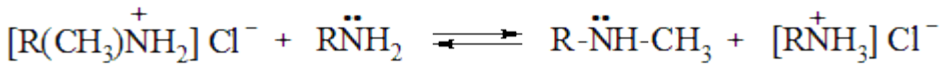
Мягким ацилирующим агентом в реакции с аминами могут служить и сложные эфиры карбоновых кислот. Эти реакции аналогичны взаимодействию самого аммиака с производными кислот и протекают по механизму нуклеофильного замещения, при этом нуклеофилом является соответствующий амин.

Алкилирование аминов. Реакция идет по механизму нуклеофильного замещения галогена в галогеналкане. Нуклеофильным реагентом является амин за счет неподеленной электронной пары атома азота.

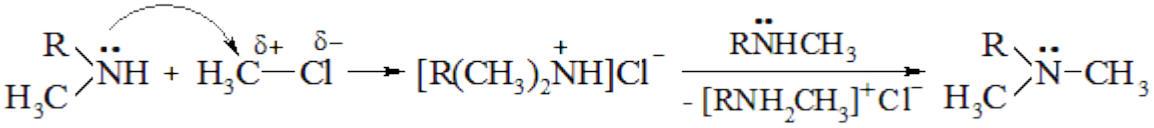
- На первой стадии реакции первичный амин превращается во вторичный с выделением галогеноводорода. Продукты этой стадии взаимодействуют между собой, образуя аммониевую соль:



- На второй стадии реакции аммониевая соль разрушается под действием другой молекулы исходного амина, выступающего в роли основания:



- При избытке галогеналкана образовавшийся вторичный амин превращается в третичный:



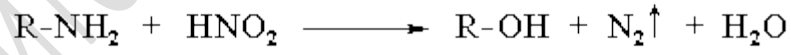
В качестве нуклеофильного реагента может использоваться не только амин, но и аммиак (реакция алкилирования аммиака). Действуя избытком аммиака, получают преимущественно первичные амины. Обычно при алкилировании аммиака и аминов образуется смесь первичных, вторичных, третичных аминов и алкиламмониевых солей. Для выделения аминов из этих солей применяются растворы оснований (например, NaOH):

$$[R_3NH]^+Cl^- + NaOH \longrightarrow R_3N + NaCl + H_2O$$

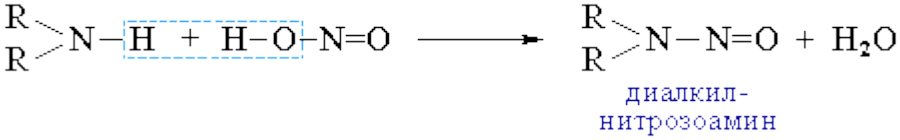
Нитрозирование аминов *(взаимодействие с азотистой кислотой).* Азотистая кислота HNO_2 - неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется HNO_2, как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислотой: $KNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + KCl$

Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами.

- ***Первичные алифатические амины*** с HNO_2 образуют ***спирты***. Характерным признаком реакции является выделение азота (дезаминирование аминов):



- ***Первичные ароматические амины*** при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя ***фенолы*** и выделяя азот. При низкой температуре (около 0 °С) реакция идет иначе (см. п 3).
- ***Вторичные амины*** (алифатические, ароматические и смешанные) под действием HNO_2 превращаются в ***нитрозоамины*** $R_2N\text{-}N{=}O$ – маслообразные вещества желтого цвета (*нитрозо* – название группы -N=O):

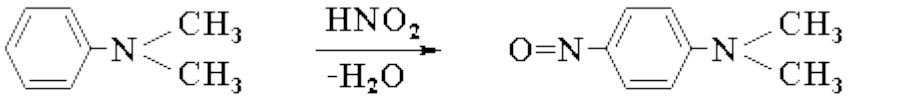


- ***Третичные алифатические амины*** при комнатной температуре и низкой концентрации HNO_2 с ней не реагируют. Реакция при нагревании

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

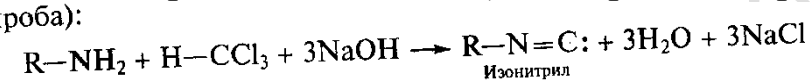
приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.

- ***Третичные жирноароматические амины*** при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в ***пара-нитрозопроизводные*** (кристаллические вещества зеленого цвета):

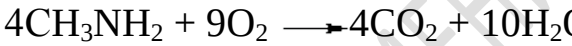


N,N-диметиланилин — *N,N*-диметил-4-нитрозоанилин

Изонитрильная реакция. Нагревание первичных аминов с хлороформом в избытке щелочи приводит к образованию изонитрилов, обладающих очень неприятным запахом (изонитрильная проба)

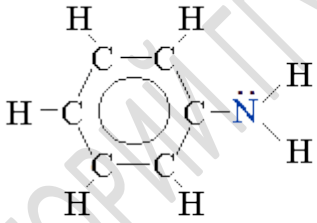


Окисление аминов. Алифатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака, низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени. Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:

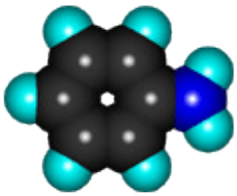


3. Особенности химических свойств ароматических аминов

Анилин (*фениламин*) $C_6H_5NH_2$ – важнейший из ароматических аминов:



структурная формула



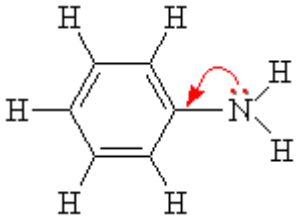
модель молекулы

Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. 184 °С, т. пл. – 6 °С). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

Ароматические амины являются более **слабыми основаниями, чем аммиак,** поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π-электронами.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



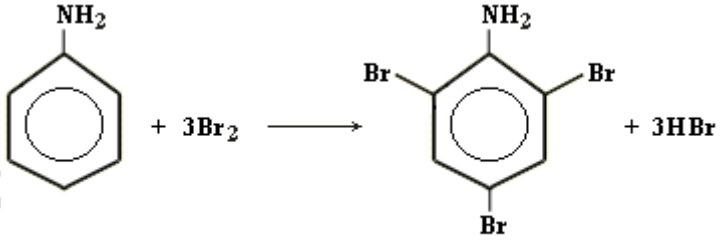
Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H_2SO_4), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет. Таким образом, основные свойства изменяются в ряду:

$C_6H_5NH_2 < NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$ (в газовой фазе)

Для анилина характерны реакции, как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

С другой стороны, бензольное кольцо под влиянием аминогруппы становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-трибромманилина (белый осадок):



2,4,6-трибромманилин

Аминогруппа - заместитель 1-го рода (активирующий *орто-пара*-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре). Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением π-электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+*M*-эффект аминогруппы):

Практическое значение имеет реакция взаимодействия анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0°С). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений:

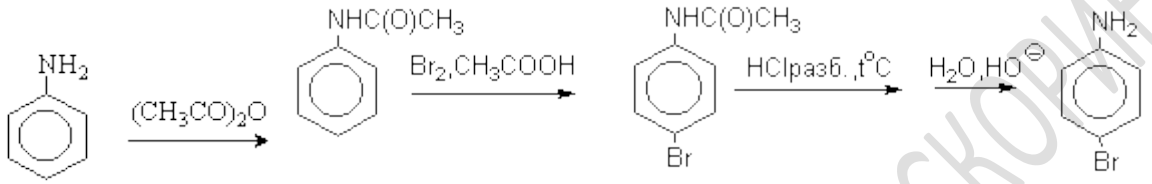
$$\underset{\text{анилин}}{C_6H_5NH_2} + KNO_2 + 2HCl \xrightarrow{0^\circ C} \underset{\text{хлорид фенилдиазония}}{[C_6H_5-N\equiv N]^+ Cl^-} + KCl + 2H_2O$$

При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:

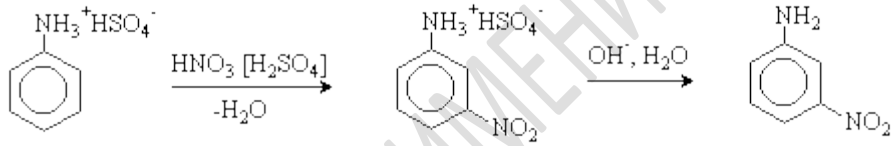
$$C_6H_5\text{–}NH_2 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5\text{–}OH + N_2\uparrow + NaCl + H_2O$$

Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.

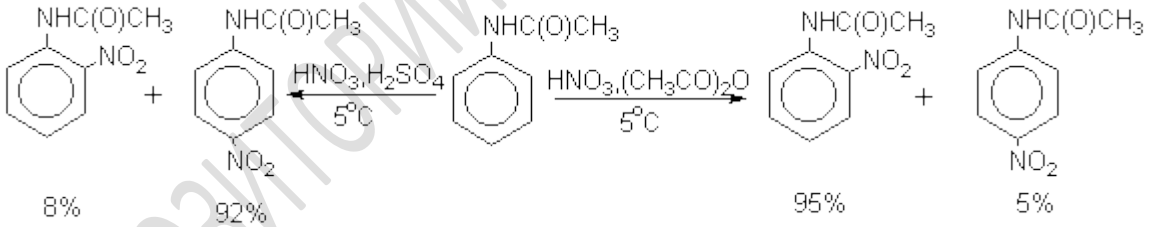
Ацилирование анилина. Для получения моногалогенпроизводных активирующее действие аминогруппы снижают путем ацилирования. После снятия ацильной защиты путем гидролиза получают свободный амин.



Нитрование анилина. При нитровании нитрующей смесью амины окисляются. Кроме того, из-за солеобразования по аминогруппе образуется м-изомер ($-NH_3^+$ - ориентант II рода).



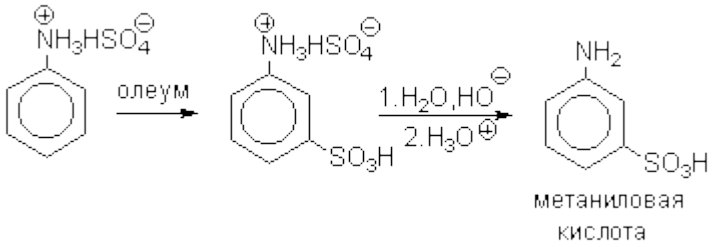
Для введения нитрогруппы в *орто*- или *пара*-положение к аминогруппе последнюю защищают ацилированием. Варьируя условия реакций (температуру, нитрующие агенты), можно проводить нитрование региоселективно.



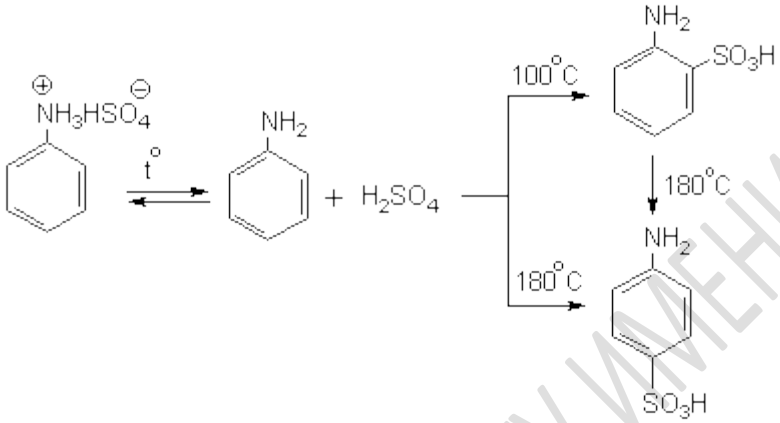
После снятия ацетильной защиты получают свободные *орто*- и *пара*-нитроанилины.

Сульфирование анилина. Сульфированием ароматических аминов получают аминосульфокислоты. В 90-100%-ной серной кислоте или олеуме амин полностью находится в протонированной форме. Аммониевая группа NH_3^+ как сильный электроакцепторный заместитель вызывает резкое замедление реакции сульфирования и ориентирует замещение в *мета*-положение.

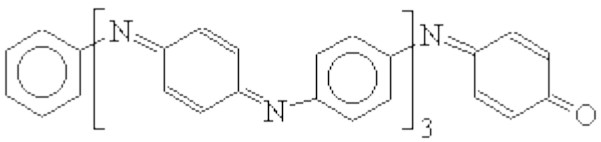
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



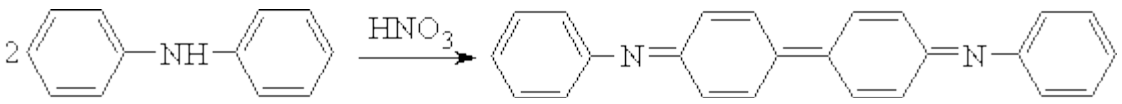
Для получения *орто*- и *пара*-аминобензолсульфокислот используют “метод запекания”. Процесс осуществляют при длительном нагревании гидросульфатов ароматических аминов при 100-200°С в сухом виде или в высококипящих растворителях. При температуре около 100°С образуется практически чистый *орто*-изомер (ортаниловая кислота, продукт кинетического контроля), а при 180-200°С - *пара*-изомер (сульфаниловая кислота, продукт термодинамического контроля).



Окисление ароматических аминов. Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти реакции обычно очень сложны. Например, действием на анилин дихроматом калия в кислой среде получают краситель *анилиновый черный*, представляющий собой смесь сложных соединений. Один из компонентов этого красителя имеет формулу:



Краситель *бензидиновый синий* образуется при окислении дифениламина азотной (или азотистой) кислотой:



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Эта реакция применяется в экологии для определения нитратов и нитритов (качественная реакция на NO_3^- и NO_2^-).

4 Способы получения аминов

В аминах атом азота находится в низшей степени окисления, поэтому многие способы их получения основаны на процессах восстановления азотсодержащих соединений других классов (нитропроизводных углеводородов, амидов, нитрилов).

1. Наиболее общим методом получения первичных аминов является восстановление нитросоединений:

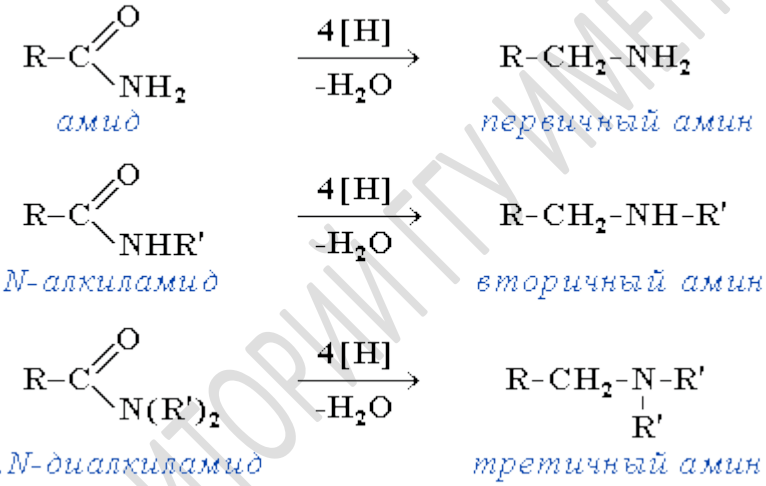
$$R\text{-}NO_2 \xrightarrow{[H]} R\text{-}NH_2$$

Важнейший ароматический амин – *анилин* – образуется при восстановлении нитробензола (восстановители – водород в присутствии металлических катализаторов, Fe + HCl, сульфиды):

$$C_6H_5NO_2 + 6[H] \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Эта реакция носит имя русского химика Н.Н. Зинина, осуществившего ее впервые в 1842 г.

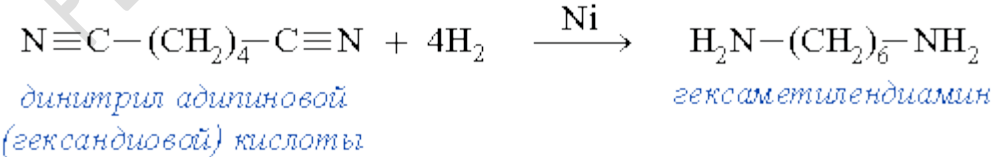
2. Восстановление амидов (восстановитель - алюмогидрид лития $LiAH_4$):



3. Восстановление нитрилов с образованием первичных аминов:

$$R\text{-}C{\equiv}N + 4[H] \longrightarrow R\text{-}CH_2NH_2$$

Этим способом в промышленности получают *гексаметилендиамин*, который используется в производстве полиамидного волокна *найлон*.



4. Получение аминов путём введения алкильных групп в молекулы аммиака и аминов (*реакции алкилирования, реакция Гофмана*).

- При нагревании галогеналканов с аммиаком образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$NH_3 + CH_3Cl \longrightarrow [CH_3NH_3]^+Cl^- \xrightarrow{NH_3} CH_3NH_2 + NH_4Cl$$

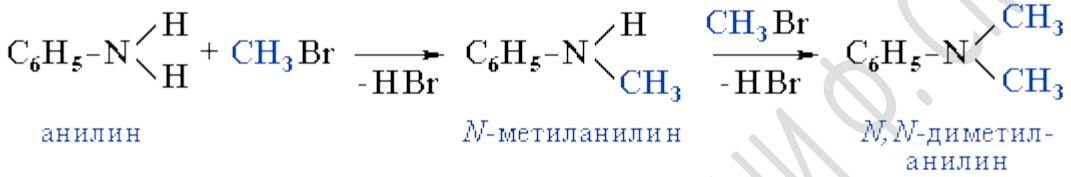
$$CH_3NH_2 + CH_3Cl \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]^+Cl^- \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_2NH + NH_4Cl$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3Cl \longrightarrow [(CH_3)_3NH]^+Cl^- \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_3N + NH_4Cl$$

В промышленности алкилирование аммиака в большинстве случаев проводится не галогеналканами, а спиртами, в молекулах которых происходит нуклеофильное замещение ОН-группы на аминогруппу.

$$R{-}OH + NH_3 \xrightarrow[300°C]{Al_2O_3} R{-}NH_2 + H_2O$$

- Действием галогеналканов на ароматические амины получают смешанные вторичные и третичные амины:



анилин — *N*-метиланилин — *N,N*-диметиланилин

5. *Декарбоксилирование аминокислот.* Эта реакция – обычное явление в живых организмах, где происходит распад аминокислот под действием ферментов (декарбоксилаз) с образованием аминов

$$R{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \xrightarrow[-CO_2]{\text{фермент}} R{-}CH_2{-}NH_2$$

Нередко образующиеся амины (их называют *биогенными)* обладают сильным физиологическим действием. Так, подобный распад природной аминокислоты лизина приводит к образованию пентаметилендиамина, или кадаверина, который входит в группу так называемых трупных ядов, образующихся при разложении белковых веществ.

$$NH_2{-}(CH_2)_4{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \xrightarrow[-CO_2]{} NH_2{-}(CH_2)_5{-}NH_2$$

α,ε-Диаминокапроновая кислота (лизин) — Пентаметилендиамин (кадаверин)

Отдельные представители алифатических аминов

Метиламин (аминометан) – газ. По запаху напоминает аммиак. Используют при изготовлении лекарств, красителей, инсектицидов, ПАВ.

Диметиламин – содержится в селедочном рассоле и образуется при гниении белковых веществ (белков рыбы). Газ. Применяют в качестве ускорителя вулканизации каучука, для получения гербицидов, лекарств, растворителей.

Гексаметилендиамин – кристаллическое вещество. Вступая в реакцию поликонденсации с адипиновой кислотой, образует

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

синтетическое волокно – анид. Применяют как ингибитор коррозии сплавов металлов.

5 Азо- и диазосоединения

Общая формула азосоединений

$$R – N = N – R$$

где R – одинаковые или различные углеводородные радикалы.

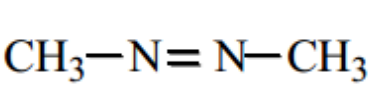
Общая формула диазосоединений

$$R – N = N – X$$

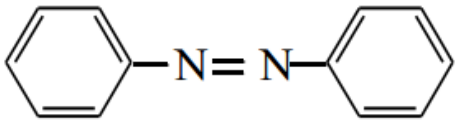
где R – углеводородный радикал,
X – кислотный остаток минеральной кислоты или гидроксил.

По правилам номенклатуры ИЮПАК: азосоединеня с одинаковыми углеводородными радикалами:

азо- + название углеводорода.

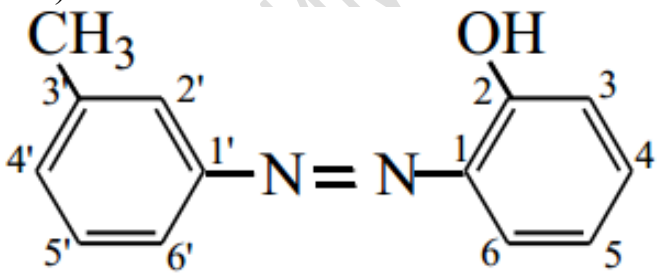


азометан



азобензол

Положение заместителей в углеводородных радикалах обозначают локантами (номерами):



2-гидрокси-3`-метилазобензол
о-гидрокси-м`-метилазобензол

Диазосоединения

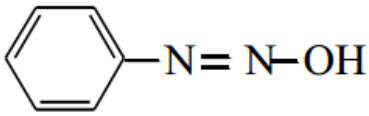
По своему строению диазосоединения ArN_2X делятся на две группы:

1) *собственно диазосоединения,* в которых оба атома азота трехвалентны, имеют строение **Ar — N = N — X** (где Ar— остаток ароматического углеводорода, или арил), а X — кислотный остаток, гидроксил, или радикал);

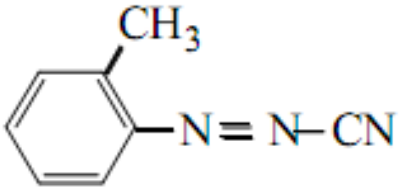
2) *соли диазония,* в которых один атом азота трехвалентен, а другой, у как в аммонийной группе, имеет 4 ковалентных связи и входит в состав иона, несущего положительный заряд.

Номенклатура диазосоединений **Ar—N=N—X** :

Углеводород + -диазо + X:

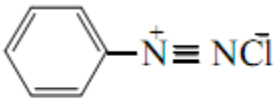


бензолдиазогидроксид
(диазогидрат)

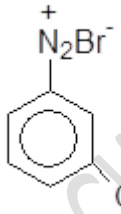


2-метилбензолдиазоцианид

Номенклатура солей диазония:
окончание ***–диазоний***
с указанием аниона (хлорид, сульфат….) :

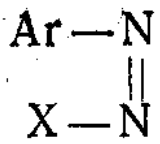


бензолдиазоний хлорид
(хлорид фенилдиазония)

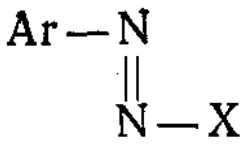


м-хлорбензолдиазонийбромид

Собственно ***диазосоединения*** могут существовать в виде двух стереоизомерных форм, называемых ***син***-диазосоединениями и ***анти***-диазосоединениями:



***син*-диазосоединение**

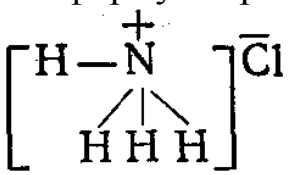


***анти*-диазосоединение**

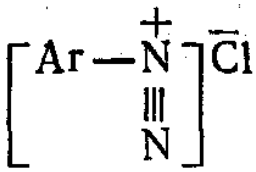
Син-диазосоединения очень непрочны, они очень легко вступают в различные соединения и, в частности, легко перегруппировываются в ***анти***-диазосоединения, обладающие гораздо большей прочностью и меньшей реакционной способностью. Собственно диазосоединения могут быть получены из солей диазония.

Наибольшее значение из диазосоединений имеют так называемые ***соли диазония***, по своему строению аналогичные солям аммония. Соли диазония можно рассматривать как производные солей аммония, у которых один атом водорода замещен остатком ароматического углеводорода, а остальные три атома водорода – одним атомом трехвалентного азота.

Сходство солей аммония и солей диазония хорошо видно из сопоставления их формул строения:



хлористый аммоний

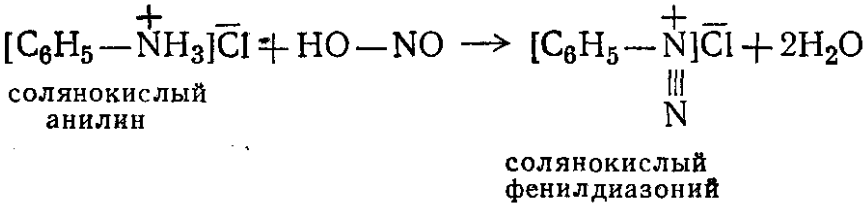


хлористый диазоний

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ЧИФ СКОРИНЫ

Таким образом, в солях диазония один атом азота трехвалентен, а другой, связанный четырьмя ковалентными связями с арилом и атомом азота, входит в состав иона диазония, который связан электровалентной связью с анионом кислоты (так же, как в солях аммония или солях аминов).

Получение. Соли диазония получаются при действии азотистой кислоты на раствор соли ароматического амина в кислой среде, например:



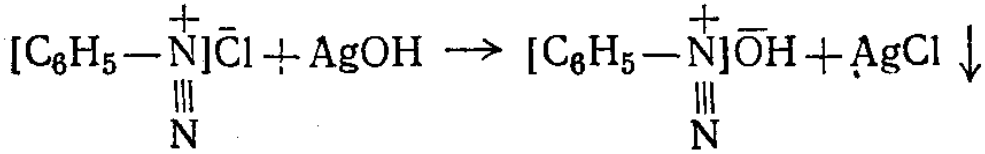
Реакция получения солей диазония называется ***реакцией диазотирования.*** Соли диазония очень непрочны, они легко разлагаются и поэтому диазотирование обычно проводят при охлаждении реакционной смеси снегом, льдом или холодильным рассолом (через змеевики).

Практически при диазотировании к кислому раствору амина прибавляют небольшими порциями азотистокислый натрий (нитрит натрия $NaNO_2$), из которого присутствующая в растворе кислота вытесняет свободную азотистую кислоту. За ходом диазотирования обычно следят при помощи йодкрахмальной бумажки, чтобы избежать избытка азотистой кислоты. Йодкрахмальная бумажка – это фильтровальная бумага, пропитанная смесью растворов йодистого калия и крахмального клейстера и высушенная. Когда нитрита натрия окажется достаточно для перевода всей имеющейся соли амина в соль диазония, то в реакционной смеси будет оставаться свободная азотистая кислота и при смачивании йодкрахмальной бумажки реакционной смесью бумажка посинеет: азотистая кислота окислит ион йода из йодистого калия в нейтральный йод ($2J^- \rightarrow J_2 + 2e$), дающий синее окрашивание с крахмалом.

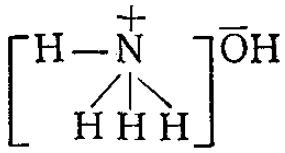
Свойства. Соли диазония — очень непрочные соединения и поэтому их обычно не удается выделить из водных растворов. Однако при проведении реакции диазотирования в спиртовом растворе соли диазония можно выделить в твердом кристаллическом состоянии. При легком нагревании или ударе сухие соли диазония (например, солянокислый фенилдиазоний) взрываются с очень большой силой. В связи с этим все реакции с солями диазония обычно проводят с их водными растворами тотчас после образования солей, без выделения их в твердом состоянии.

Растворы солей диазония нейтральны на лакмус, подобно солям, образованным сильными кислотами и сильными основаниями. При действии на солянокислые соли диазония гидроокисью серебра образуется гидроксид диазониевого основания, например:

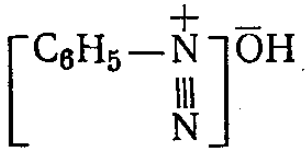
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Гидроксид диазониевого основания аналогичен гидроокиси аммония, в которой атом водорода замещен остатком ароматического углеводорода, а остальные 3 атома водорода — трехвалентным атомом азота.

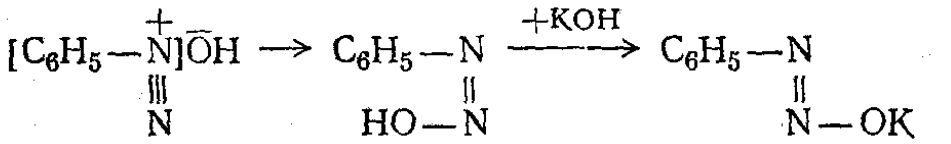


гидроокись аммония



гидроокись диазониевого основания

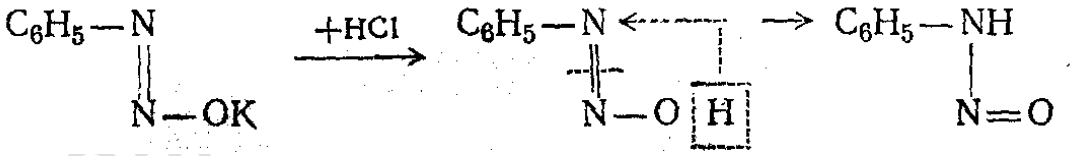
Гидроксид диазониевого основания – вещество очень непрочное; в водных растворах она постепенно изомеризуется в другие диазосоединения. При этом щелочные свойства быстро исчезают: вначале образуется син-диазотат, обладающий уже кислыми свойствами; син-диазотат при действии щелочей превращается в более прочный анти-диазотат, получающийся в виде солеобразного соединения:



син-диазотат

анти-диазотат

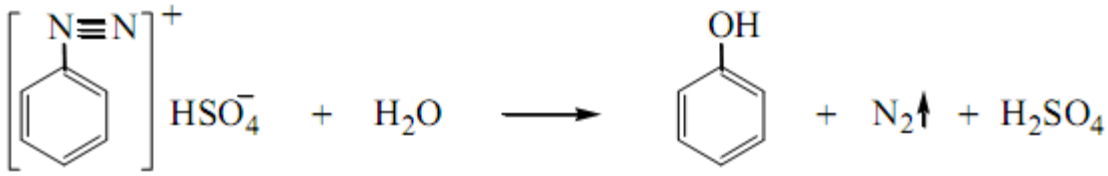
При действии на «соль» анти-диазотата минеральных кислот он изомеризуется в фенилнитрозоамин:



Соли диазония – вещества, обладающие очень высокой реакционной способностью; через них можно получить целый ряд соединений. Многочисленные реакции солей диазония для удобства рассмотрения обычно делят на две группы: реакции, идущие с выделением азота, и реакции, идущие без выделения азота.

I. Реакции, идущие с выделением азота

1. ***Образование фенолов.*** При кипячении солей диазония с водой происходит бурное выделение азота и образование фенолов, например:

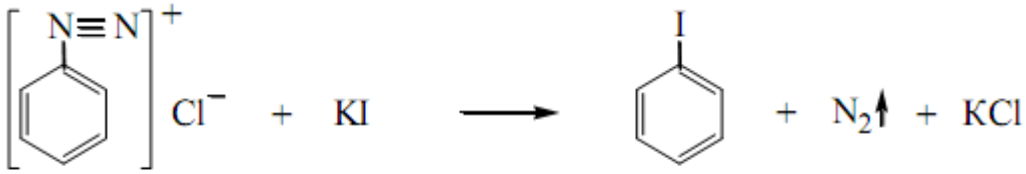


гидросульфат фенилдиазония
(бензолдиазоний гидросульфат)

фенол

2. ***Образование галогенопроизводных (реакция Зандмейера).***

При нагревании солей диазония с солями галогеноводородных кислот (KJ, КВг, КС1) происходит выделение азота и замещение диазогруппы —N = N на атом галогена, например:

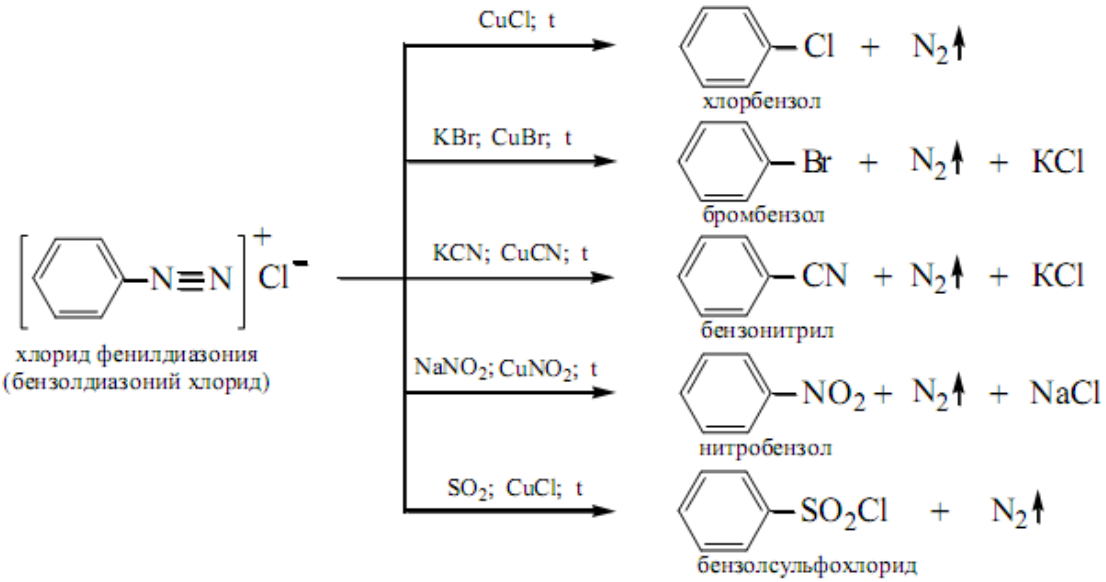


хлорид фенилдиазония
(бензолдиазоний хлорид)

йодбензол

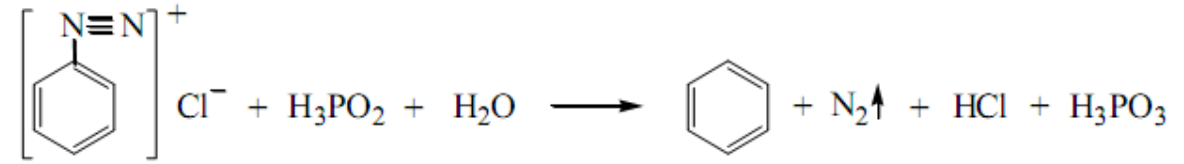
С достаточным выходом идет образование лишь иодзамещенных. Для получения других галогенозамещенных реакцию проводят в присутствии катализаторов — солей одновалентной меди (CuCl, CuBr) или же мелко раздробленной металлической меди.

3. ***Замещение диазогруппы, катализируемое солями одновалентной меди (реакция Зандмейера)***

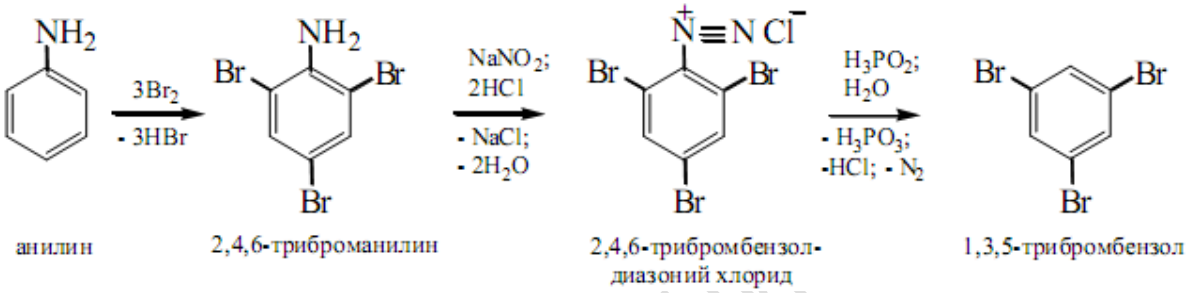


хлорид фенилдиазония
(бензолдиазоний хлорид)

4. Замещение диазогруппы на атом водорода. При нагревании солей диазония с некоторыми восстанавливающими агентами (фосфорноватистая кислота, формальдегид, спирты) выделяется азот и диазогруппа замещается на атом водорода, то есть соль арендиазония превращается в ароматический углеводород:



Этот метод может быть использован для удаления аминогруппы из ароматического ядра. Например, 1,3,5-трибромбензол не удаётся получить прямым бромированием бензола, однако его легко синтезировать из анилина через 2,4,6-гриброманилин диазотированием последнего и восстановлением образовавшейся соли диазония:



II. Реакции, идущие без выделения азота

1. Образование азокрасителей. Из ряда реакций, идущих без выделения азота, наибольшее значение имеют реакции образования азокрасителей.

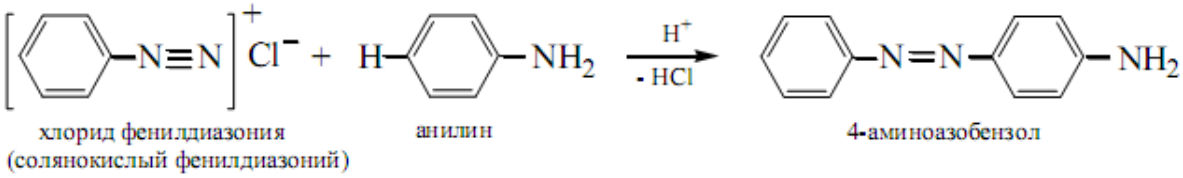
Азокрасители получаются при взаимодействии солей диазония:

а) с ароматическими аминами

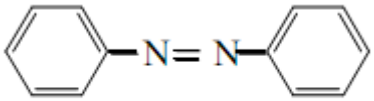
б) с фенолами.

Реакции образования азокрасителей из солей диазония и ароматических аминов или фенолов часто называют *реакциями сочетания.* Ароматический амин, который превращается в соль диазония, а затем входит в состав азо-красителя, называется *первым компонентом красителя.* Амин, или фенол, который сочетается с солью диазония, называется *вторым компонентом красителя.*

а) *Реакция сочетания солей диазония с ароматическими аминами.* При взаимодействии солей диазония с аминами атом водорода в молекуле амина, находящийся в пара-положении по отношению к замещенной аминогруппе, являющийся, как мы знаем очень подвижным, отщепляется вместе с анионом соли диазония, а бензольные ядра соли диазония и ароматического амина соединяются так называемой азогруппой —N=N— с образованием азокрасителя:

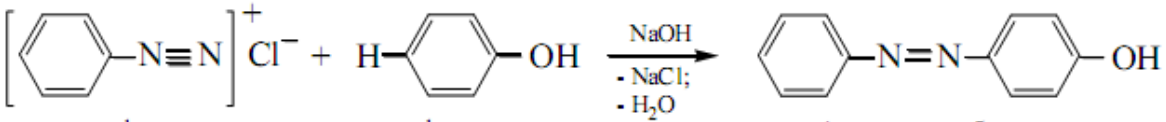


В основе всех азокрасителей лежит ядро *азобензола,* и поэтому все азокрасители можно рассматривать как производные азобензола.



азобензол

б) Реакция сочетания солей диазония с фенолами. В молекулах фенолов атом водорода, находящийся в пара-положении по отношению к гидроксилу, отличается значительной подвижностью. При взаимодействии солей диазония с фенолами происходит образование азокрасителей подобно тому, как и в реакции с третичными ароматическими аминами:



хлорид фенилдиазония (солянокислый фенилдиазоний) — фенол — 4-гидроксиазобензол

Краситель, полученный из солянокислого фенилдиазония и фенола, можно рассматривать как азобензол, в котором атом водорода замещен гидроксилом, или оксигруппой, а поэтому его называют *оксиазобензолом.* Окси-азобензол – азокраситель оранжевого цвета.

Применяя различные первые компоненты красителей (т. е. диазотируемые ароматические амины) и различные вторые компоненты красителей (т. е. различные замещенные аминов и фенолов), можно получить самые разнообразные азокрасители, обладающие различными цветами и оттенками. В настоящее время известны многие сотни различных азокрасителей, обладающих всеми цветами спектра; преобладают среди них желтые, оранжевые и красные.

Для повышения растворимости азокрасителей часто в их молекулы вводят сульфогруппы, для чего, например, диазотируют сульфаниловую кислоту, а затем полученную соль диазония сочетают с аминами или фенолами.

Соль диазония в реакции азосочетания называют ***диазосоставляющей (диазокомпонентой),*** а фенол или ароматический амин – ***азосоставляющей (азокомпонентой)***. Используя в реакции азосочетания различные диазо- и азосоставляющие можно получить большое число азосоединений.

Согласно хромофорной теории О.Витта (1876г.) структурные фрагменты молекулы, отвечающие за поглощение излучения в видимой области спектра, т. е. за **окраску** вещества, носят название **хромофоры** (от греч. «хромое» – цвет и «форос» – носитель). Хромофорами являются: длинные цени сопряжения, азогруппа -N=N-, хиноидная группа, нитрогруппа – NO_2, нигрозоруппа —N=O и др. Для появления

окраски часто достаточно одного такою хромофора в структуре молекулы. Если молекула содержит несколько хромофоров, включённых в единую цепь сопряжения, интенсивность окраски увеличивается.

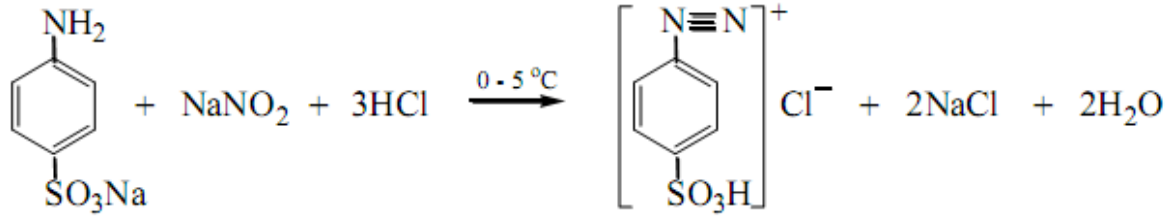
Однако окрашенное вещество далеко не всегда является красителем. Чтобы вещество было красителем, в его структуре должны присутствовать группы, получившие название ауксохромы (от греч. «ауксео» – увеличиваю и «хромое» - цвет). Ауксохромами являются группы: OH, NH_2 NHR, NR_2, OR, SH и др. Эти группировки без хромофоров не способны вызывать окраску, но, находясь с ними в единой сопряженной системе, усиливают окраску и способствуют взаимодействию красителя с окрашиваемым материалом, что повышает устойчивость окраски к действию внешней среды, моющих средств и др.

По химическому составу различают азокрасители, трифенилметановые, антрахиноновые, индигоидные красители и др. Примером азокрасителей является **метиловый оранжевый** (метилоранж, гелиантин). Причём его окраска изменяется в зависимости от pH среды, что позволяет использовать метилоранж в качестве индикатора.

Метилоранж получают азосочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с N,N-диметиланилином. Для этого сначала сульфаниловую кислоту превращают в её натриевую соль:

натриевая соль
сульфаниловой кислоты

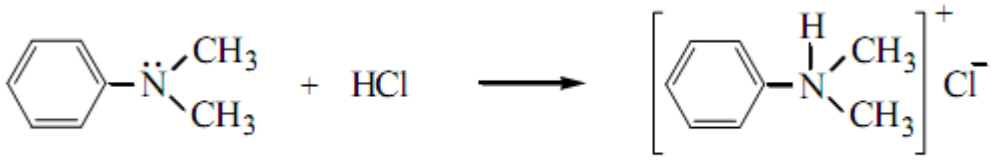
Образовавшуюся соль подвергают диазотированию:



натриевая соль
сульфаниловой кислоты

хлорид
4-сульфофенилдиазония

N,N-диметиланилин в кислой среде переводят в его водорастворимую соль:



N,N-диметиланилин — солянокислый N,N-диметиланилин

Проводят азосочетание соли диазония с солью диметиланилина:

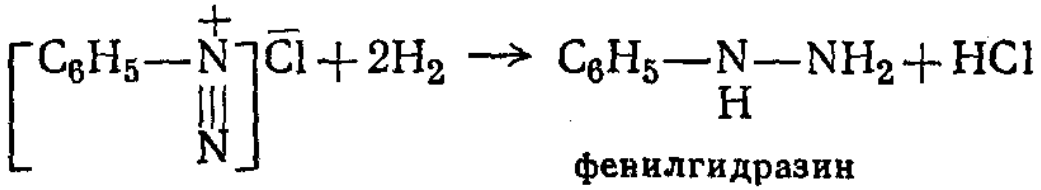
хлорид 4-сульфофенилдиазония — солянокислый N,N-диметиланилин — красная форма метилоранжа (кислая среда) — жёлтая форма метилоранжа (щелочная среда)

В щелочной среде метилоранж жёлтого цвета. Такая окраска обусловлена наличием в его структуре длинной цепи сопряжения, включающей хромофор – азогруппу (-N=N-). В кислой среде жёлтая окраска переходит в красную, то есть происходит углубление цвета за счёт возникновения двух мезомерных структур и образования хиноидной группы, более сильного хромофора.

Таким образом, при изменении окраски одна хромофорная группа – азогруппа — N == N — исчезает, но появляется другая хромофорная группа – хиноидное ядро. Эта реакция обратима: при прибавлении к красному метилоранжу щелочи опять образуется желтый метилоранж.

При энергичном восстановлении азокрасителей (например, водородом в момент выделения) молекулы их расщепляются по месту двойной связи в азогруппе и образуется смесь аминов или аминов с аминофенолами. Такие реакции применяются для выяснения строения красителей, а также для получения некоторых аминов и диаминов.

2. *Восстановление солей диазония.* Эта реакция идет с разрывом тройной связи между атомами азота и приводит к ароматическим гидразинам, например:



фенилгидразин

Ароматические производные гидразинов широко применяются в химии карбонильных соединений (в частности, сахаров) для получения гидразонов, а также при ряде синтезов в качестве сильных восстановителей. Фенилгидразин – почти бесцветная жидкость, быстро темнеющая на воздухе вследствие окисления. Солянокислая соль фенилгидразина – кристаллическое вещество, плавящееся при 243°С.

Дополнительно:

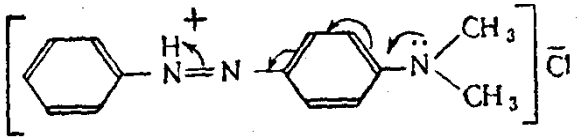
О ЦВЕТЕ И ЭЛЕКТРОННОМ СТРОЕНИИ КРАСИТЕЛЕЙ

Изложенная выше хромофорная теория красителей, появившаяся еще в прошлом столетии, лишь формально связывала цветность веществ с наличием определенных групп атомов. В течение последующих десятилетий химики и физики пытались установить реальную, физическую связь между цветом и электронным строением молекул красителей. Как известно из физики, окрашенными являются вещества, поглощающие лучи определенной длины волны из белого видимого света, и вещество кажется окрашенным в цвет, являющийся дополнительным к поглощенному цвету. Поглощение тех или иных квантов света (видимого или ультрафиолетового) зависит от особенностей электронов. Электроны, участвующие в построении δ-связей, возбуждаются большими квантами и поэтому вещества с простыми связями поглощают лишь в далекой ультрафиолетовой части спектра при длинах волн до 2000 А; квантов видимого света они не поглощают и кажутся бесцветными. Электроны, участвующие в построении π-связей, возбуждаются меньшими квантами. Особенно легко возбуждаются электроны, участвующие в построении сопряженных двойных связей, причем, чем длиннее система сопряженных связей, тем меньшие кванты нужны для их возбуждения.

Окрашенные вещества содержат хромофоры, например хиноидные ядра, азогруппы, связанные с бензольными ядрами, представляющие собой системы сопряженных конъюгированных) связей. Такие системы возбуждаются небольшими квантами, относящимися к области видимого света, и поэтому соответствующие вещества кажутся окрашенными. Таким образом, с электронной точки зрения хромофором является система сопряженных связей. Поглощение света, обусловленное наличием хромофоров, обычно невелико, и вещества, содержащие хромофоры, хотя и окрашены, все же не могут служить красителями.

Как упоминалось, в красителях, помимо хромофоров, должны быть ауксохромы. Обычно это кислые или основные группы, способные находиться в ионизированной форме или сильно поляризованные. Заряды

(ионов или поляризованных групп) более или менее равномерно распределяются по всей молекуле. В ионе основного азокрасителя электроны сдвигаются в сторону положительного заряда, что ведет к выравниванию электронной плотности:



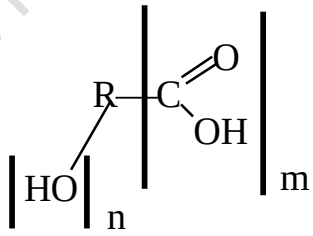
Например, в красный цвет окрашены вещества, поглощающие лучи сине-зеленого цвета, и наоборот: дополнительные цвета дают белый цвет.

Тема 16: Гидрокси-, оксо- и аминокислоты. Пептиды и белки

1. Гидроксикислоты
2. Оксокислоты
3. Аминокислоты. Пептиды и белки

1. Гидроксикислоты

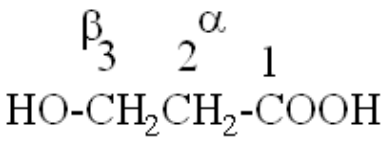
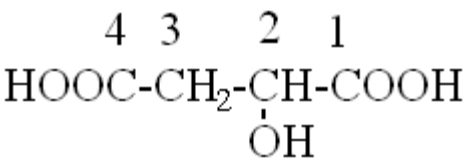
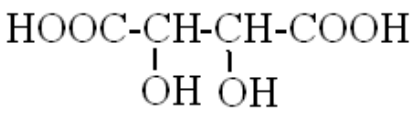
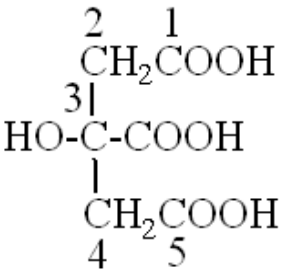
Гидроксикислоты или оксикислоты – это органические кислоты (одно, двух, трехосновные), содержащие одну или несколько ОН – групп. Нумерация в молекулах оксикислот идет от старшей карбоксильной группы. Младшая – гидроксильная группа указывается в префиксе как окси(гидрокси)-группа.



Основные представители:

формула	**IUPAC**	**тривиальное название**
$CH_2(OH)$-COOH	оксиэтановая оксиуксусная	гликолевая кислота
CH_3-$\overset{\alpha}{C}H(OH)$-COOH	2-оксипропановая (пара энантиомеров)	молочная кислота

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

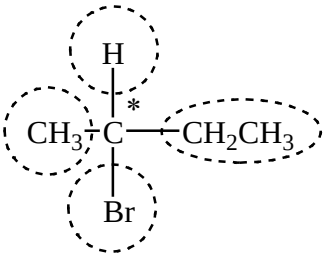
	3-оксппропановая	нет
	оксибутандиовая (пара энантиомеров)	яблочная кислота
	диоксибутандиовая (3 стереоизомера и 1 рацемат)	Винные кислоты
	3-(гидр)окси-3-карбоксипентантриовая	лимонная кислота

Монооксимонокарбоновые кислоты по взаимному расположению гидроксильной и карбоксильной групп делятся на α,β,γ,δ,..-оксикислоты.

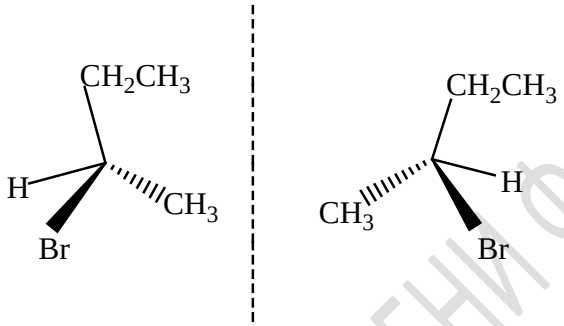
Основы стереохимии и понятие оптической изомерии.Стереохимия изучает пространственное строение молекул (их конфигурации). **Конфигурация** – относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле органического соединения.

В органической химии имеется большая группа соединений, которые существуют в виде пространственных изомеров, конфигурации которых соотносятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное отражение. Такие пространственные изомеры называются **энантиомерами** (от греч. “enantios” – находящийся напротив, противоположный). Проявление такого свойства называется хиральностью (от греч. “chiros” - рука). Необходимым условием наличия хиральности является общая асимметрия молекулы, одной из причин которой является присутствие в молекуле **асимметрического атома углерода,** имеющего четыре различных заместителя (обозначается **C*****).**

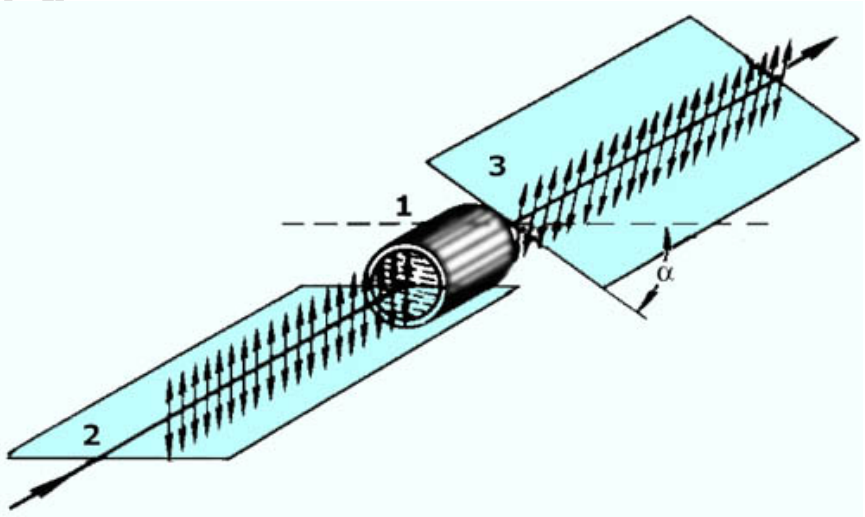
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



2-Бромбутан имеет **C*** и, как следствие, два варианта пространственных изомеров или **стереоизомеров**, конфигурации которых соотносятся между собой, как предмет и несовместимое с ним пространственное отражение. Эти стереоизомеры называются **энантиомерами** и изображены ниже, вертикальный пунктир обозначает “зеркало”.



Поскольку порядок связей между атомами в энантиомерах одинаков, они обладают идентичными физическими и химическими свойствами, но различаются по способности вращать плоскость поляризации **плоскополяризованного света**. Поскольку энантиомеры вращают плоскость в разные стороны, поэтому они также называются **оптическими антиподами** (общее название – **оптические изомеры**). Для изучения взаимодействия оптических изомеров с плоскополяризованным светом используют поляриметры, при этом измеряют удельный угол вращения плоскополяризованного света **[α]** растворов оптических изомеров, помещенных в кювету.



1 - оптически активное вещество,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

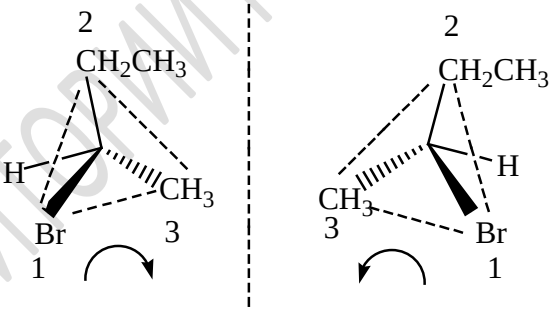
2 - первоначальная плоскость поляризации, повернутая на угол α после прохождения света через оптически активное вещество

Удельный угол вращения [α] может иметь положительное (“+”) или отрицательное (“-”) значение. У пары энантиомеров в одинаковых условиях съемки (определение [α] производится при одной и той же температуре) величины значений [α] одинаковы, но противоположны по знаку. Определить величину [α] и его знак можно только с помощью эксперимента. Величина [α] и его знак не является константой и зависят от условий определения.

Для того, чтобы назвать энантиомеры используют ***R,S*-номенклатуру**, основанную на старшинстве заместителей по Кану-Ингольду-Прелогу, в которой старшинство атомов определяется по номеру атома в периодической таблице Д. И. Менделеева. Чем больше атомный номер атома, связанного с **C***, тем старше данный заместитель.

Для оксикислот, аминокислот и углеводов, кроме *R,S*-номенклатуры, которая является универсальной, применяют ***D,L*-номенклатуру**.

Для 2-бромбутана старшинство заместителей распределяется следующим образом: Br (1) > CH_3-CH_2 (2) > CH_3 (3) > H (4). Для того, чтобы назвать правильно изображение энантиомера в виде тетраэдра, необходимо разместить младший заместитель (H) на заднем плане, тогда старшие заместители образуют условный треугольник, в котором старшинство заместителей меняется по часовой стрелке или вправо - “rectus”, отсюда обозначение *R*, или против часовой стрелки (“влево” - “sinister”), отсюда обозначение *S*.

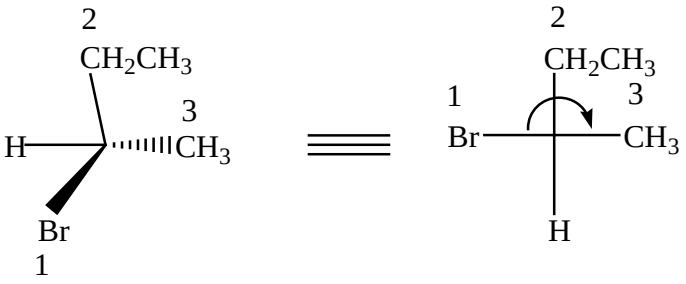


R-конфигурация (*R*) 2-бромбутан

S-конфигурация (*S*) 2-бромбутан

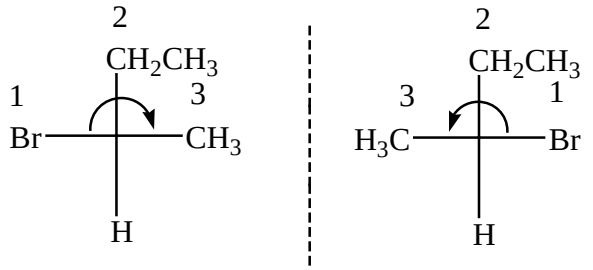
Кроме тетраэдрического изображения для энантиомеров чаще всего используют плоское, так называемые **проекции Фишера**. Правила перехода к ним следующие: связи, которые находятся в плоскости бумаги, в данном случае C-H и C-CH_2-CH_3, образуют вертикаль. Связи, находящиеся вне плоскости бумаги $(C{-}Br\,,\ C{\cdots}CH_3)$, образуют горизонталь. При этом C* находится на перекрестии и не обозначается.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



R-конфигурация

Написание пары энантиомеров в виде проекций Фишера приведено ниже:



(*R*)-2-бромбутан
R-ряд

(*S*)-2-бромбутан
S-ряд

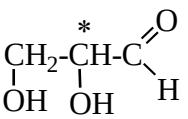
В стереохимии существуют следующие понятия абсолютная и относительная конфигурация. **Абсолютная конфигурация** – истинное расположение атомов в молекуле (определяют с помощью физического метода, который называется рентгеноструктурным анализом). Определение принадлежности к *R* или *S*- ряду считается также определением абсолютной конфигурации. **Относительная конфигурация** – конфигурацию хиральных молекул сравнивают с базовой эталонной и приписывают по аналогии к тому или иному ряду. Относительные конфигурации определяют в *D,L*-номенклатуре.

Рацемат – истинное соединение, состоит из абсолютно равных количеств энантиомеров. Имеет физико-химические константы, отличные от констант энантиомеров. Оптически не активен [α] =0. Рацемат обозначают знаком (±).

Оптическая изомерия оксикислот

Для окси-, аминокислот, углеводов традиционно используют вместо более общей *R,S*-номенклатуры - *D,L*-номенклатуру. В этой номенклатуре определяется относительная конфигурация хирального центра, эталоном являются конфигурации *D*- и *L*- глицеринового альдегида.

2,3-Диоксипропаналь (глицериновый альдегид)



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Количество стереоизомеров: $2^n = 2$ (n=количество С*, 1), т.е. имеется **пара энантиомеров** или оптических антиподов.

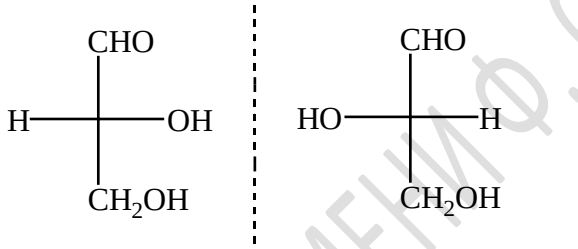
Для изображения конфигураций *D*- и *L*- энантиомеров используются проекции Фишера. Для их написания выполняются следующие правила:

1. В верхней части проекции располагается группа содержащая C^1 или старшая группа;

2. На горизонтали располагаются атом водорода и функциональная (-ОН) группа.

Альдегидная и $-CH_2OH$ группы располагаются на вертикальной линии, а водород и гидроксил на горизонтальной.

Если гидроксил расположен справа – это *D*-конфигурация или *D*-ряд.
Если гидроксил расположен слева – это *L*- конфигурация или *L*-ряд.



D-глицериновый альдегид

L-глицериновый альдегид

пара энантиомеров

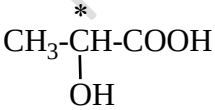
Для того, чтобы установить *R,S*-конфигурацию приведенных эннантиомеров, определяют старшинство групп по Кану – Ингольду – Прелогу, которые в данном случае следующее:

OH > CHO > CH_2OH > H

(1) (2) (3) (4)

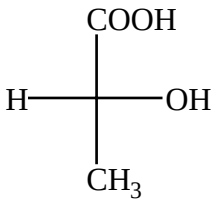
Делают четное число перестановок у хирального центра C^*, при этом младший заместитель должен располагаться в нижней части проекции Фишера. Определяют, как изменяется старшинство заместителей у хирального центра: если по часовой стрелке, то это *R*- конфигурация, если против, то *S*- конфигурация.

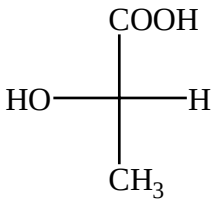
Молочная кислота



Молочная кислота существует в виде пары энантиомеров ($n_{C*}=1$).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ





D(*R*) (-) молочная кислота

L(*S*) (+) молочная кислота (мясо-молочная кислота)

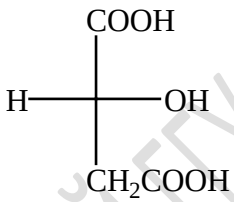
$[\alpha]= -2,67^{15^0}$ (2,5%) $[\alpha]= +2,67^{15^0}$ (2,5%)

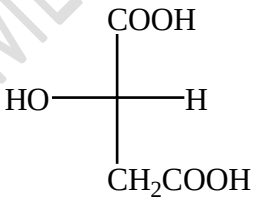
[α] – удельный угол вращения (зависит от температуры и концентрации раствора)
(+) – вращение плоскополяризованного света “вправо”
(-) – вращение плоскополяризованного света “влево”

Рацемат молочной кислоты – *D,L* (±) молочная кислота имеет температуру плавления 18^0C (рацемат оптически неактивен, [α] = 0)

В человеческом организме в процессе активной работы глюкоза, содержащаяся в мышцах, превращается в *L* (+) молочную кислоту. В процессе кисло-молочного брожения углеводы превращаются в *D* (-) молочную кислоту, либо в рацемат *D,L* (±).

Яблочная кислота





D(*R*)(+) яблочная кислота

L(*S*)(-) яблочная кислота

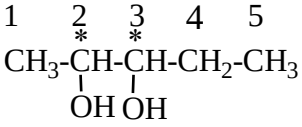
$[\alpha]= +2,3^{20^0}$ (9,17%) $[\alpha]= -2,3^{20^0}$ (9,17%)

Старшинство заместителей:

OH > COOH >CH_2COOH > H

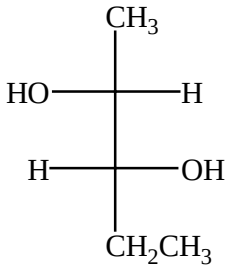
(1) (2) (3) (4)

Для того, чтобы рассмотреть стереоизомерию двухосновных оксикислот, необходимо ввести понятия **эритро-** и **трео-конфигураций** на примере строения стереоизомеров двухатомных спиртов.

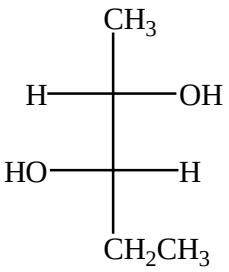


2^n = 4 изомера

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

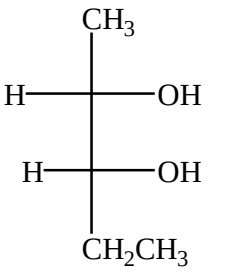


2(*R*), 3(*R*) пентандиол-2,3

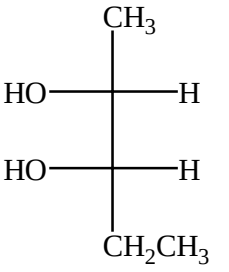


2(*S*), 3(*S*) пентандиол-2,3

трео-конфигурация



2(*S*), 3(R) пентандиол-2,3

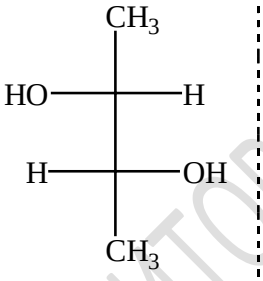


2(*R*), 3(*S*) пентандиол-2,3

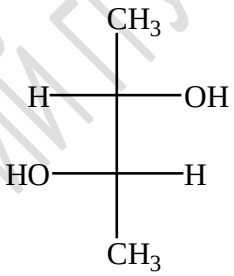
эритро-конфигурация

В **трео-конфигурации** заместители (одинаковые или разные) находятся по разные стороны вертикали (в данном случае ОН-группы). В **эритро-конфигурации** заместители находятся по одну сторону вертикали. Если диол несимметричен, то он описывается полным набором изомеров. Стереоизомеры, которые не являются энантиомерами (зеркальными отражениями), называются **диастереомерами.**

Поскольку в эритрите два асимметрических атома углерода C^*, то возможно существование четырех оптических изомеров $N^2=2^2=4$, т.е. двух пар энантиомеров. Поскольку эритрит симметричен, реально имеется одна пара и **оптически неактивная мезо-форма.**

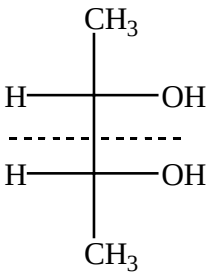


2(*R*), 3(*R*) бутандиол-2,3



2(*S*), 3(*S*) бутандиол-2,3

пара энантиомеров
трео-конфигурация

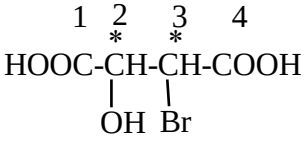


2(*R*), 3(*S*) бутандиол-2,3
мезо-форма (оптически неактивна)

эритро -конфигурация

Аналогичная ситуация будет наблюдаться и для двухосновных кислот:

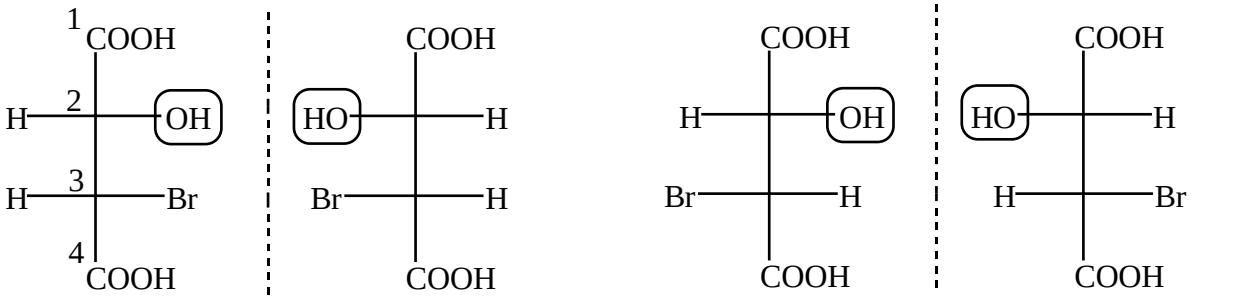
2-Окси-3-бромянтарные кислоты



$n_{C^*}= 2$

Две D,L-пары стереоизомеров (всего 4 стереоизомера).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

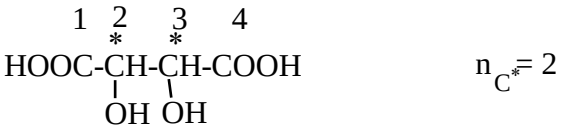


D-изомер (*S,S)* *L*-изомер (*R,R*) *D*-изомер (*S,R*) *L*-изомер (*R,S*)

эритро-конфигурация трео-конфигурация

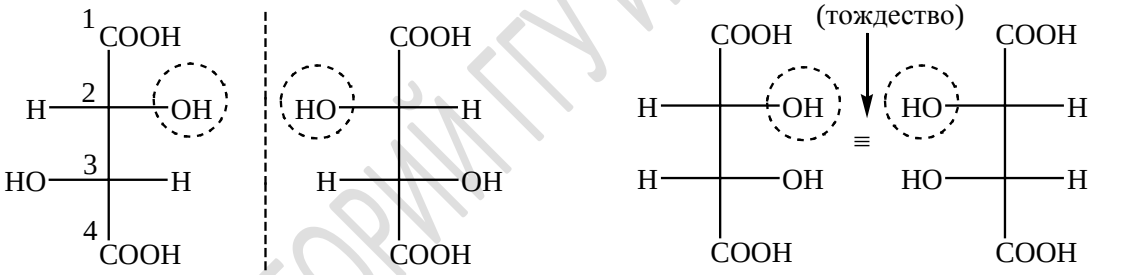
Отношение двухосновных оксикислот к D- или L-ряду определяется по конфигурации (C_2^*). Кроме двух пар энантиомеров у приведенной кислоты есть два рацемата.

Винные кислоты



$n_{C^*} = 2$

В отличие от предыдущего примера у винной кислоты имеется только одна пара энантиомеров трео-конфигурации (D и L - винные кислоты). Причиной является симметричное строение винной кислоты. Кроме пары энантиомеров имеется мезо-форма (мезовинная кислота), которая оптически неактивна, и рацемат (виноградная кислота).



D(R,R) (+)-винная кислота L (S,S) (-)винная кислота мезовинная кислота $[\alpha]_D^{20^0} = 0$

$T_{пл}$ 170^{0}C $T_{пл}$ 140^{0}C

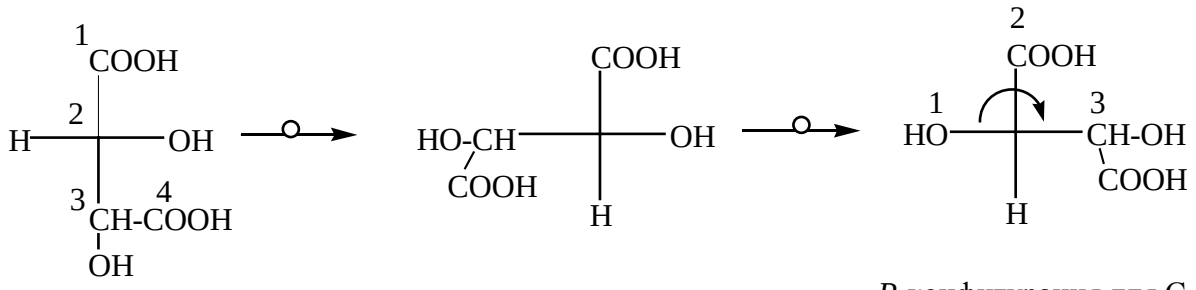
$[\alpha]_D^{20^0} = +11{,}98^0$ $[\alpha]_D^{20^0} = -11{,}98^0$

Температура плавления виноградной кислоты (рацемата) 205^{0}C.

D-винная и мезовинная кислоты, *L*-винная и мезовинная кислоты являются диастереомерами .

Для того, чтобы определить какова конфигурация, например *D*-винной кислоты по *R,S*-номенклатуре, необходимо произвести следующие действия:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



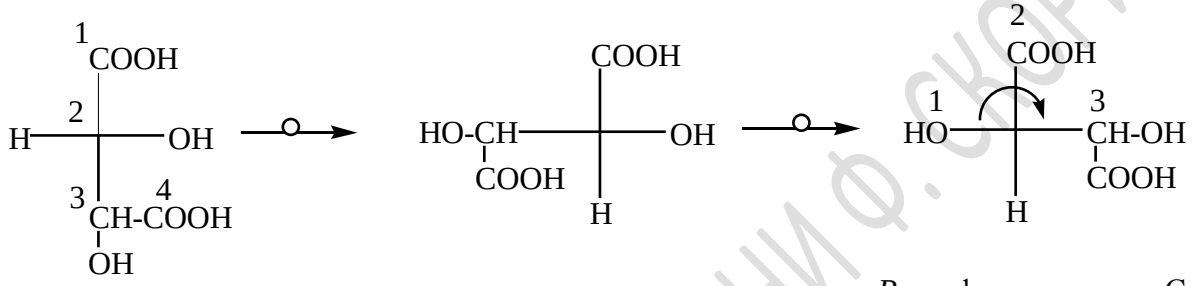
R-конфигурация для C_2^*

1. Определяют старшинство заместителей у C_2:

OH > COOH >CH(OH)COOH > H

(1) (2) (3) (4)

2. Сделать две перестановки и определить направление изменения старшинство заместителя.



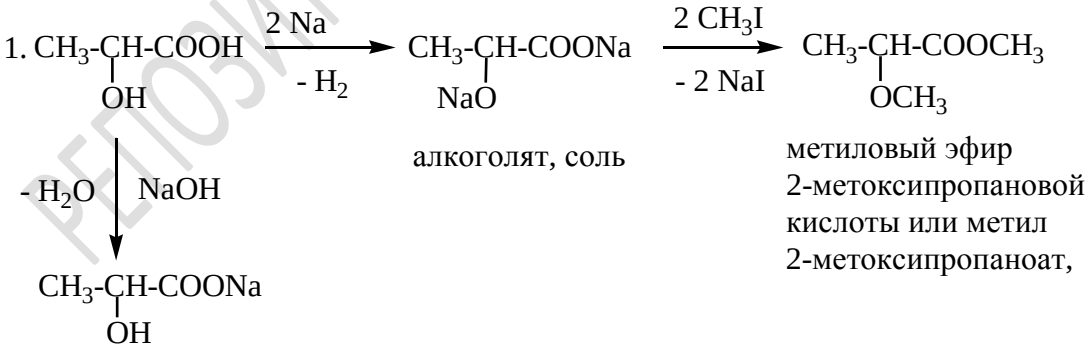
R-конфигурация для C_2^*

Аналогично определяют конфигурацию и у C_3.

Полное название *D*-винной кислоты по *R,S*-номенклатуре: 2(*R*),3(*R*)-диоксибутандиовая кислота.

Особенности химических свойств

α-Оксикислоты являются более сильными кислотами, чем обычные карбоновые кислоты, что обусловлено наличием акцепторной (-OH) группы в углеводородном радикале. Реакции оксикислот идут по одной или двум функциональным группам (-OH, -COOH) в зависимости от природы реагента.

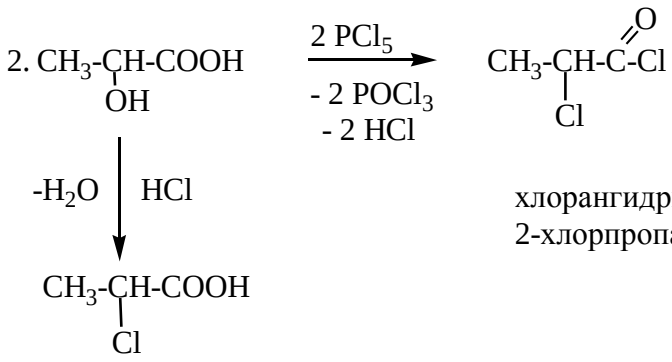


натриевая соль 2-оксипропановой кислоты или 2-оксипропаноат натрия, лактат натрия

алкоголят, соль

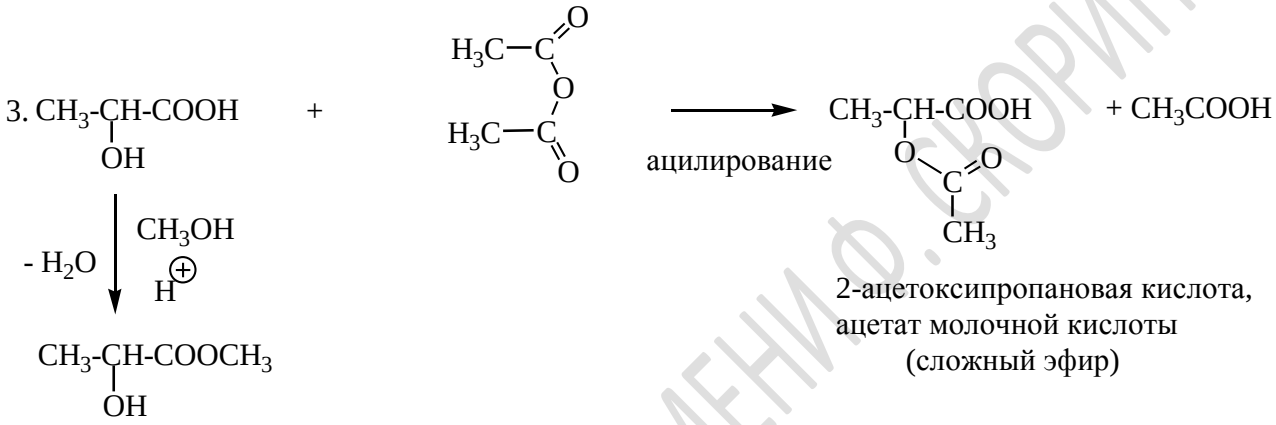
метиловый эфир 2-метоксипропановой кислоты или метил 2-метоксипропаноат,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



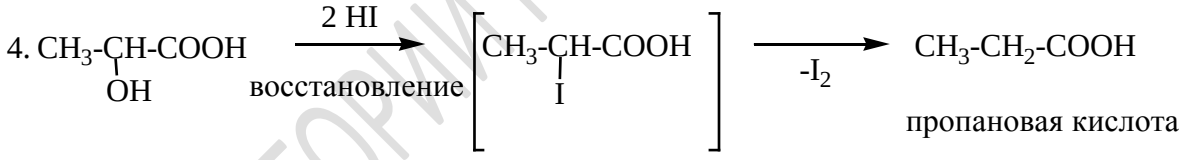
хлорангидрид
2-хлорпропановой кислоты

2-хлорпропановая кислота

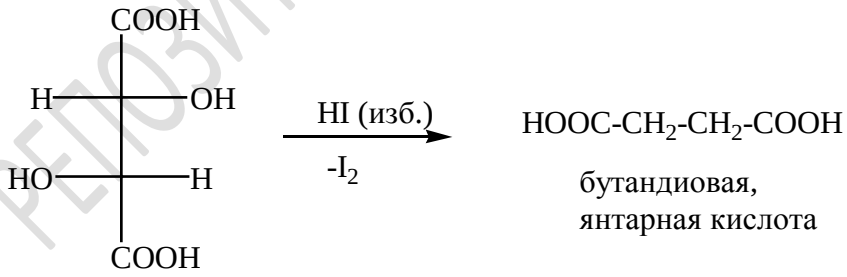


2-ацетоксипропановая кислота,
ацетат молочной кислоты
(сложный эфир)

метил 2-оксипропаноат,
метиллактат (сложный эфир)



пропановая кислота

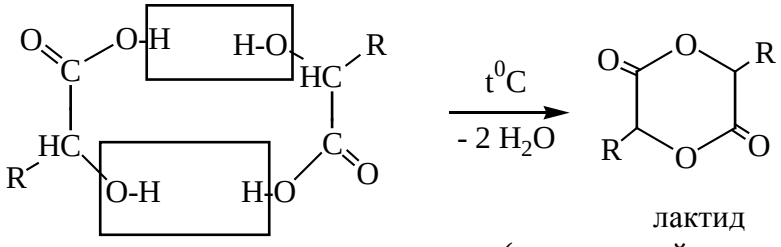


бутандиовая,
янтарная кислота

4. *Поведение оксикислот при нагревании*

а) *α - оксикислоты*

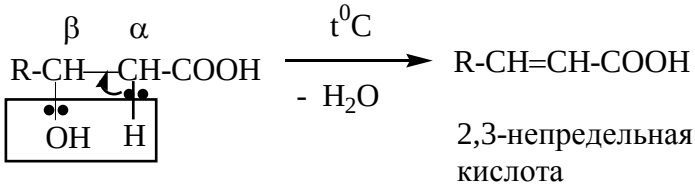
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



лактид
(циклический сложный эфир)

R - алкил

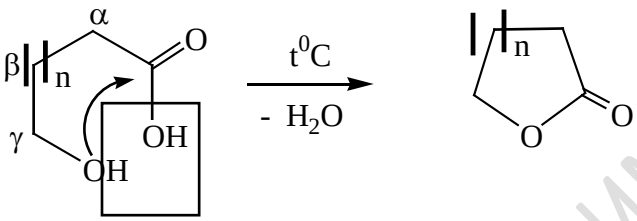
б) *β - оксикислоты*



2,3-непредельная кислота

R- алкил

в) *γ,δ - оксикислоты*

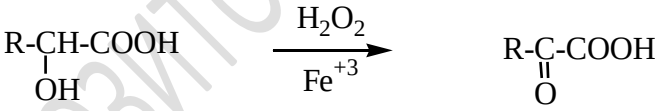


лактон

n=1, бутиролактон; n=2, валеролактон; n=3, капролактон
Аналогично для δ- и ε- оксикислот.

5. *Реакции окисления*

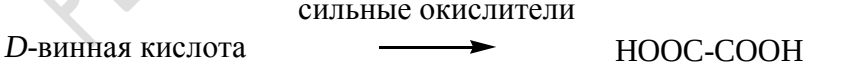
а) окисление с образованием оксокислот



2-оксиалкановая кислота

2-оксоалкановая кислота,
2-оксокарбоновая кислота

б) окисление для винных кислот в жестких условиях

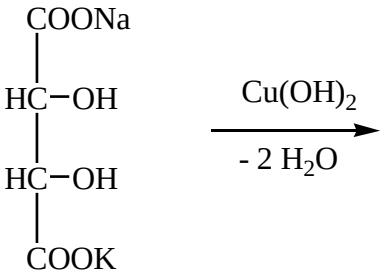


D-винная кислота

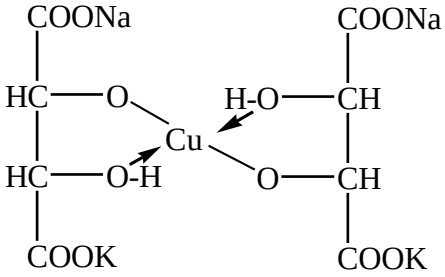
этандиовая кислота,
щавелевая кислота

6. *Образование реактива Фелинга*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



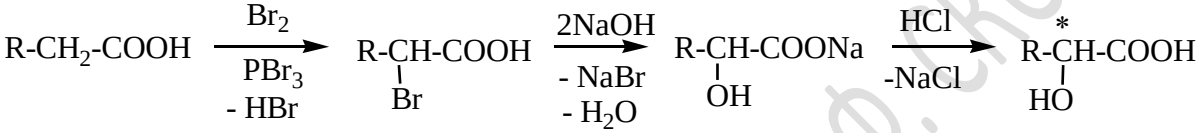
Na,K соль винной кислоты



реактив Фелинга (раствор синего цвета), используется в качественной реакции на наличие альдегидной группы (см. тему "Альдегиды, кетоны")

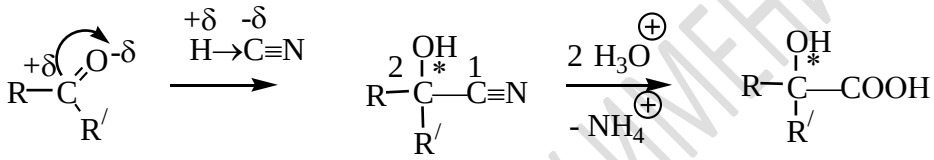
Методы получения оксикислот

1. *Из α - галогензамещенных карбоновых кислот*



рацемат

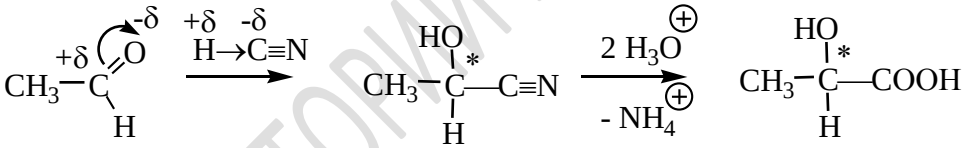
2. *Из альдегидов (кетонов), циангидринной синтез*



$R^{/}$ = H, алкил

нитрилы α-оксикислот, рацематы

α-оксикислоты, рацемат



нитрил 2-оксипропановой кислоты,нитрил молочной кислоты (рацемат)

2-оксипропановая кислота,молочная кислота (рацемат)

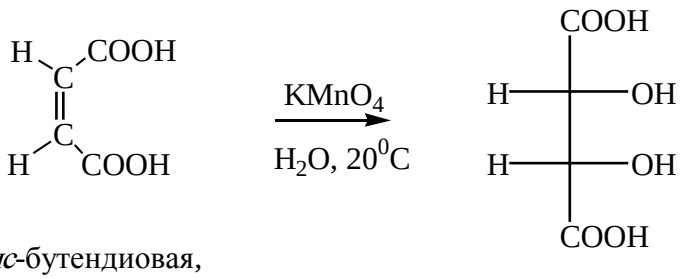
3. *Получение винных кислот*

а) *D*-Винная кислота – из природного винного камня – кислой калиевой соли винной кислоты с помощью кислого гидролиза;

б) *L*-Винная кислота – при разделении природной виноградной кислоты (рацемата);

в) Мезовинная кислота

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

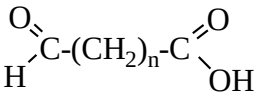


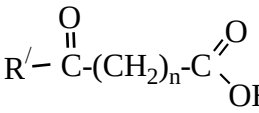
цис-бутендиовая,
малеиновая кислота

2 Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты)

Оксокарбоновые кислоты, т. е. альдегидо- и кетонокислоты, — это соединения, содержащие наряду с карбоксильной и карбонильную группу (альдегидную или кетонную).

Общая формула:



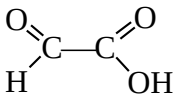
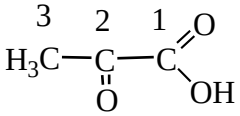
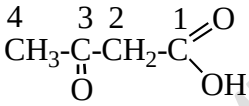


n=0,1,2...

Альдегидокислоты Кетонокислоты

По взаимному расположению карбоксильной и карбонильной групп различают α-, β-, γ- и т.д. оксокислоты.

Таблица – **Номенклатура оксокислот**

формула	IUPAC	тривиальное название
	формилметановая	Глиоксиловая (глиоксалевая) кислота
	2-оксопропановая	Пировиноградная α-оксопропионовая кислота
	3-оксобутановая	ацетоуксусная β-оксомасляная кислота

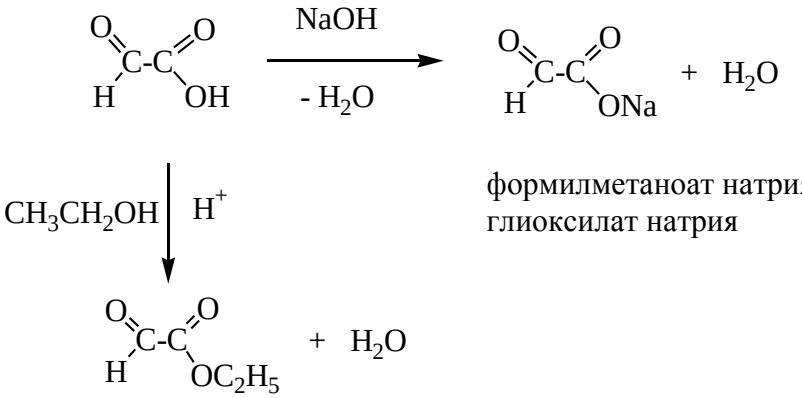
Особенности химических свойств

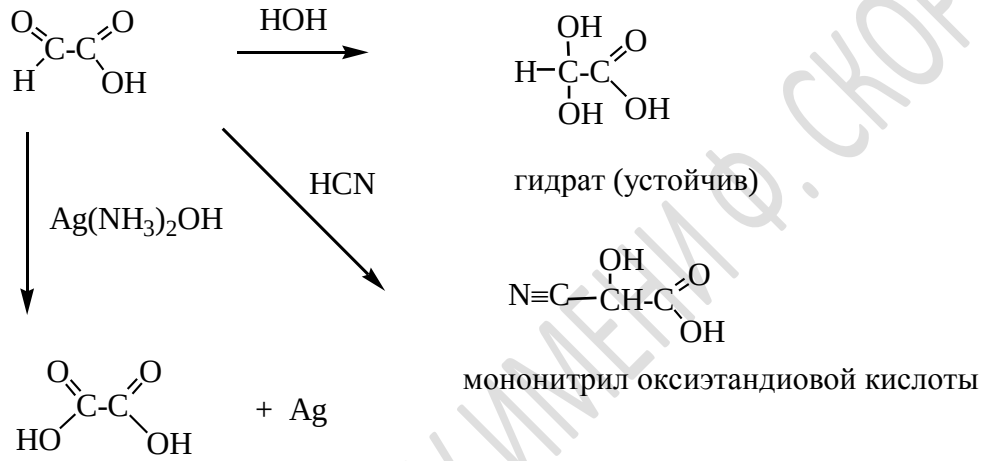
Оксокислоты более сильные кислоты, чем карбоновые (влияние акцепторной карбонильной группы), реакции идут по двум функциональным группам.

α-Оксокислоты

Реакции по карбонильной и карбоксильной группам

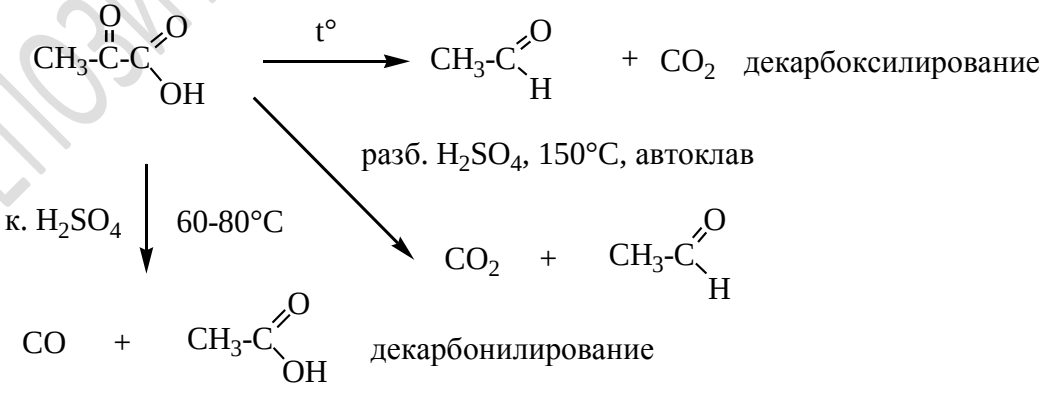
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

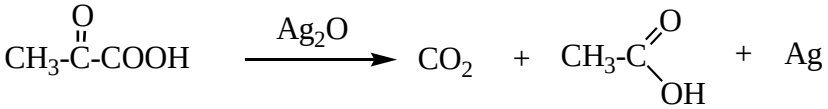




Специфические свойства

α-, β-Оксокислоты легко декарбоксилируются при нагревании и под действием сильных кислот. α-Оксокислоты легко окисляются.



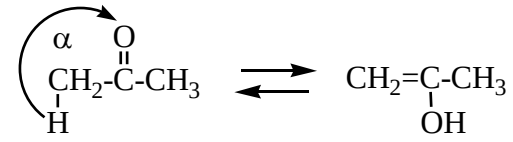


β-Оксокислоты

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

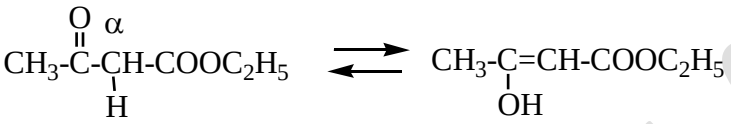
1. CH-*кислотность ацетоуксусного эфира* (кето-енольная таутомерия).

По правилу Эльтекова-Эрленмейера енольные формы альдегидов и кетонов неустойчивы и их содержание незначительно ($2{,}5\times10^{-4}$ %). Но при введении акцептора к α-CH_2-группе ее CH-кислотность значительно возрастает, что приводит к значительному увеличению соединения енольной формы.



$2{,}5\bullet10^{-4}$ % , pKa 20 (ацетона, как CH-кислоты)

енол



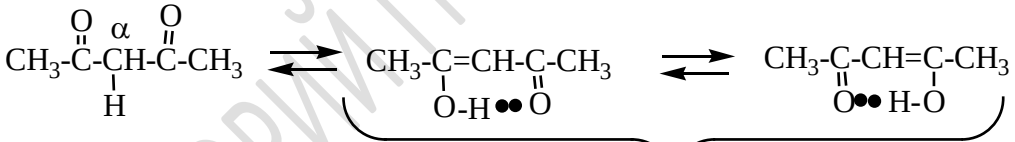
8% , pKa 11

енольная форма

Ацетоуксусный эфир является достаточно сильной CH-кислотой, подвижность протона в α-положении приводит к образованию енола.

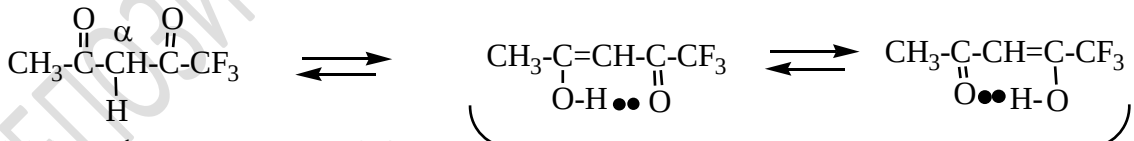
Стабильность енольной формы обусловлено образованием водородной связи между протоном гидроксильной группы и и атолмом кислорода карбонильной.

Другие примеры кето-енольной таутомерии:



пентадион-2,4, ацетилацетон

7,8% , pKa 9



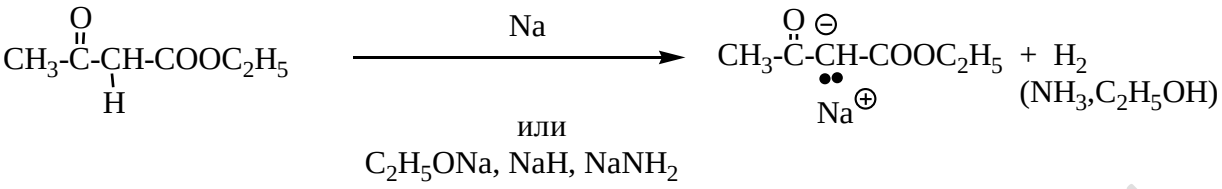
1,1,1-трифторпентандион-2,4, трифторацетилацетон

100% , pKa 6,24

Образование водородной связи обуславливает компланарность фрагмента (C=CH-C=O), что является следствием эффекта сопряжения. Качественной реакцией на енольную форму является реакция с $FeCl_3$, при этом наблюдается сине-фиолетовое окрашивание за счет образования комплексов Fe^{+3} с участием енольной формы молекул.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Проявлением СН-кислотности ацетоуксусного эфира являются реакции со щелочными металлами, алкоголятами, амидами металлов, с реактивами Гриньяра.

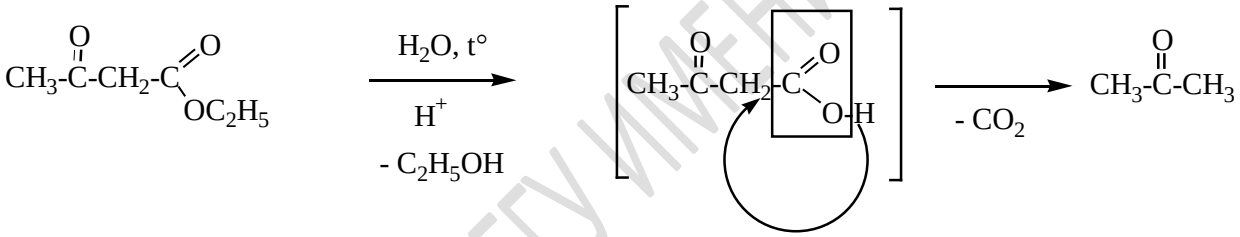


натрацетоуксусный эфир

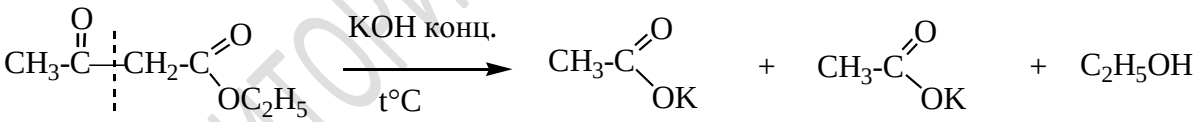
2. Поведение при нагревании в кислых или щелочных условиях

Ацетоуксусная кислота декарбоксилируется при нагревании выше 100°С, ацетоуксусный эфир стабильнее, его декарбоксилирование происходит после гидролиза в слабокислых условиях с образованием кетонов (кетонное расщепление). В присутствии концентрированного раствора щелочи идет разрыв связи C_2-C_3 и образуются соли карбоновых кислот (кислотное расщепление).

а) *кетонное расщепление*

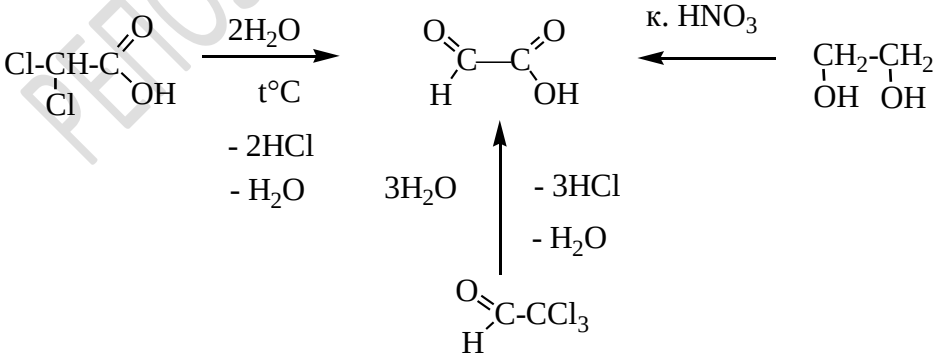


б) *кислотное расщепление*



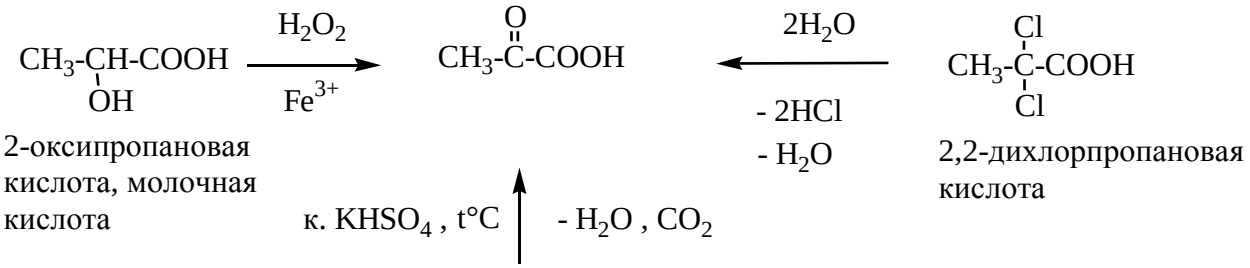
Методы получения оксокислот

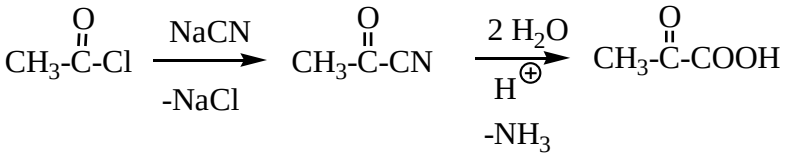
1.*Глиоксиловая кислота*



2.*Пировиноградная кислота*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

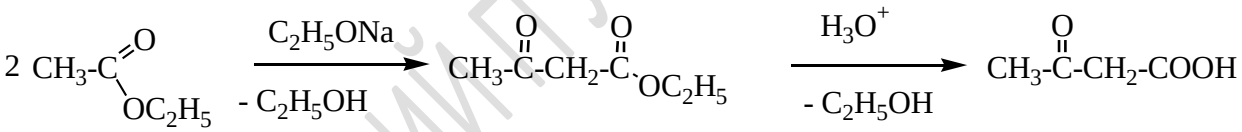




нитрил 2-оксопропановой кислоты, нитрил пировиноградной кислоты

3.*Ацетоуксусная кислота*

Для синтеза этилового эфира ацетоуксусной кислоты или ацетоуксусного эфира (тривиальное название) используют реакцию сложноэфирной конденсации по Кляйзену (аналог альдольной конденсации), далее после гидролиза сложного эфира получают кислоту.

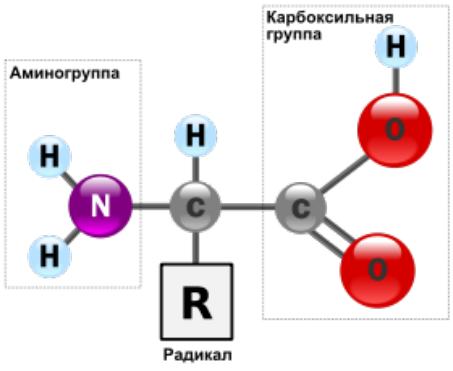


этил 3-оксобутаноат, ацетоуксусный эфир

3 Аминокислоты. Пептиды и белки

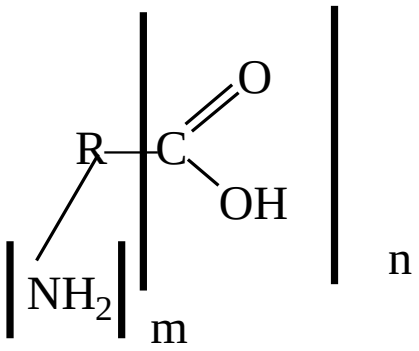
Аминокислоты - карбоновые кислоты, у которых в радикале атом водорода замещен на аминогруппу. Известно несколько сотен аминокислот. Важнейшими являются 20 аминокислот, входящих в состав белков, их называют протеиногенными. Аминокислоты, из которых построены белки, имеют аминогруппу в α-положении по отношению к карбоксильной группе.

Общая формула:



Общее строение протеиногенной аминокислоты

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Нумерация в молекулах аминокислот идет от старшей карбоксильной группы. Младшая указывается в префиксе как амино-группа:

CH_3-CH(NH$_2$)-COOH

2-аминопропановая кислота, α-аланин

CH_2(NH$_2$)-CH_2-COOH

3-аминопропановая кислота, β-аланин

CH_2(NH$_2$)-CH_2-CH_2-COOH

4-аминобутановая кислота, γ-аминомасляная кислота (ГАМК)

CH_2(NH$_2$)-CH_2-CH_2-CH_2-COOH

5-аминопентановая кислота, ε-аминокапроновая кислота

Существуют различные способы классификации аминокислот. Например, по числу аминных и карбоксильных групп.

Моноаминомонокарбоновые кислоты содержат одну аминогруппу и одну карбоксильную (основное количество аминокислот).

Моноаминодикарбоновые кислоты: аспарагиновая и глутаминовая содержат по две карбоксильные группы на одну аминогруппу.

Диаминомонокарбоновые аминокислоты: лизин, аргинин, гистидин, наоборот, при одной карбоксильной группе имеют две амино - (или имино-) группы.

Из всех аминокислот выделяют:

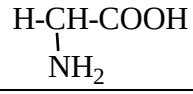
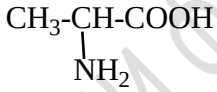
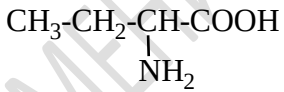
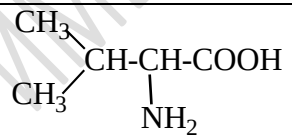
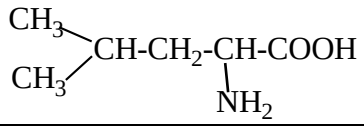
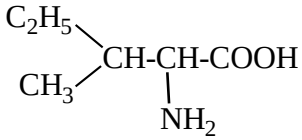
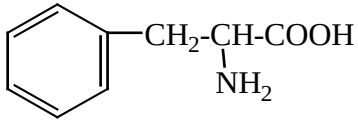
Серосодержащие аминокислоты: цистеин и метионин. Гидроксиаминокислоты: серин, треонин, тирозин в радикале имеют гидроксигруппу. Циклические аминокислоты: фенилаланин, тирозин, триптофан, пролин, гистидин имеют в радикале кольцо. Ароматические аминокислоты содержат ароматическое кольцо: тирозин, фенилаланин,

ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

триптофан. Иминокислота вместо амино- содержит иминогруппу: пролин.

В таблице приведена общая классификация аминокислот, встречающихся в природе. Моноаминокарбоновые кислоты по взаимному расположению амино- и карбоксильной групп делятся на α,β,γ,δ,…-аминокислоты. Методы получения и реакционная способность приведены для α-аминокислот.

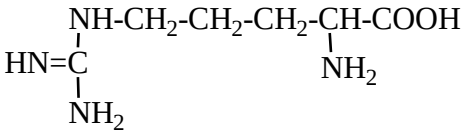
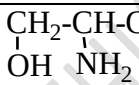
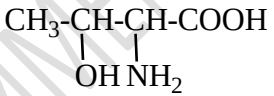
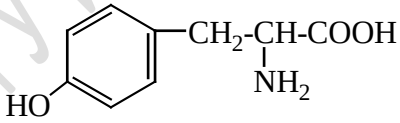
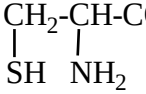
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тривиальное название (однобуквенное обозначение)	Название IUPAC	Формула	Обозначение в биохимии	$[M]_D^{24-26}$ *	pI **
Моноаминокарбоновые кислоты					
Глицин (G) (гликокол)	Аминоэтановая кислота		Gly	Оптически неактивна	5,97
Аланин (A)	2(α)-аминопропановая кислота		Ala	+13,0	6,00
Аминомасляная кислота (нет)	2(α)-аминобутановая кислота		Abu	+21,2	5,98
Валин (V)	2(α)-амино-3-метилбутановая кислота		Val	+33,1	5,96
Лейцин (L)	2(α)-амино-4-метилпентановая кислота		Leu	+21,0	5,98
Изолейцин (I)	2(α)-амино-3-метилпентановая кислота		Ile	+51,8	5,94
Фенилаланин (F)	2(α)-амино-3-фенилпропановая кислота		Phe	-7,4	5,48

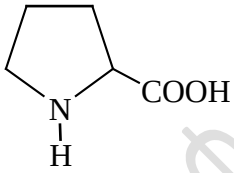
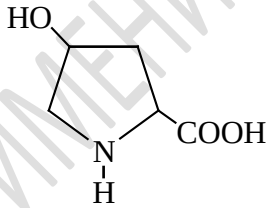
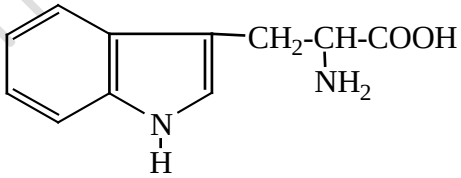
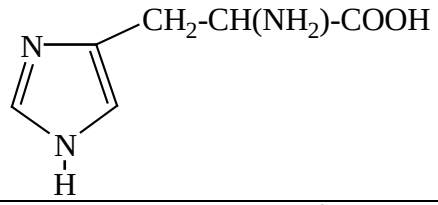
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Моноаминодикарбоновые кислоты					
Аспарагиновая кислота (D)	аминобутандиовая кислота	$HOOC\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}COOH$	Asp	+33,8	2,77
Аспарагин (N)	амид аминобутандиовой кислоты	$H_2NOC\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}COOH$	Asn	+37,8	5,41
Глутаминовая кислота (E)	2-аминопентандиовая кислота (α-аминоглутаровая)	$HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}COOH$	Glu	+46,8	3,22
Глутамин (Q)	амид 2-аминопентандиовой кислоты	$NH_2OC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}COOH$	Gln	+46,5	5,65
Диаминомонокарбоновые кислоты					
Орнитин (нет)	2-амино-5-аминопентановая кислота (α-амино-δ-аминовалериановая)	$NH_2(CH_2)_3\text{-}\underset{\displaystyle H_2N}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}COOH$	Orn	+37,5	9,70
Лизин (K)	2-амино-6-аминогексановая кислота	$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH_2}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}COOH$	Lys	+37,8	9,59

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Аргинин (R)	2-амино-5-аминогуанидинопентановая кислота (α-амино-δ-гуанидиновалериановая)		Arg	+48,1	11,15
Оксиаминокислоты					
Серин (S)	2-амино-3-оксипропионовая кислота		Ser	+15,9	5,68
Треонин (T)	2-амино-3-оксибутановая кислота		Thr	-17,9	5,64
Тирозин (Y)	2-амино-3-(п-оксифенил) пропановая кислота		Tyr	-21,5	5,66
Тиоаминокислоты					
Цистеин (C)	2-амино-3-тиопропановая кислота		Cys	+7,9	5,02

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Метионин (М)	2-амино-4-тиометилбутановая кислота	CH_3-S-CH_2-CH_2-CH(NH$_2$)-COOH	Met	+34,6	5,74
Гетероциклические аминокислоты					
Пролин (Р)	2-пирролидинкарбоновая кислота		Pro	- 69,5	6,30
Гидроксипролин (нет)	4-окси-2-пирролидинкарбоновая кислота		Hyp	- 66,2	5,74
Триптофан (W)	2-амино-3-(3'-индолил)пропановая кислота		Trp	+13,0	5,89
Гистидин (Н)	2-амино-3-(4'-имидазолил) пропановая кислота		His	+18,3	7,47

*Удельное вращение раствора аминокислоты в 5 н HCl [α] при 24 -26^{0}C –

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

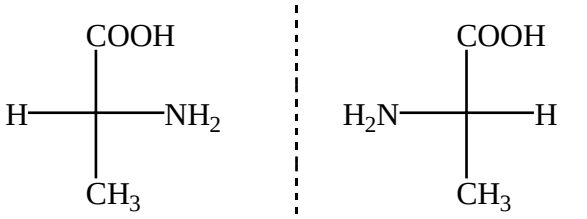
называется молярным и обозначается $[M]_D$[24-26]

** Изоэлектрическая точка (понятие pI приведено в свойствах аминокислот)

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Оптическая изомерия аминокислот

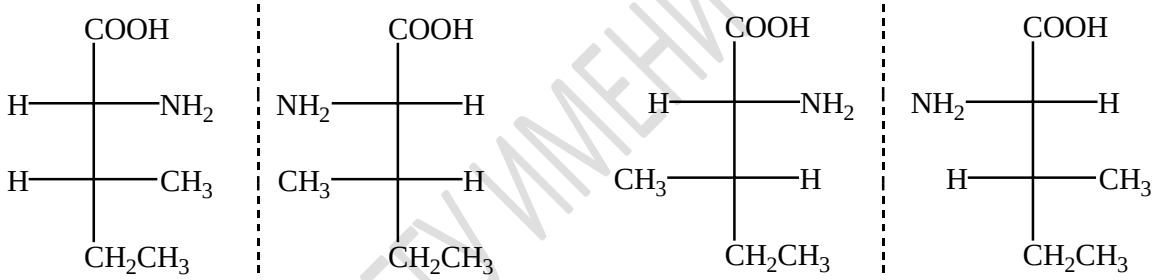
Все α-аминокислоты, кроме глицина, имеющие один асимметрический α- углеродный атом существуют в виде пары энантиомеров. Природные α- аминокислоты с одним асимметрическим атомом углерода C* относятся к *L*-ряду (*S*-конфигурация).



D(-) - аланин *L*(+)- аланин

Гидроксипролин, треонин и изолейцин имеют два асимметрических атома углерода и существуют в виде двух *D,L* - пар.

Конфигурация *D,L* – пар для изолейцина



D (эритро) *L* (эритро) *D* (трео) *L* (трео)

$T_{пл}$ (с разложением) 274 - 275^{0}C 278^{0}C 283-284^{0}C 285-286^{0}C

Природная аминокислота имеет конфигурацию *L*- трео:

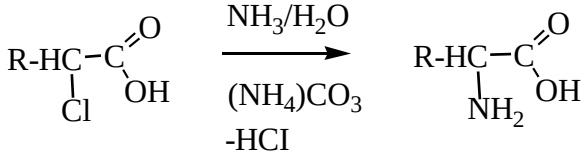
$[\alpha]_D^{20}$ + 10,7^0 в H_2O

$[\alpha]_D^{20}$ +40,8^0 в 20% HCl

Методы получения аминокислот

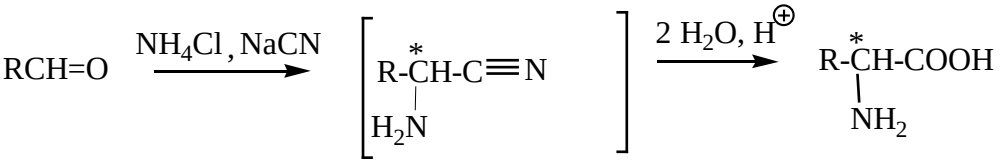
Оптически активные аминокислоты получают из белкового гидролизата, микробиологическим и ферментативным методами. При химических способах получения образуются рацематы, которые используют, либо как таковые, либо разделяют.

1. Аммонолиз галогенкарбоновых кислот



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2. Синтез по Штекеру – Зелинскому (модификация циангидринного синтеза оксикислот)



нитрилы α-аминокислот, рацематы

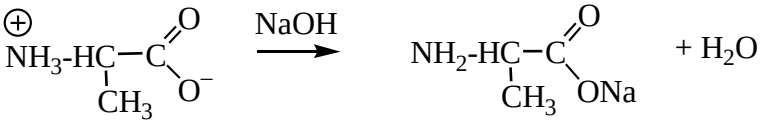
α-аминокислоты, рацематы

Особенности химических свойств

Аминокислоты, имея кислотную (карбоксильную) и основную (аминную) группу, являются амфотерными соединениями.

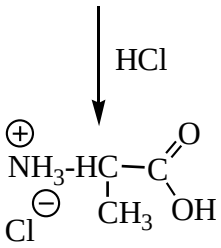
Аминокислоты реагируют с кислотами и основаниями, при этом образуются соли.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



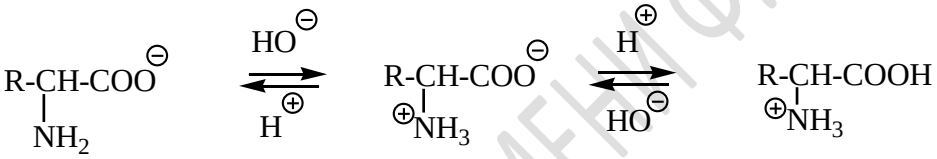
аланин

2-аминопропаноат натрия,
натриевая соль аланина



хлористый аланиний,
гидрохлорид аланина

Значение pH, при котором аминокислота является электрически нейтральной (существует только в виде цвиттер-ионов), называется изоэлектрической точкой, pI.



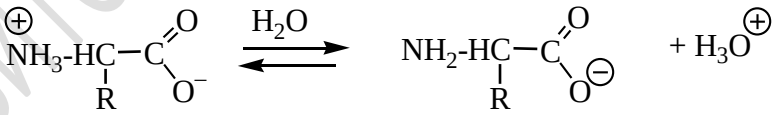
высокие значения pH
(анионная форма)

pI
изоэлектрическая точка

низкие значения pH
(катионная форма)

В большинстве случаев водные растворы аминокислот имеют слабокислую реакцию, т.к. кислотность NH_3^+ выше основности группы COO^-

В воде аминогруппу протонируют молекулы воды.

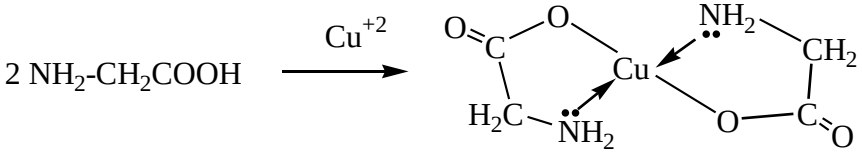


Аминокислоты более сильные кислоты, чем карбоновые, но более слабые основания, чем первичные амины.

Реакции по амино- и карбоксильной группам

1. ***Образование хелатов*** с ионами тяжелых металлов, реакция относится к качественным.

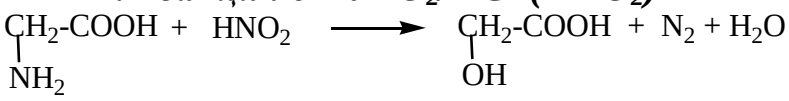
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



глицин

хелат (раствор темно-синего цвета)

2. *Реакция с $NaNO_2/HCl$ (HNO_2)*

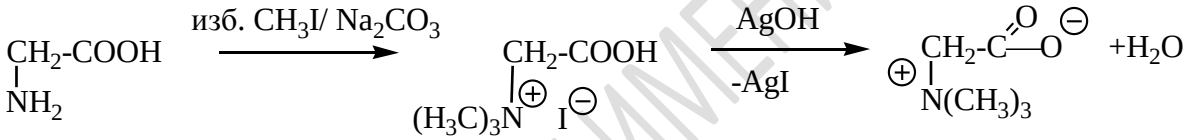


оксиэтановая кислота

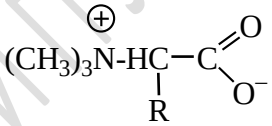
По объему выделившегося азота определяют количество аминокислот в растворе.

3. Алкилирование

Исчерпывающее метилирование – первая стадия синтеза бетаинов, специфических производных α-аминокислот, имеющих цвиттер-ионное строение. Бетаины имеют сладкий вкус и содержатся в некоторых растениях, например в свекле.

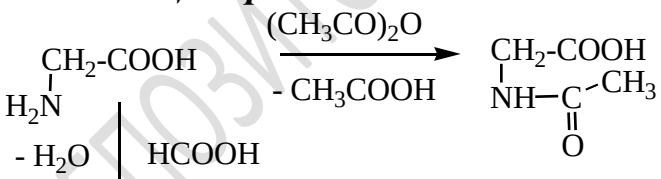


бетаин

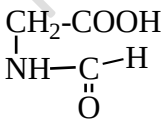


бетаины аминокислот (R-алкил)

4. Ацилирование



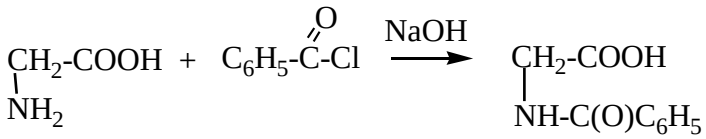
N-ацетиламиноэтановая кислота,
N-ацетилглицин



формилирование,
введение группы CHO

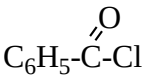
N-формиламиноэтановая кислота,
N-формилглицин

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



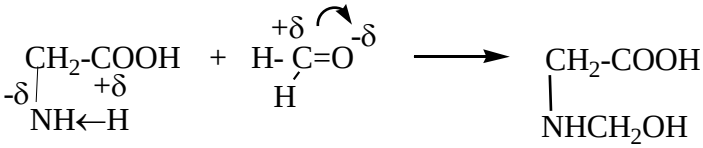
бензоилирование по Шоттен-Бауму

N-бензоиламиноэтановая кислота, N-бензоилглицин, гиппуровая кислота

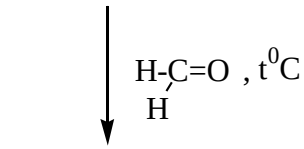


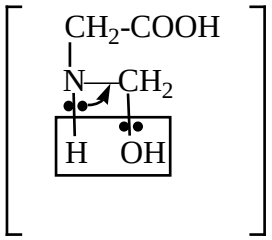
хлорангидрид бензойной кислоты, хлористый бензоил

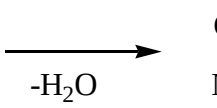
5. Реакция с формальдегидом



N-оксиметиламиноэтановая кислота, N-оксиметилглицин

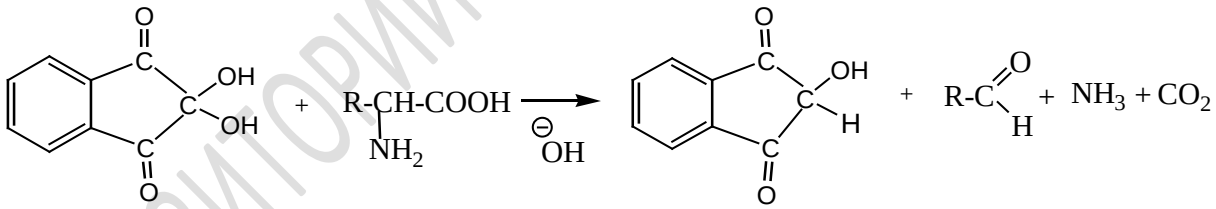






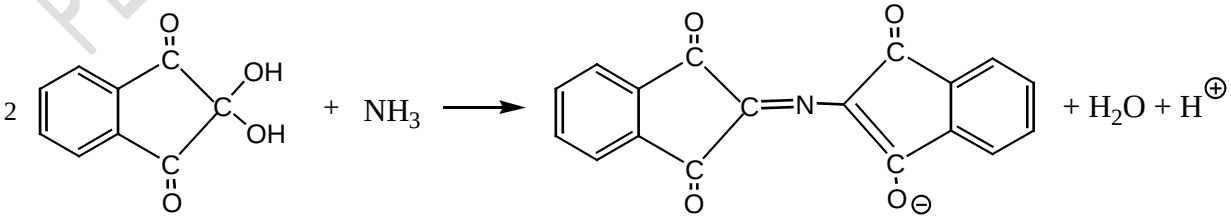
N-метиленаминоэтановая кислота, N-метиленглицин

6. ***Нингидринная реакция (качественная)***



α-аминокислота

гидрат 1,2,3-индантриона
нингидрин



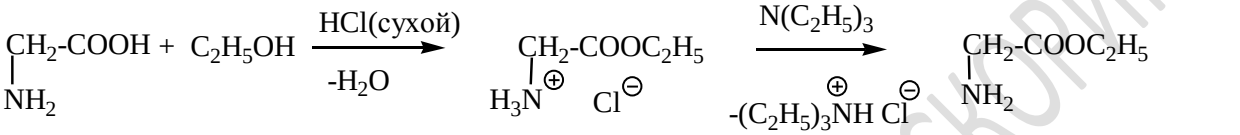
продукт реакции сине-фиолетового цвета

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Пролин и гидроксипролин, у которых нет α - аминогрупп, в реакции с нингидрином образуют производное желтого цвета. Реакцию используют для колориметрического количественного определения аминокислот, в том числе в автоматических аминокислотных анализаторах.

7. *Этерификация*

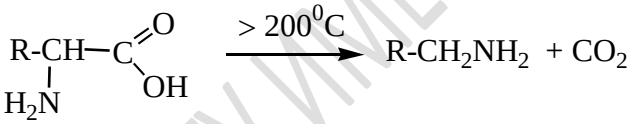
Этерификация аминокислот идет в два этапа. Сначала в присутствии хлористого водорода в качестве катализатора получают соль сложного эфира, а затем действием более сильного основания, например триэтиламина, выделяют сложный эфир аминокислоты.



гидрохлорид этил аминоэтаноата, гидрохлорид этилового эфира глицина

этил аминоэтаноат, этиловый эфир глицина

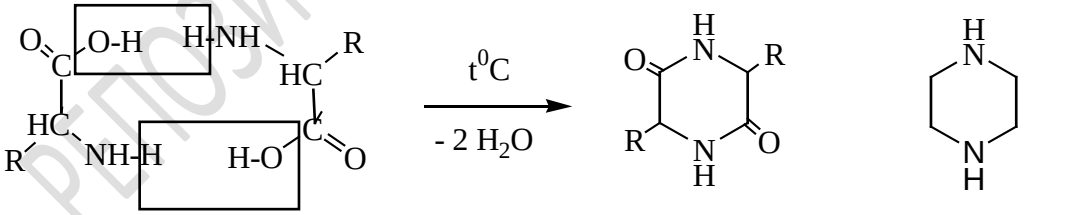
8. *Декарбоксилирование* *(для α-аминокислот)*



9. *Термическое поведение аминокислот*

а) *α - аминокислоты*

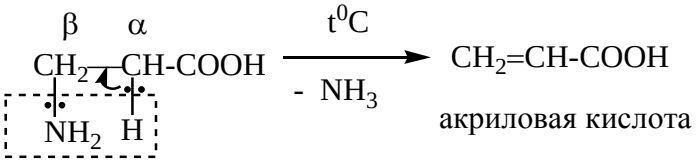
Межмолекулярная циклизация α-аминокислот приводит к образованию 6-членного цикла - **дикетопиперазина**, содержащего два амидных фрагмента.



дикетопиперазин

пиперазин

б) β - *аминокислоты*



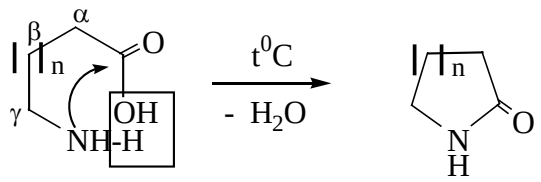
β-аланин

акриловая кислота

в) *γ, δ, ε - аминокислоты*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

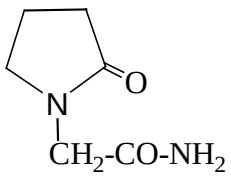
Внутримолекулярная циклизация γ, δ, ε - аминокислот с выделением молекулы воды дает очень важные производные аминокислот – циклические амиды, которые называпют лактамами. Лактамный фрагмент присутствует в структуре ряда лекарственных препаратов (ноотропил, фенотропил), в структуре пуриновых и пиримидиновых оснований, алкалоидов (см. соответствующие темы).



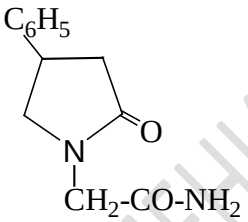
γ-аминомасляная кислота (ГАМК)

лактам

n=1, бутиролактам; n=2, валеролактам; n=3, капролактам

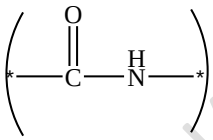


2-оксо-1-пирролидинацетамид
ноотропил или пирацетам



2-оксо-4-фенил-1-пирролидинацетамид,
фенотропил

Пептиды – это природные или синтетические соединения, молекулы которых построены из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидными (пептидный мостик), по своей сути, амидными связями.



Молекулы пептидов могут содержать неаминокислотную компоненту. Пептиды, имеющие до 10 аминокислотных остатков, называются **олигопептидами** (дипептиды, трипептиды и т.д.)

Пептиды, содержащие более 10 до 60 аминокислотных остатков, относят к **полипептидам**. Природные полипептиды с молекуляроной массой более 6000 дальтон называют **белками.**

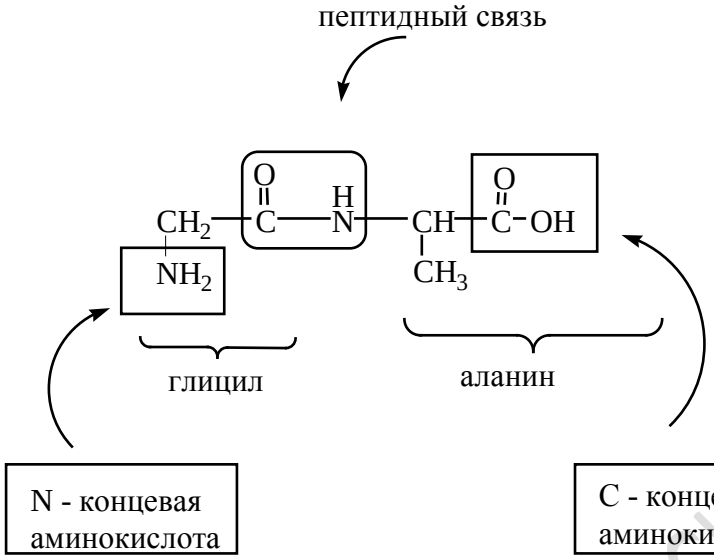
Номенклатура

Аминокислотный остаток пептида, который несет α-аминогруппу, называют **N-концевым**, несущий свободную α-карбоксильную группу – **С-концевым.** Название пептида состоит из перечисления тривиальных названий аминокислот, начиная с N-концевой. При этом суффикс «ин» меняется на «ил» для всех аминокислот, кроме С-концевой.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Примеры:

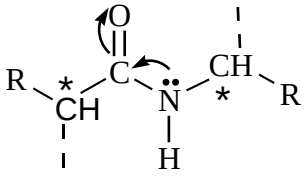
а)



Глицилаланин или Gly-Ala

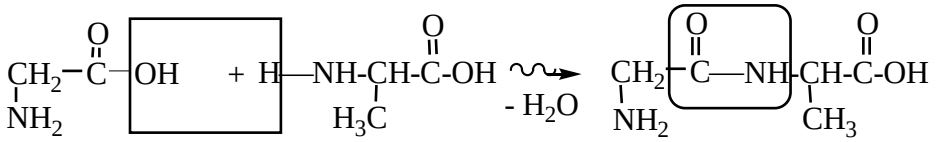
б) аланил-серил-аспаргил-фенилаланил-глицин
или Ala – Ser – Asp – Phe – Gly. Здесь аланин N-концевая аминокислота, а глутамин – С-концевая аминокислота.

Строение пептидной связи. В амидах связь углерод-азот является частично двоесвязанной вследствие р,π-сопряжения НПЭ атома азота и π-связи карбонила (длина связи С-N: в амидах – 0,132 нм , в аминах – 0,147 нм), поэтому амидная группа является плоской и имеет транс-конфигурацию. Таким образом, пептидная цепь представляет собой чередование плоских фрагментов амидной группы и фрагментов углеводородных радикалов соответствующих аминокислот. В последних вращение вокруг простых связей незатруднено, следствием этого является образование различных конформеров. Длинные цепи пептидов образуют α-спирали и β-структуры (аналогично белкам).



Синтез пептидов. В процессе синтеза пептида должна образоваться пептидная связь между карбоксильной группой одной аминокислоты и аминной группой другой аминокислоты. Из двух аминокислот возможно образование двух дипептидов:

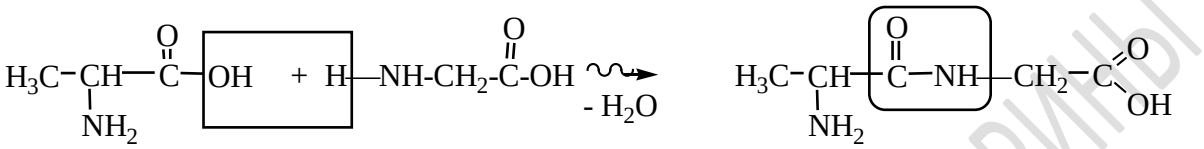
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



глицилаланин

карбоксильная компонента реакции

аминная компонента реакции



аланилглицин

Приведённые выше схемы являются формальными. Для синтеза, например, глицилаланина, необходимо провести соответствующие модификации исходных аминокислот (в данном пособии этот синтез не рассматривается).

Тема 17: Углеводы: моносахариды, дисахариды, полисахариды

1. Углеводы: общая характеристика, классификация
2. Моносахариды
3. Дисахариды
4. Полисахариды

1. Углеводы: общая характеристика, классификация

Углеводы обычно подразделяют по способности к гидролизу на *моносахариды*, *олигосахариды* и *полисахариды* (схема 1). Моносахариды не гидролизуются, а олиго- и полисахариды, способные к гидролизу, можно рассматривать как продукты поликонденсации моносахаридов.

Моносахариды – это простые углеводы или монозы. Моносахариды не могут гидролизоваться и превращаться в более простые углеводы.

Химический состав моносахаридов выражается общей формулой:

$$C_nH_{2n}O_n$$

По числу углеродных атомов (n) в молекуле моносахариды (монозы) подразделяются на *триозы* (C_3), *тетрозы* (C_4), *пентозы* (C_5), *гексозы* (C_6) и т.д. Окончание *–оза* указывает на принадлежность вещества к классу углеводов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Полисахариды – это сложные углеводы или полиозы, построенные из большого числа остатков моносахаридов (n).

Химический состав полисахаридов выражается общей формулой:

$$(C_6H_{10}O_5)_n$$

В свою очередь полисахариды делят на две группы:

а) сахароподобные углеводы или олигосахариды (греческое "oligos" – немногий), в состав молекул которых входит от 3 до 20 остатков моносахаридов. При гидролизе олигосахаридов образуется соответствующее число тех же моносахаридов. К этой группе относятся, например дисахариды – сахароза, лактоза, целлобиоза и др.;

б) несахароподобные или высокомолекулярные полисахариды, образующиеся поликонденсацией моносахаридов. Полисахариды имеют молекулярную массу от 10^4 до 10^9. Полный гидролиз полисахаридов приводит к образованию соответствующих моносахаридов. Полисахариды, состоящие из остатков моносахарида одного вида, называются *гомополисахаридами*. Если полисахарид состоит из моносахаридов двух видов или более, его называют *гетерополисахаридом.* К высокомолекулярным полисахаридам (гомополисахаридам) относятся, прежде всего, крахмал, гликоген, клетчатка.

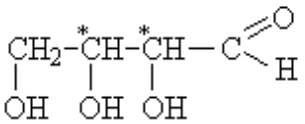
2. Моносахариды (монозы)

В моносахаридах неразветвленная цепь атомов углерода включает от 3 до 10 атомов. В природе распространены и имеют наибольшее значение пентозы $C_5H_{10}O_5$ и гексозы $C_6H_{12}O_6$. По химическому строению различают:

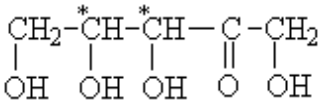
– ***альдозы*** – моносахариды, содержащие альдегидную группу;

– ***кетозы*** – моносахариды, содержащие кетонную группу (как правило, в положении 2).

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на ***триозы, тетрозы, пентозы, гексозы*** и т. д. Обычно моносахариды классифицируют с учетом сразу двух этих признаков, например:



альдотетроза



кетопентоза

2.1. Изомерия моносахаридов

Для моносахаридов как гетерофункциональных соединений характерны разнообразные виды изомерии.

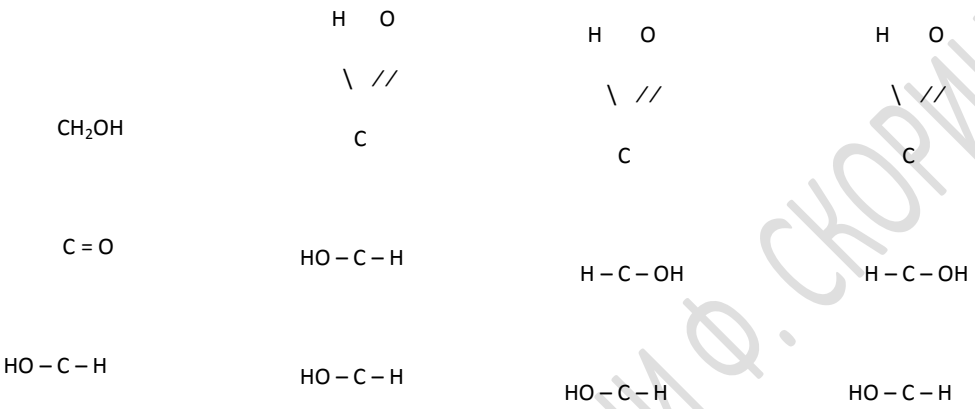
Структурная изомерия – изомерия характера функциональной группы. Функциональными изомерами являются альдозы и кетозы. В молекуле

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

альдоз карбонильная группа входит в состав альдегидной группы, в молекуле кетоз – в состав кетогруппы.

Например, глюкоза и фруктоза являются функциональными изомерами.

Пространственная изомерия. Функциональные изомеры различаются и расположением гидроксильных групп, как это видно из сравнения структур глюкозы и галактозы. Такие пространственные изомеры называются *диастереомерами*. Они различаются физическими и химическими свойствами.



Оптическая изомерия. Для моносахаридов характерна оптическая изомерия (оптическая стереоизомерия). В молекулах моносахаридов содержатся асимметрические (хиральные) атомы углерода (C*), находящиеся в sp^3-гибридизации и связанные с четырьмя различными атомами или группами. Оптические, или зеркальные, изомеры называют *энантиомерами*. Энантиомеры имеют идентичные физические и химические свойства. Число оптических стереоизомеров связано с числом асимметрических атомов углерода формулой $N = 2^n$.

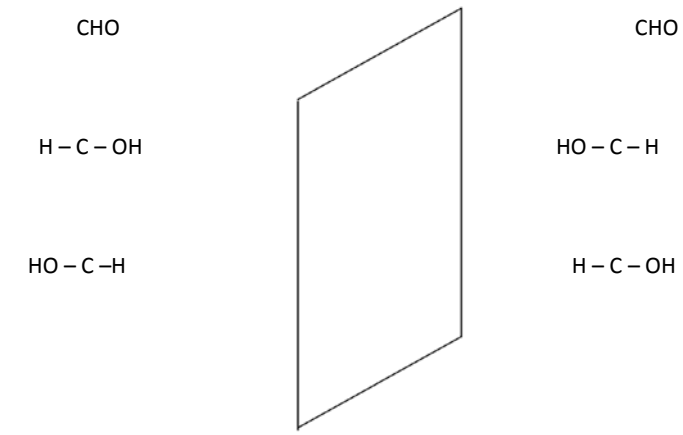
Например, для альдогексоз карбонильной формы, где количество асимметрических атомов углерода (C*) равно четырем (n = 4), количество оптических изомеров равно 16 ($N = 2^4 = 16$) или 8 пар зеркальных изомеров (антиподов).

Для обозначения многочисленных стереоизомеров используют проекционные формулы, предложенные немецким ученым Эмилем Фишером.

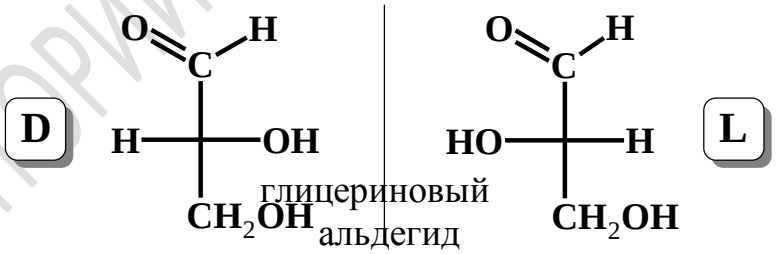
В качестве обозначения противоположных конфигураций углеводов с одинаковыми названиями применяются буквы D и L, которые указывают принадлежность к двум рядам, например:

Поскольку молекулы моносахаридов построены несимметрично, то для них не существует оптически неактивных мезоформ. Так, известны D(+) – и L(-) – глюкоза, являющиеся зеркальными изображениями одной по отношению к другой.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Экспериментальный факт, фиксируемый поляриметром, вращения поляризованного света вправо обозначается знаком (+); вращение влево – знаком (-). Символы знаков D(+) – и L(-) могут очень часто не совпадать. Отношение изомеров к D- или L-ряду по предложению русского химика А.М. Розанова в 1906 году основано на получении моносахаридов из соответствующего оптически активного глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи. Молекула глицеринового альдегида имеет один асимметрический атом углерода (С*). Конфигурацию стереоизомера, у которого группа –ОН находится по правую сторону асимметрического атома углерода назвали D- глицериновый альдегид. Соответственно, зеркальное изображение D-глицеринового альдегида (антипода) назвали L-глицериновым альдегидом с группой –ОН, находящейся по левую сторону асимметрического атома углерода (С*).



Моносахариды, полученные из D-глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи со стороны альдегидной группы, условились относить к D-ряду независимо от знака вращения поляризованного света. Соответственно, моносахариды, полученные из L-глицеринового альдегида, относят к L-ряду. На схеме 2 приведены альдозы D-ряда, образованные из D-глицеринового альдегида. Такое же число альдогексоз существует и для L-ряда.

Все моносахариды растительного происхождения относятся к D-ряду.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Кольчато-цепная (цикло-оксо-) таутомерия. Изображенные линейными формулами альдозы во многом не отражают физические и химические свойства моносахаридов. Такие структуры возможны в растворах и то в незначительных количествах (тысячные доли процента). Так в УФ- и ИК-спектрах моносахаридов отсутствуют полосы поглощения, характеризующие карбонильную группу. Гексозы, например глюкоза, не дают реакций типичных для альдегидной группы, в частности, не обесцвечивают раствор фуксинсерной кислоты, не вступают в реакции с бисульфитом натрия и др.

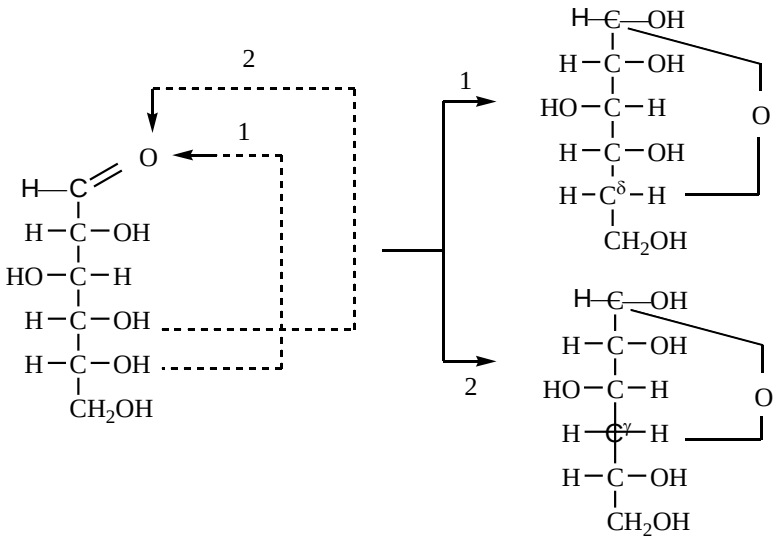
Как показал А.А. Колли (русский химик-органик), в глюкозе, как и в других альдогексозах, не четыре, а пять гидроксилов. Колли предложил для всех моносахаридов циклические структуры. Появление пятого гидроксила, названного гликозидным, является следствием внутримолекулярной реакции между карбонильной группой и одним из гидроксилов моносахарида. Известно, что взаимодействие альдегидов со спиртами приводит к образованию полуацеталей.

Например, образование

$$R - CH = O + R'OH \xrightarrow[\text{слабо кислая}]{H^+} R - CHOR'$$

полуацетальной формы глюкозы происходит вследствие взаимодействия альдегидной группы с гидроксилом при пятом атоме углерода, в результате образуется шестичленный цикл - глюкопираноза (название от гетероцикла пиран), состоящий из пяти атомов углерода и одного атома кислорода. Если же цикл образуется с участием гидроксильной группы при четвертом атоме углерода, то образуются производные пятичленного кислородсодержащего гетероциклического соединения – фурана.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



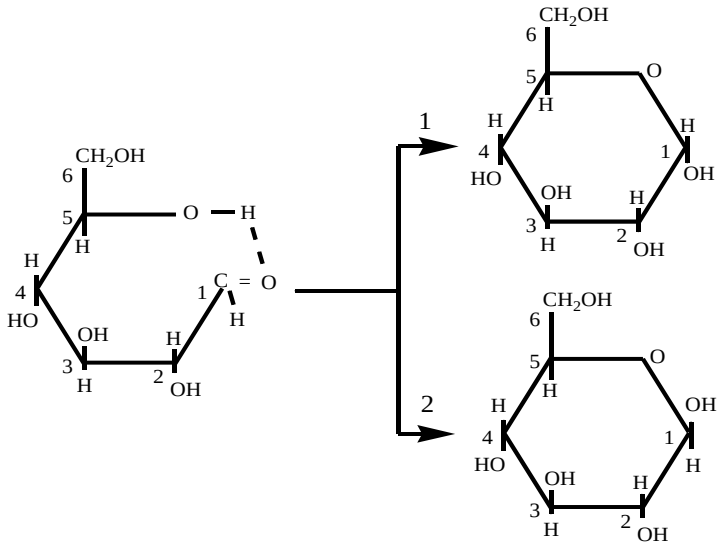
альдегидная форма
глюкозы

Таким образом, пятичленные монозы называются фуранозами (2), а шестичленные пиранозами (1). Возникновение циклических структур, существование которых предвидел Колли, обусловлено γ- и δ-оксициклотаутомерией.

Для более реального изображения моносахаридов как циклических полуацеталей используют перспективные формулы, предложенные в 1925 году английским химиком-органиком, лауреатом Нобелевской премии Н. Хеуорсом. Для перехода от проекционных формул Фишера к перспективным формулам Хеуорса поступают следующим образом. Все группы, которые в проекционной формуле Фишера расположены слева от углеродного скелета, в формуле Хеуорса располагаются сверху, а те группы, которые расположены в проекционной формуле Фишера справа от углеродного скелета, в формуле Хеуорса располагаются внизу. При этом гликозидный гидроксил может располагаться под плоскостью цикла рядом с гидроксилом при втором атоме углерода (в *цис*-положении). Такая структура отвечает α-D-глюкопиранозе (формула 1). Равновероятно, что в процессе образования полуацеталя может возникнуть структура, в которой гликозидный гидроксил может находиться в *транс*-положении по отношению к гидроксилу при втором атоме углерода, т.е. располагаться над плоскостью цикла. Такая структура отвечает β-D-глюкопиранозе (формула 2). α-D- и β-D-глюкопиранозы являются *аномерами* (от греческого *ano* – вверх). Аномеры – это изомеры циклических форм углеводов, отличающихся пространственным расположением гликозидных (полуацетальных) гидроксилов по отношению к плоскости цикла.

Циклические формулы углеводов изображают, по предложению Хеуорса, перспективными формулами.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



D-глюкоза
(карбонильная форма)

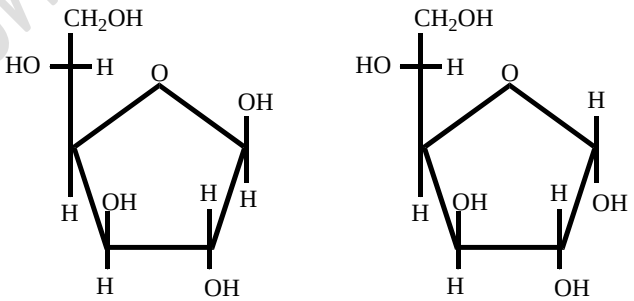
1 - α-D-глюкопираноза, $[\alpha]_D = +112^0$

2 - β-D-глюкопираноза, $[\alpha]_D = +18{,}7^0$

Присоединение гидроксила к карбонильной группе превращает ее атом углерода в асимметрический атом, следовательно, число оптических изомеров увеличивается в 2 раза: $N = 2^5 = 32$.

Аномеры α-D- и β-D-глюкопиранозы одновременно являются диастереомерами (пространственными изомерами), которые различаются свойствами, прежде всего, величинами углов удельного вращения $[\alpha]_D$ поляризованного света. Оба изомера вращают поляризованный свет вправо, но на разные по величине углы. Поэтому глюкозу иногда называют декстрозой (от латинского *dexter* – правый).

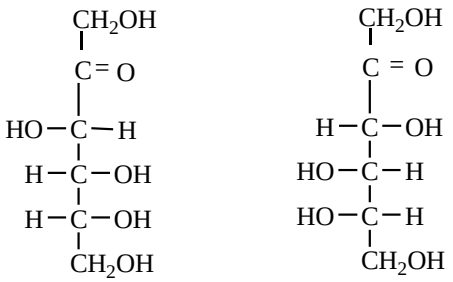
Если в процессе образования полуацеталя участвовала гидроксильная группа при четвертом атоме углерода, то образуются α-D-глюкофураноза и β-D-глюкофураноза .



β- D-глюкофураноза α-D-глюкофураноза

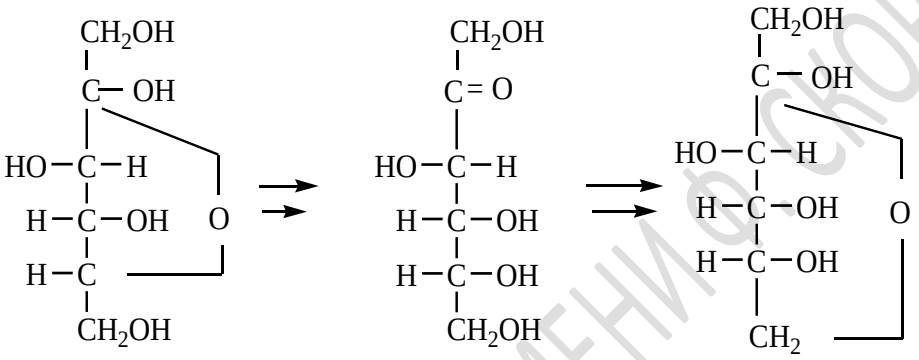
Проекционные формулы Фишера для фруктозы имеют следующий вид:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



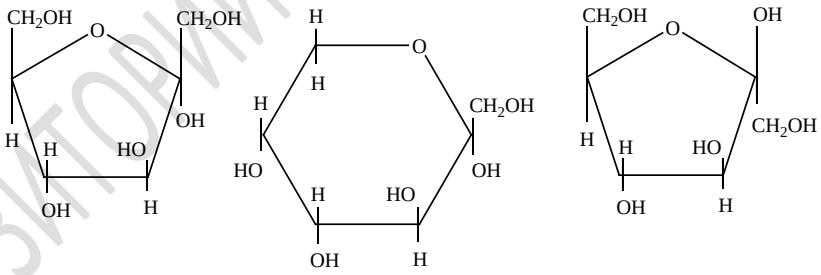
D-(-)-фруктоза L-(+)-фруктоза

Образование циклических структур в случае D-фруктозы можно отобразить следующей схемой:



α-D-фруктофураноза D-фруктоза α-D-фруктопираноза
(открытая форма)

Используя выше приведенное правило, переходим к перспективным формулам Хеуорса:



α-D(-)-фрукто-фураноза $[\alpha]_D = -63,6^0$ α-D-фруктопираноза β-D(-)-фрукто-фураноза $[\alpha]_D = -135,5^0$

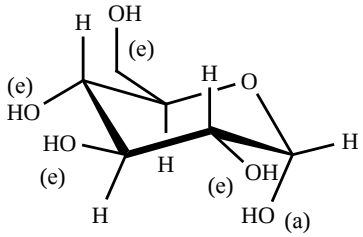
α-D-фруктофураноза и β-D-фруктофураноза являются аномерами. В водных растворах фруктоза вращает поляризованный свет влево, поэтому ее еще называют левулеза.

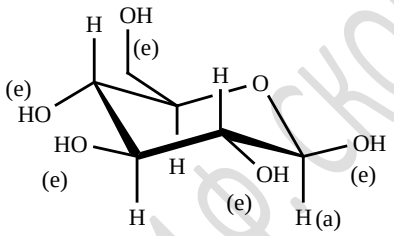
Конформационная изомерия. Для моносахаридов полуацетальной структуры характерна конформационная (поворотная) изомерия, обусловленная различным расположением в пространстве атомов

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

углерода, водорода и гидроксильных групп. Конформации (конформеры) полуацетальных моносахаридов представляют собой стереоизомерные структуры, находящиеся в подвижном равновесии, способные к различному превращению путем инверсии, выражающейся в выгибании и вращении вокруг σ-связей.

Циклы в ряду альдопираноз, подобно циклогексановому кольцу не плоские и существуют в виде нескольких (восьми) конформеров, среди которых термодинамически наиболее устойчивыми являются конформации кресла. α-D- и β-D-глюкопираноза представляют собой кресловидные структуры, изображаемые конформационными формулами 3 и 4 соответственно.





(3) (4)

α-D-глюкопираноза β-D-глюкопираноза

По сравнению с α-D-глюкопиранозой (3), β-D-глюкопираноза (4) термодинамически более устойчива и количественно преобладает в растворе равновесной смеси. В глюкопиранозе (4) все гидроксильные группы расположены экваториально (конформация ееееe), между ними конформационные силы отталкивания сведены к минимуму. В то время, как существование некоторой доли конформера (3) стерически менее выгодно из-за расположения гликозидного гидроксила в аксиальном положении (конформация аеееe). В α-D-глюкопиранозе имеет место так называемый аномерный эффект Δ^2, являющийся следствием диполь-дипольного отталкивания между гетерокислородом цикла и гликозидным гидроксилом, вынужденным занять аксиальное положение (а).

В кристаллическом состоянии моносахариды существуют исключительно в виде циклических полуацеталей. При растворении в воде или действии химических реагентов происходит таутомеризация, в результате которой образуются открытые формы (карбонильные структуры), переходящие в пиранозные или фуранозные формы моносахаридов.

Пространственные изменения структуры после растворения называются *мутаротацией* моносахарида. Ход мутаротации можно проследить по изменению оптической активности, величины удельного угла вращения раствора моносахарида (схема 3). На схеме 3 показаны таутомерные превращения глюкозы. Процесс мутаротации ускоряется

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

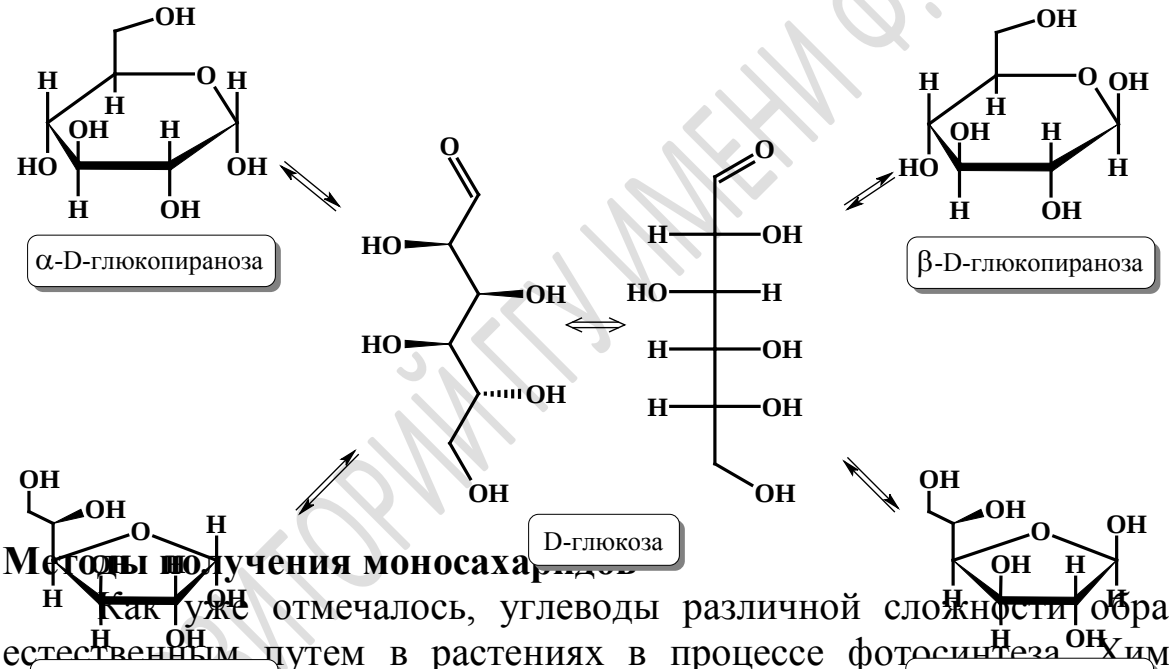
добавками к раствору небольших количеств аммиака. Так, угол вращения свежеприготовленного раствора α-D-глюкопиранозы, равный $+112,2^0$, постепенно уменьшается, доходя до величины равной $+52,7^0$.

$$+112,2^0 \longrightarrow +52,7^0 \longleftarrow +18,7^0$$

α-D-глюкопираноза смесь β-D-глюкопираноза

Аналогично угол удельного вращения свежеприготовленного раствора β-D-глюкопиранозы, равный $+18,7^0$, со временем возрастает, доходя до величины равной $+52,7^0$. В обоих случаях происходит мутаротация α-D- и β-D-глюкопиранозы соответственно. В результате в растворе устанавливается равновесная смесь, состоящая из α-D-глюкопиранозы (36,2%) и из термодинамически более устойчивой β-D-глюкопиранозы (63,8%).

Таутомерное превращение глюкозы:



Методы получения моносахаридов

Как уже отмечалось, углеводы различной сложности образуются естественным путем в растениях в процессе фотосинтеза. Химически м[illegible] получают одним из следующих методов:

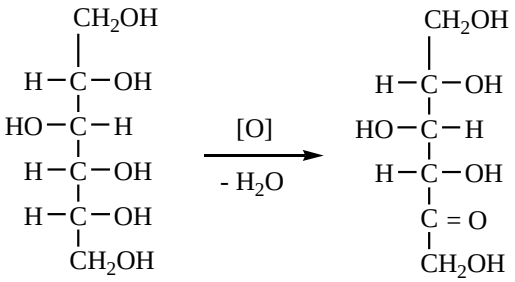
1.Ферментативный или кислотный гидролиз ди- и полисахаридов:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

дисахарид моносахариды

2. Неполное химическое или ферментативное окисление многоатомных спиртов. Например, при биологическом окислении под влиянием *Acetobacter xylinum* D-сорбит окисляется в L-сорбозу:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



3.Конденсацией альдегидов и кетонов в слабощелочной среде. В принципе этим путем из простейшего альдегида – формальдегида – реакцией альдольной конденсации можно получить моносахариды, а из них - ди- и полисахарид. Этот чисто химический метод синтеза углеводов впервые в истории химии осуществил А.И. Бутлеров в 1861 году. Взаимодействием формальдегида (формалина) с известковой водой Бутлеров получил сахаристое вещество, которое он назвал метиленитан.

$Ca(OH)_2$

Потом было установлено, что метиленитан представляет собой смесь различных моносахаридов.

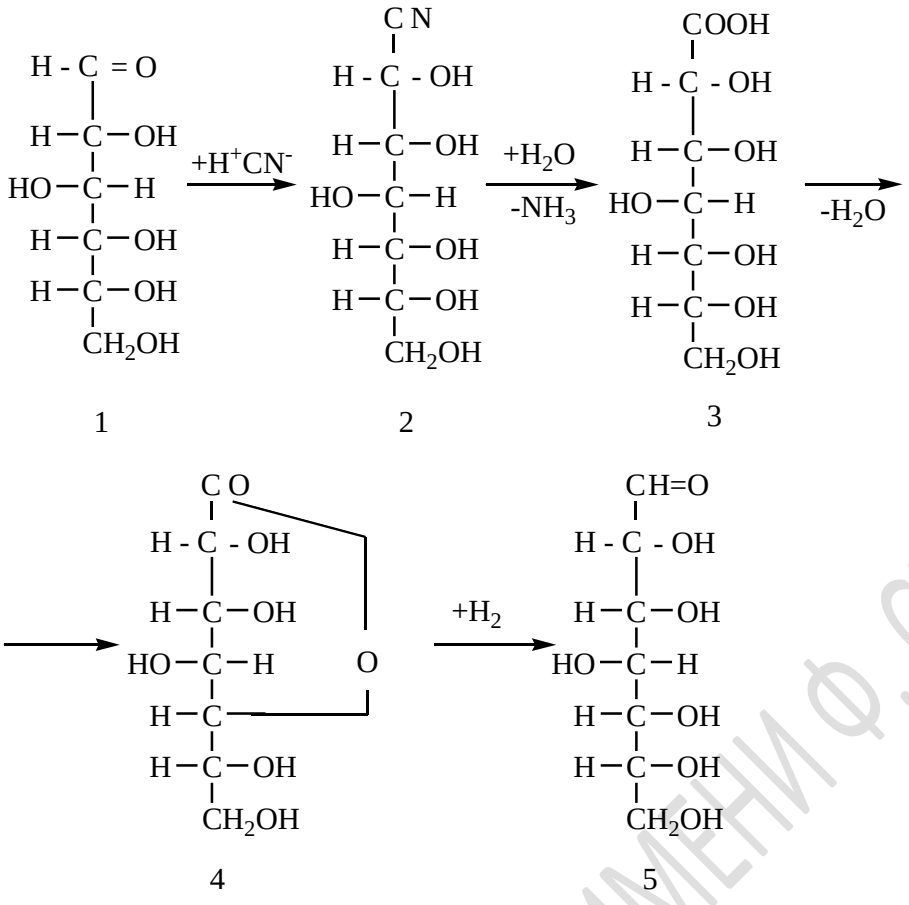
4.Методом циангидринового синтеза из низших моносахаридов можно получать моносахариды с более длинной углерод-углеродной цепью.

Химические свойства моносахаридов

Реакции карбонильных цепных форм. Как уже отмечалось, карбонильные цепные формы моносахаридов в незначительных количествах возникают при их растворении в воде. В этом случае карбонильные группы моносахаридов вступают в характерные для них реакции.

1. ***Присоединение циановодорода (HCN) - оксинитрильный синтез***. Альдозы и кетозы легко вступают в реакцию присоединения циановодорода, образуя оксинитрилы, которые легко гидролизуются в гликоновые кислоты. При этом к карбонильному углероду присоединяется нитрильная группа (группа CN), а к карбонильному кислороду – протон. Например, глюкоза, присоединив HCN, образует оксинитрил. Последний при гидролизе может быть превращен в оксикислоту, которая после дегидратации образует лактон. Наконец, при восстановлении этого лактона получается альдогептоза.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



1 – глюкоза; 2 – оксинитрил; 3 – оксикислота;
4 – лактон; 5 – альдогептоза

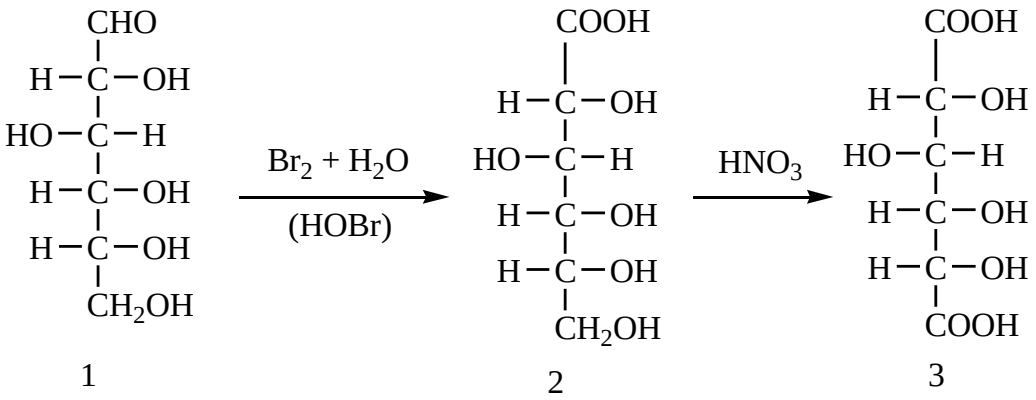
Таким образом, методом оксинитрильного синтеза из глюкозы получается гептоза, у которой углеродная цепь длиннее на один атом углерода. Оксинитрильный синтез является методом получения высших моносахаридов из низших.

2. Окисление моносахаридов

Моносахариды легко и избирательно окисляются различными окислителями в слабокислой и нейтральной среде, образуя продукты различной глубины окисления.

В кислой среде мягкие окислители, например бромноватистая кислота (бромная вода) (Br_2 + H_2O), уже при комнатной температуре окисляют только альдегидную группу альдоз, превращая их в одноосновные кислоты. Например, D-глюкоза окисляется бромной водой в D-глюконовую кислоту. Более сильные окислители (концентрированная азотная кислота – HNO_3) кроме альдегидной группы окисляет первичную спиртовую группу в карбоксил. При этом из альдогексоз получаются двухосновные оксикислоты, которые носят общее название глюкаровых кислот. Так, из глюкозы получается глюкаровая или сахарная кислота.

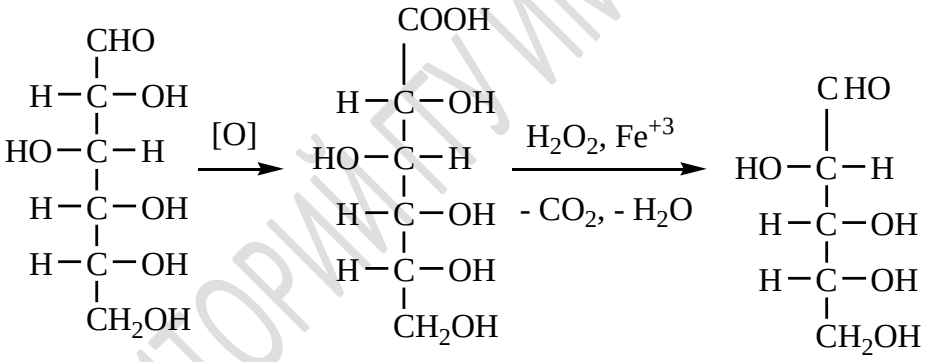
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



1 2 3

D-глюкоза (1) — глюконовая кислота (2) — глюкаровая (сахарная) кислота (3)

Если альдозу (глюкозу) сначала окислить в глюконовую кислоту, которую затем окислить пероксидом водорода в присутствии ацетата железа (III), то происходит декарбоксилирование и дегидратация глюконовой кислоты за счет соседнего с карбоксилом гидроксила. В результате получается альдоза (D-арабиноза) с более короткой углеродной цепью.



D-глюкоза D-глюконовая кислота D-арабиноза

При нагревании раствора моносахарида в щелочной среде в присутствии таких окислителей, как оксид серебра или оксид меди (II), последние восстанавливаются соответственно до металлического серебра и оксида меди (I). Этими реакциями пользуются для качественного и количественного определения моносахаридов. Окисление альдоз (глюкозы) аммиачным раствором гидроксида серебра, так называемая реакция "серебряного зеркала", описывается следующими реакциями:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow AgOH + NH_4NO_3$$

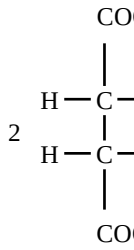
$$AgOH + 2\,NH_4OH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]OH + 2H_2O$$

$$CH_2OH[(CHOH)_4]CH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$$

Реакцию "серебряного зеркала" используют в технике для серебрения стекол в производстве зеркал.

Окисление соединениями меди (II) в виде реактива Фелинга (Г.Х. Фелинг – профессор, немецкий ученый в области органической химии и технологии) также дает альдоновые кислоты и приводит к количественному образованию красного осадка оксида меди (I). Реактив Фелинга готовят, смешивая раствор сульфата меди (раствор I) с раствором щелочи и сегнетовой соли (реактив II). При этом получается комплексное соединение синего цвета – реактив Фелинга, к которому добавляют раствор моносахарида. При этом окраска раствора Фелинга исчезает и выпадает осадок оксида меди (I).

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

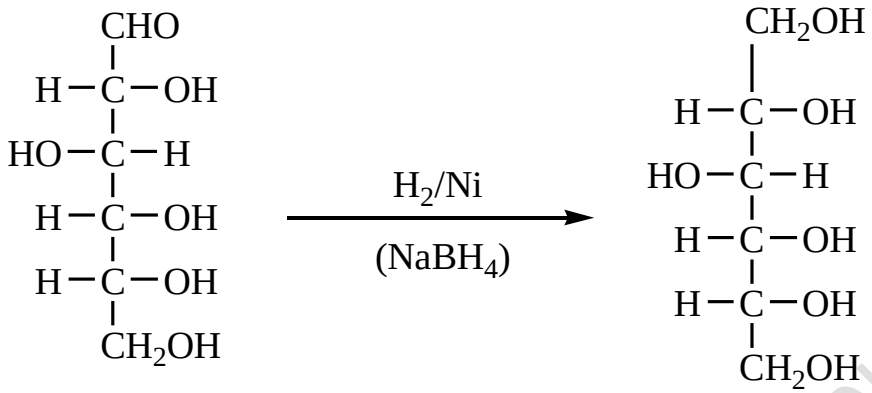


3.Восстановление моносахаридов

Восстановлением моносахаридов можно получать спирты. В качестве восстановителей применяют амальгаму натрия, каталитически возбужденный водород (катализаторы – никель, хромит меди; особенно удобно использовать в качестве катализатора боргидрид натрия $NaBH_4$, поскольку этот реагент растворим в воде и процесс можно вести в водном

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

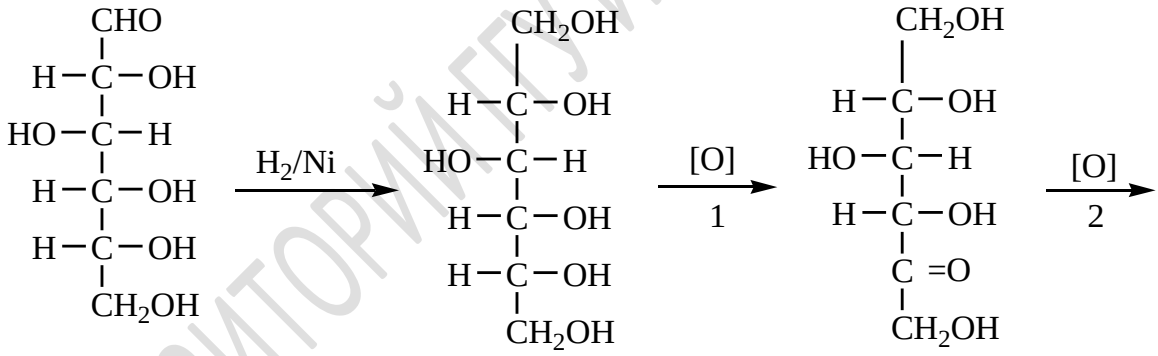
растворе). Практический интерес представляет процесс восстановления глюкозы в шестиатомный спирт сорбит.



D-глюкоза D-сорбит

Сорбит (т.пл. 110^0C) широко распространен в природе в растениях. Он вдвое менее сладок, чем сахар и используется как заменитель сахара для больных диабетом, а также для производства аскорбиновой кислоты.

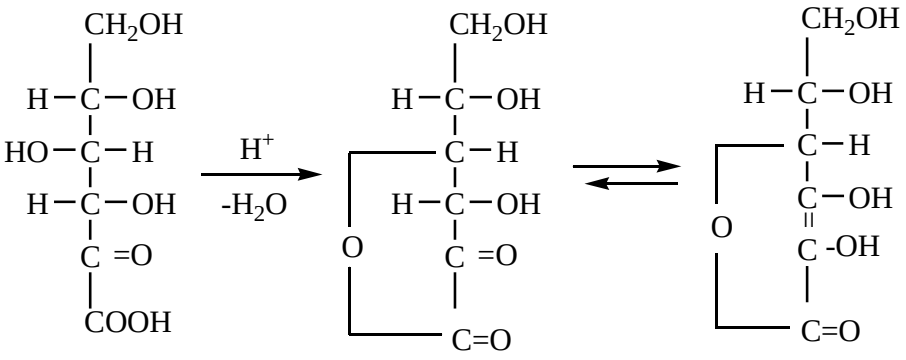
L-аскорбиновая кислота известна под названием витамина С и по структуре химически близка к моносахаридам. Синтетически ее получают из глюкозы рядом превращений, которые можно изобразить следующими схемами:



D-глюкоза D-сорбит L-сорбоза

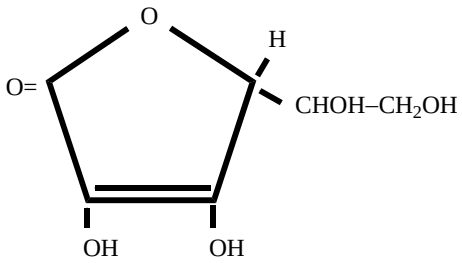
1 – энзиматическое окисление
2 – окисление после защиты ОН группы

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



А Б

L-аскорбиновая кислота
(витамин С)

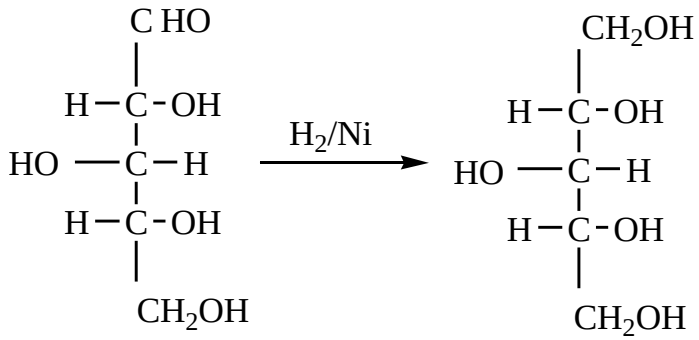


γ- лактон 2-кето-L-гулоновая кислота

Химическое название аскорбиновой кислоты γ- лактон -2,3-дегидро-L-гулоновая кислота. Она широко распространена в растительном мире (в плодах, овощах, иглах хвойных деревьев и др.). Впервые аскорбиновую кислоту выделил венгерский химик-органик Сент-Дьерди в 1928 году. Ее структура может быть выражена формулой А или Б. Аскорбиновая кислота играет важную роль в обмене веществ. Суточная потребность человека в витамине С около 100 мг.

Аскорбиновая кислота (т.пл. 190^0C) хорошо растворяется в воде, имеет кисловатый вкус, оптически активна (имеет два асимметрических атома углерода С-2 и С-3), малоустойчива к окислителям, разрушается при нагревании.

Пятиатомный спирт ксилит получают восстановлением альдопентозы – ксилозы.



D-ксилоза D-ксилит

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Ксилит (т.пл. 61^0C) хорошо растворяется в воде, в два раза слаще сахара, нетоксичен, используется при диетическом питании, при диабете и ожирении. Кроме того, ксилит применяют в качестве пластификатора в производстве целлофана, в парфюмерной промышленности, бумажной промышленности и др.

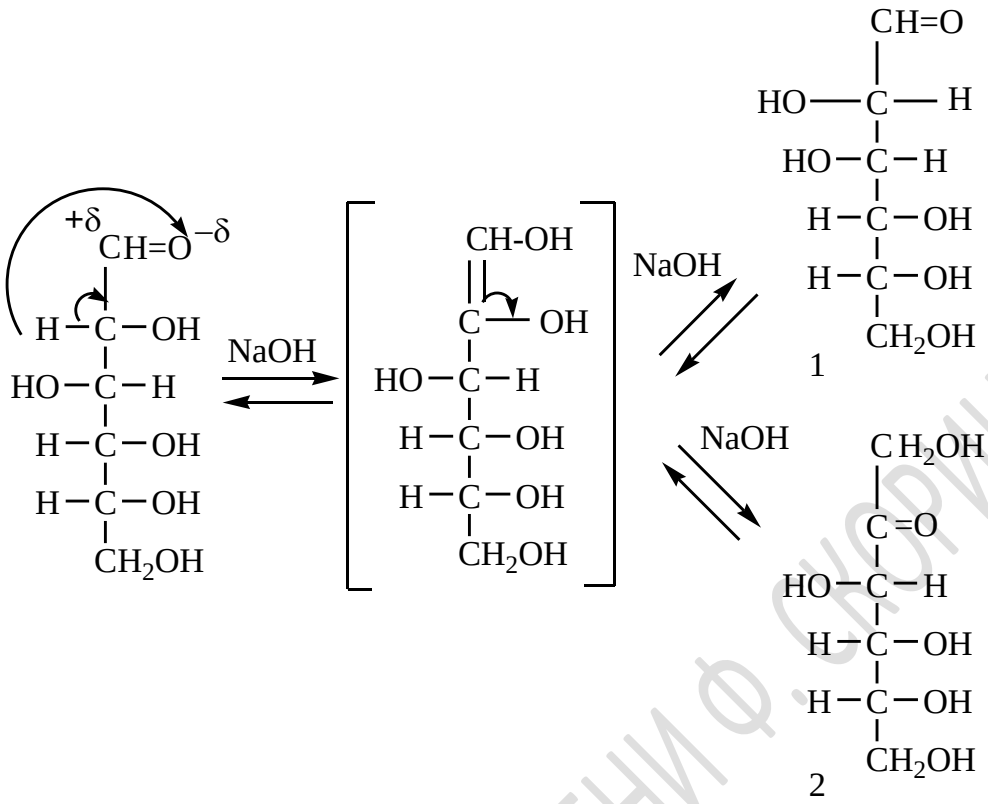
4. Действие щелочей на моносахариды

Концентрированные растворы щелочей (NaOH, KOH) осмоляют моносахариды. При этом получаются продукты конденсации, полимеризации, расщепления углеродной цепи и др.

Разбавленные растворы щелочей и органические основания при обычной температуре вызывают процесс эпимеризации моносахарида. *Эпимеризация* – это изомеризация, при которой происходит изменение пространственного расположения групп у асимметрического атома углерода, расположенного непосредственно у карбонильной группы моносахарида. Так, при действии слабощелочного раствора D-глюкоза превращается на 2,5% в D-маннозу и на 31% в D-фруктозу. В свою очередь, фруктоза в щелочном растворе эпимеризуется в альдогексозы. Этим объясняется то, что растворы фруктозы восстанавливают аммиачный раствор гидроксида серебра и реактив Феллинга, хотя у фруктозы альдегидной группы нет.

Эпимеризация происходит, по-видимому, через стадию образования енольной формы (ненасыщенного двухатомного спирта). Карбонильные формы D-глюкозы и D-маннозы являются эпимерами, различающимися лишь расположением гидроксилов при втором атоме углерода. Эпимеризация моносахаридов происходит и в организмах под действием ферментов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



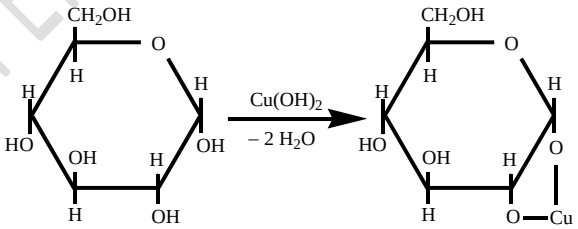
D-глюкоза енольная форма

1 – D-манноза; 2 - D-фруктоза

Реакции циклических форм моносахаридов

Моносахариды циклических структур являются многоатомными спиртами с более кислыми гидроксилами, чем группы ОН в алканолах. Моносахариды вступают во многие реакции своими гидроксильными группами.

1. ***Сахараты.*** Реагируя с основаниями, моносахариды образуют алкоголяты, называемые сахаратами. Подобно глицерину, моносахариды растворяют гидроксид меди (II), образуя окрашенный в синий цвет комплекс сахарата меди. Эта реакция служит одним из доказательств многоатомности сахаратов.

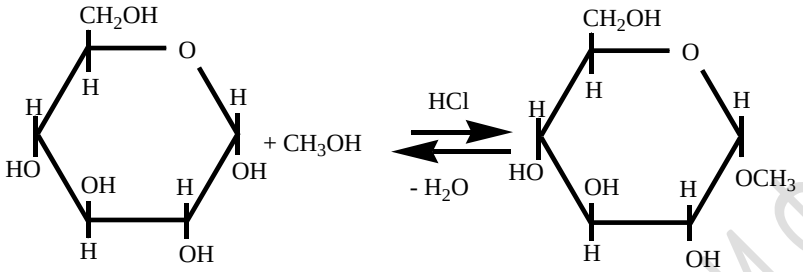


2. ***Гликозиды.*** Под влиянием гетерокислородного атома активными, наиболее реакционноспособными, являются гликозидные гидроксилы. Производные сахаров, в которых гликозидная часть молекулы связана через атом кислорода (или другие гетероатомы,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

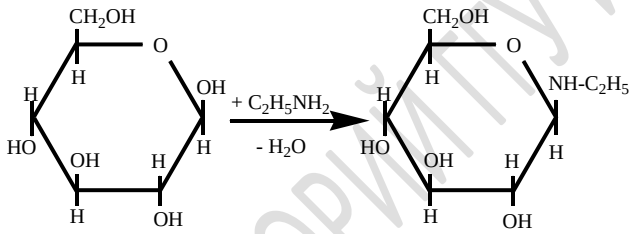
например атомы серы, азота) с группой *R* органического соединения, называются гликозидами. Органическая часть *R* называется агликоном.

3.Алкилирование моносахаридов. Гликозидный гидроксил моносахаридов вступает в реакции этерификации с другими гидроксилсодержащими соединениями, образуя гликозиды. В присутствии минеральных кислот или ферментов гликозидный гидроксил реагирует со спиртами, образуя простые эфиры, называемые ацеталями. При этом остальные гидроксилы моносахарида остаются незатронутыми. В свою очередь гликозиды в отличие от простых эфиров легко гидролизуются ферментативно или в кислой среде, превращаясь в исходные моносахариды и соответствующие спирты. Например:



α-D-глюкопираноза 1-метил-α-D-глюкопиранозид

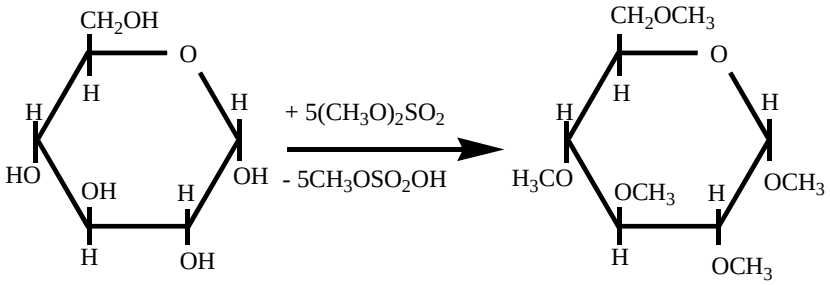
В реакциях с аминами гликозидный гидроксил замещается на аминогруппу, образуя N-гликозиды. Например:



β-D-глюкопираноза N-этил-β-D-глюкопиранозиламин

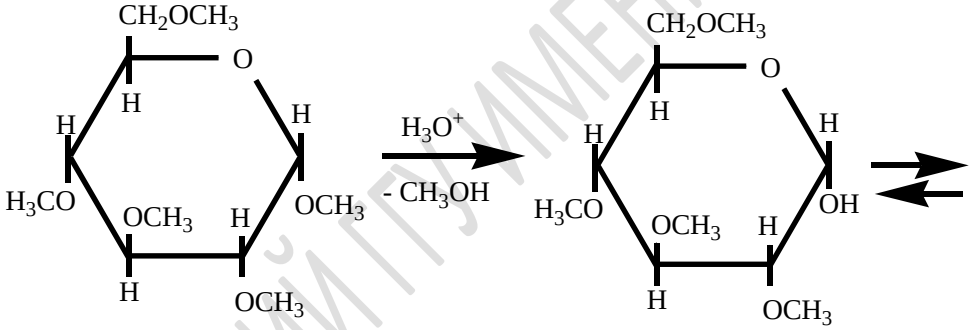
Гликозиды широко распространены в природе и имеют важное биологическое значение. В частности, гликозиды находятся во многих лекарственных растениях, которые используются в медицине. N-гликозиды (нуклеозиды) являются составными частями нуклеиновых кислот. При действии на моносахариды более сильных алкилирующих агентов можно осуществить исчерпывающее алкилирование, при котором атомы водорода всех гидроксилов замещаются на алкильные группы. Например:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

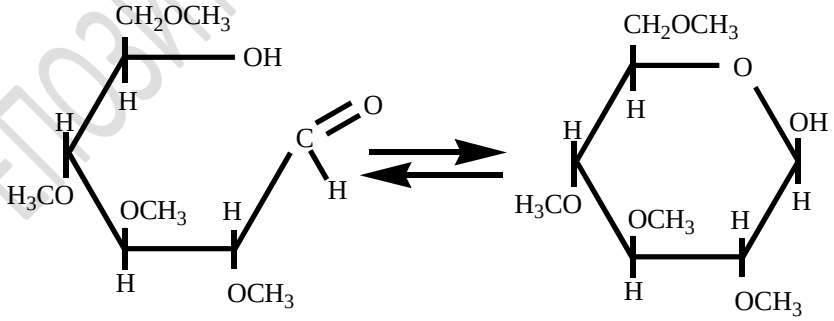


пентаметил -α-D-глюкопираноза
(или метил-2,3,4,6-тетраметил-α-D-глюкопираноза)

В пентаметилглюкопиранозе метильные группы различаются по химической активности. Именно, гликозидная метоксигруппа в отличие от остальных метоксигрупп легче подвергается кислотному и ферментативному гидролизу. При этом пентаметилглюкопираноза превращается в тетраметилглюкопиранозу. Последняя, имея гликозидный гидроксил, может изомеризоваться в альдегидную форму и затем в аномер.

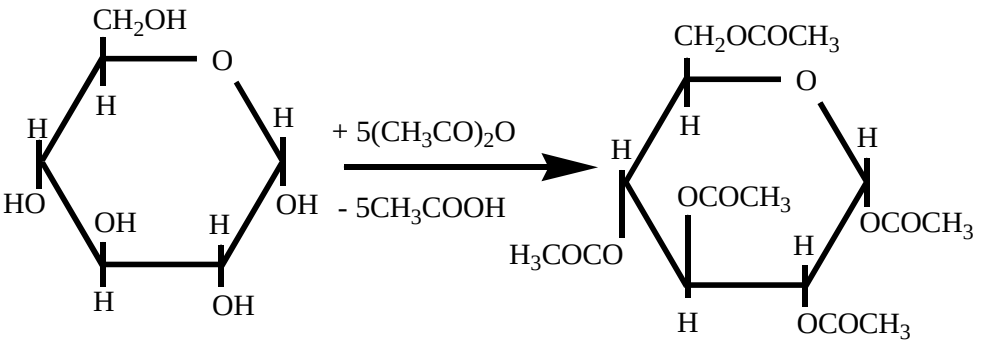


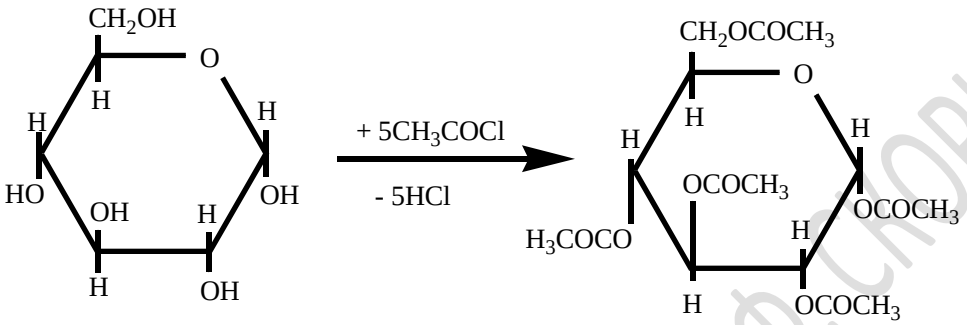
2,3,4,6-тетраметил-
-α-D-глюкопираноза



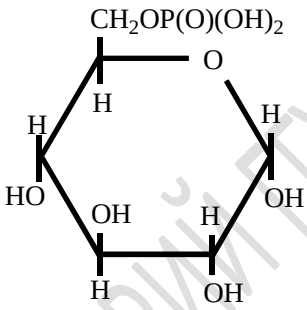
4. ***Ацилирование.*** Моносахариды при взаимодействии с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот образуют сложные эфиры. Например:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

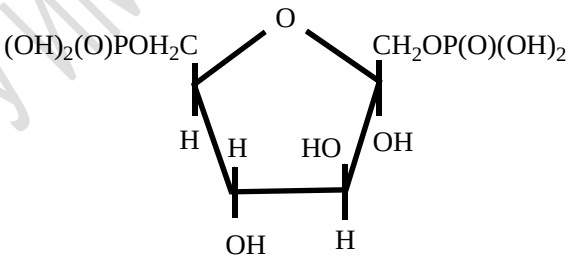




Особый интерес представляют сложные эфиры фосфорной кислоты глюкозы и фруктозы:



6-фосфат-D-глюкопиранозы



1,6-дифосфат-
-D-фруктофуранозы

Эти эфиры имеют большое значение, поскольку являются промежуточными продуктами биосинтеза углеводов в организмах растений, участвуют в процессах брожения углеводов и в других важных биологических процессах.

5. **Брожение.** Брожение или ферментация – процесс разложения углеводов на более простые соединения под влиянием ферментов, выделяемых микроорганизмами. В большинстве случаев брожение сопровождается выделением газообразных продуктов (CO_2, H_2 и др.). В зависимости от образующихся главных продуктов различают следующие виды брожения: спиртовое, молочно-кислое, лимонно-кислое, масляно-кислое, глицериновое и др. Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем. Особенно важное значение имеет

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

спиртовое брожение. Под влиянием энзима зимазы, содержащейся в дрожжах, и катализаторов гексозы бродят, образуя в качестве главного продукта этанол. Процесс изображается общей схемой:

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

В организме человека постоянно происходят процессы биохимического расщепления моносахаридов. Так, при сокращении мускулов в результате расщепления сахаров образуется молочная кислота.

Брожение широко используется в пищевой промышленности. Подробное изучение процессов брожения углеводов рассматривается в курсе биохимии.

Отдельные представители моносахаридов

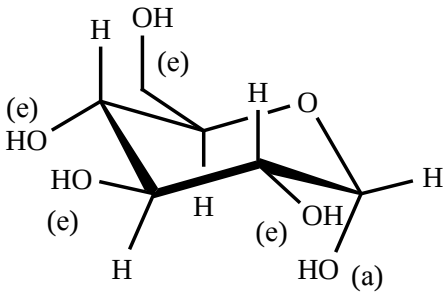
Среди многочисленных гексоз и пентоз особенно важное значение для человека и живой природы имеют следующие моносахариды.

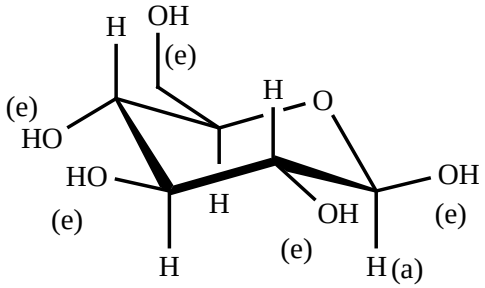
Глюкоза. Глюкоза относится к важнейшим и наиболее распространенным углеводам как в свободном виде, так и в виде гликозидов (олиго- и полисахариды) и других производных. Глюкоза содержится в плодах, цветах и других частях растений, а также в животных организмах. Например, в крови человека содержится 0,08-0,11% (20-25 г) глюкозы.

Глюкоза известна под названием виноградный сахар или декстроза (вследствие (+)-вращения плоскости поляризованного света). Открытие глюкозы связывают с именем лондонского врача У. Праута. В чистом виде глюкозу получил в 1811 году адъюнкт Петербургской академии наук К.С. Кирхгоф (русский химик, академик), показавший, что при действии на крахмал разбавленной горячей серной кислоты образуется кристаллическая глюкоза. Несколько позже (1819 г.) французский химик А. Браконно получил чистую глюкозу действием также разбавленной кислоты на древесные стружки (гидролиз целлюлозы). В настоящее время глюкозу в промышленности получают гидролизом крахмала или клетчатки.

Глюкоза – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, из которой кристаллизуется в виде моногидрата $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. Сладость глюкозы составляет 0,6 сладости сахара. По структуре D-глюкоза имеет пиранозную форму, в которой практически все объемные группы занимают экваториальное положение. D-глюкоза существует в двух стереоизомерных формах (I) и (II). Безводная α-D-глюкоза (I) имеет т.пл. 146^0C и угол удельного вращения плоскости поляризованного света $[\alpha]_D=+19^0$. В водных растворах формы (I) и (II) подвергаются мутаротации. В результате в растворе существует динамическое равновесие между формами (I) и (II) в соотношении 36:64 с углом удельного вращения $[\alpha]_D=+52{,}7^0$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



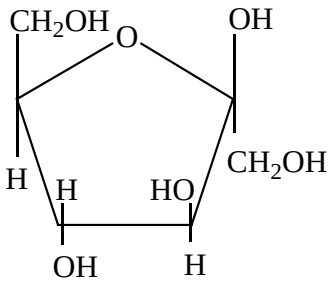


(I) (II)

D-глюкоза – основной источник энергии, своего рода главное биологическое топливо, а ее главный потребитель – мозг, для которого глюкоза не менее важна, чем кислород. Человеческий мозг нуждается в 100-145 г глюкозы ежесуточно. В медицине глюкозу используют как питательное вещество, которое легко усваивается организмом. В пищевой промышленности глюкоза применяется как заменитель тростникового сахара.

L-глюкоза – человеческим организмом не усваивается, получена синтетическим путем; т.пл. 142^0C, $[\alpha]_D = -95{,}5^0$.

Фруктоза. Фруктоза также весьма распространенный в растительном мире моносахарид, который в свободном виде содержится в плодах, фруктах и др. Поэтому фруктозу называют фруктовым сахаром. Она входит в состав меда (~ 50%), а также является составной частью сложных углеводов (сахароза, инулин и др.). Фруктоза обладает сильным левым вращением, поэтому ее еще называют левулеза. Известен один хорошо растворимый в воде кристаллический изомер - β-D-фруктофураноза с т.пл. 102-104^0C, $[\alpha]_D = -133^0$.

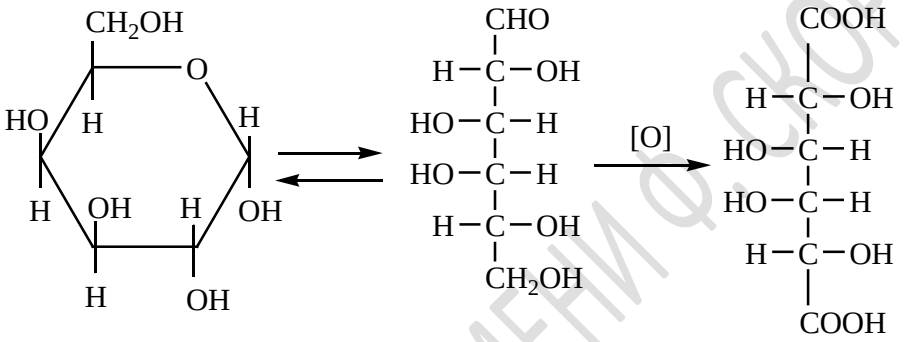


Фруктозу получают гидролизом сахарозы или эпимеризацией D-глюкозы при действии щелочей. Фруктозу можно обнаружить реакцией Ф.Ф. Селиванова (1887 г.) нагреванием пробы с концентрированной соляной кислотой и резорцином. При этом фруктоза превращается в 5-оксиметилфурфурол, который с резорцином дает характерное вишнево-красное окрашивание.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГМУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

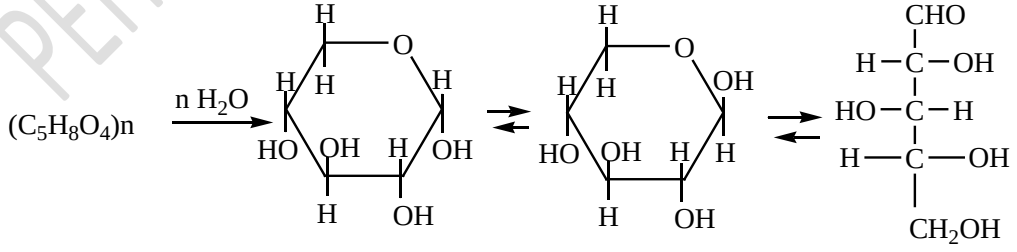
Фруктоза в 1,5 раза слаще сахарозы и в 3 раза слаще глюкозы, хорошо усваивается организмом. Вкус меда обусловлен главным образом фруктозой. Следует отметить, что фруктофуранозы практически не имеют сладкого вкуса, а носителем его является β-D-фруктопираноза.

Галактоза. В природе галактоза встречается как в свободном виде, так и в составе сложных сахаров, например в составе молочного сахара (лактоза), из которого ее получают гидролизом. Обычно галактоза имеет форму правовращающего α-D-(+)-галактопиранозида, кристаллы с т.пл. 167^0C, $[\alpha]_D$= $+150,7^0$. При окислении азотной кислотой галактоза превращается в слизевую кислоту (т.пл. 213^0C). Эта реакция является качественным и количественным способом определения галактозы.



α-D-(+)-галактопираноза D-(+)-галактоза слизевая кислота

Ксилоза. Среди пентоз ксилоза имеет наибольшее значение. В природе распространена D-(+)-ксилоза, так называемый древесный сахар. Ксилоза является составной частью полисахаридов ксиланов, содержащихся в древесине, соломе, отрубях, шелухе подсолнечника и др., из которых она может быть получена кислотным гидролизом. Кристаллическая ксилоза существует в виде α-D-(+)-ксилопиранозы (т.пл. 145^0C, $[\alpha]_D$= $+93,6^0$) и β-D-(-)-ксилопиранозы (т.пл. 143^0C, $[\alpha]_D$= $-79,3^0$), которые в водном растворе вследствие мутаротации образуют равновесную смесь α-D- и β-D-ксилоз с удельным углом вращения плоскости поляризованного света $[\alpha]_D$= $-18,8^0$.

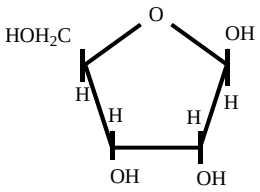


ксилан α-D-ксилоза β-D-ксилоза карбониль-ная форма

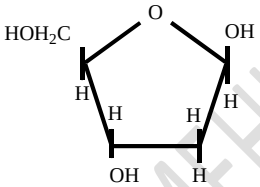
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Ксилоза легко усваивается организмами животных, ее сладость составляет 0,4 сладости сахарозы.

Рибоза. Рибоза входит в состав жизненно важных природных полимеров – нуклеиновых кислот, из которых она может быть получена гидролизом. Рибоза содержится также в некоторых коферментах, гликозидах и антибиотиках. β-D-(-)-рибофураноза легко растворима в воде, имеет следующую структуру:



Дезоксирибоза. Дезоксирибоза представляет собой пентозу общей формулы $C_5H_{10}O_4$. Структурная формула 2-дезокси-β-D-рибофуранозы имеет следующий вид:



Дезоксирибоза является обязательной частью молекулы ДНК, играющей важную роль в биосинтезе белков и передаче наследственной информации.

2. Дисахариды

Дисахариды или биозы – сложные сахара общей формулы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Они относятся к группе олигосахаридов, которые при гидролизе образуют два моносахарида:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

сахароза моносахариды

К важнейшим дисахаридам относятся сахароза, лактоза и целлобиоза.

По химической структуре дисахариды представляют собой гликозиды, образованные в результате отщепления молекулы воды от двух моносахаридов за счет гидроксилов по одному от каждого из них. При этом один из гидроксилов является гликозидным. По химическим свойствам биозы делят на *невосстанавливающие* и *восстанавливающие* сахара. Если отщепление молекулы воды произошло за счет гликозидных гидроксилов обеих молекул моносахаридов, то образуется невосстанавливающий дисахарид, называемый гликозидогликозидом.

Такие дисахариды существуют только в циклических конфигурациях

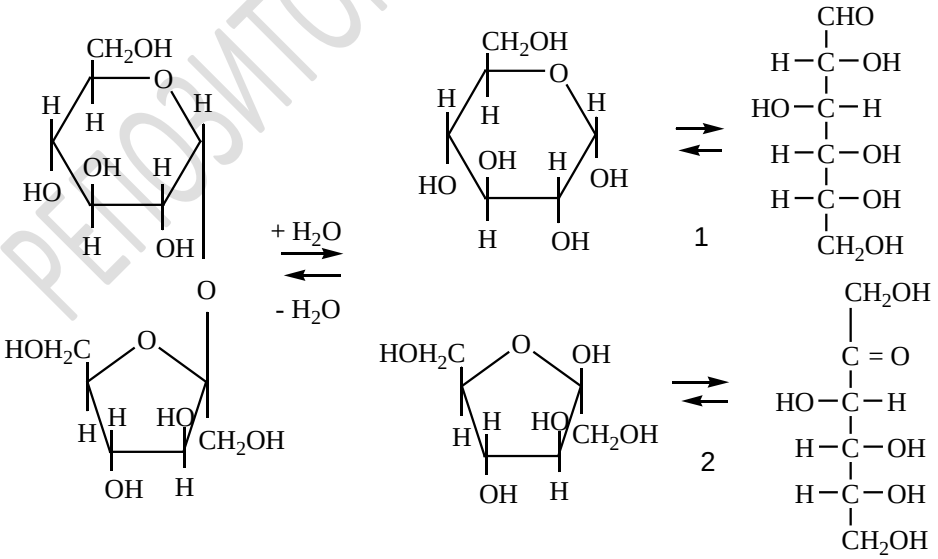
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

и не могут изомеризоваться в цепные карбонильные формы и, следовательно, не обладают восстановительными свойствами. В частности, водные растворы гликозидгликозидных дисахаридов не дают реакцию "серебряного зеркала", не обесцвечивают реактив Фелинга, не подвергаются мутаротации. Типичным примером невосстанавливающего дисахарида является сахароза.

Если отщепление воды произошло за счет гликозидного гидроксила только одного из моносахаридов и негликозидного гидроксила другого моносахарида, то образуется восстанавливающий дисахарид, в котором один из циклов сохраняет гликозидный гидроксил, способный в водных растворах изомеризоваться, превращаясь в цепную карбонильную форму. К восстанавливающим дисахаридам относятся мальтоза, лактоза и целлобиоза, водные растворы которых дают реакцию "серебряного зеркала" и восстанавливают раствор Фелинга.

Отдельные представители дисахаридов

Сахароза. По структуре сахароза представляет собой гликозидогликозид, образованный вследствие дегидратации за счет гликозидных гидроксилов α-D-глюкопиранозы (α-D-глюкозы) и β-D-фруктофуранозы (β-D-фруктозы). Из этого следует химические название сахарозы как α-D-глюкопиранозил-β-D-фруктофуранозид. В молекуле сахарозы кольцо пиранозы и кольцо фуранозы между собой соединены атомом кислорода одного из общих гликозидных гидроксилов. Вследствие этого в молекуле сахарозы отсутствует возможность изомеризации хотя бы одного кольца в карбонильную форму и, как результат, - отсутствие восстановительных свойств. Гидролиз сахарозы идет с разрывом кислородного мостика. В результате получаются равномолекулярные количества α-D-глюкозы и β-D-фруктозы. Такая смесь называется *инвертным сахаром.*



сахароза, $[\alpha]_D = +66{,}5^0$

1 - α-D-глюкоза, $[\alpha]_D = +52{,}5^0$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2 - β-D-фруктоза, $[\alpha]_D = -92^0$

Сахароза или тростниковый (свекловичный) сахар – бесцветное кристаллическое вещество. Т.пл. 185^0С, плотность (d) – 1,5879 г/см^3. Сахароза хорошо растворяется в спиртах (метаноле, этаноле). При нагревании выше 200^0С она разлагается (карамелизуется), что используется в кондитерском производстве.

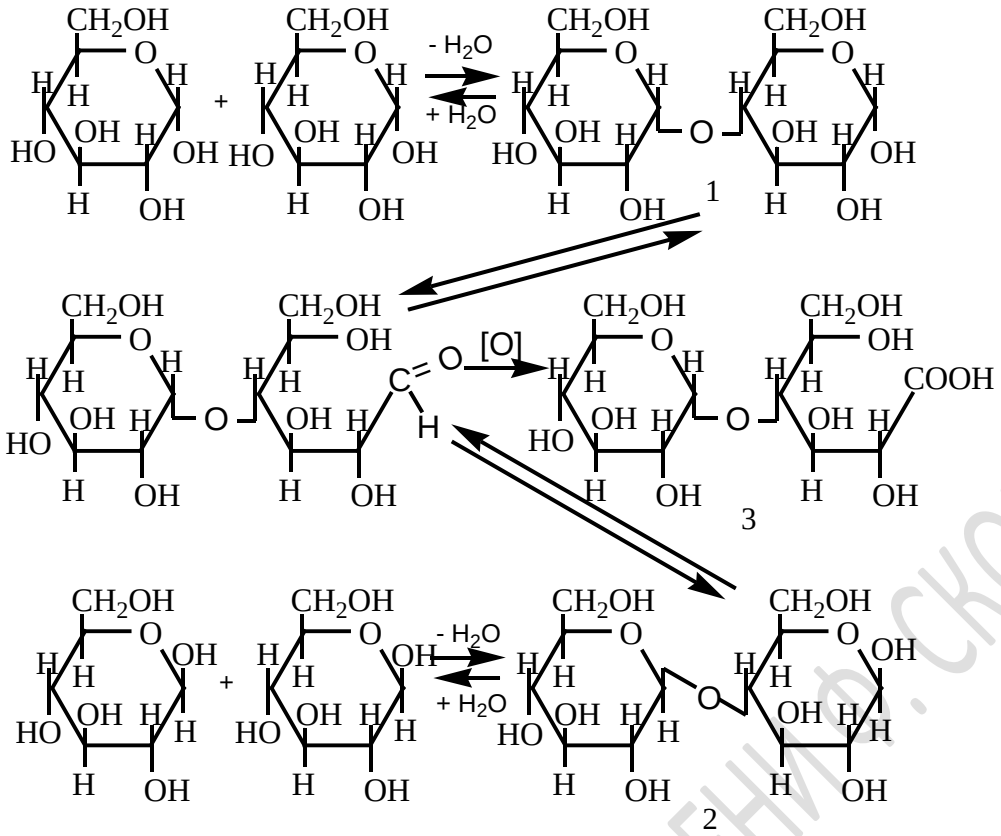
Сахароза – оптически активное правовращающее вещество. Однако при гидролизе (инверсии) образующиеся растворы инвертного сахара вращают плоскость поляризации света влево. $\Delta[\alpha]_D = (-92{,}0^0) - (+52{,}5^0) = -39{,}5^0$, поскольку в смеси содержится сильно вращающая влево β-D-фруктоза. Инвертный сахар (искусственный мед) используется в кондитерском производстве, т.к. он препятствует кристаллизации сахарозы, варений, джемов, сиропов, задерживает черствение хлеба. Инвертный сахар лучше растворим, чем сахароза и слаще сахара в 1,2 раза.

Сахароза является важнейшим питательным продуктом, но чрезмерное употребление очищенного сахара является причиной некоторых заболеваний (например, сахарный диабет). Традиционным источником получения сахарозы является сахарный тростник (14-25% сахарозы) и сахарная свекла (15-20%сахарозы). В нашей стране основным источником сахара является сахарная свекла, производство которой превышало 100 млн. тонн в год. Две три мировой продукции сахара производится из сахарного тростника.

Мальтоза. Тривиальное название мальтозы происходит от латинского *maltum* – солод, получаемый при неполном гидролизе крахмала, из которого мальтозу получают в производстве. Это восстанавливающий дисахарид, водные растворы которого дают реакцию "серебряного зеркала" и восстанавливают реактив Фелинга, образуя мальтобионовую кислоту. Для мальтозы характерны и другие реакции по альдегидной группе.

По химической структуре мальтоза 4-O-(α-D-глюкопиранозил)-α-D-глюкопираноза, т.е. глюкозидо-глюкоза. В молекуле мальтозы имеется один гликозидный гидроксил, поэтому она подвергается мутаротации и существует в α- и β-формах, а в растворах – в циклических и альдегидных таутомерных формах, находящихся между собой в динамическом равновесии.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



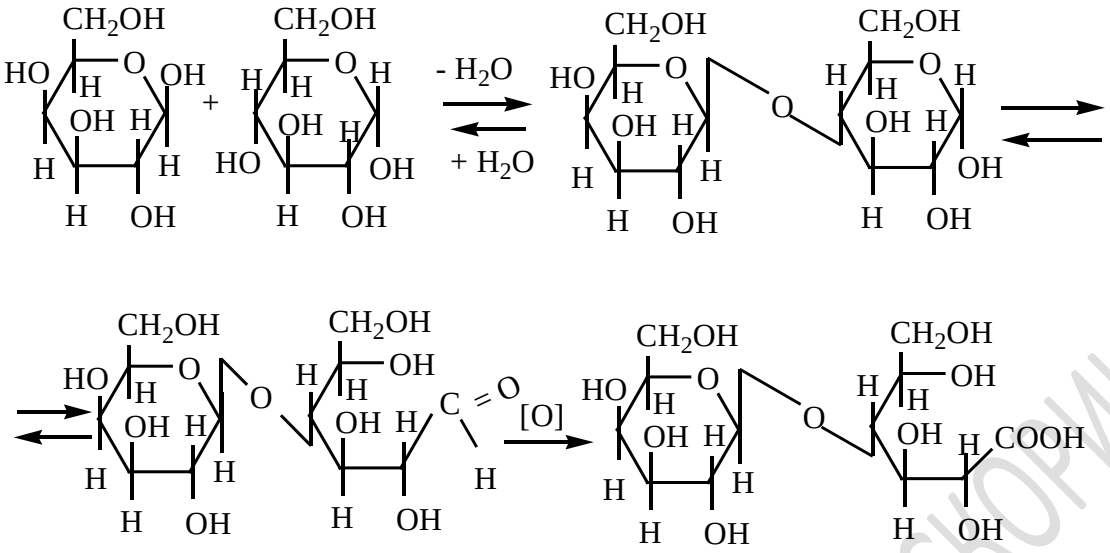
1 – α-форма мальтозы;
2 – β-форма мальтозы;
3 – мальтобионовая кислота.

Мальтоза хорошо растворяется в воде и кристаллизуется из нее с молекулой воды $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$ (т.пл. 102^0C). Мальтоза – правовращающий сахар, $[\alpha]_D$= + 112^0. Сладость мальтозы составляет 0,6 сладости сахарозы. Мальтоза распространена в растительных и животных организмах. Применяют мальтозу (солодовый сахар) в пищевой промышленности в виде мальтозной патоки.

Лактоза. Лактоза или молочный сахар (от латинского *lactum* – молоко) содержится в свободном виде в молоке млекопитающих (в коровьем молоке 4-5% лактозы). При гидролизе лактозы образуются равномолекулярные количества α-D-глюкопиранозы и β-D-галактопиранозы. Лактоза относится к восстанавливающим дисахаридам. При ее окислении получается лактобионовая кислота. По химической структуре лактоза является 4-O-(β-D-галактопиранозил)-α-D-глюкопираноза, в которой гликозидный гидроксил принадлежит остатку α-D-глюкозы. Лактозе присуща мутаротация и она существует в α- и β-формах. В растворах лактоза существует в циклической и альдегидной

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

таутомерных формах, находящихся в динамическом равновесии.

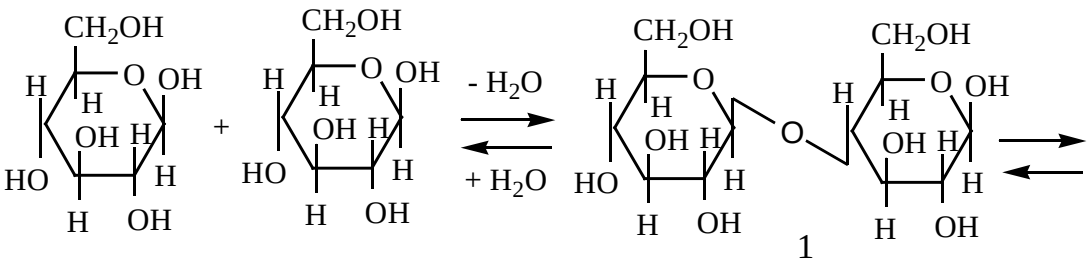


лактобионовая кислота

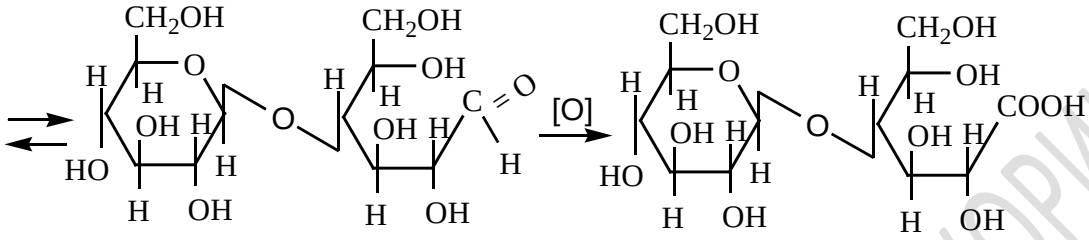
Лактоза находится преимущественно в α- форме, хорошо растворяется в воде, из которой кристаллизуется в виде моногидрата $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$, плавящегося при температуре 202^0C. Она оптически активна $[\alpha]_D$= + $52{,}6^0$. Сладость лактозы не велика, составляет 0,16 сладости сахарозы. Производят лактозу из молочной сыворотки, используют в пищевой промышленности (продукты питания для грудных детей) и для изготовления фармацевтических препаратов.

Целлобиоза. Целлобиоза при гидролизе дает два моля β-D-глюкозы. По химическому строению целлобиоза представляет 4-O-(β-D-глюкопиранозил)-β-D-глюкопиранозу, в одном из глюкопиранозных колец которой сохранился гликозидный гидроксил, способный таутомеризоваться в карбонильную форму. Поэтому целлобиоза является восстанавливающим дисахаридом, который при окислении образует целлобионовую кислоту. В водных растворах целлобиоза существует в α- и β-формах, находящихся в динамическом равновесии с карбонильной формой.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



1



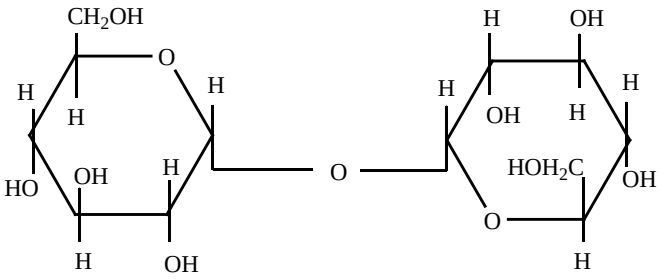
целлобиоза (карбонильная форма)

целлобионовая кислота

1 – целлобиоза

Кристаллическая целлобиоза (т.пл.225^{0}С) имеет α-форму, хорошо растворяется в воде, вращает плоскость поляризованного света вправо, $[\alpha]_D$= + 24,4^0, не сладкая на вкус. Целлобиозу получают гидролизом целлюлозы, для которой она является строительным фрагментом.

Трегалоза. Трегалоза или грибной сахар (микоза) находится во многих грибах. Трегалоза содержится и в других растительных и животных организмах. Известно несколько изомеров трегалозы, из которых в природе встречается только α, α-изомер. При гидролизе трегалозы образуется α-D-глюкоза. Трегалоза невосстанавливающий дисахарид, в котором два глюкопиранозных кольца соединены кислородным мостиком, образовавшимся вследствие отщепления молекулы воды от двух гликозидных гидроксилов. Поэтому по структуре трегалозу называют 1-О-(α-D-глюкопиранозил)-α-D-глюкопиранозид (глюкозидо-глюкозид).



трегалоза

α, α-трегалоза хорошо растворяется в воде, из которой кристаллизуется в виде дигидратов $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2H_2O$ (т.пл. 97^{0}С); безводная плавится при

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

205^0C, оптически активна, $[\alpha]_D$= + 178^0. α, α-трегалозу получают из пекарских дрожжей.

3. Высшие полисахариды

Высшие полисахариды (или полиозы) представляют собой биополимеры – высокомолекулярные соединения, состоящие из большого числа остатков молекул моносахаридов. Биополимеры образуются в организмах растений и животных.

Важнейшими представителями полисахаридов являются крахмал, гликоген и клетчатка (целлюлоза).

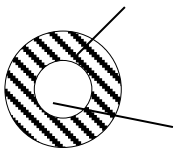
Крахмал. Крахмал $(C_6H_{10}O_5)n$ – один из важнейших продуктов фотосинтеза, широко распространенный в природе полисахарид. Он является питательным резервом растений, в значительных количествах крахмал содержится в семенах, клубнях, корнях, листьях растений, из которых может быть извлечен. Ниже приводятся данные о содержании крахмала в некоторых злаках и клубнях растений (в % масс.).

Зерна риса	62 – 82
Зерна кукурузы	65 – 72
Зерна пшеницы	57 – 75
Клубни картофеля	12 - 24

Высушенный при 100-110^0 крахмал представляет собой белый гигроскопический порошок, который не растворяется в холодной воде, а в горячей – образует коллоидный раствор (клейстер). Крахмал оптически активный, вращает плоскость поляризованного света вправо, $[\alpha]_D$=+203^0.

Крахмал – зернистое вещество, размеры зерен (гранул) находятся в пределах 10-40 нм (1 нанометр равен $1\cdot10^{-9}$ м). Зерно крахмала неоднородно. Внешний слой зерна (75%) представляет собой нерастворимый в холодной воде полисахарид амилопектин, который, собственно, и образует клейстер. Внутренняя часть зерна (25%) представляет собой растворимый в воде полисахарид амилозу (растворимый крахмал).

амилопектин

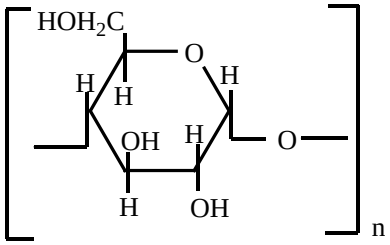
Разрез зерна крахмала 

амилоза

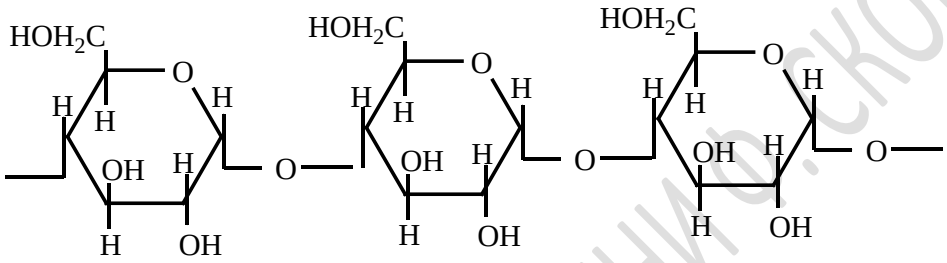
Макромолекулы крахмала построены по типу дисахарида мальтозы и представляют собой полигликозид, полимерные цепочки которого состоят из колец α-D-глюкопиранозы, соединенные α-1,4-гликозидными связями, возникшими при отщеплении молекул воды за счет гликозидного гидроксила и гидроксила при четвертом атоме углерода кольца α-D-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

глюкопиранозы. Таким образом, макромолекула крахмала изображается структурой:

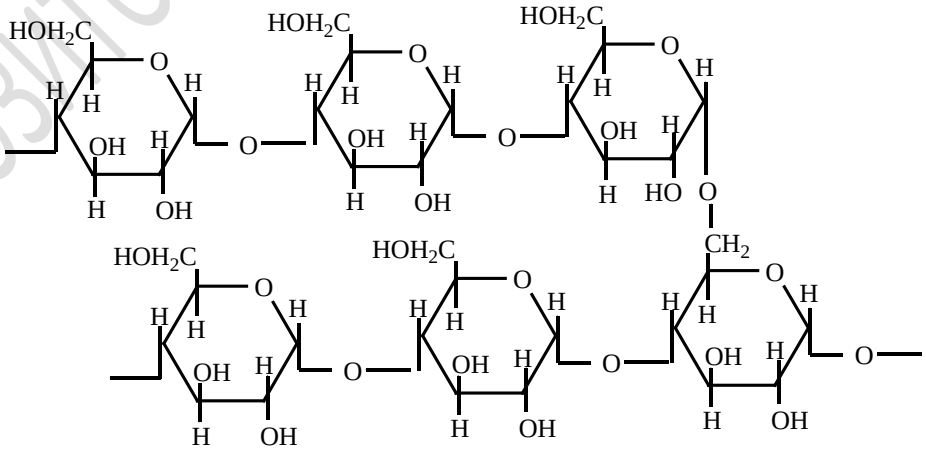


Амилоза построена в виде неразветвленной цепочки из α-D-пиранозидных колец, число которых n≈200, а молекулярная масса молекул находится в пределах 30000-40000. Амилозу изображают структурой:



α-1,4-гликозидная связь

Амилопектин – полисахарид разветвленной структуры. Его цепи содержат тысячи и десятки тысяч остатков α-D-глюкозы (n=3000-60000), а молекулярная масса находится в пределах 100000-1000000. Амилопектин, как и амилоза, построен из остатков α-D-глюкопиранозы по принципу α-1,4-глюкопиранозных связей. Однако часть глюкопиранозных циклов соединены в местах разветвления атомами кислорода 1,6-связями. Фрагмент амилопектина изображается в виде структуры с разветвленной цепью:



Крахмал с раствором йода в йодиде калия образует окрашенные комплексы. Сущность этой реакции выяснена сравнительно недавно. При взаимодействии крахмала с йодом протекают два процесса:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

комплексообразование и адсорбция. Процесс комплексообразования более ярко выражен в случае амилозы. Цепь амилозы в виде спиралей обвивает молекулы йода, располагающиеся по оси спиралей, при этом на каждую молекулу йода приходится шесть гликозидных остатков.

Предпочтительную активность амилозы можно объяснить тем, что у более длинных, неразветвленных полигликозидных цепей проявляется большее сродство к йоду. По окончании комплексообразования наблюдается и незначительная адсорбционная способность амилозы.

В случае амилопектина и гликогена их длинные периферические цепи гликозидных остатков могут реагировать с йодом подобно амилозе, но процесс в этом случае с самого начала замедлен процессами адсорбции йода на крайне неровной поверхности макромолекул этих сильно разветвленных полисахаридов.

Нагревание окрашенного йодом раствора полисахарида приводит к разрушению образованного комплекса и окраска исчезает. Последующее охлаждение способствует восстановлению разрушенного комплекса и, как следствие, появлению окраски.

Благодаря высокой чувствительности этой реакции раствор амилозы используется в аналитической химии для обнаружения свободного йода.

Крахмал не обладает восстанавливающими свойствами, не дает реакцию "серебряного зеркала", не обесцвечивает реактив Фелинга. Это объясняется тем, что в воде крахмал образует коллоидные растворы, а также потому, что число гликозидных гидроксилов столь мало, что они не могут создавать заметную концентрацию карбонильных форм в макромолекуле.

Химическими и физическими методами установлено, что в макромолекуле крахмала в каждом остатке глюкопиранозного кольца содержится до трех гликозидных групп, которые могут вступать в реакцию ацилирования.

Крахмал гидролизуется, расщепляясь на сахара с меньшей молекулярной массой, постепенно переходя в растворимый крахмал, далее в декстрины, затем в мальтозу и, наконец, в α-D-глюкозу.

$$(C_6H_{10}O_5)n \xrightarrow{H_2O} (C_6H_{10}O_5)n_1 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_{10}O_5)n_2 \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2O} C_6H_{12}O_5$$

Каждый из продуктов гидролиза можно выделить и охарактеризовать. Катализаторами гидролитического расщепления крахмала могут быть минеральные кислоты (HCl, H_2SO_4), ферменты (амилаза).

Декстрины отличаются от крахмала меньшей молекулярной массой. Они образуются в процессе выпечки хлеба (содержатся в блестящей

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

поверхности корки хлеба). Декстрины растворяются в воде и дают разной степени интенсивности окраску с йодом (от сине-фиолетовой, фиолетовой, красно-фиолетовой до оранжевой и желтой).

Крахмал входит в состав таких важных продуктов питания как хлеб, картофель, различные крупы, являющиеся главным источником углеводов в питании людей и животных. В больших количествах крахмал получают в промышленности из картофеля, кукурузы и др. Путем гидролиза из крахмала получают декстрины, патоку, глюкозу, используемые в кондитерской промышленности. Крахмал также используют в текстильной промышленности для шлихтования тканей (проклеивание основы ткани крахмальным клеем) и аппретуры (окончательная отделка ткани, пряжи, кожи), в качестве загустителя красителей, в полиграфической и спичечной промышленности, в фармацевтической, косметической промышленности, медицине и др.

Гликоген. Гликоген или животный крахмал также является биополимером общей формулы $(C_6H_{10}O_5)n$. Гликоген находится во всех тканях организма человека и животных. Особенно много гликогена в печени (~20%) и в мышцах (~4%). В организмах человека и животных гликоген играет исключительно важное значение как запасной полисахарид. Процессы жизнедеятельности организмов и, прежде всего, работа мышц связаны с расщеплением гликогена. В тканях организма из гликогена в результате сложных превращений образуется молочная кислота. Этот процесс называется "гликолиз".

Макромолекулы гликогена построены подобно молекулам амилопектина, но с еще большой разветвленностью и большей молекулярной массой, которая может достигать нескольких миллионов (до 4000000). С йодом растворы гликогена образуют окрашенные комплексы от красного до красно-бурого цвета, в зависимости от происхождения гликогена.

Целлюлоза. Название целлюлоза или клетчатка происходит от латинского *cellula* – клетка, поскольку целлюлоза является главной составной частью оболочки клеток растений. Целлюлоза придает тканям растений механическую прочность, эластичность, образует своего рода скелет растений. Целлюлоза широко распространена в растительном мире. Она содержится в древесине (50-70%), хлопке (85-90%), стеблях льна и конопли (до 35%), соломе, сене и др. Спутниками целлюлозы в растениях являются лигнин (~30%), гемицеллюлоза, пентозаны, пектиновые вещества и др. Ежегодно в процессе фотосинтеза образуется около 100 млрд. тонн целлюлозы. В наше время мировая добыча древесины достигает 2 млрд. тонн в год, из них 45% расходуется на отопление, около 40% - на строительные и пиломатериалы и около 15% - на химическую

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

переработку. В промышленности чистую целлюлозу получают из природных материалов, освобождают ее от сопутствующих веществ.

Целлюлоза представляет собой белое аморфное вещество без запаха и вкуса, не растворимое в воде, спирте, эфире, ацетоне и других растворителях. Она не обладает восстанавливающими свойствами и труднее чем крахмал подвергается гидролизу. Однако при нагревании с водными растворами минеральных кислот (H_2SO_4) или под действием ферментов целлюлоза постепенно гидролизуется до конечного продукта – β-D-глюкозы:

$$(C_6H_{10}O_5)n \xrightarrow{H_2O} (C_6H_{10}O_5)n_1 \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2O} C_6H_{12}O_6$$

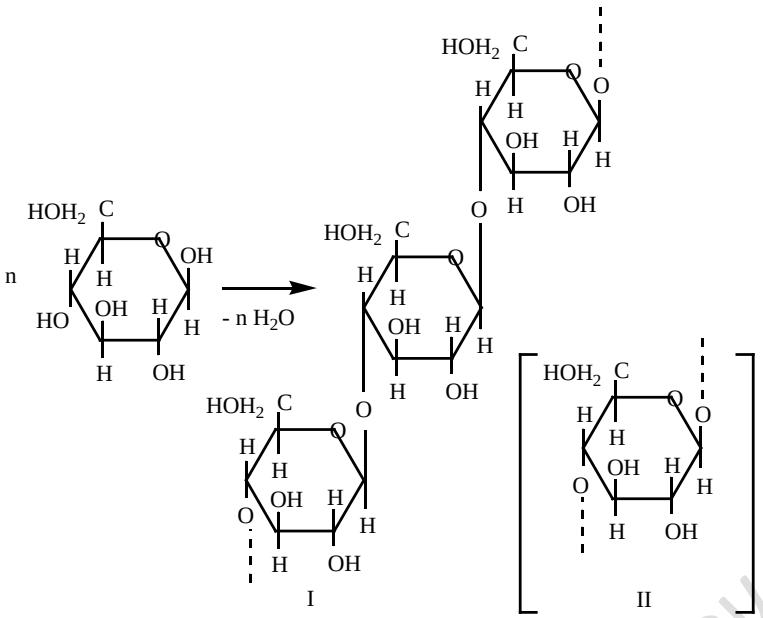
Промежуточные продукты гидролиза амилоид и целлобиоза могут быть выделены и охарактеризованы. Подобно крахмалу, амилоид с йодом дает характерное синее окрашивание.

Химическими и физическими методами установлено, что целлюлоза по структуре представляет собой полисахарид, состоящий из разветвленных нитей длиной около 1570 нм, построенных из остатков - β-D-глюкопиранозы, соединенных как в дисахариде целлобиозе, - β-1,4-гликозидными связями. Таким образом вследствие выделения молекулы воды за счет β-гликозидного гидроксила и гидроксила при четвертом углеродном атоме следующего глюкопиранозного кольца (формула I или сокращенная формула II) образуется макромолекула целлюлозы. Число остатков β-D-глюкозы в полимерной цепи n=600-6000, а молекулярная масса находится в пределах от 100000 до 1000000.

В каждом остатке глюкопиранозы макромолекулы целлюлозы остаются свободными три гидроксила. Поэтому, удобнее целлюлозу изображать формулой III: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$

III

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Гидроксилы целлюлозы, как и любые спиртовые гидроксилы, вступают в реакции этерификации. Целлюлоза легко реагирует с азотной кислотой (в присутствии серной кислоты), образуя сложные эфиры, называемые нитроцеллюлозами (нитроклетчатки). В зависимости от количества азотной кислоты и условий реакции получается моно-, ди- и тринитроклетчатка:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{n\ HNO_3} [C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)]_n$$

$-\ n\ H_2O$ мононитроклетчатка

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{2\ n\ HNO_3} [C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n$$

$-2\ n\ H_2O$ динитроклетчатка

Смесь моно- и динитроклетчатки называется коллоксилин (коллоидная вата), раствор которой в смеси спирта и эфира (1:1) образует коллодий. Последний используют в медицине для заклеивания небольших ран и закрепления повязок. Коллоксилин идет также на изготовление целлулоида. Тринитроклетчатка (полностью нитрованная целлюлоза)

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

известна под названием пироксилин, который идет на изготовление бездымного пороха.

При взаимодействии целлюлозы со смесью уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты при каталитическом действии серной кислоты также происходит этерификация гидроксилов целлюлозы. При этом получается моно-, ди- и триацетилцеллюлоза.

$$[C_6H_7O_2(OH)_2(OCOCH_3)]_n$$

моноацетилцеллюлоза

$$[C_6H_7O_2(OH)(OCOCH_3)_2]_n$$

диацетилцеллюлоза

Практическое значение имеют ди- и триацетилцеллюлоза, которые идут на изготовление ацетатного шелка, лаков, рентгеновской и кинопленки и др.

Целлюлоза (хлопковое волокно) идет на изготовление вискозного шелка. Для этого целлюлозу обрабатывают концентрированным раствором щелочи (NaOH). В промышленности этот процесс называют мерсеризацией (Д. Мерсер, 1848 г.). Щелочной раствор целлюлозы вводят затем в реакцию с сероуглеродом. В результате образуется натриевая соль эфира ксантогеновой кислоты, называемая ксантогенатом целлюлозы, представляющим собой вязкую, липкую и клейкую коллоидную систему, которую называют вискоза (от латинского *viscosus* – клейкий). При продавливании через фильеры в водный раствор серной кислоты вискоза регенерируется в модифицированную целлюлозу в виде шелковых нитей или пленок, называемых вискозный шелк. Превращение целлюлозы в вискозный шелк можно изобразить в виде следующих схематических реакций:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$\overset{\delta^- \ \delta^+}{}$$

$$n\ NaOH \qquad\qquad S{=}C{=}S$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2O^-Na^+]_n \longrightarrow$$

$$-\ n\ H_2O \quad \text{алкалицеллюлоза}$$

Если вискозу пластифицировать глицерином, то получается ценный материал целлофан.

Целлюлоза способна растворяться в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди (II) в концентрированном аммиаке). При этом образуется густовязкий раствор, который при продавливании через фильеры в раствор серной кислоты регенерируют в модифицированную целлюлозу в виде шелковых нитей, называемых медноаммиачным шелком, идущим на производство тканей.

$$+(C_6H_{10}O_5)_n$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{+2}(OH)_2^{-2} \longrightarrow$$

медноаммиачный H_2SO_4

В естественных условиях под воздействием бактерий целлюлоза постоянно подвергается метановому брожению, которое фактически является обратным процессу ассимиляции оксида углерода (IV). Общую схему метанового брожения можно представить следующим образом:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\ H_2O \longrightarrow 3n\ CH_4 + 3n\ CO_2$$

В атмосферу поступает метан преимущественно из двух источников: в результате высокотемпературного химического синтеза в земной коре и в результате метанобразующих бактерий, разлагающих органические вещества, главным образом углеводы (биогенный метан). Метан, как и

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

углекислый газ, создает парниковый эффект, а значит, может влиять на климат планеты.

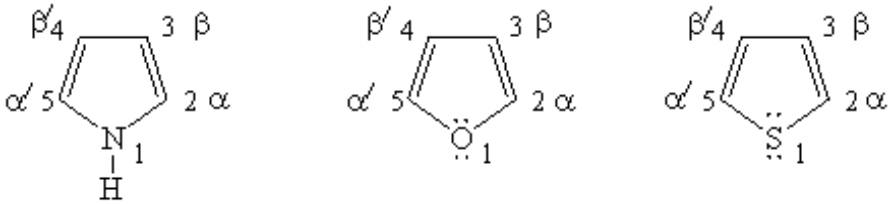
Тема 18: Гетероциклические соединения

1. Пятичленные гетероциклы: фуран, тиофен, пиррол, их строение (участие неподеленной электронной пары в создании ароматической системы). Особенности протекания реакций электрофильного замещения в этих гетероциклах.

2. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин. Ароматичность пиридина и особенности проведения реакций электрофильного замещения. Пиридин как основание.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – циклические соединения, в состав которых кроме атомов углерода и водорода входят другие, так называемые гетероатомы – N, O, S, P, Se называются гетероциклическими соединениями. По программе курса мы рассматриваем синтез и реакционную способность наиболее важных гетероциклов, содержащих атомы N, O, S (пятичленные, шестичленные и некоторые конденсированные гетероциклы).

1. Пятичленные гетероциклы: фуран, тиофен, пиррол, их строение Номенклатура



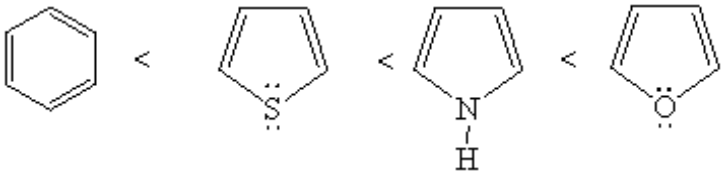
Строение

Все три цикла относятся к ароматическим. Атомы углерода, азота, кислорода, серы находятся в sp^2-гибридизации, ароматический секстет электронов составлен из $4p$-$\bar{e}_{ат.С}$ и $2p$-$\bar{e}_{ГА}$ (см. также тему “Арены, критерии ароматичности”). Ароматические системы этих гетероциклов относятся к -избыточным, т.к. на 5 атомов цикла приходится $6p$-$\bar{e}$. Аналогично устроены молекулы фурана и тиофена.

Реакционная способность

Являясь ароматическими системами, пятичленные гетероциклы вступают преимущественно в реакции электрофильного замещения в специальных условиях. Их реакционная способность значительно выше реакционной способности бензола, для реакций требуются более мягкие

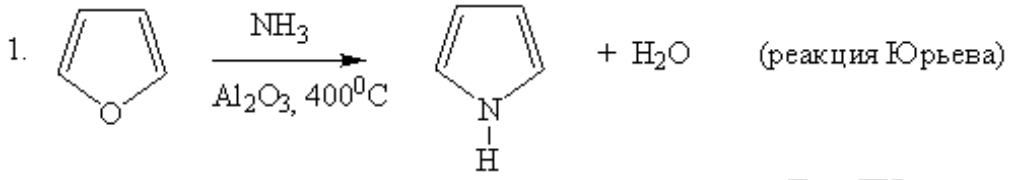
реагенты. Примерный ряд изменения реакционной способности коррелируются с электроотрицательностью гетероатома (чем выше эта величина, тем выше реакционная способность гетероцикла).

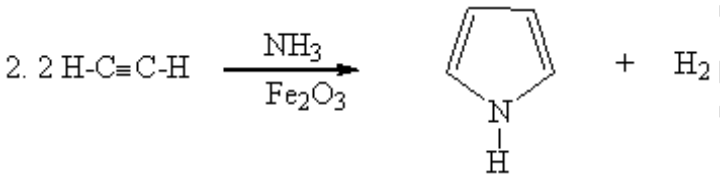


Пиррол

Пиррол представляет собой бесцветное масло, легко окисляющееся при стоянии. Для производных пиррола характерно красное окрашивание сосновой палочки, смоченной конц. соляной кислотой.

Методы получения

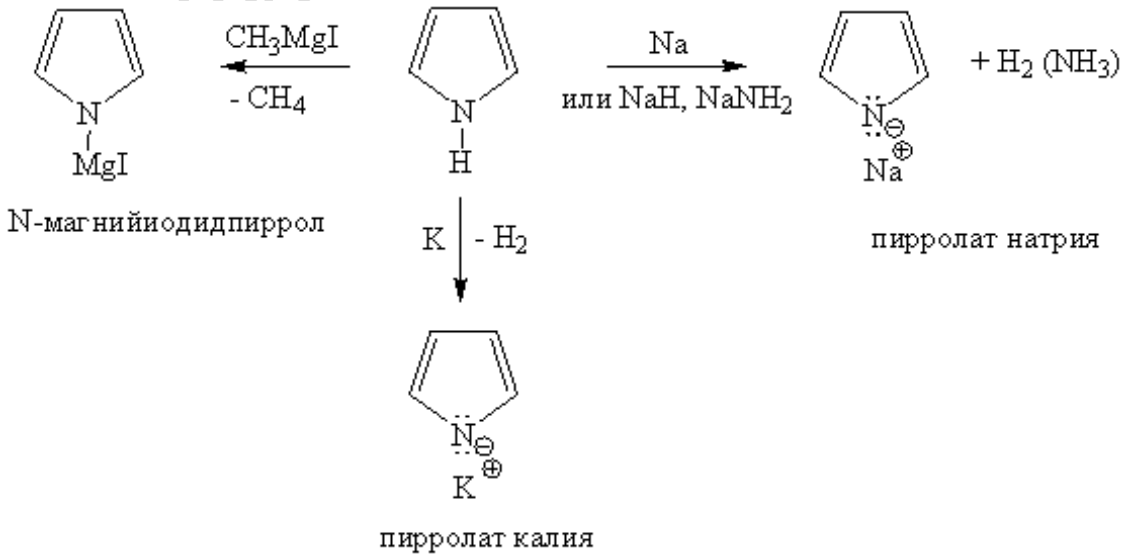




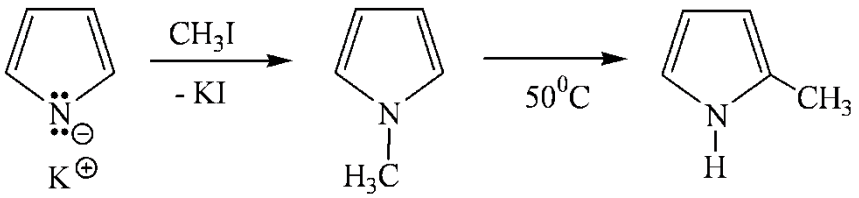
Реакционная способность

Для пиррола характерны реакции электрофильного замещения, S_EAr, протекающие в особых условиях и преимущественно по -положению. Пиррол проявляет также свойства NH-кислоты.

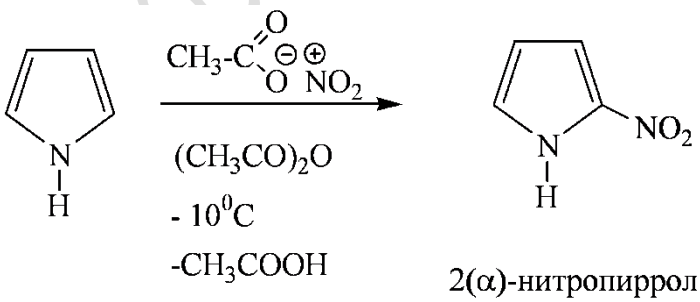
I



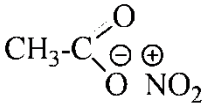
Пирролат калия используют для получения 1- и 2-алкилпирролов по следующей схеме:



1-метилпиррол 2-метилпиррол



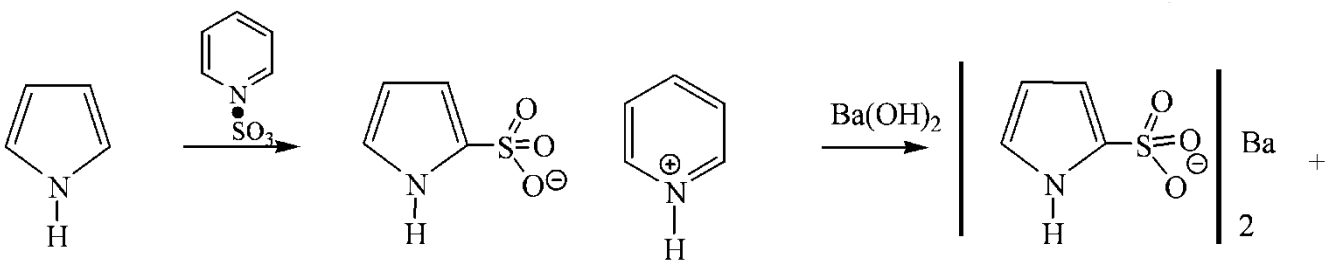
2(α)-нитропиррол



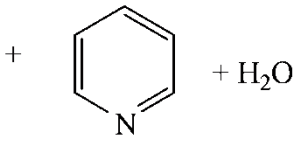
ацетилнитрат, мягкий нитрующий агент

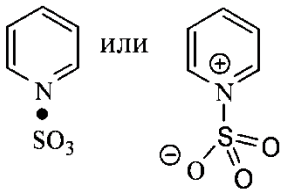
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Сульфирование пиррола проводят с помощью пиридин-сульфотриоксида (получение в теме «Пиридин»), серную кислоту нельзя использовать. На первом этапе образуется соль 2-пирролсульфокислоты и пиридина, который является третичным амином. Далее действуют более сильным основанием – гидроксидом бария и получают бариевую соль 2-пирролсульфокислоты. Сульфокислоты пиррольного ряда нестабильны и их выделяют в виде бариевых солей.



бариевая соль
2-пирролсульфокислоты



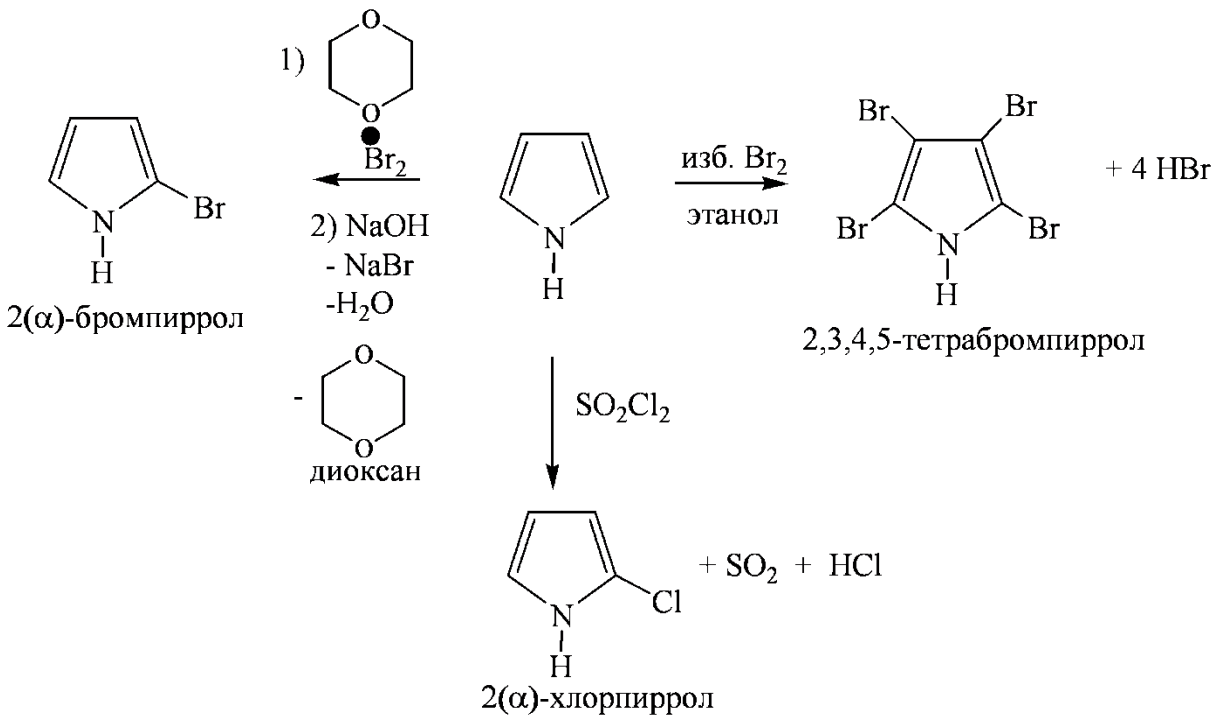


пиридинсульфотриоксид или 1-пиридиний сульфонат,
мягкий сульфирующий агент, см. тему "Шестичленные гетероциклы, пиридин".

3. Галоидирование

Для моногалоидирования используют диоксан-бромид и хлористый сульфурил, эти же реагенты применяют для моногалоидирования фенола. Бромирование бромом приводит к тетрабромпроизводному.

РЕПОЗИТОРИЙ

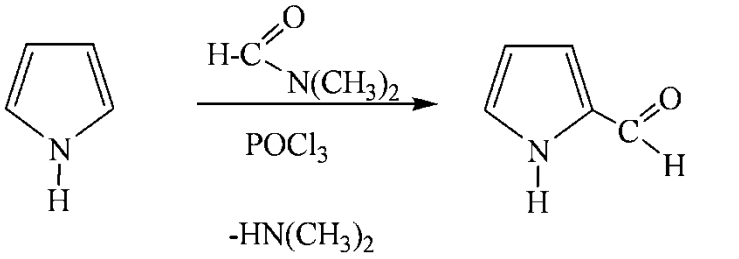


4. Формилирование, ацетилирование

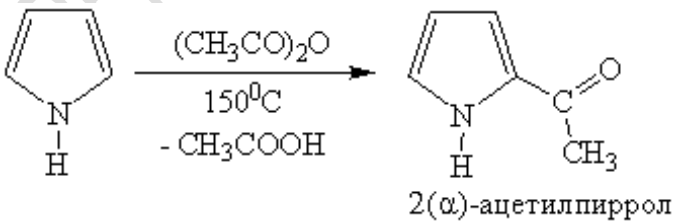
Формилирование – введение формильной группы (CHO) и ацетилирование относятся к реакциям ацилирования. Они позволяют ввести карбонильную группу, которую можно легко модифицировать.

а) Реакция Вильмейера-Хаака

В этой реакции в качестве донора формильной группы используют диметилформамид.



б) Ацетилирование

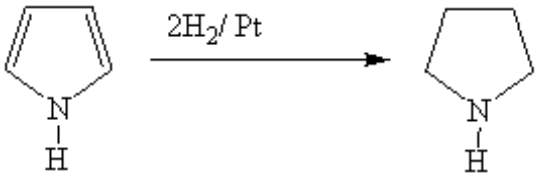


III. Гидрирование пиррола

При гидрировании пиррола получают насыщенный азотсодержащий гетероцикл – пирролидин, он является циклическим вторичным амином.

Этот гетероцикл входит в состав алкалоида никотина (см. тему

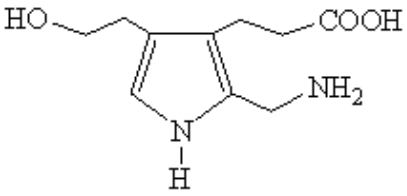
«Алкалоиды»).



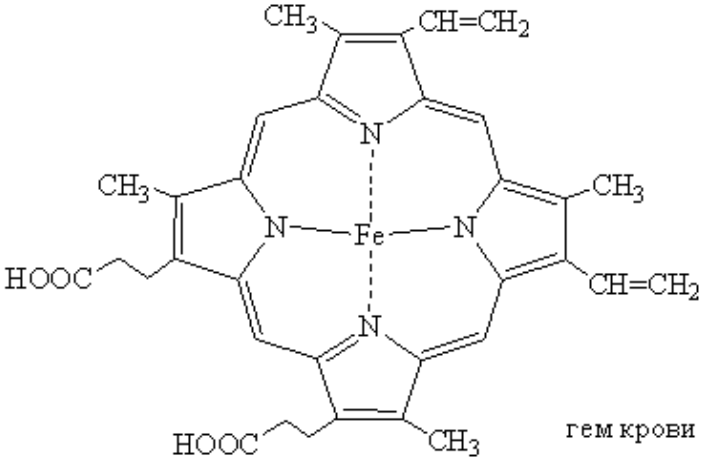
2,3,4,5-тетрагидропиррол,
пирролидин

Биологические свойства производных пиррола

Пиррол является родоначальником обширного класса соединений, относящихся к порфиринам, – это гемоглобин, хлорофилл, билирубин (красящее вещество желчи). В живой клетке эти пигменты синтезируются из порфобилиногена, участвующего в процессе основного метаболизма.

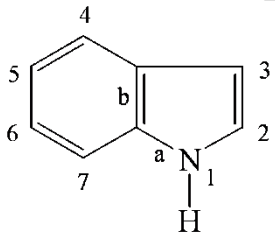


порфобилиноген

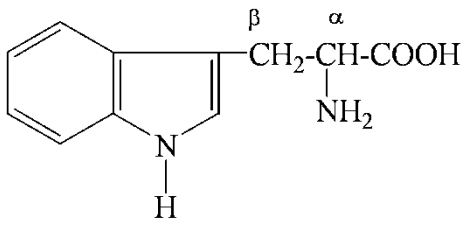


гем крови

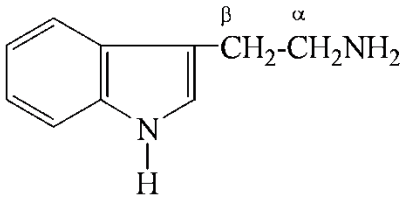
К биологически важным конденсированным производным пиррола относится бензо[b]пиррол – индол. Существует обширная химия производных индола. Ниже приводятся некоторые биогенные его производные.



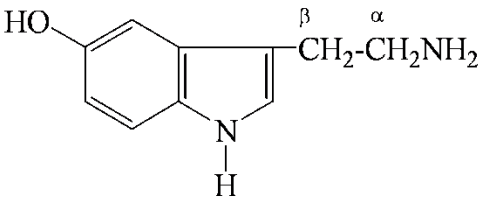
бензо[b]пиррол,
индол



3-(3-индолил)-2-аминопропановая кислота,
триптофан (Tr)
(одна из незаменимых аминокислот)



2-(3-индолил)этиламин,
триптамин
(эндогенный амин, образуется при декарбоксилировании триптофана)

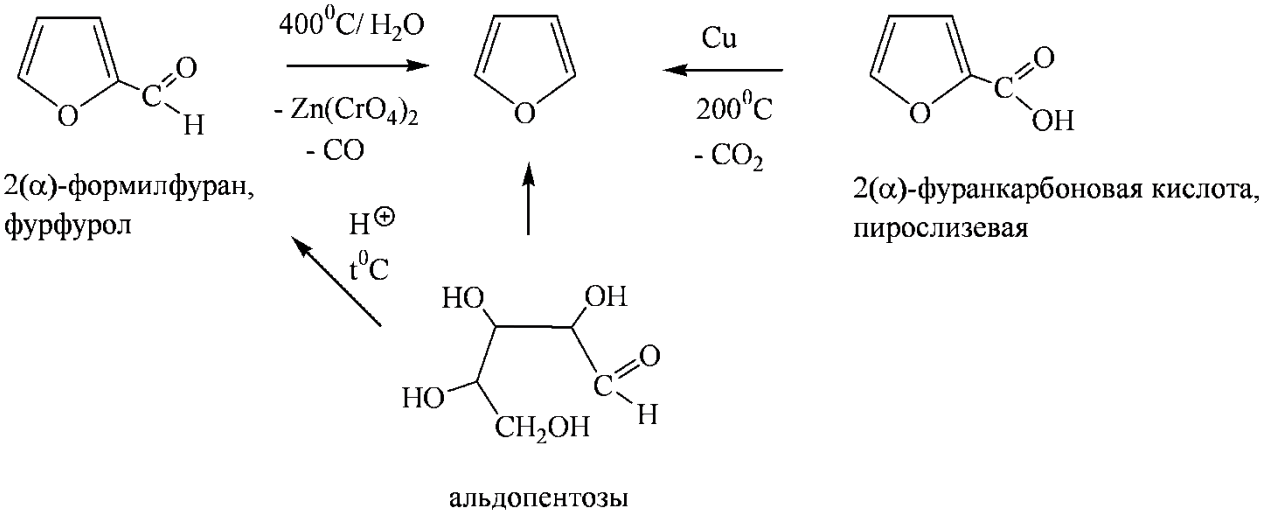


2-(5-окси-3-индолил)этиламин,
серотонин (нейромедиатор)
образуется при метаболизме из триптофана

Фуран

Представляет собой бесцветное масло, легко окисляется при стоянии. Для фурана и его производных характерно зеленое окрашивание сосновых палочек, смоченных конц. соляной кислотой.

Методы получения



2(α)-формилфуран,
фурфурол

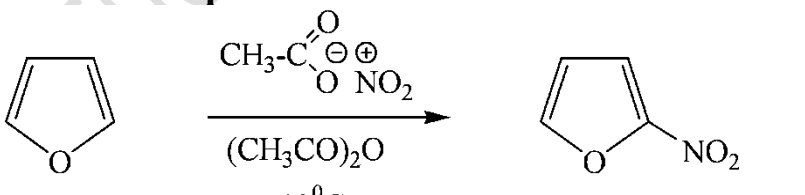
2(α)-фуранкарбоновая кислота,
пирослизевая

альдопентозы

Реакционная способность

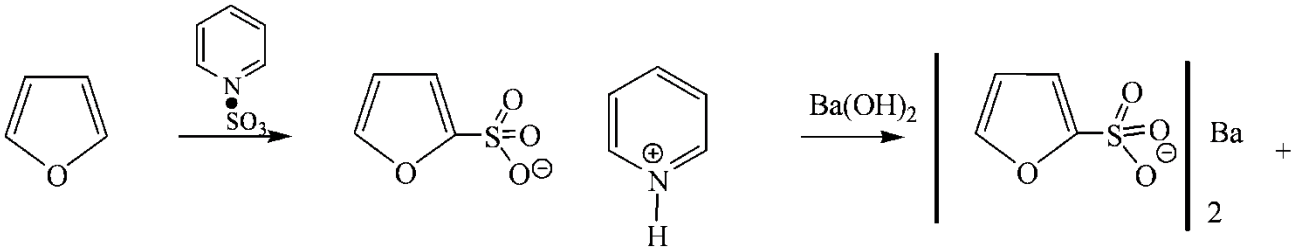
Фуран вступает в реакции электрофильного замещения S_EAr преимущественно по *α*-положению (аналогично пирролу). Фуран, как и пиррол ацидофобен.

1. Нитрование

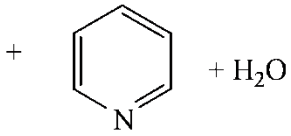


2(α)-нитрофуран

2. Сульфирование



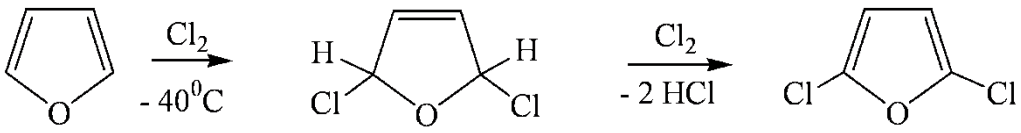
бариевая соль
2-фурансульфокислоты



Сульфокислоты фуранового ряда также неустойчивы, как и кислоты ряда пиррола, поэтому их выделяют в виде солей.

3. Галоидирование

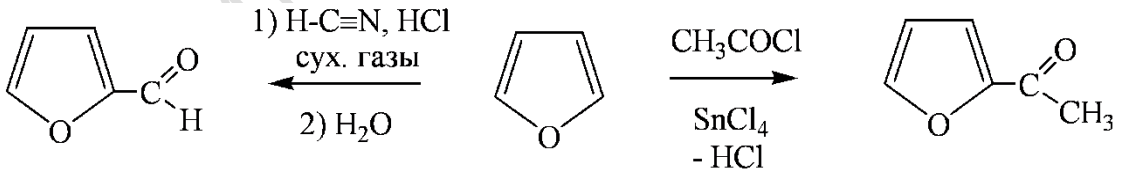
Галоидирование хлором протекает через промежуточное соединение - продукт 1,4-присоединения хлора с дальнейшим отщеплением 2-х молей хлористого водорода.



2,5-дихлорфуран

4. Формилирование, ацетилирование

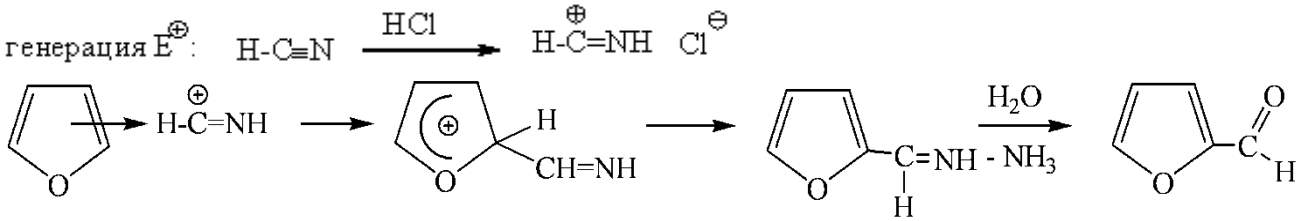
Формилирование фурана проводится с помощью цианистого водорода в присутствии хлористого водорода, образующийся промежуточный имин гидролизуют.



2(α)-формилфуран,
фурфурол

2(α)-ацетилфуран

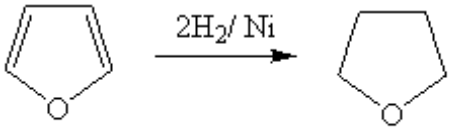
<u>Механизм формилирования, S_EAr</u>



5. Гидрирование

При гидрировании фурана получают насыщенный

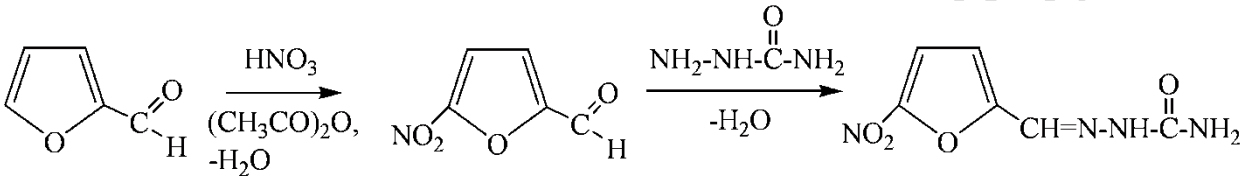
кислородсодержащий гетероцикл – тетагидрофуран, соединение относится к простым циклическим эфирам и используется в качестве растворителя в органическом синтезе.



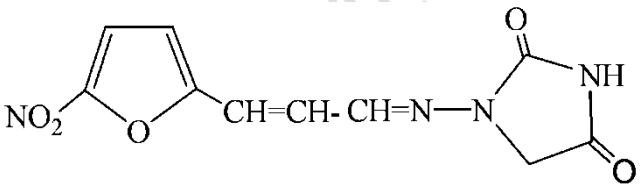
2,3,4,5-тетрагидрофуран (ТГФ)

Биологически активные производные фурана

Фурациллин – кристаллическое вещество ярко желтого цвета, ограниченно растворимое в горячей воде, обладает бактерицидными свойствами. Существует ряд производных нитрофурана, обладающих выраженными бактерицидными свойствами (фурадонин, фуразидин (фурогин, фуромаг)).



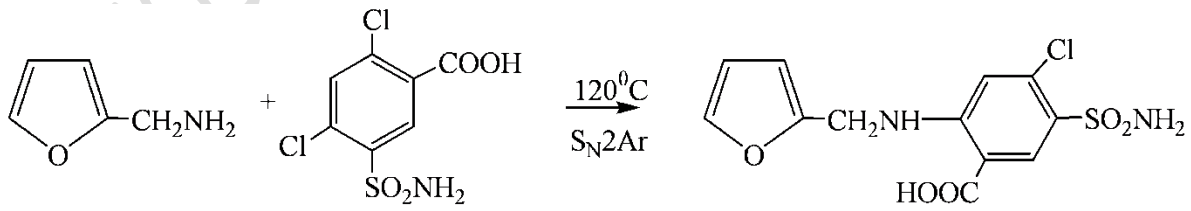
фурфурол — 5-нитрофурфурол — семикарбазон 5-нитрофурфурола, фурациллин



1-[[3-(5-нитро-2-фуранил)-2-пропенилиден]амино]-2,4-имидазолидиндион, фуразидин

Фуросемид

Фуросемид является диуретиком (снижает артериальное давление, уменьшает отеки). Применяется при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, цирроза печени, отека легких, гипертонии.



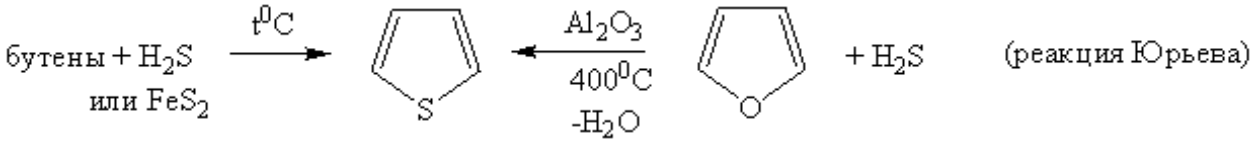
2-фуриламино метан, фурфуриламин — 2,4-дихлор-5-сульфомоил-бензойная кислота — 5-(аминосульфомоил)-4-хлор-2[2-фуранилметил] аминобензойная кислота, фуросемид

Тиофен

Тиофен представляет собой маслянистую жидкость, устойчивую при

стоянии.

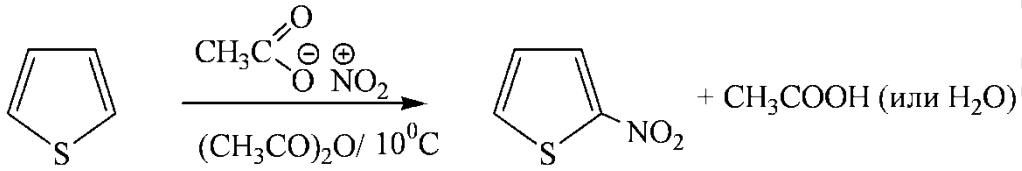
Методы получения



Реакционная способность

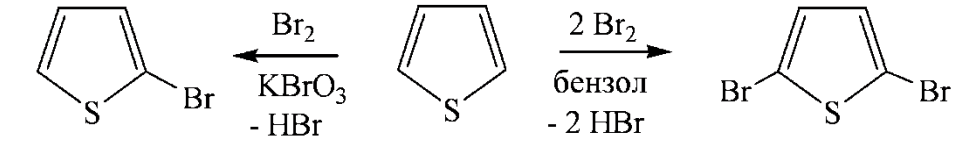
Тиофен вступает в реакции электрофильного замещения S_EAr. Он наименее реакционноспособен, по сравнению с пирролом и фураном, не ацидофобен. Реакции идут преимущественно в -положение тиофенового цикла. Тиофен можно нитровать и сульфировать соответствующими кислотами.

1. Нитрование



2(α)-нитротиофен

2. Галоидирование

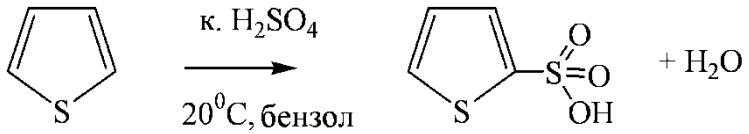


2(α)-бромтиофен

2,5-дибромтиофен

Обратите внимание, что бромирование тиофена идет в бензоле, который менее реакционноспособен и выступает в роли растворителя.

3. Сульфирование

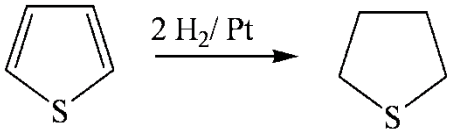


2(α)-тиофенсульфокислота

Данную реакцию используют для очистки бензола от примесей тиофена (при встряхивании бензола с концентрированной серной кислотой образуется тиофенсульфокислота, которая растворяется в серной кислоте).

4. Гидрирование

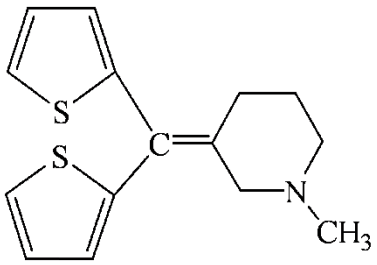
При гидрировании тиофена образуется насыщенный серусодержащий гетероцикл – тиофан, он является циклическим сульфидом. Этот гетероцикл входит в состав витамина Н.



2,3,4,5-тетрагидротиофен,
тиофан

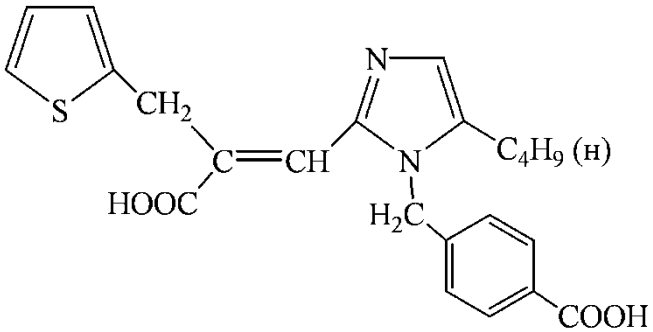
Биологически активные производные тиофена

Типепидин, 3-(ди-2-тиенилметилен)-1-метилпиперидин



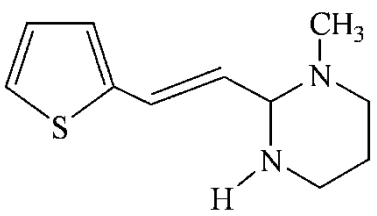
Соединение обладает тиреоидным действием (биорегулирующее влияние на щитовидную железу).

Эпросартан, (Е)--[[2-бутил-1-[4-карбоксифенил)метил]-1Н-имидазол-5-ил] метилен]-2-тиофенпропановая кислота



Соединение обладает антигипертензивным действием (лечение гипертонии).

Пирантел, (*E*)-1,4,5,6-тетрагидро-1-метил-2-[2-(2-тиенил) этенил] пиримидин), в виде тартрата – соли *D*-винной кислоты по вторичному и третичному атомам азота тетрагидропиримидинового цикла, обладает антигельминтным действием.

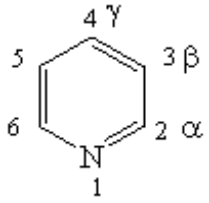


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Шестичленные гетероциклы с одним атомом азота

В данном курсе будут рассмотрены методы получения, строения и реакционная способность пиридина и хинолина.

Пиридин

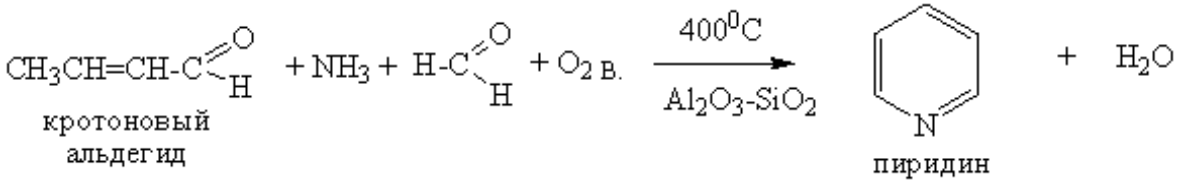


Бесцветная жидкость с сильным неприятным запахом. При стоянии окисляется, желтеет.

Синтез пиридина

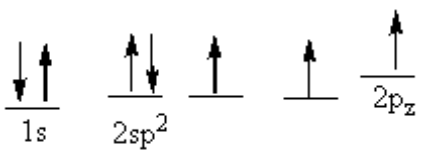
1) Из каменноугольной смолы;

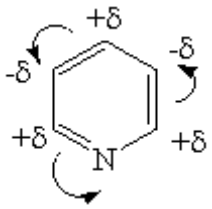
2) По реакции Чичибабина:



Строение пиридина.

Пиридин относится к ароматическим соединениям, ароматический секстет которого состоит из 5*p*-ē атомов углерода и 1*p*-ē атома азота, НПЭ атома азота находится на sp^2-

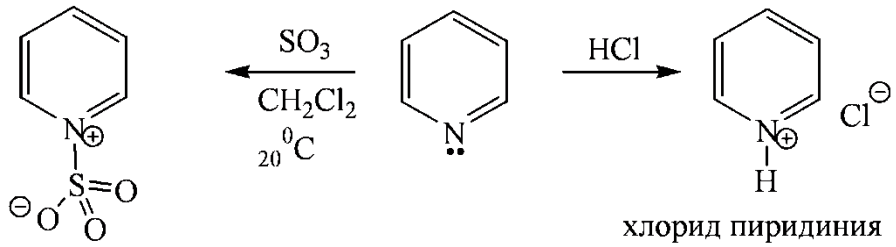




РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

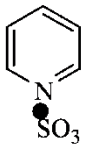
Пиридин проявляет свойства третичного амина, вступает в реакции электрофильного замещения (-положение) и реакции нуклеофильного замещения (()-положение).

I

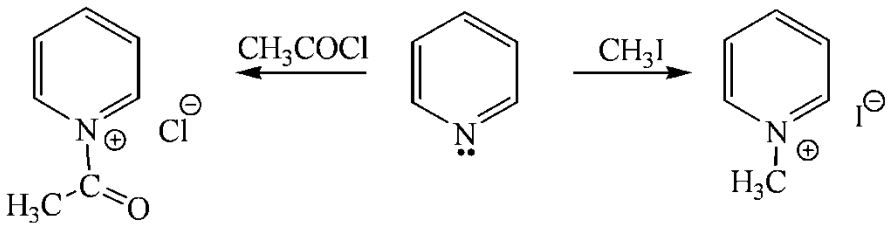


1-пиридиний сульфонат

или пиридинсульфотриоксид



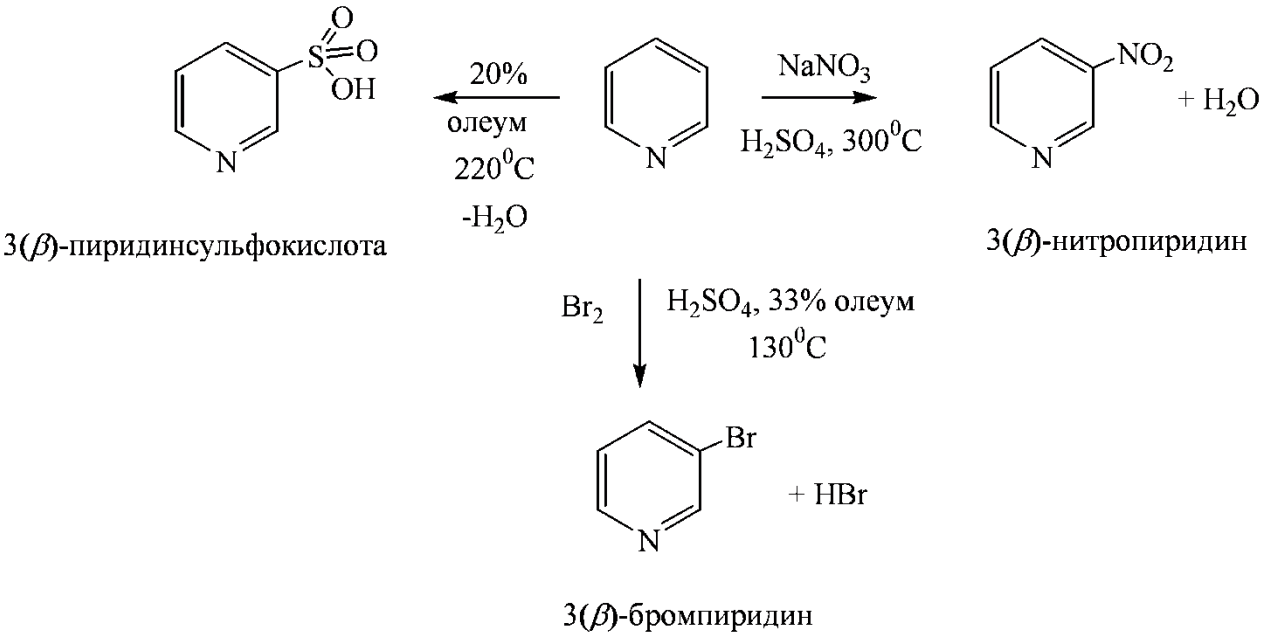
хлорид пиридиния



хлорид N-ацетилпиридиния
(неустойчив, используют в качестве
ацилирующего агента)

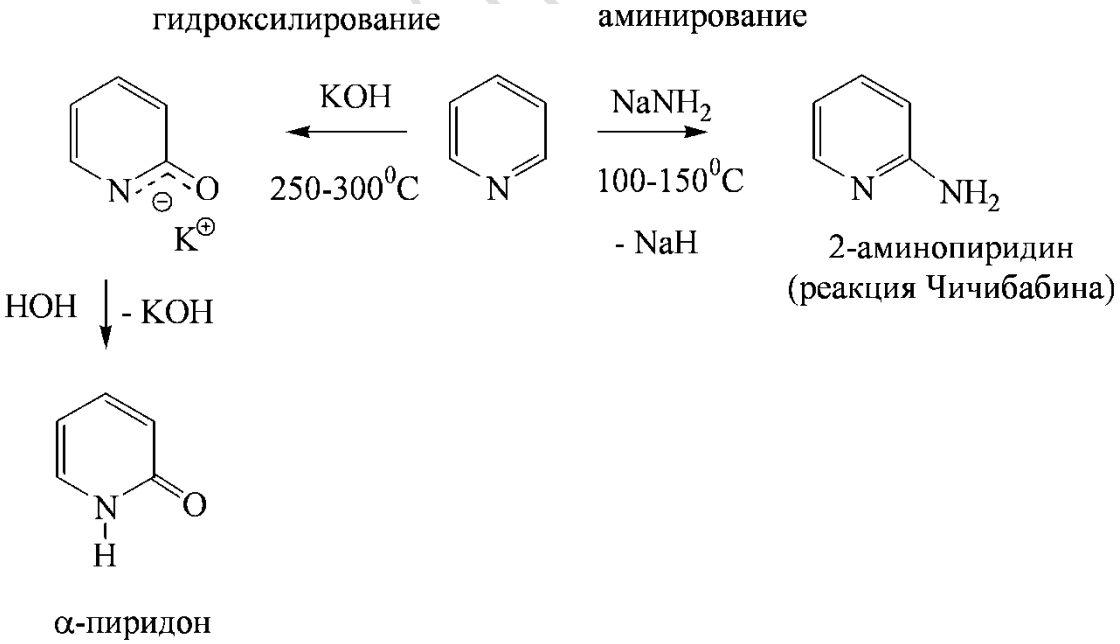
йодид N-метилпиридиния или
йодметилат пиридина,
четвертичная соль

жестких условиях.



III. Реакции нуклеофильного замещения

Реакции нуклеофильного замещения не были характерны для бензола и его гомологов. Введение в ароматическое ядро атома азота приводит к его обеднению электронами и, как следствие, появлению реакций нуклеофильного замещения. Но электороноакцепторные свойства атома азота недостаточно велики, поэтому реакции идут в жестких условиях в ()-положение.

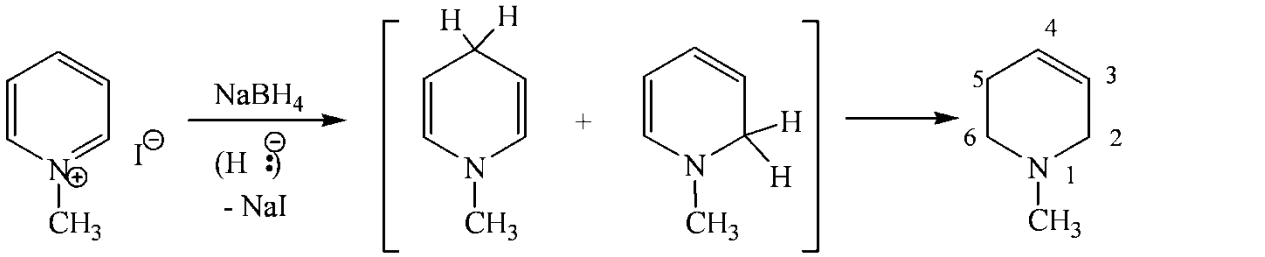


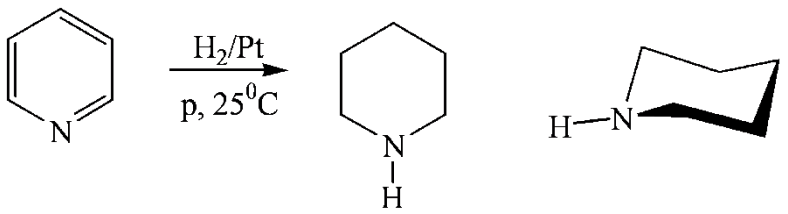
α-пиридон

IV. Восстановление (гидрирование)

При восстановлении пиридина в зависимости от природы восстановителя получают циклические вторичные амины, содержащие в 3-ем положении двойную связь – пиперидеины-3, либо полностью

насыщенные - пиперидины.

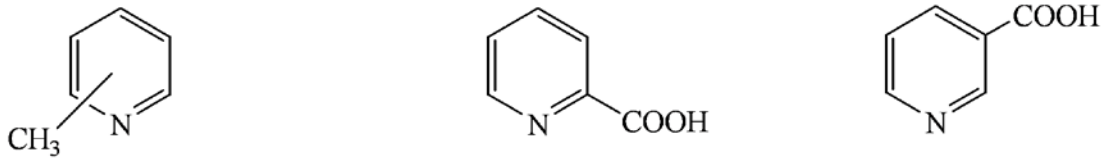




Пиперидин имеет кресловидную конформацию, атом азота находится в sp^3-гибридизации, и пиперидин является более сильным основанием (K_b 10^{-3}), чем пиридин. Для пиперидина характерны свойства, аналогичные свойствам вторичных алифатических аминов. Пиперидин входит в состав природных соединений, например – алкалоиды конин и анабазин.

Биологически активные производные пиридина и пиперидина

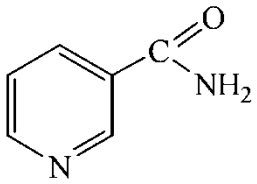
1.Гомологи пиридина, пиридинкарбоновые кислоты и их производные.



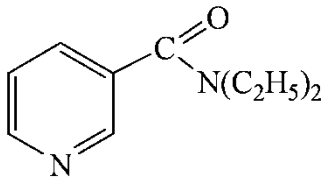
2(3,4)-метилпиридины, $\alpha(\beta,\gamma)$-пиколины

2(α)-пиридинкарбоновая кислота, пиколиновая кислота

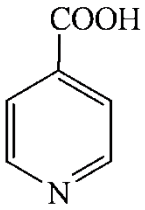
3(β)-пиридинкарбоновая кислота, никотиновая кислота или провитамин РР



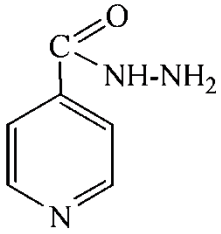
амид никотиновой кислоты
никотинамид ,
витамин РР



N,N-диэтиламид никотиновой кислоты
кордиамин или корамин
стимулятор центральной нервной системы,
водорастворимый заменитель камфоры

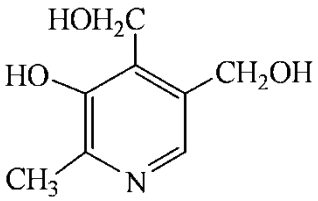


4(γ)-пиридинкарбоновая
кислота,
изоникотиновая кислота

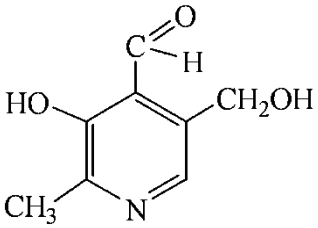


гидразид изоникотиновой кислоты,
изониазид,
противотуберкулезное действие

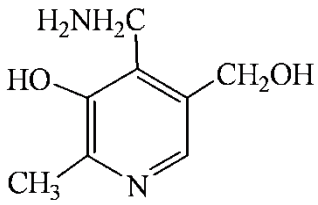
Витамины B_6 (катализаторы азотистого обмена)



3-гидрокси-5-гидроксиметил-
2-метил-4-пиридилметанол,
пиридоксин

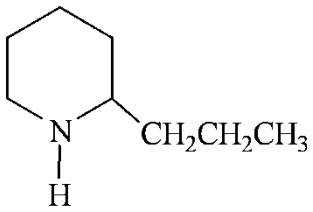


3-гидрокси-5-гидроксиметил-
2-метилизоникотинальдегид,
пиридоксаль

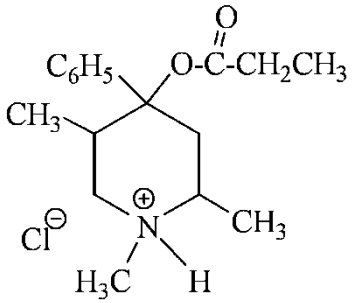


4-амино-5-гидрокси-
6-метил-3-пиридилметанол,
пиридоксамин

РЕПОЗИТОРИЙ ГОМГМУ



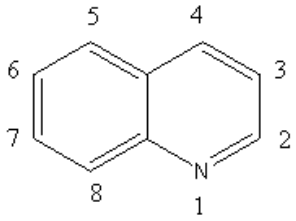
2-н-пропилпиперидин,
кониин,
алкалоид цекуты (яд)



гидрохлорид пропионата
1,2,5-триметил-4-фенилпиперидин-4-ола,
промедол,
анальгетик

Хинолин

Хинолин является конденсированным производным пиридина. По агрегатному состоянию – бесцветная жидкость с резким сладковатым запахом, легко окисляется.

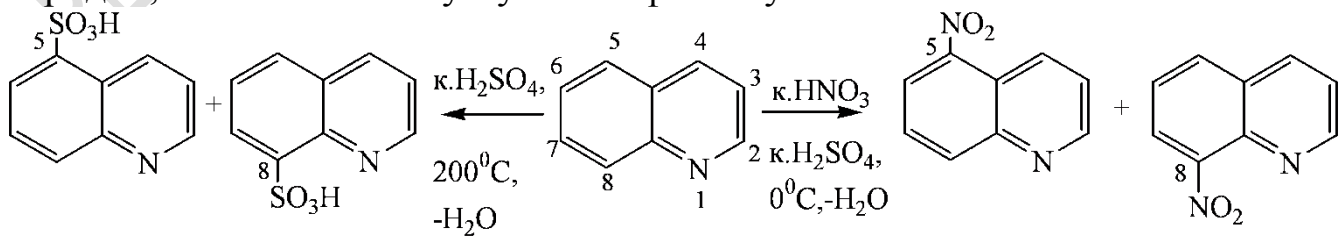


Реакционная способность

Аналогично пиридину хинолин проявляет свойства третичного амина (образует соли, четвертичные соли), а также вступает в реакции электрофильного и нуклеофильного замещения.

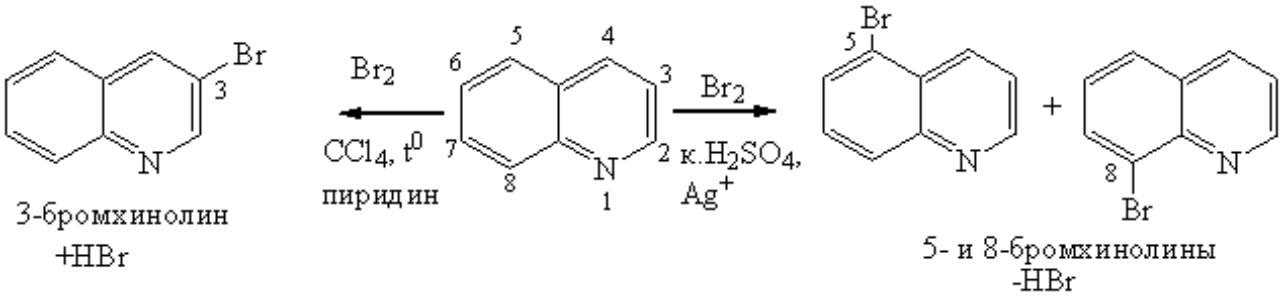
I. Реакции электрофильного замещения, S_EAr

Если реакции идут в кислой среде пиридиновый фрагмент молекулы за счет протонирования становится труднодоступным для атаки электрофила (E^+), поэтому E^+ атакует бензольный фрагмент молекулы, и реакции идут по положениям 5 и 8 (в этом случае резонансный гибрид энергетически более выгоден). При отсутствии кислоты электрофильные реакции идут по положению 3. Хинолин более реакционноспособен, чем пиридин, но значительно уступает нафталину.

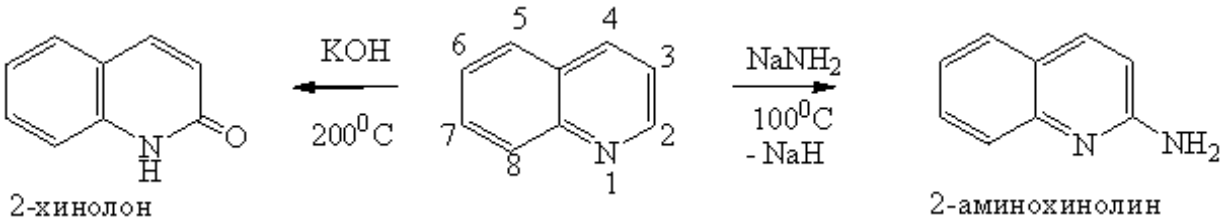


5- и 8-хинолинсульфокислоты
(8- образуется преимущественно)

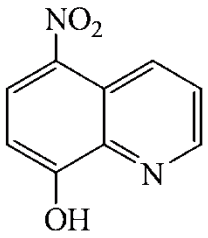
5- и 8-нитрохинолины



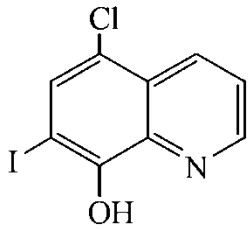
II. Реакции нуклеофильного замещения, S_NAr



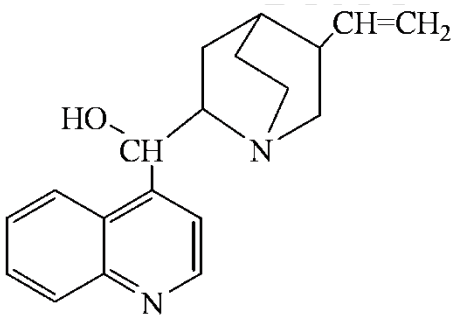
Биологически активные производные хинолина



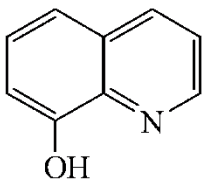
8-окси-5-нитрохинолин,
нитроксилин (5-НОК)



8-окси-5-хлор-7-йодхинолин,
энтеросептол



4-хинолинил(5-винил-1-
азабицикло[2.2.2]окт-2-ил)метанол,
хинин,
алкалоид хинного дерева
избирательно действует на
малярийный плазмодий



8-оксихинолин,
хинозол

Хинозол, нитроксилин, энтеросептол являются антисептиками при инфекционных заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ