

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. Нечаев
В. М. Болотов
Е. В. Комарова
П. Н. Саввин



E.LANBOOK.COM

А. П. НЕЧАЕВ,
В. М. БОЛОТОВ,
Е. В. КОМАРОВА,
П. Н. САВВИН

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РЕКОМЕНДОВАНО

*УМО по образованию в области технологии продуктов питания и пищевой инженерии
в качестве учебника для студентов, обучающихся по направлениям подготовки
бакалавров «Продукты питания из растительного сырья» и
«Продукты питания животного происхождения»*



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2024

УДК 547
ББК 24.2я73

О 64 Органическая химия : учебник для вузов / А. П. Нечаев, В. М. Болотов, Е. В. Комарова, П. Н. Саввин. — Санкт-Петербург : Лань, 2024. — 700 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-48181-1

В учебнике представлены сведения о современной теории строения органических соединений и основных закономерностях протекания химических реакций. В процессе изложения материала большое внимание уделено роли органических соединений в обеспечении качества и безопасности продуктов питания, применению пищевых добавок. Учебник предназначен для подготовки студентов вузов по направлениям подготовки «Биотехнология», «Продукты питания из растительного сырья», «Продукты питания животного происхождения», «Технология продукции и организация общественного питания».

Представленные сведения могут быть использованы для изучения органической химии при подготовке магистров и специалистов технологических профилей обучения в области органических соединений.

УДК 547
ББК 24.2я73

Рецензенты:

А. В. ШАПОШНИК — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного аграрного университета им. Императора Петра I;
Х. С. ШИХАЛИЕВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Воронежского государственного университета.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2024
© Коллектив авторов, 2024
© Издательство «Лань», художественное оформление, 2024

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное издание представляет собой переработанный и дополненный материал ранее изданного учебника (Нечаев А. П. Органическая химия: учебник / Нечаев А. П., Болотов В. М. — М. : ДеЛи плюс, 2014. — 765 с.), рекомендованного Учебно-методическим объединением по образованию в области технологий продуктов питания и пищевой инженерии для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров «Продукты питания из растительного сырья» и «Продукты питания животного происхождения».

В учебнике рассмотрены наиболее важные для технологий продуктов питания и жизнедеятельности человека классы органических соединений, а также вещества, используемые в быту и некоторых других отраслях промышленности.

Представленные сведения могут быть использованы при обучении студентов и других направлений подготовки в области технологии производств органических соединений.

С целью повышения качества знаний и необходимого анализа изучаемого материала в учебнике приведены требующиеся для освоения дисциплины сведения по теоретическим основам органической химии, а перед изложением физических и химических свойств изучаемых классов органических соединений рассмотрено электронное строение молекул и вытекающие из этого основные закономерности протекания химических реакций с изложением их механизмов.

Предлагаемый порядок изложения материала позволяет обучающимся лучше понять изучаемую дисциплину, что является важным фактором при самостоятельном изучении курса.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение термина «органическая химия» относится к тому времени, когда веществам, содержащимся в организмах животного или растительного происхождения, приписывались некоторые особые свойства, отсутствующие у соединений минерального происхождения.

Считалось, что органические вещества могут образовываться только под влиянием «жизненной силы» (теория витализма).

Однако практические достижения химии по синтезу органических соединений — мочевины и щавелевой кислоты (Велер, 1829 г.), анилина (Н. Н. Зинин, 1842 г.), уксусной кислоты (Кольбе, 1845 г.), жиров (Бертло, 1854 г.), углеводов (А. М. Бутлеров, 1861 г.) — опровергли теорию витализма.

В настоящее время под органической химией понимают химию углеводородов и их производных.

Основным химическим элементом органических соединений является атом углерода. Специфика углерода заключается в том, что на его внешних четырех орбиталях находятся четыре электрона (у всех других химических элементов число внешних орбиталей не совпадает с числом расположенных на них электронов) и это способствует образованию прочных ковалентных связей, в том числе и между атомами углерода с образованием длинных углеродных цепей различного строения.

Число изученных органических соединений в настоящее время составляет свыше 5 млн, что значительно больше количества веществ всех остальных химических элементов (около 1 млн) без учета комплексных соединений.

Органическая химия занимается вопросами классификации органических соединений и их названиями (номенклатурой), изучает и развивает представления об электронном и пространственном строении молекул и с учетом этого исследует закономерности между строением и физическими и химическими свойствами соединений.

Современные теоретические представления о строении и свойствах органических соединений явились следствием предыдущих многовековых учений и открытий.

**ЧАСТЬ I.
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

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

Проанализировав имеющийся материал о взаимосвязи строения органических веществ и их физико-химических свойств, А. М. Бутлеров разработал и в 1861 г. доложил на съезде естествоиспытателей в Германии новую теорию строения органических соединений.

Основные положения теории строения заключаются в следующем:

1) свойства вещества определяются структурой (химическим строением) молекулы: природой, количеством и порядком соединения атомов;

2) соединения, имеющие одинаковые атомы, но различающиеся порядком соединения, имеют различные свойства;

3) атомы, входящие в состав молекулы, оказывают взаимное влияние на свойства друг друга.

Из предложенной теории следует, что, изучая свойства продукта химической реакции, можно определить его структуру — химическое строение молекулы исходного вещества.

Успехом теории А. М. Бутлерова явился синтез теоретически предсказанных изобутана, изобутилена, третичного бутилового спирта.

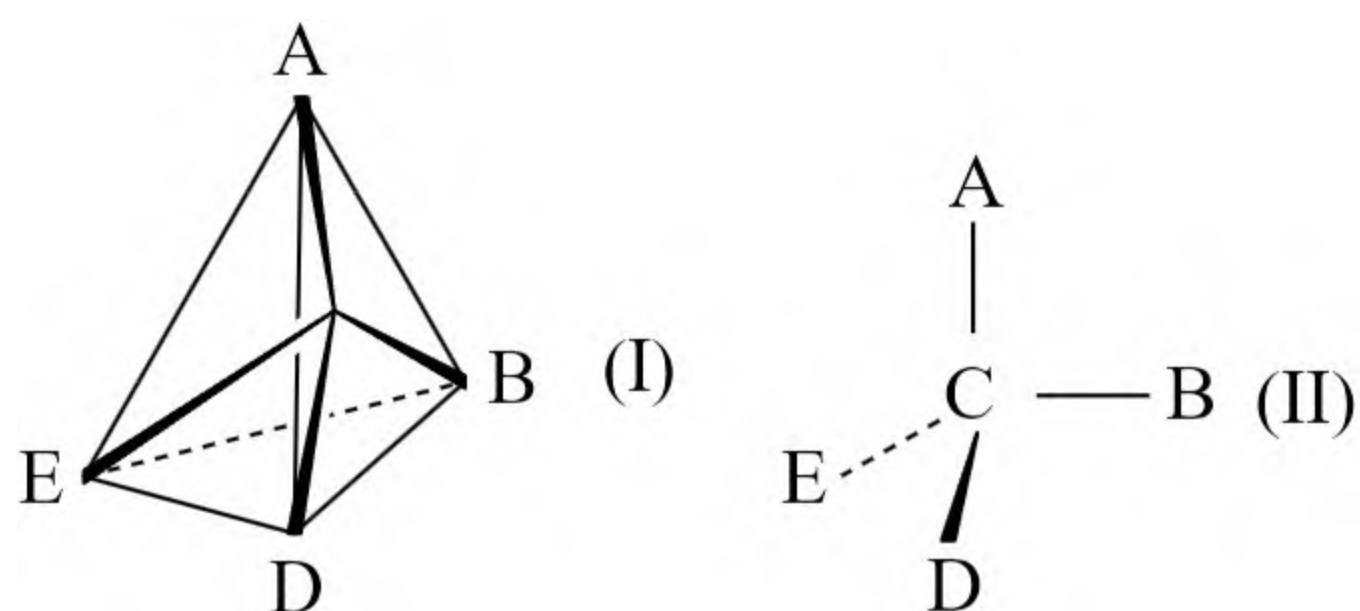
Несмотря на большое историческое значение и широкое практическое применение (особенно в явлениях изомерии), теория строения органических соединений А. М. Бутлерова имеет ряд недостатков: она не раскрывает физической сущности химических связей; отсутствуют представления о природе взаимного влияния атомов друг на друга в составе одной молекулы; ограниченность концепции о целочисленной кратности химических связей (например, структура молекулы бензола по Кекуле).

2. СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВАНТ-ГОФФА

В 1874 г. Вант-Гофф и Ле Бель независимо друг от друга пришли к выводу, что в четырехвалентном углероде связи не лежат в одной плоскости, а направлены к углам тетраэдра от расположенного в центре атома.

Для изображения пространственного строения атома углерода связи, расположенные в пространстве в плоскости бумаги, изображают прямой сплошной линией, связи за плоскостью бумаги — пунктиром, связи перед плоскостью бумаги — клиновидной линией.

Например, пространственное строение тетраэдра (I) в плоскости бумаги записывается формулой (II).



Теория пространственного строения органических молекул позволила объяснить существование стереоизомеров и явилась основой нового направления развития органической химии — стереохимии.

3. СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Квантовая теория образования химической связи

В соответствии с теорией строения атомов образование молекулы и молекулярной орбитали происходит при перекрывании электронных орбиталей соответствующих атомов из-за их взаимного сближения.

Свойства, распределение электронной плотности и энергия молекулы описываются молекулярной волновой функцией (уравнение Шредингера для молекулы).

В настоящее время нельзя точно решить уравнение Шредингера для молекулы, поэтому его решают приближенно введением соответствующих упрощений.

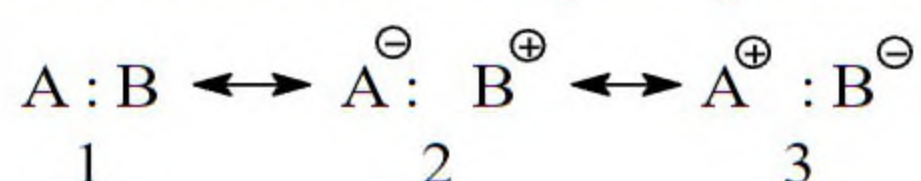
Существуют два упрощенных квантово-механических метода расчета распределения электронной плотности в молекуле: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

3.1.1. Метод валентных связей

Метод валентных связей (ВС, локализованных пар или метод резонанса) предложен в 1927 г. В. Гайтлером, Ф. Лондоном и далее развит Дж. Слэтером, Л. Полингом, Я. К. Сыркиным, М. Е. Дяткиной и другими для приближенного решения молекулярного уравнения Шредингера.

В соответствии с методом ВС молекулярная волновая функция представляется как результат наложения (суммирования) более простых функций структур, поддающихся наглядному объяснению.

Например, строение молекулы АВ может быть представлено несколькими гипотетическими (реально не существующими) структурами (взаимосвязь гипотетических структур друг с другом записывается обоюдоострой стрелкой \longleftrightarrow):



Исходя из предложенных гипотетических (резонансных) структур, волновая функция молекулы АВ будет иметь вид:

$$\varphi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3,$$

где φ_1 , φ_2 , φ_3 — волновые функции гипотетических структур 1, 2, 3; C_1 , C_2 , C_3 — коэффициенты соответствующих волновых функций.

Если $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$, то квадраты коэффициентов представляют собой доли («вес») участия резонансных структур. Иногда такую величину называют вкладом в резонанс.

Волновые функции и соответствующие энергии гипотетических структур будут фиктивными. Реальное значение энергии будет меньше минимальной энергии гипотетической структуры.

Разность между наименьшей энергией гипотетической структуры и реальной энергией называют энергией резонанса. Чем больше энергия резонанса — тем более устойчива молекула.

Простота и наглядность классических структур формул, используемых в теории резонанса, способствует применению этого метода среди химиков.

3.1.2. Теория молекулярных орбиталей

Метод МО разработан в 1927 г. Ф. Хундом, Р. Маллиkenом, Д. Р. Хартри, Дж. Сэтером, В. А. Фоком и др.

Теория МО основана на приближенном решении уравнения Шредингера, которое описывает поведение элементарных частиц с помощью представлений о волновом движении в пространстве.

Согласно теории МО электроны в молекуле размещаются на МО подобно тому, как в атомах электроны размещаются на атомных орбиталях (АО).

Поскольку точный расчет МО невозможен, метод МО использует подходящие комбинации атомных орбиталей, аппроксимируя ими молекулярные орбитали (метод МО линейной комбинации атомных орбиталей — МО ЛКАО).

Например, рассматривая движение электрона на МО, молекулы АВ считают, что, когда электрон находится вблизи ядра А, его поведение в основном определяется полем ядра А при минимальном влиянии поля ядра В и поэтому описывается АО атома А, а когда электрон находится вблизи ядра В — атомной орбиталью атома В.

Исходя из метода МО ЛКАО, энергия и свойства электрона для молекулы АВ описываются МО, представляемой уравнением

$$\varphi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B,$$

где φ_A , φ_B — АО атомов А и В; C_A , C_B — постоянные величины.

Коэффициенты C_A и C_B рассчитывают из условия минимальной энергии МО.

Расчеты показывают, что для двух АО существуют две МО с разными уровнями энергии (рис. 1).

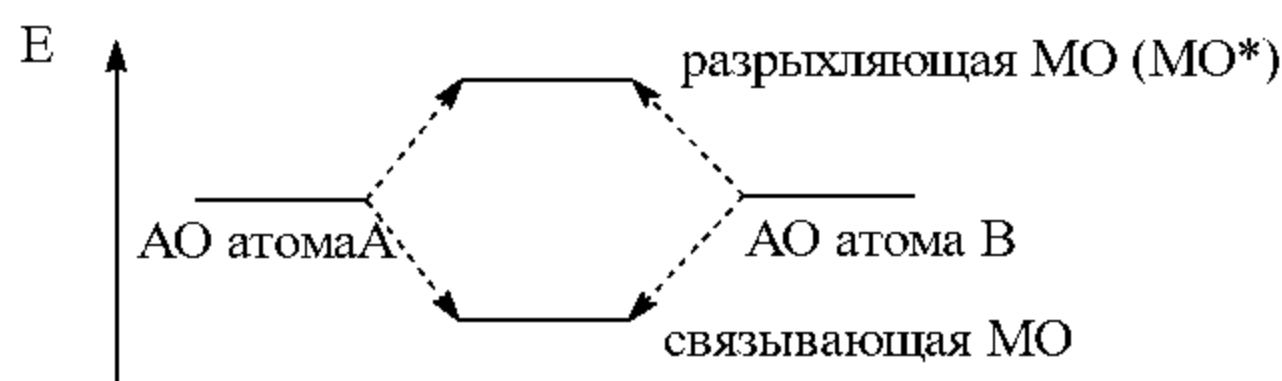


Рис. 1

Относительные энергии электронных орбиталей

В общем случае комбинированием n АО получают n МО, на каждой из которых можно разместить два электрона.

Если энергия полученных МО меньше энергии исходных АО, то говорят о связывающих МО (размещение электронов на этих МО обеспечивает притяжение ядер атомов). Если энергия МО больше энергии АО, то тогда заполнение электронами этой орбитали приводит к отталкиванию ядер, и они называются разрыхляющими (рис. 1).

Формы занятых электронами молекулярных волновых функций (МО) позволяют классифицировать электронные состояния молекулы: чем больше величина перекрывания атомных орбиталей, тем прочнее химическая связь между атомами.

3.2. Типы химических связей

В зависимости от электронного строения атомов и их электроотрицательности различают ионную, ковалентную, донорно-акцепторную и водородную связи.

3.2.1. Ионная связь

Ионная связь образуется при перекрывании АО с переносом электрона от легко ионизирующегося атома к атому с высокими электроотрицательными свойствами. Образовавшийся катион и анион притягиваются друг к другу за счет электростатического при-

тяжения. Каждый ион окружен в пространстве со всех сторон противоположными ионами. Ионная связь не обладает направленностью действия и характерна для солей щелочных металлов (Na^+Cl^- , HCOO^-K^+ и т. д.).

3.2.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь образуется путем «обобществления» двумя атомами пары электронов за счет частичного перекрывания АО с образованием максимума электронной плотности между положительно заряженными ядрами, что способствует их взаимному притяжению.

Если максимум электронной плотности находится на линии, соединяющей ядра атомов, то такая ковалентная связь называется σ -связью. Примерами σ -связи являются связь $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$ и другие (рис. 2), образующиеся при перекрывании $s-s$, $p-p$ или $p-s$ -орбиталей (максимум электронной плотности на рисунке заштрихован).

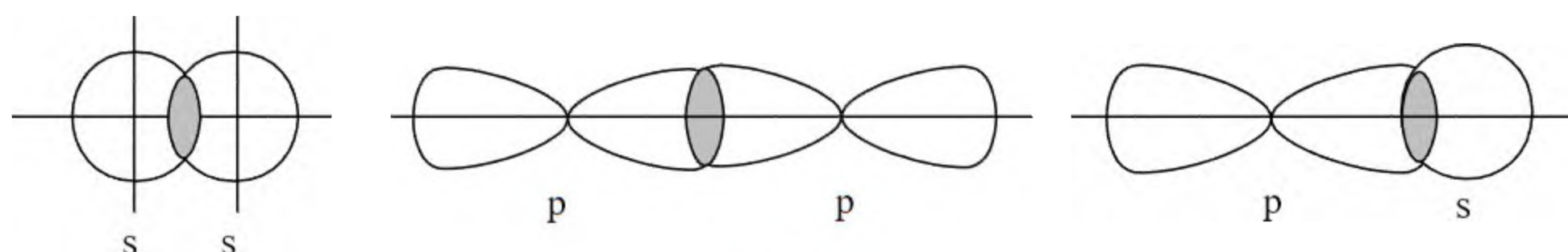


Рис. 2

Схемы перекрывания АО с образованием σ -связи между двумя атомами

Связь обладает осевой симметрией, и поэтому ее прочность не изменяется при вращении атомов вокруг оси симметрии.

Энергия σ -связей в органических соединениях зависит не только от природы атомов, но и от строения молекулы и в среднем составляет ~ 420 кДж/моль для связи $\text{C}-\text{H}$ и ~ 350 кДж/моль для связи $\text{C}-\text{C}$.

Боковое перекрывание p -орбиталей приводит к образованию π -связи (рис. 3).

Максимум электронной плотности находится выше и ниже линии, соединяющей ядра атомов. π -Связь располагается в одной плоскости и характеризуется плоскостной симметрией, в которой расположены оси симметрии перекрывающихся p -орбиталей.

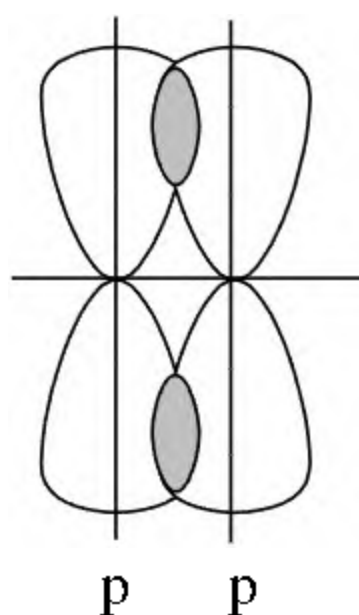


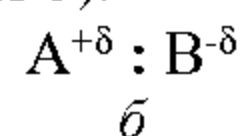
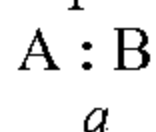
Рис. 3

Схема перекрывания атомных p -орбиталей с образованием π -связи между двумя атомами

Энергия π -связи в среднем составляет ~ 260 кДж/моль.

В органических соединениях π -связь является дополнительной к σ -связи и обуславливает двукратность и трехкратность химических связей, а благодаря плоскостному строению она не позволяет атомам вращаться вдоль линии, соединяющей ядра.

В зависимости от электроотрицательности атомов ковалентная связь может быть неполярной (два одинаковых по электроотрицательности атома — вариант а) или полярной (атомы различаются электроотрицательностью — вариант б):



Примерами π -связей являются связи: $C = C$, $C = N$, $C \equiv C$, $C \equiv N$ и др.

3.2.3. Донорно-акцепторная связь

Донорно-акцепторная связь образуется за счет передачи пары электронов с заполненной орбитали одного атома (донора) на вакантную орбиталь другого атома (акцептора) и образования связывающей молекулярной орбитали σ -типа с двумя электронами (рис. 4).

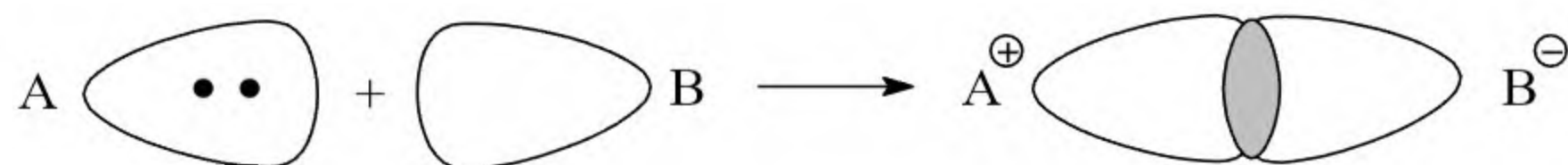


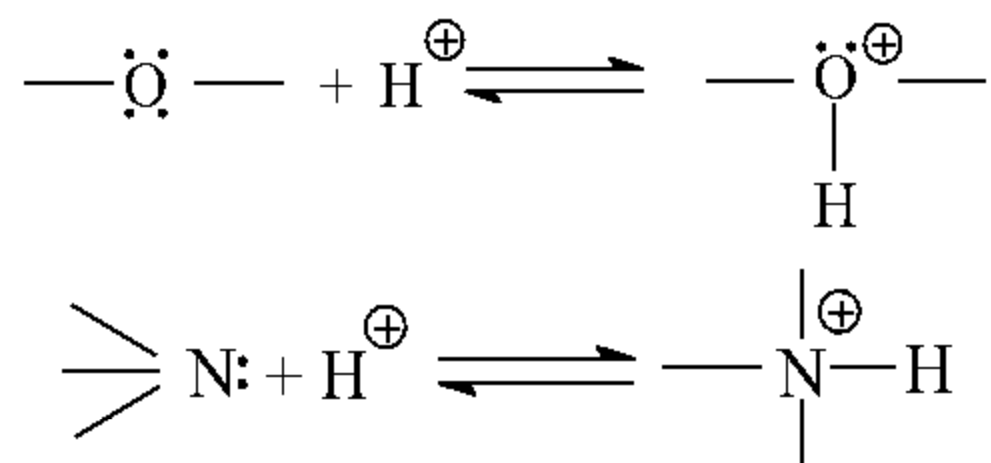
Рис. 4

Схема перекрывания АО при образовании донорно-акцепторной связи

За счет переноса электрона от донорного атома на нем образуется положительный заряд, а появление электрона на акцепторе вызывает отрицательный заряд.

Природа донорно-акцепторной связи не отличается от полярной ковалентной связи, различие проявляется лишь в способе ее образования.

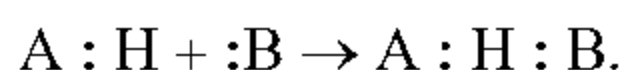
Примерами донорно-акцепторной связи может быть образование оксониевого или аммониевого соединения:



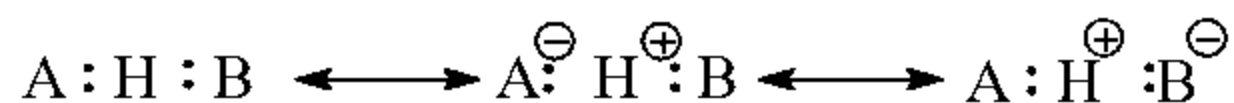
В образующихся соединениях положительный заряд атома донора распределяется между всеми атомами, и поэтому донорно-акцепторная связь не отличается от других ковалентных связей.

3.2.4. Водородная связь

Водородная связь образуется между протонизированным атомом водорода и двумя электроотрицательными атомами:



В соответствии с теорией резонанса электронное строение водородной связи описывается следующими предельными структурами:



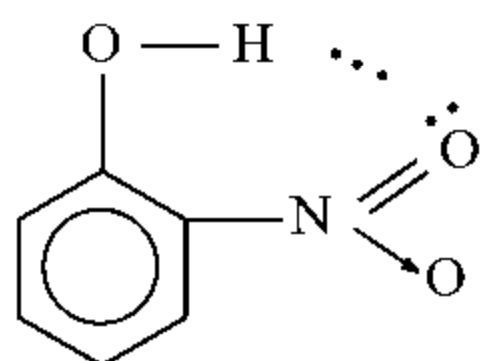
Исходя из резонансных структур, преимущественный вклад в этот тип связи вносят электростатические силы, однако увеличение легкости поляризации связи $\text{A}-\text{H}$ и повышение нуклеофильных свойств неподеленной пары электронов атома B повышают прочность водородной связи.

Энергия водородной связи примерно в 10 раз меньше энергии ковалентных химических связей.

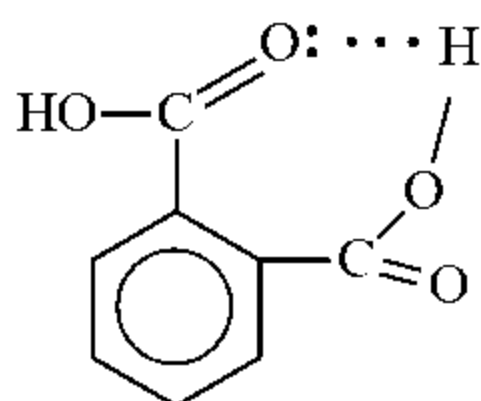
Водородная связь бывает внутри- и межмолекулярной и в наибольшей степени проявляется для атомов кислорода и азота.

Обозначается водородная связь тремя точками, например:



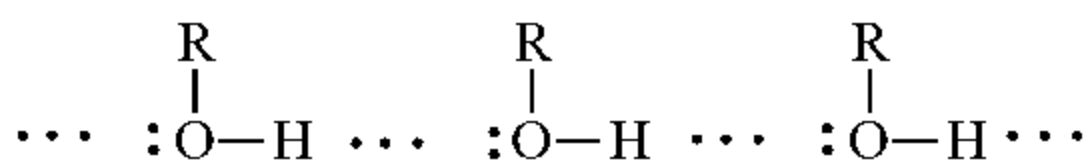


о-нитрофенол

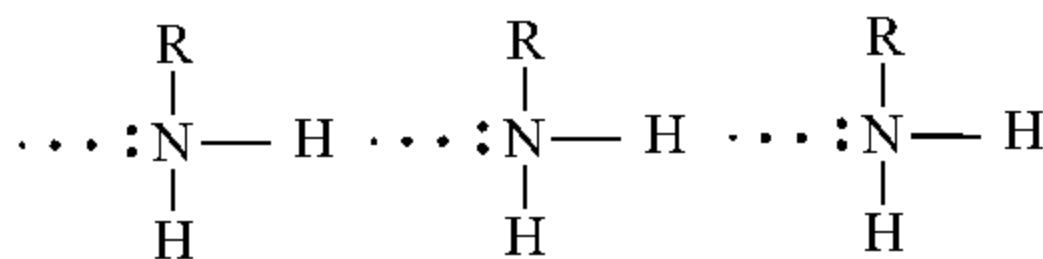


фталевая
кислота

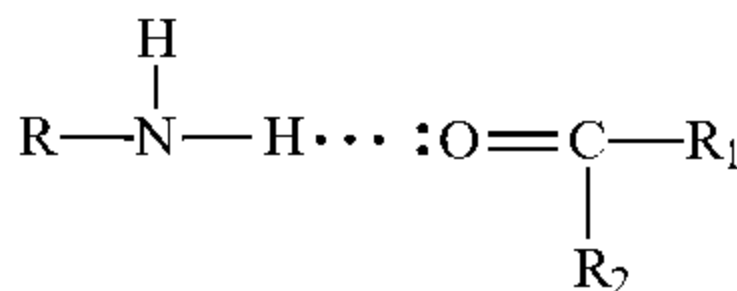
1



ассоциат спирта



ассоциат аммиака



ассоциат аммиака и оксосоединения

2

Проявление водородной связи в органических соединениях (1 — внутримолекулярная водородная связь; 2 — межмолекулярная водородная связь).

3.3. Строение атома углерода в органических соединениях

Атом углерода является основным скелетообразующим атомом органических соединений из-за уникальности электронного строения этого элемента, обусловленного равенством числа внешних электронов числу внешних орбиталей.

Исходя из положения в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева, углерод имеет электронное строение $1s^2 2s^2 2p^2$, а из этого следует, что внешние орбитали с различной степенью заполнения электронами должны образовывать в четырехвалентном состоянии различные химические связи, что не соответствует действительности. Например, в насыщенных органических соединениях атом углерода образует четыре одинаковые тетраэдрические связи.

Для объяснения возникшего противоречия на основании теоретических представлений квантовой химии Л. Полинг сделал предположение об изменении электронного строения атома углерода в органических соединениях.

В соответствии с предложенным постулатом один из $2s$ -электронов под действием выделяющейся энергии при образовании химической связи между атомами молекулы переходит на вакантную $2p$ -орбиталь, и атом углерода приобретает электронное строение $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, в котором внешние АО комбинируются (гибридизируются) между собой с образованием новых гибридных орбиталей.

Замена s - и некоторого количества p -орбиталей таким же количеством гибридных орбиталей позволяет получить орбитали с более выраженной направленностью к перекрыванию.

Увеличение направленности гибридных орбиталей увеличивает степень перекрывания с орбиталями других атомов, что повышает прочность ковалентной связи, а выделяющаяся энергия не только компенсирует переход электрона с $2s$ - на $2p$ -уровень, но и в целом понижает внутреннюю энергию молекулы.

В соответствии с теорией квантовой химии, при наложении (суперпозиции) волновых функций одного знака суммарная (гибридная) волновая функция увеличивается, а при наложении волновых функций разных знаков — уменьшается (рис. 5).

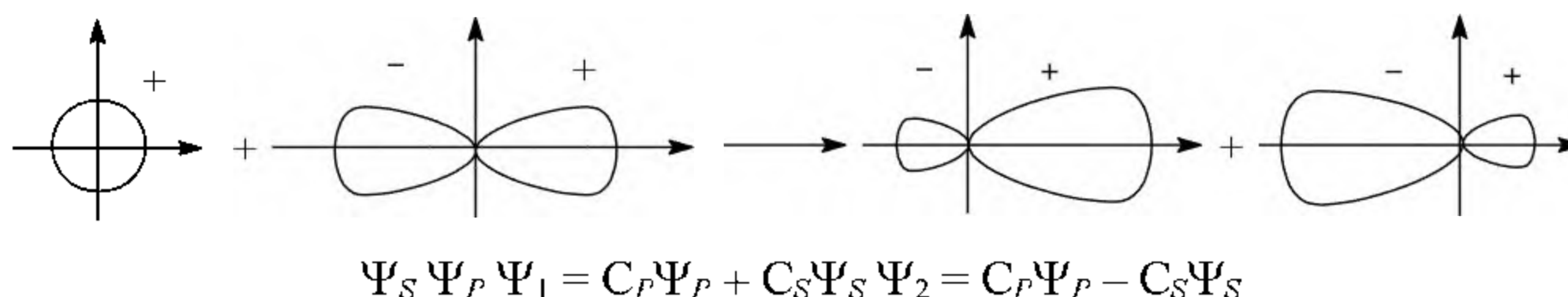


Рис. 5

Схема образования двух гибридных орбиталей из одной s - и одной p -орбитали

В зависимости от количества гибридизирующих p -орбиталей с s -орбиталью различают три типа гибридизации и соответственно три валентных состояния атома углерода в органических соединениях.

3.3.1. Первое валентное состояние углерода

Первое валентное состояние, или sp^3 -гибридизация, заключается в гибридизации одной s - и трех p -орбиталей и их замене на четыре эквивалентные sp^3 -орбитали, направленные от центра правильного тетраэдра к его вершинам и образующие между своими осями симметрии углы в $109,5^\circ$ (рис. 6).

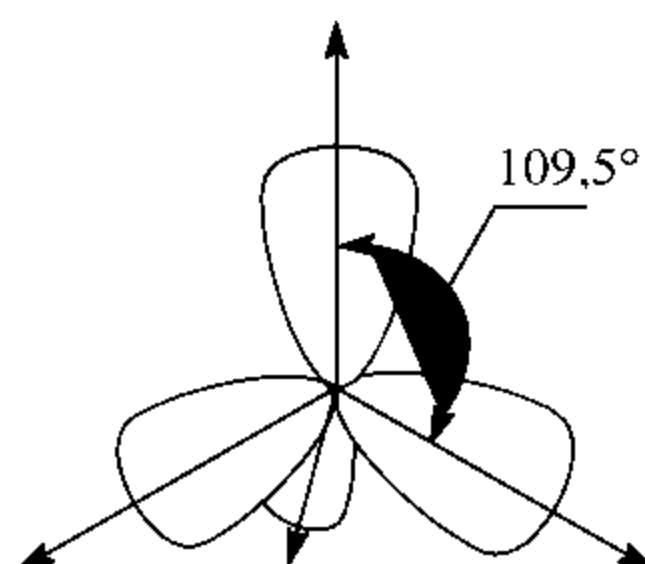


Рис. 6

Схема пространственного расположения валентных орбиталей углерода при sp^3 -гибридизации

Указанный тип гибридизации атома углерода называется тетраэдрическим; доля s -орбитали в гибридной sp^3 -орбитали составляет $1/4$, или 25%.

3.3.2. Второе валентное состояние углерода

Второе валентное состояние, или sp^2 -гибридизация, реализуется при гибридизации одной s - и двух p -орбиталей и их замене на три эквивалентные sp^2 -орбитали (тригональная гибридизация). Орбитали располагаются в одной плоскости, и оси их симметрии направлены от центра к вершинам правильного треугольника с образованием между ними углов 120° . Ось симметрии, не вступившей в гибридизацию p -орбитали, расположена перпендикулярно плоскости гибридных sp^2 -орбиталей (рис. 7).

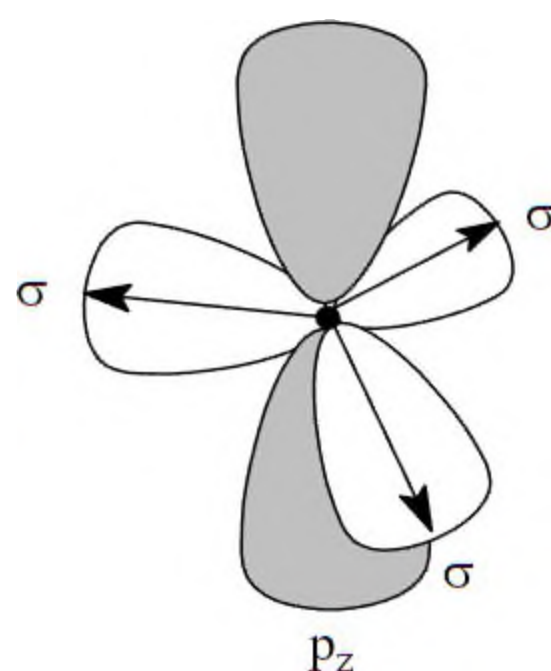


Рис. 7

Схема пространственного расположения валентных орбиталей углерода при sp^2 -гибридизации

3.3.3. Третье валентное состояние углерода

Третье валентное состояние, или sp -гибридизация, осуществляется при гибридизации одной s - и одной p -орбитали и их замене на две эквивалентные sp -орбитали, оси симметрии которых направлены под углом 180° друг к другу.

Оставшиеся не вступившие в гибридизацию две p -орбитали перпендикулярны по отношению друг к другу (рис. 8).

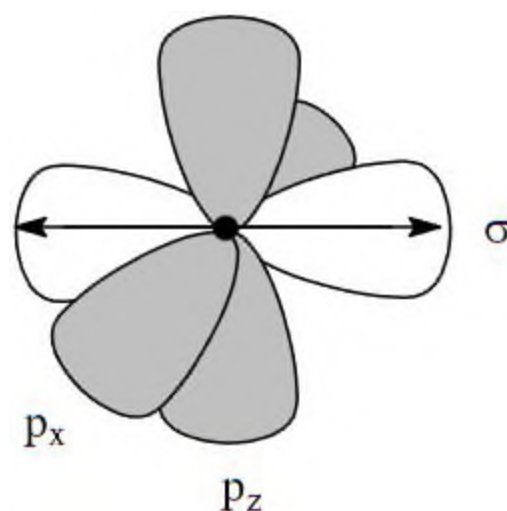


Рис. 8

Схема пространственного расположения валентных орбиталей углерода при sp -гибридизации

Указанный тип sp -гибридизации называют дигональным; доля s -орбитали в гибридной sp -орбитали составляет $1/2$, или 50%.

Гибридные орбитали отличаются по энергии от исходных s - и p -орбиталей (рис. 9).

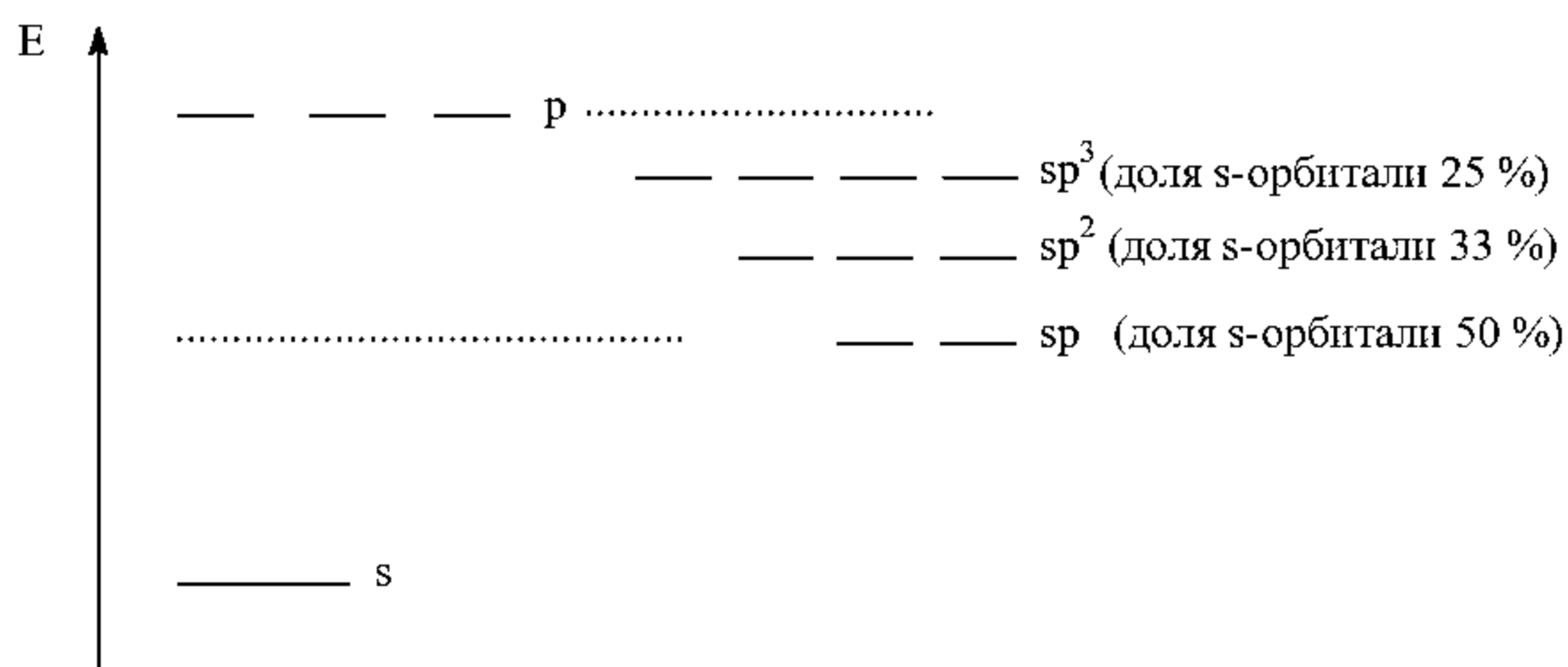


Рис. 9

Относительные энергетические уровни соответствующих атомных и гибридизированных орбиталей атома углерода

Из рисунке 9 видно, что электроны на гибридных орбиталях имеют тем меньшую энергию, чем выше доля s -орбитали.

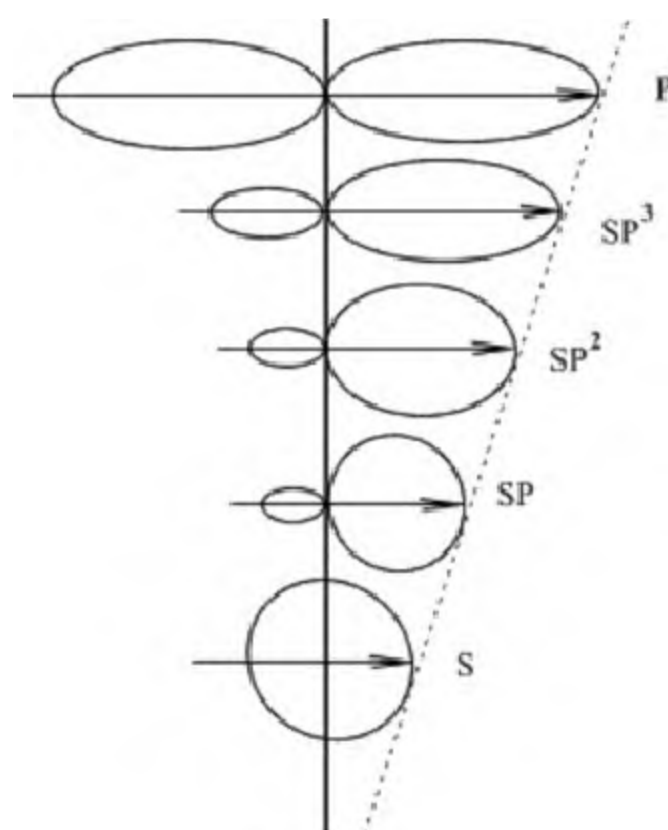


Рис. 10

Относительные размеры атомных и гибридных орбиталей атома углерода

Указанный факт является следствием пространственной протяженности s -, p - и гибридных орбиталей (рис. 10).

С увеличением доли s -облака в гибридной орбитали уменьшается вытянутость (длина) орбитали и увеличивается ее ширина.

Различная пространственная доступность гибридных орбиталей и энергетические различия находящихся на них электронов приводят к различной степени перекрывания орбиталей атомов при образовании ковалентных связей различной длины и прочности.

3.4. Стереохимия и пространственная изомерия органических соединений

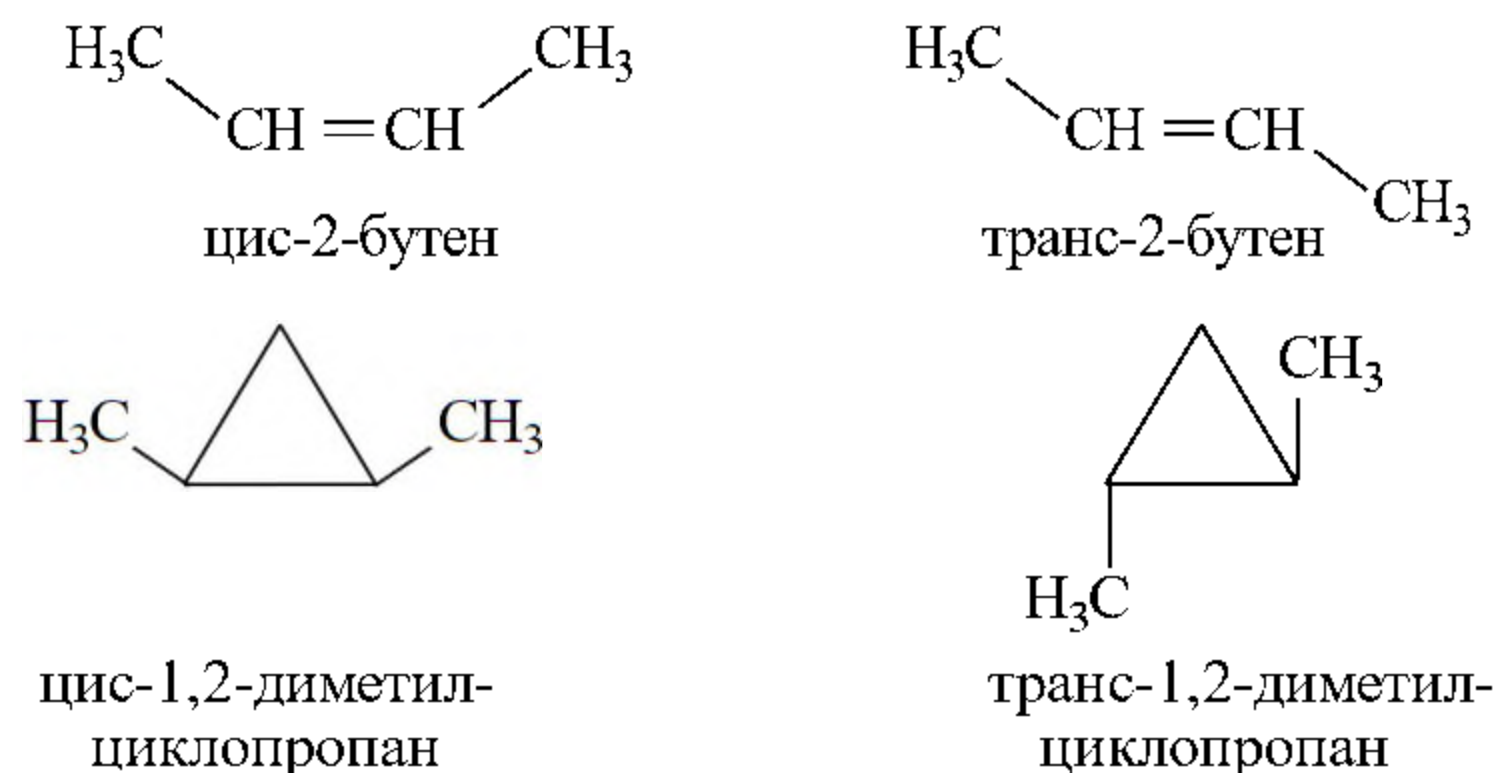
Атомные орбитали углерода, азота, кислорода и других элементов имеют определенную направленность в пространстве, а поэтому образующиеся при перекрывании атомных орбиталей ковалентные связи в структуре молекулы также ориентированы по отношению друг к другу.

Раздел органической химии, изучающий пространственное строение молекул, его влияние на свойства веществ, на направление и скорость органических реакций, называется стереохимией (*от греч.* слова *stereos* — пространственный).

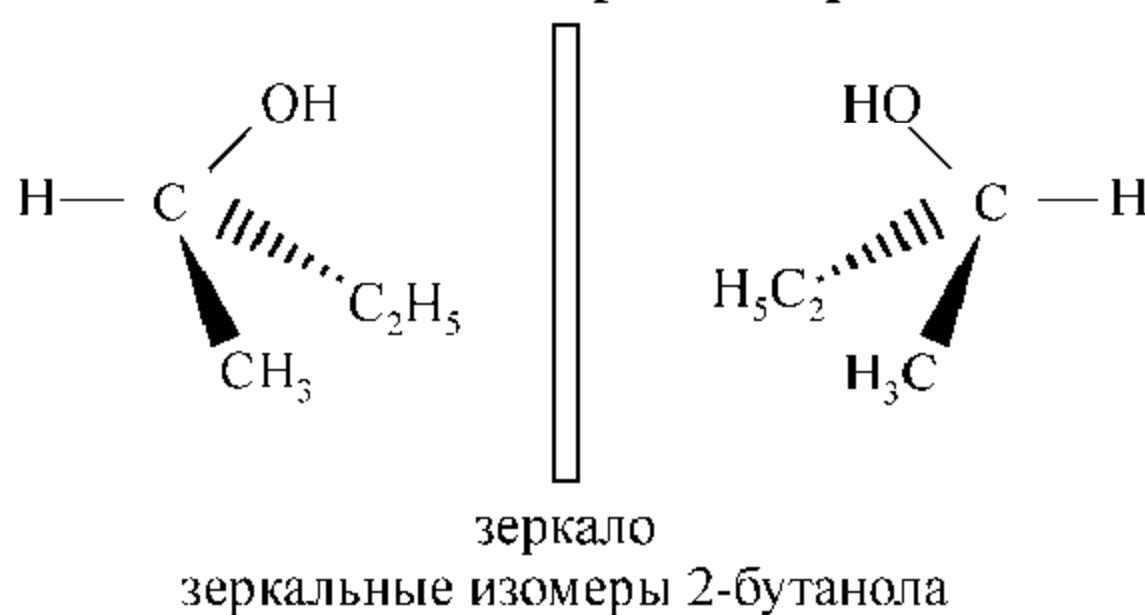
Различное расположение атомов или групп атомов органических молекул в пространстве обуславливает пространственную изомерию органических соединений, т. е. отличия физико-химических свойств органических веществ с одинаковой брутто-формулой в зависимости от пространственного строения молекулы.

Пространственная изомерия может быть геометрической и оптической.

Геометрическая изомерия — изомерия расположения атомов и атомных групп по отношению к двойной связи или жесткому циклу:



Оптическая изомерия — изомерия пространственного расположения атомов и атомных групп у самого атома углерода в sp^3 -гибридизации. Наличие у такого атома углерода четырех различных заместителей предполагает возникновение двух изомеров, несовместимых в пространстве, но являющихся зеркальными отображениями друг друга (отсюда еще одно название оптической изомерии — **зеркальная изомерия**):

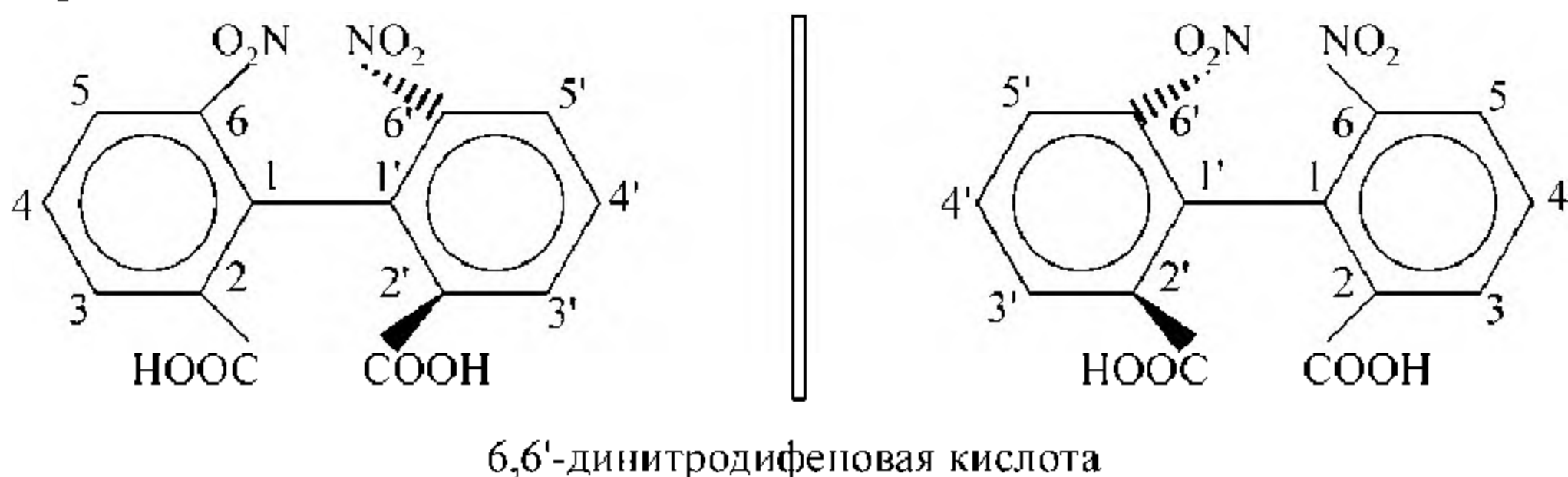


3.4.1. Асимметричность органических молекул

Наличие четырех различных заместителей у sp^3 -гибридизированного атома углерода (такой атом называется асимметрическим и обозначается C^*) обуславливает асимметрию органической молекулы и появление пространственных изомеров — стереоизомеров, несовместимых в пространстве и относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение.

Свойство асимметричных органических соединений существовать в виде двух зеркальных изомеров называется также хиральностью (от *греч.* *cheir* — рука; так как правая и левая руки, будучи зеркальными отражениями друг друга, несовместимы в пространстве). Молекулы соответствующих соединений также называются хиральными, а асимметрический атом углерода — хиральным центром.

Иногда, несмотря на отсутствие в молекуле хиральных атомов углерода, пространственное строение молекулы таково, что в ней отсутствуют элементы симметрии, и следовательно, она хиральна. В таких случаях причиной хиральности служит несимметричность молекулы в целом. Например, молекула 6,6'-динитродифеновой кислоты хиральна и существует в виде двух зеркальных форм вследствие того, что вращение вокруг σ -связи, соединяющей бензольные кольца, затруднено из-за наличия объемных заместителей в орто-положениях:



Таким образом, присутствие в структуре молекулы асимметрических атомов не является строго обязательным условием для проявления оптической изомерии и связанным с ней физическим явлением оптической активности.

3.4.2. Оптическая активность и ее определение

Оптическая активность — свойство веществ изменять направление плоскости колебаний плоскополяризованного света.

В обычном световом излучении колебания векторов электромагнитного поля происходят в разных направлениях перпендикулярно направлению распространения луча (рис. 11а).

Пройдя через поляризатор, свет становится плоскополяризованным (линейнополяризованным). В таком излучении вектор электромагнитного поля колеблется только в одной плоскости, перпендикулярной направлению распространения луча (рис. 11б). Эта плоскость называется плоскостью поляризации света.

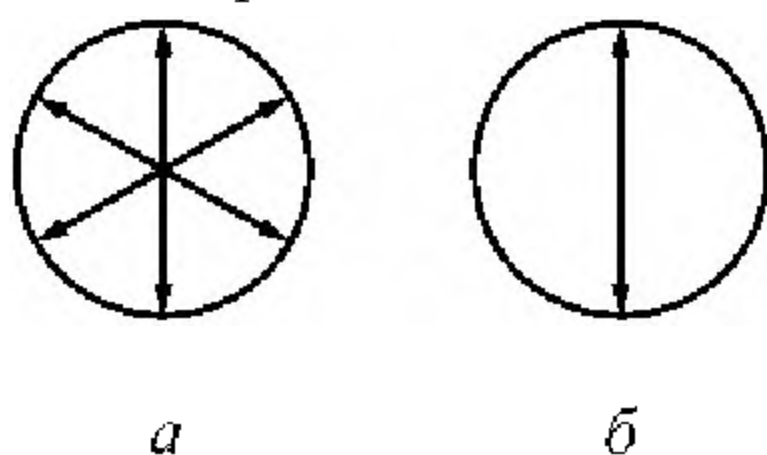


Рис. 11

Обычный свет (а), плоскополяризованный свет (б)

Возникновение оптической активности у хирального соединения объясняется наложением электромагнитных полей плоскополяризованного света и асимметричной органической молекулы.

Измерение оптической активности при прохождении луча плоскополяризованного света через оптически активную среду регистрируется с помощью специальных приборов — поляриметров (классическая схема поляриметра представлена на рисунке 12).

Для проведения работы на поляриметре поляриметрическую трубку заполняют раствором исследуемого вещества известной концентрации таким образом, чтобы на пути луча света не было препятствий (например, пузырьков воздуха). В отсутствие трубки с анализируемым раствором, или если раствор не проявляет оптической активности, поле окуляра будет темным. Это обусловлено тем, что ось пропускания анализатора располагается перпендикулярно оси поляризатора и поляризованный свет не может пройти через анализатор. Внесение в прибор трубки с раствором оптически активного вещества приводит к появлению светового сигнала: вследствие отклонения плоскости поляризации от первоначального направления поляризованный свет частично проходит через анализатор.

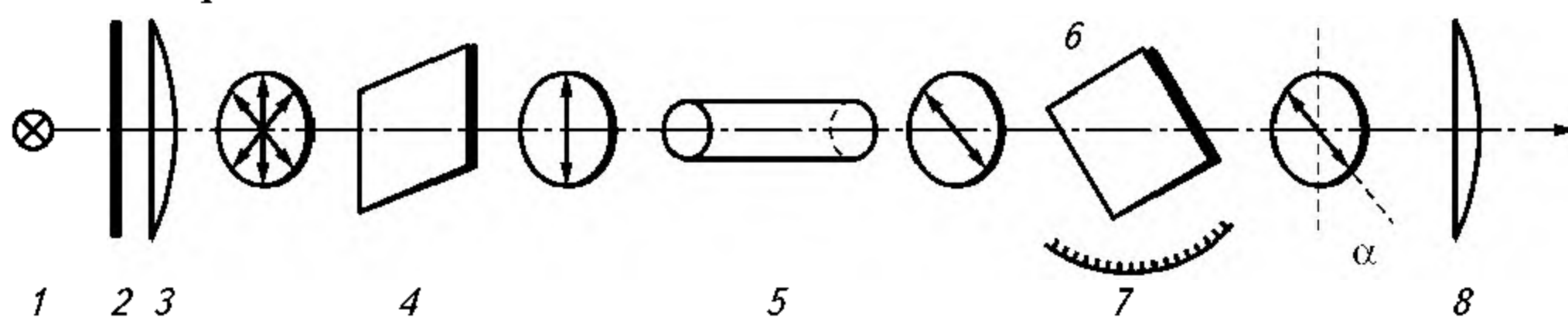


Рис. 12

Принципиальная схема поляриметра:

1 — источник монохроматизированного света; 2 — светофильтр; 3 — конденсор; 4 — поляризатор (чаще всего призма из исландского шпата — призма Николя), пропускающий колебания световых волн только в одной определенной плоскости; 5 — поляриметрическая трубка, в которую помещается раствор исследуемого вещества; 6 — анализатор, по строению аналогичный поляризатору; 7 — отсчетное устройство поляриметра (шкала); 8 — окуляр.

Вращая анализатор, добиваются полного погашения светового луча (что соответствует положению перпендикулярности оси анализатора плоскости колебаний поляризованного света) и по специальной шкале устанавливают угол вращения.

Величина оптического вращения выражается в градусах и называется наблюдаемым оптическим вращением. Угол вращения α является функцией длины трубки, в которую помещают раствор исследуемого соединения, природы как этого соединения, так и растворителя, концентрации растворенного вещества, температуры раствора и длины волны поляризованного света, используемого в опыте. Чтобы исключить влияние посторонних факторов, измерение угла вращения плоскости поляризации проводят при определенных условиях. Чаще всего измерение производится при облучении монохроматическим светом с длиной волны D-линии натрия ($\lambda = 589$ нм) при 20°C . В качестве растворителей используют как воду, так и различные органические растворители (растворитель обязательно должен быть указан).

Зависимость угла вращения от концентрации растворенного вещества выражается формулой

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot l \cdot c,$$

где α — наблюдаемое вращение (в град); t — температура ($^\circ\text{C}$); λ — длина волны пропускаемого света; l — длина поляриметрической трубки (в дециметрах); c — концентрация (г/мл). Величина $[\alpha]_{\lambda}^t$ называется удельным вращением, или удельным углом вращения (для $t = 20^\circ$ и D-линии натрия обозначение соответственно будет $[\alpha]_D^{20}$).

Из данного уравнения видно, что если длина трубки равна 1 дм и концентрация составляет 1 г/мл, то наблюдаемое оптическое вращение соответствует удельному вращению (физический смысл удельного вращения).

Для ряда чистых жидкостей, представляющих собой оптически активные вещества, применяется также следующая формула:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot l \cdot d,$$

где d — плотность (в г/мл).

Удельный угол вращения является константой и важнейшей характеристикой оптически активных веществ. Значения $[\alpha]_{\lambda}^t$ для многих изученных соединений, проявляющих оптическую активность, занесены в справочники наряду с другими физико-химическими константами органических веществ ($t_{\text{пл}}$, $t_{\text{кип}}$, d , n и т. д.).

Оптическое вращение, соответствующее углу поворота анализатора, может происходить как по часовой стрелке (правое или правостороннее вращение, обозначаемое знаком «плюс» (+)), так и против часовой стрелки (левое или левостороннее вращение, обозначаемое знаком «минус» (–)), например (+)-валин, (–)-молочная кислота и т. д. Соответствующие знаки ставятся также перед величиной удельного угла вращения вещества (например, для L-аскорбиновой кислоты $[\alpha]_D^{20} = +23^{\circ}$ (H₂O) и $+48^{\circ}$ (CH₃OH); для L-серина $[\alpha]_D^{20} = -6,83^{\circ}$ (H₂O)).

Вместо знаков (+) и (–) употребляются также прописные латинские буквы d- и l-, соответственно (например, l-ментол, d-глюкоза, d-пенициллин и т. д.). Необходимо отметить, что в современной литературе символы d- и l- употребляются сравнительно редко (чаще используются (+) и (–)).

3.4.3. Номенклатура оптически активных органических соединений

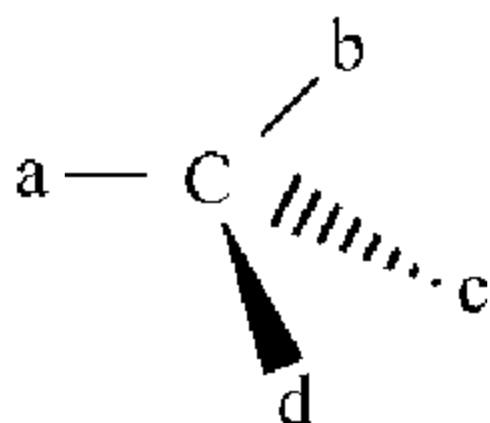
В настоящее время существует несколько видов номенклатуры для обозначения изомеров оптически активных соединений. Помимо указанных в предыдущей главе обозначений для оптических изомеров по направлению угла вращения плоскости поляризации (+, – или d-, l-) существуют две общепринятые номенклатуры оптически активных органических соединений: номенклатура Кана — Ингольда — Прелога (R,S-номенклатура) и D,L-номенклатура.

3.4.3.1. Номенклатура Кана — Ингольда — Прелога (R,S-номенклатура)

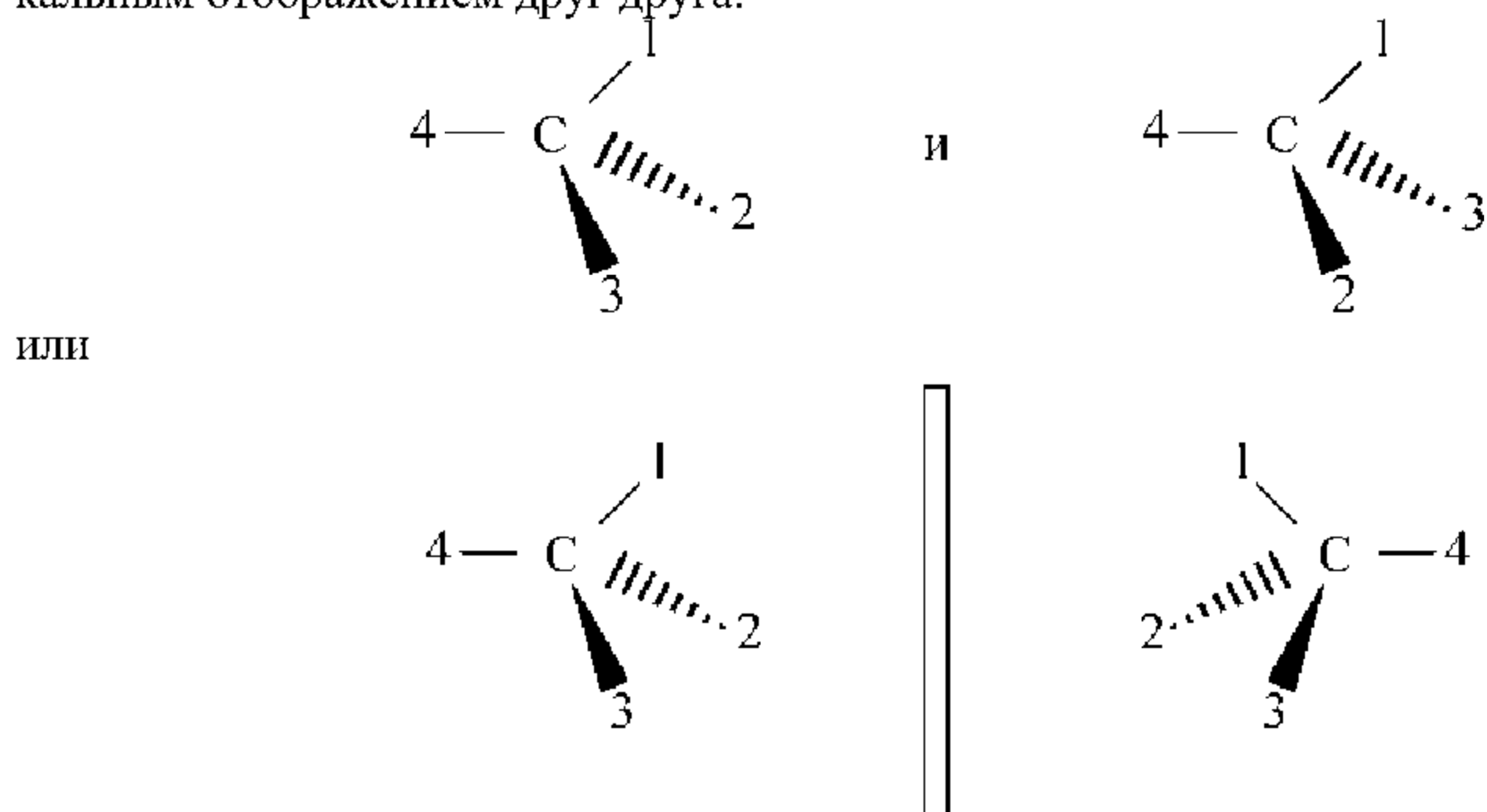
R,S-номенклатура, предложенная в 1950-х гг. Р. Каном, К. Ингольдом и В. Прелогом (после установления в 1951 г. абсолютной конфигурации натрий-рубидиевой соли (+)-винной кислоты), оказалась наиболее удачной для описания оптически активных соединений, поскольку с помощью относительно несложных правил позволяет описать абсолютную конфигурацию подобных веществ.

В настоящее время номенклатура Кана — Ингольда — Прелога является общепринятой для описания веществ, проявляющих пространственную, как геометрическую (E,Z-), так и оптическую (R,S-), изомерию.

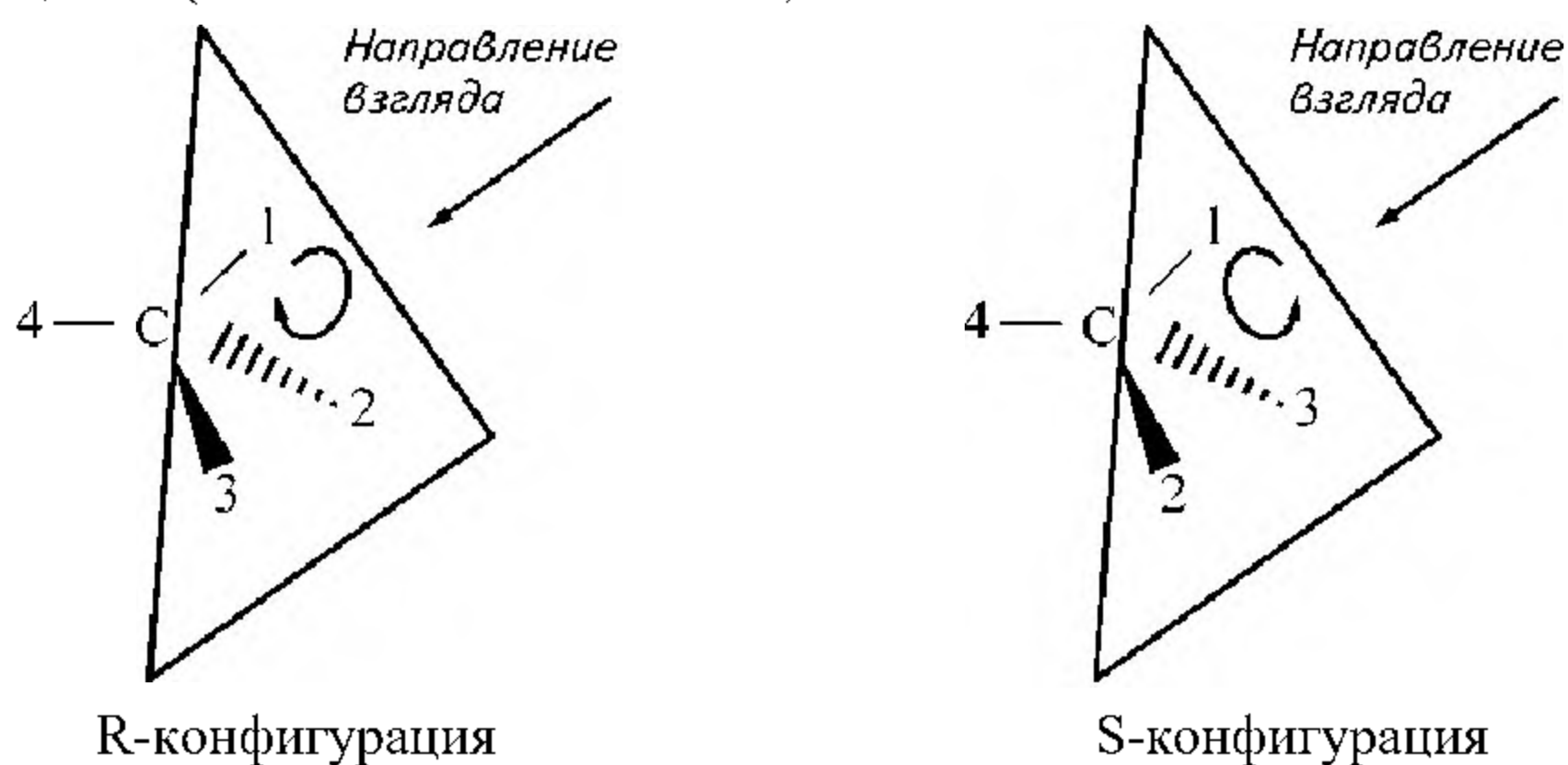
R,S-система основана на определении старшинства заместителей вокруг асимметричного атома (хирального центра) в соответствии с имеющимися правилами. При этом асимметричный атом углерода изображается в центре тетраэдра, в четырех вершинах которого находятся заместители a, b, c, d (атомы или атомные группы), связанные ковалентными связями с этим атомом. Данное изображение соответствует реальному строению органической молекулы, в которой атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации образует тетраэдрическую структуру. Стандартное изображение тетраэдра в R,S-номенклатуре представляется следующим образом:



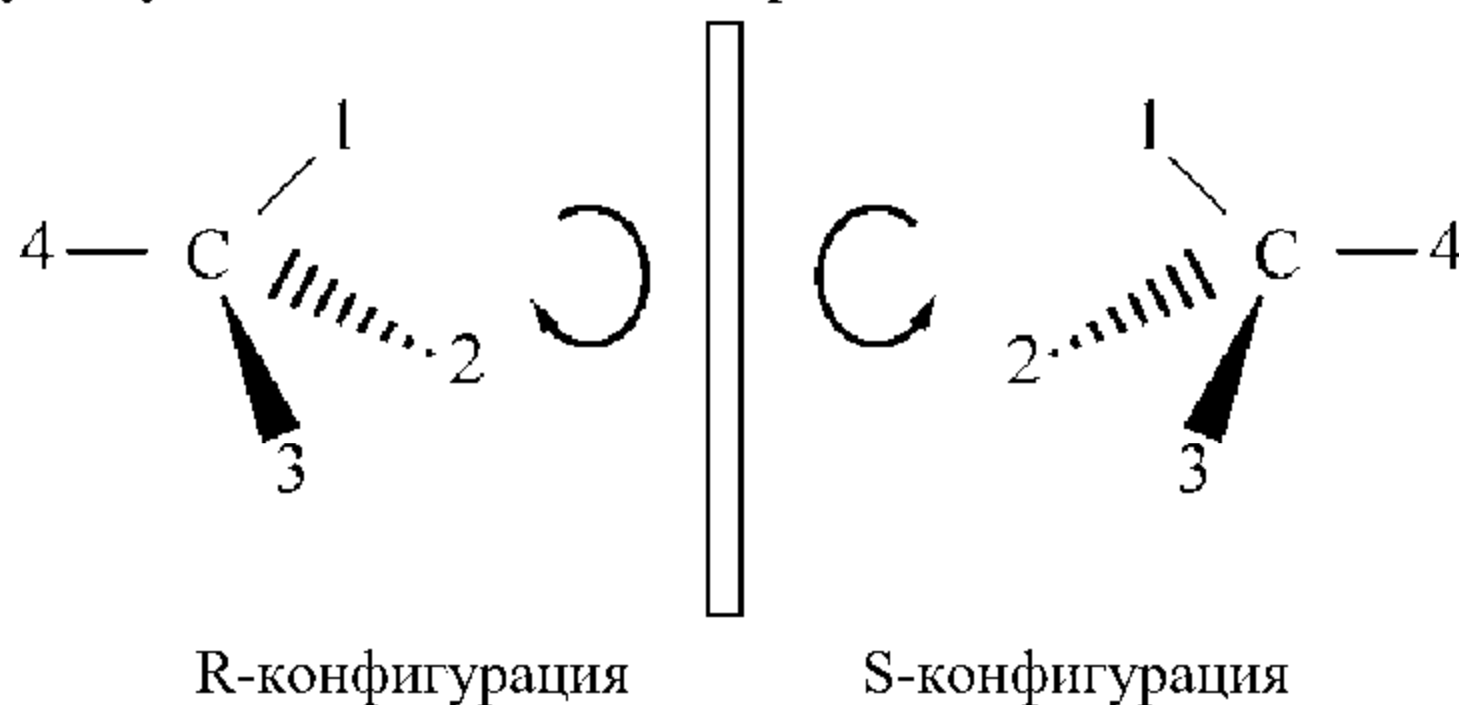
Заместители вокруг хирального центра в проекциях Кана — Ингольда — Прелога обычно располагаются таким образом, чтобы младший заместитель, обозначаемый цифрой 4, находился слева, старший заместитель, обозначенный цифрой 1, — справа вверху (заместители 1 и 4, как и асимметрический атом углерода — хиральный центр, лежат в плоскости проекции тетраэдра). Промежуточные по старшинству заместители, обозначаемые цифрами 2 (более старший) и 3 (менее старший), располагаются внизу справа: один — над плоскостью проекции тетраэдра, другой — под этой плоскостью. Как нетрудно заметить, в этом случае возможны два варианта структур, отличающихся положением заместителей 2 и 3 и несовместимых друг с другом в пространстве, но являющихся зеркальным отображением друг друга:



Для того чтобы провести обозначение, показывающее, какой из этих двух зеркальных изомеров перед нами, мысленно сконструируем треугольник из групп 1, 2 и 3 и представим четвертую группу за этим треугольником (позади хирального центра). Если при движении по часовой стрелке вокруг оси, соединяющей асимметрический атом с 4-м заместителем, сохраняется последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, то конфигурация хирального центра определяется как R (от *лат. rectus* — правый). Если старшинство заместителей понижается в том же порядке при движении против часовой стрелки, то система имеет конфигурацию S (от *лат. sinister* — левый):



Как нетрудно убедиться, R- и S-изомеры действительно являются зеркальными:



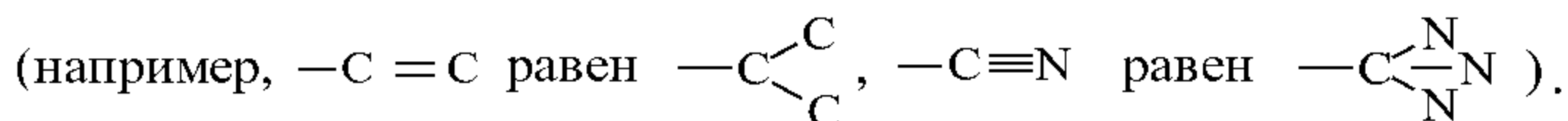
Никакие повороты и перевороты тетраэдра не могут изменить конфигурацию оптически активного соединения.

Правила старшинства заместителей вокруг асимметрического атома в данной номенклатуре можно сформулировать следующим образом.

1. Старшинство заместителей в первую очередь определяется атомным номером (атомной массой) первого атома заместителя (в данном случае — примыкающего к углероду двойной связи). Заместитель с большим атомным номером (атомной массой) старше заместителя с меньшим атомным номером (атомной массой).

2. Если старшинство заместителя нельзя определить по первому атому, то необходимо провести сравнение по второму, а при необходимости — и по следующим атомам.

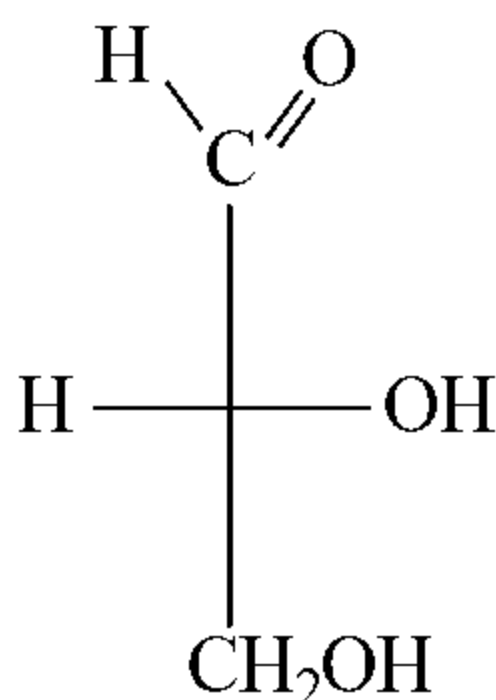
3. Атом, связанный двойной или тройной связью, учитывается соответственно за два или три атома:



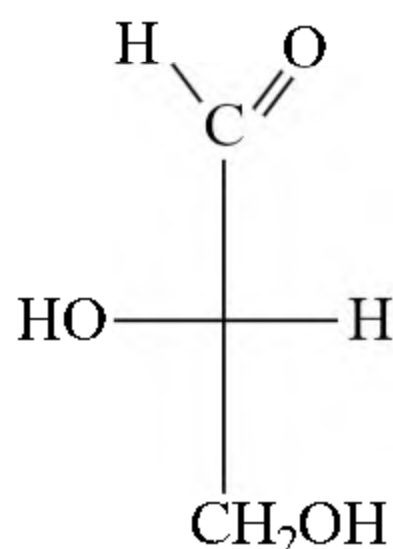
Важнейшим достоинством R,S-номенклатуры является возможность отобразить истинную пространственную структуру оптически активного соединения (абсолютную конфигурацию). К недостаткам данной номенклатуры можно отнести относительную сложность изображения соединений с несколькими асимметрическими атомами углерода (на конкретном примере это будет проиллюстрировано ниже).

3.4.3.2. D,L-Номенклатура

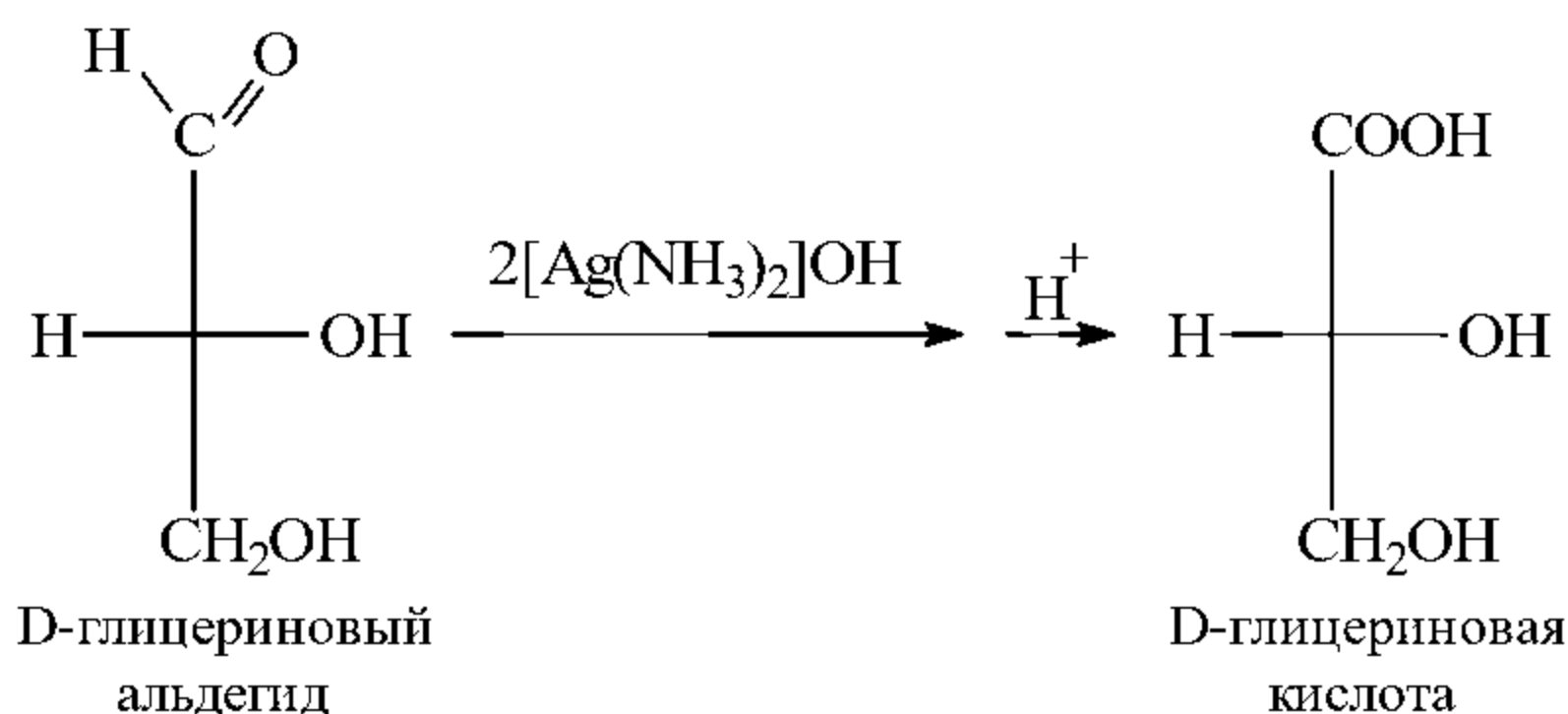
D,L-номенклатура, предложенная русским ученым М. А. Розановым в 1906 г., стала одной из первых попыток систематизировать известные к тому времени оптически активные вещества. В качестве стандарта (отправной точки) в данной номенклатуре была выбрана молекула глицеринового альдегида (+), или D-, изомеру которого была приписана следующая конфигурация:



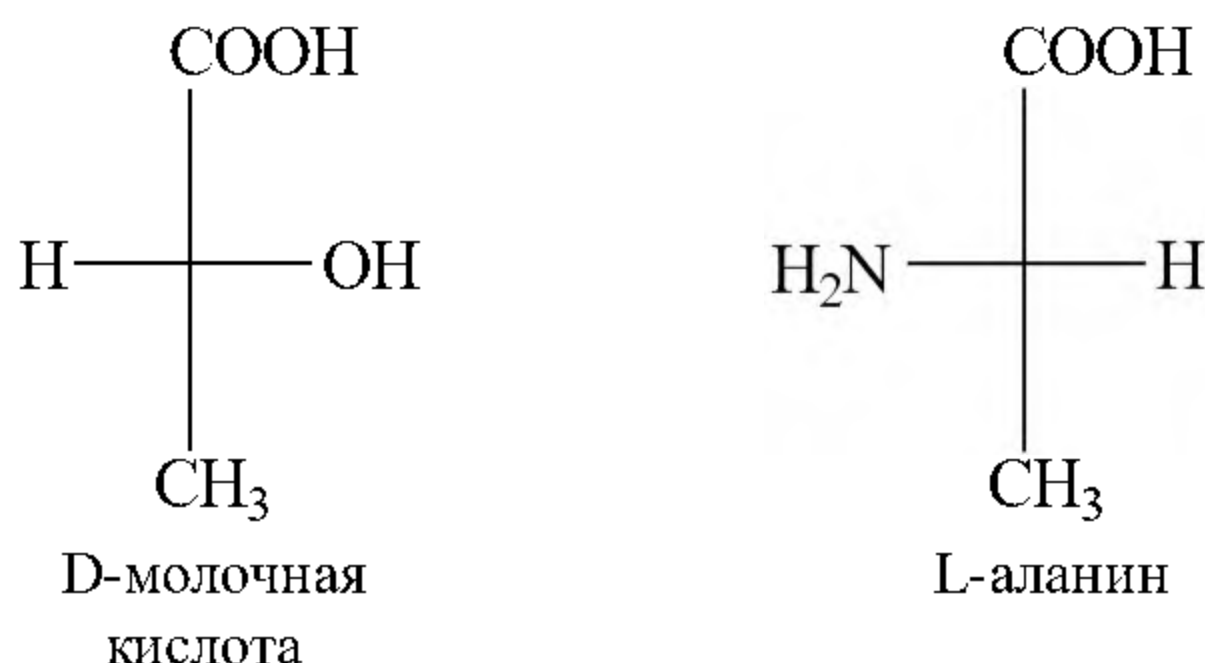
Соответственно его зеркальному изомеру (–), или L-глицериновому альдегиду, была приписана конфигурация:



При этом постулировалось, что любые превращения функциональных групп, связанных с асимметрическим атомом, не затрагивающие его пространственную структуру, будут иметь ту же конфигурацию. Например:



Функциональные производные, полученные таким образом, объединяют общим понятием «ряд», т. е. соответствующие оптически активные соединения относятся либо к D-ряду, либо к L-ряду. Принадлежность к тому или иному ряду формально может быть определена по расположению неуглеродной функциональной группы в горизонтальной плоскости: расположение ее справа соответствует D-конфигурации, расположение слева — L-конфигурации. Вверху проекции молекулы располагается атом углерода в более высокой степени окисления (чаще всего это альдегидная или карбоксильная группа), например:

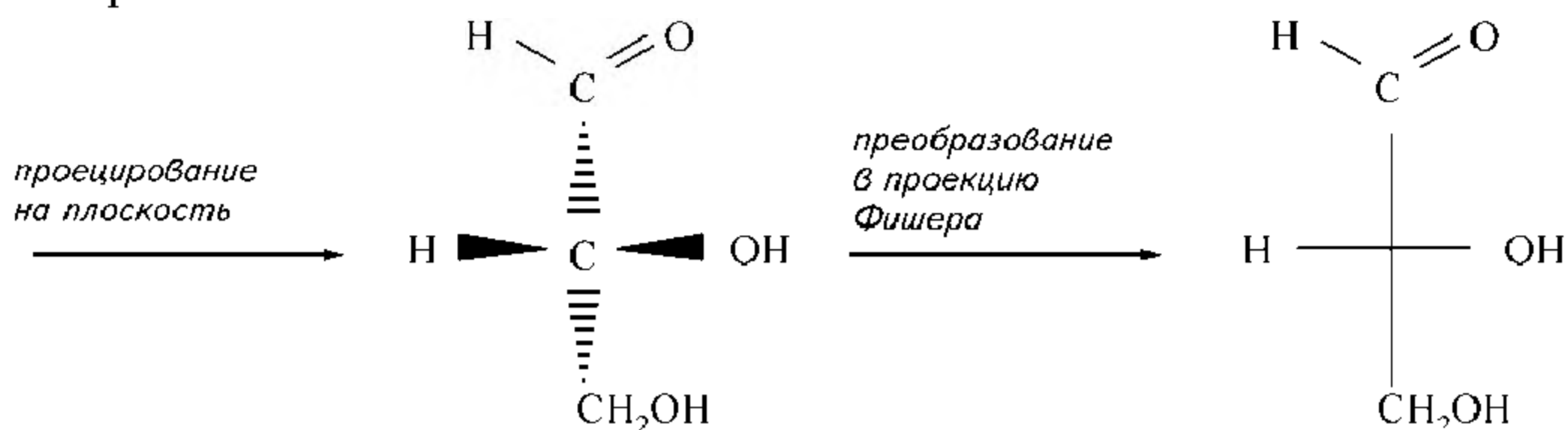


Вследствие сравнения с «эталоном», в роли которого выступает глицериновый альдегид, подобные конфигурации называются также относительными конфигурациями оптически активных веществ.

Если соединение содержит несколько асимметрических атомов, необходимо указывать тот из них, который определяет принадлежность к D- или L-ряду. Так, например, в молекулах углеводов атом углерода, ответственный за принадлежность к тому или иному ряду, — ближайший к гидроксиметильной группе.

Способ изображения D- или L-изомеров в виде «крестовидных» формул носит название проекционных формул Фишера (чаще называемых просто проекциями Фишера). В местах пересечения вертикальных и горизонтальных линий расположены асимметрические атомы углерода (которые, как правило, не указываются во избежание путаницы с обычными структурными формулами).

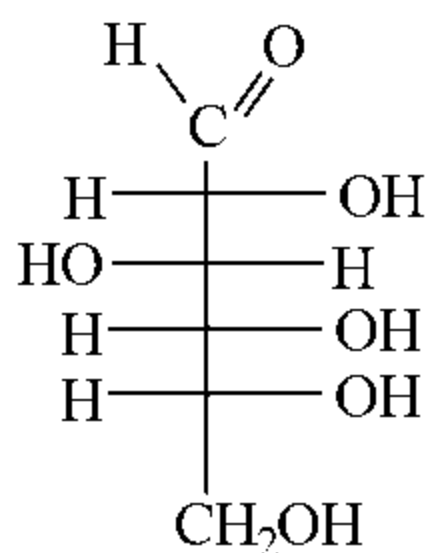
Проекция Фишера образуется путем «сплющивания» определенным образом тетраэдра в плоскости, где расположен асимметрический атом углерода. Покажем преобразование тетраэдра, изображенного в проекции Кана — Ингольда — Прелога, в проекцию Фишера:



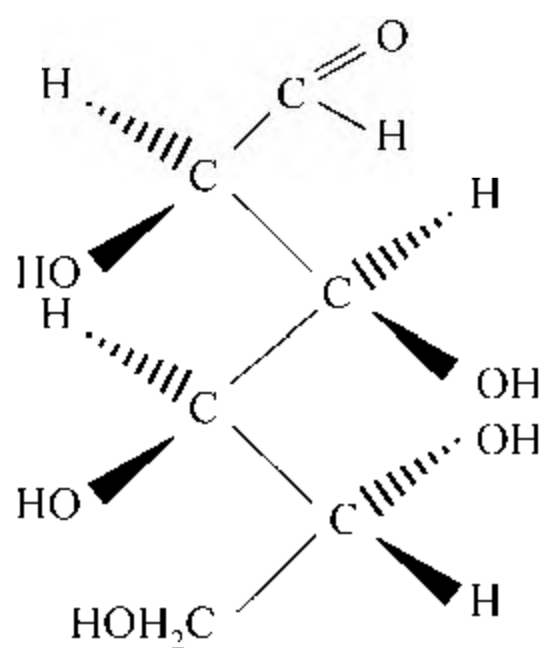
Раскрытие проекции Фишера и преобразование ее в тетраэдр проводится в обратном порядке: горизонтальные линии изображаются жирными клиньями, вертикальные — штрихованными, после чего данные связи соответствующим образом выводятся из плоскости проекции с образованием тетраэдра. Далее полученный тетраэдр может быть повернут с образованием канонической формы проекции Кана — Ингольда — Прелога, что позволит определить абсолютную конфигурацию соединения, изображенного с помощью проекций Фишера.

Проекция Фишера нельзя выводить из плоскости и поворачивать на 90 или 270° — это ведет к обращению конфигурации (сохранение конфигурации происходит только при повороте на 180°).

Проекция Фишера широко применяются для изображения формул гидроксикислот, углеводов и т. п. Основное достоинство этих проекций — относительная простота и наглядность. Сравнивая запись формулы D-глюкозы в проекции Фишера



с записью этой формулы в проекции Кана — Ингольда — Прелога (точное название D-глюкозы в R,S-номенклатуре — 2R,3S,4R,5R-пентагидроксигексаналь).



Нетрудно заметить, что изображать молекулу D-глюкозы значительно проще именно в проекции Фишера.

3.4.4. Виды оптических изомеров

Стереоизомеры не представляют собой единую группу и могут быть разделены на два класса: энантиомеры и диастереомеры.

Энантиомеры (полные оптические изомеры) — оптические изомеры, отличающиеся конфигурацией всех асимметрических атомов углерода. Именно к веществам этого класса применимы термины «зеркальные изомеры» и «оптические антиподы».

Энантиомеры обладают одинаковыми температурами плавления и кипения, плотностью, растворимостью; они с одинаковой скоростью вступают в химические реакции и т. д.

Единственное их различие — направление вращения плоскости поляризации: энантиомеры вращают ее на одинаковый угол, но в разных направлениях.

Соответственно, никакими физическими или химическими аналитическими методами, кроме поляриметрического анализа, нельзя различить энантиомеры. Типичные примеры энантиомеров — (+)- и (-)-молочная кислота.

Диастереомеры (неполные оптические изомеры) — оптические изомеры, отличающиеся конфигурацией одного или нескольких (но не всех) асимметрических атомов.

В отличие от энантиомеров, молекулы диастереомеров не отражаются друг в друге, как в зеркале; диастереомеры значительно различаются по своим свойствам: они имеют разные температуры плавления и кипения, различную растворимость в одних и тех же растворителях, с разной скоростью вступают в химические реакции.

Вследствие этого различить диастереомеры относительно легко. Различия свойств диастереомеров позволяют квалифицировать их как индивидуальные вещества (например, L-винная и мезо-винная кислоты).

Количество оптических изомеров зависит от количества асимметрических атомов, и максимальное их число определяется формулой

$$N = 2^n,$$

где N — максимально возможное число оптических изомеров; n — количество асимметрических атомов в составе соединения.

В простейшем случае, при $n = 1$, мы имеем дело с двумя оптическими изомерами, которые, согласно определению, могут быть только энантиомерами. Появление диастереомеров возможно, начиная с $n = 2$.

Рацемат — эквимольная смесь оптических антиподов.

Поскольку количества их в этой смеси равны, вращение плоскости поляризации одного полностью уничтожается противоположным вращением другого, вследствие чего рацемат не имеет оптической активности. Обозначение рацемата может быть (\pm) - или d, l.

3.4.5. Выделение и очистка оптически активных веществ

Поскольку в ходе обычных химических реакций получается, как правило, рацемат, актуальной является проблема его разделения и выделения в чистом виде одного или обоих компонентов рацемической смеси. Существуют три главных классических метода разделения рацематов на оптические изомеры.

1. Механический отбор. При определенных условиях составляющие рацематы кристаллизуются в виде правой и левой форм отдельно, причем их кристаллы по форме относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение (явление энантиоморфизма).

Такие кристаллы можно механически разделить, например, с помощью сильной лупы и пинцета. В частности, так кристаллизуется аммонийнатриевая соль винной кислоты при температуре ниже 28°C.

Механический метод разделения изрядно трудоемок, относительно малонадежен и возможен только для ограниченного числа соединений, образующих достаточно крупные и хорошо различимые энантиоморфные кристаллы. Поэтому данный метод разделения применяется весьма редко.

2. Биологический отбор основан на том, что различные микроорганизмы (равно как и другие живые организмы) способны потреблять в процессе жизнедеятельности какую-либо одну из оптически активных форм. Другая форма остается в среде и может быть выделена из остатка. Так, например, чернильная плесень потребляет преимущественно (+)-винную кислоту, и если выращивать плесень на растворе виноградной кислоты (являющейся природным рацематом), то в этом растворе останется только (-)-винная кислота.

Биологический метод разделения относительно прост, позволяет получить один из энантиомеров практически в чистом виде, однако может быть использован в отношении ограниченного числа соединений, могущих выступать в роли метаболитов для микроорганизмов.

3. Кристаллизация диастереомеров (химический метод). Сущность метода состоит в переводе обоих энантиомеров в диастереомеры с последующим их разделением.

При этом на рацемат действуют определенным оптическим изомером, вступающим в химическое взаимодействие с компонентами рацемата.

В результате образуется пара диастереомеров, различающихся своей растворимостью, вследствие чего при кристаллизации смеси в твердой фазе преобладает тот из диастереомеров, который имеет меньшую растворимость (второй диастереомер, имеющий большую растворимость, соответственно будет преобладать в растворе).

В качестве агентов разделения используются природные соединения, являющиеся продуктами жизнедеятельности живых организмов и поэтому представляющие собой индивидуальные энантиомеры (органические основания — алкалоиды бруцин, эфедрин, стрихнин; органические кислоты — (+)-винная, (+)-яблочная; природные аминокислоты и ряд других соединений).

В свою очередь, полученные таким образом компоненты разделяемого рацемата могут быть использованы далее в качестве вторичных агентов для разделения других рацемических смесей.

Данный способ разделения рацематов получил также название оптического расщепления.

3.5. Электронные эффекты в органической химии

3.5.1. Поляризация связей насыщенных соединений. Индуктивный эффект

Большинство органических соединений состоит из атомов с различной электроотрицательностью.

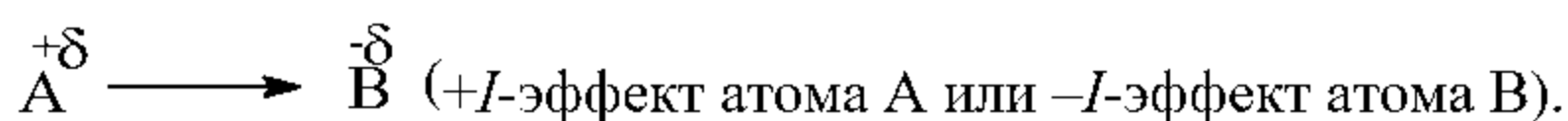
Атомы правой части Периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева сильнее притягивают электроны и являются более электроотрицательными по сравнению с элементами левой части таблицы.

Углерод и водород имеют приблизительно одинаковую электроотрицательность, и поэтому считается, что ковалентная связь С–Н полярностью не обладает, однако атомы типа кислорода, азота и галогенов более электроотрицательны, а ковалентная связь этих элементов с углеродом поляризована.

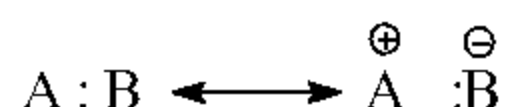
Способность атомов вызывать поляризацию связей в молекуле за счет электроиндукции называют индуктивным (или индукционным) эффектом.

Если при поляризации ковалентной σ -связи максимум электронной плотности (электронная пара связи) смещается к рассматриваемому атому или группе атомов с образованием на нем частичного отрицательного заряда (δ^-), то считают, что данный атом или группа атомов обладают отрицательным индуктивным эффектом ($-I$ -эффект); если рассматриваемый фрагмент молекулы отталкивает максимум электронной плотности ковалентной связи с приобретением положительного частичного заряда (δ^+), то он обладает положительным индуктивным эффектом ($+I$ -эффект).

Индуктивный эффект обозначают стрелкой вдоль ковалентной σ -связи:



В соответствии с теорией резонанса он может быть представлен следующими предельными структурами:



Указанный тип поляризации обусловлен природой атомов и называется статической поляризацией, а индуктивный эффект — статическим индуктивным эффектом. Однако поляризация связи может проявляться и во время протекания реакции под действием внешнего электрического поля реагента. Наблюдаемая поляризация является временной, она исчезает при отсутствии источника и поэтому называется динамической, а соответствующий индуктивный эффект — динамическим индуктивным эффектом.

Индуктивный эффект быстро уменьшается с увеличением числа связей между атомами.

Положительным индуктивным эффектом обладают отрицательно заряженные атомы и алкильные группы. Атом обладает тем большим $+I$ -эффектом, чем левее и ниже он находится в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева.

Отрицательный индуктивный эффект увеличивается для атомов, расположенных правее и выше в периодической таблице.

Величина индуктивного эффекта для одного и того же атома зависит от степени гибридизации орбиталей; чем больше s -характер соответствующей орбитали, тем больше ее электроотрицательность и больше $-I$ -эффект или меньше $+I$ -эффект атома.

3.5.2. Поляризация связей ненасыщенных соединений

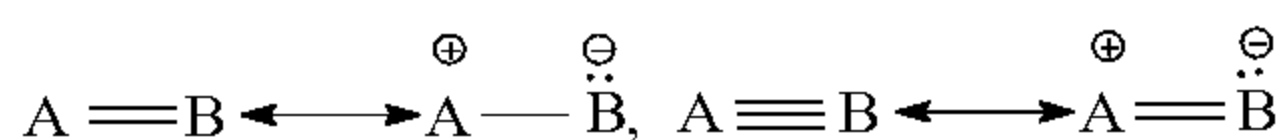
3.5.2.1. Сопряженные π -связи. Мезомерный эффект

При наличии в органических соединениях легко поляризующихся π -связей влияние атомов на полярность молекулы проявляется в значительно большей степени, так как электроны двойных и тройных связей менее прочно удерживаются около ядер и поэтому более подвижны.

Для обозначения смещений кратных связей используют изогнутую стрелку:



В соответствии с методом ВС распределение электронной плотности молекулы отражается как среднее между предельными структурами:



Высокая диффузность орбиталей π -связи обуславливает ее способность к перекрыванию (сопряжению) с электронными облаками соседних π -связей или p -атомных

орбиталей (атомы с неподеленной парой электронов, свободным электроном, положительным или отрицательным зарядом). Боковое перекрывание рядом расположенных p -орбиталей (рис. 13) приводит к образованию соединений с сопряженными связями с многоцентровыми делокализованными π -молекулярными орбиталями (единой π -связью).

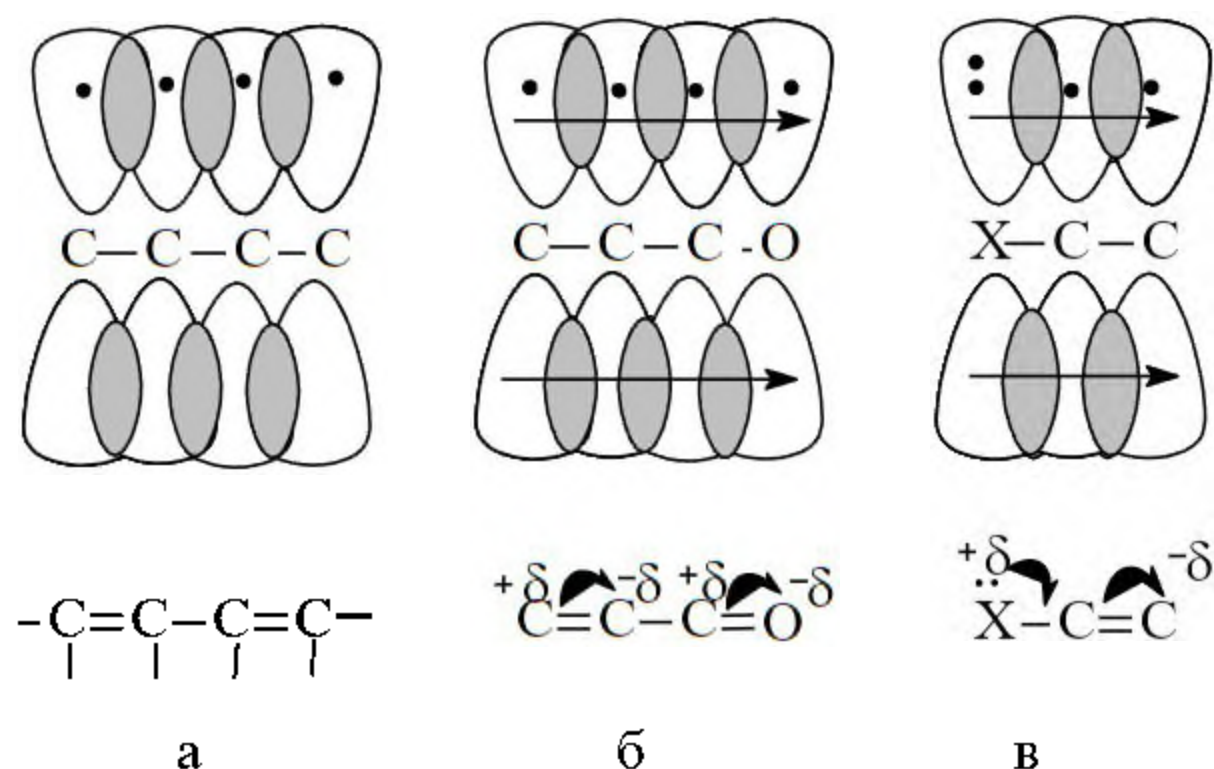


Рис. 13

Перекрывание атомных p -орбиталей при π - π -сопряжении (а, б) и n - π -сопряжении (в)

Условно обозначено: степень сопряжения — интенсивностью штриховки, количество электронов на p -орбиталях — числом точек, направление смещения электронной плотности — стрелками.

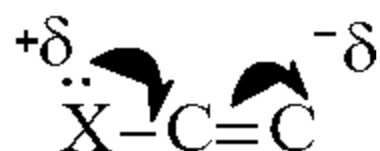
Если в молекуле происходит поляризация сопряженных π -связей со смещением электронных пар к соседним атомам, то такой эффект называется мезомерным, или резонансным.

Обозначается М-эффект изогнутой стрелкой в сторону атома смещения электронной пары.

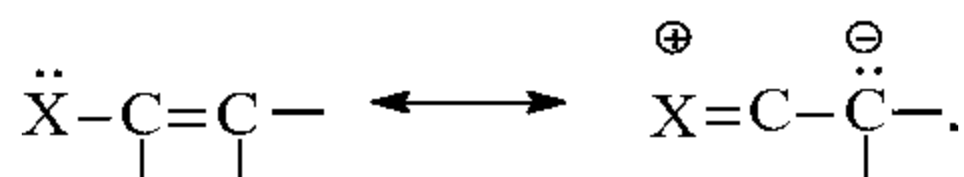
В отличие от индуктивного, мезомерный эффект обуславливает чередующуюся поляризацию связей и передается по цепи сопряжения без затухания.

Считается, что атом или группа атомов, отдающая электроны и приобретающая при этом частичный положительный заряд, обладает положительным мезомерным эффектом (+М-эффект), а группа атомов, притягивающая электроны и приобретающая при этом повышенную электронную плотность, — отрицательным мезомерным эффектом (−М-эффект).

+М-эффектом обладают атомы с неподеленной парой электронов и соединенные с π -связью ($\ddot{X}-C=C-$). Смещение электронов обусловлено возникающим при этом n - π -сопряжением (рис. 13в), в результате которого электронная плотность p -орбитали с двумя электронами уменьшается, а π -связи — увеличивается:

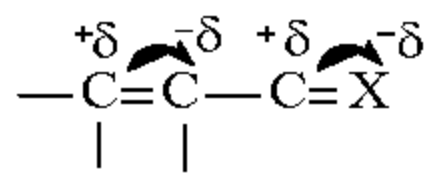


В соответствии с теорией резонанса истинное распределение электронной плотности является средним между предельными структурами:

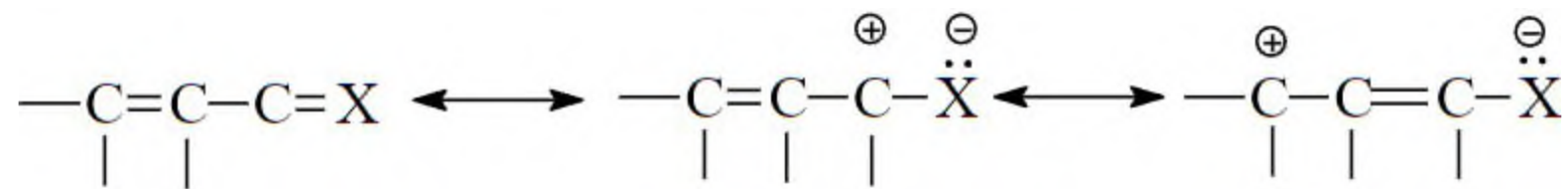


Примерами групп с + М-эффектом являются $-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{N}HR$, $-\ddot{N}R_1R_2$, $-\ddot{O}H$, $-\ddot{O}R$, атомы галогенов и некоторые другие.

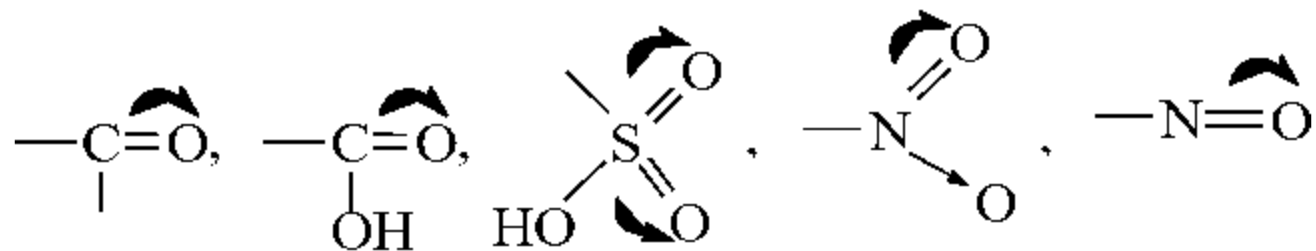
Группы, имеющие в своем составе электроотрицательные атомы и поляризованную π -связь, обладают $-M$ -эффектом за счет π - π -сопряжения (рис. 13б):



Распределение электронной плотности сопряженной системы в этом случае описывается следующими предельными структурами:



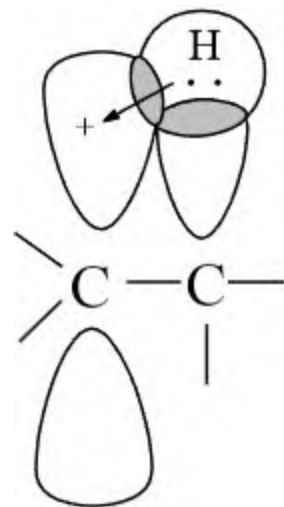
Примерами групп с $-M$ -эффектом являются:



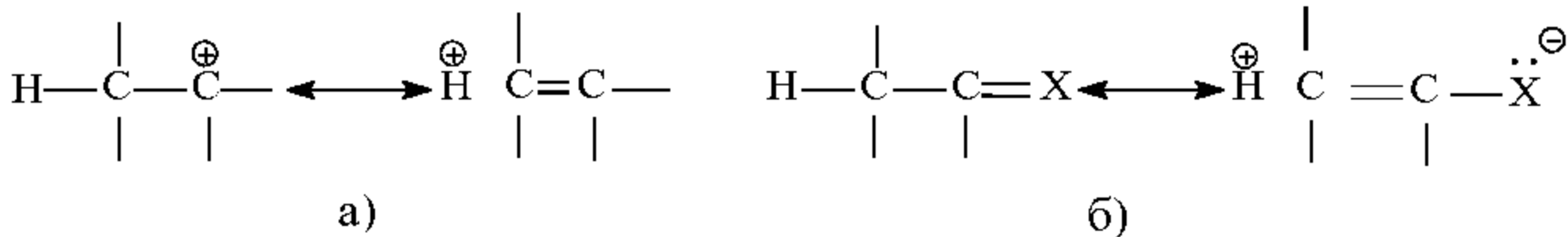
Мезомерный эффект, проявляющийся в молекуле без ее участия в химической реакции, называется статическим. Мезомерный эффект, проявляющийся в молекуле в процессе протекания реакции, называется динамическим (электромерным) и чаще всего именно он определяет скорость реакции и состав образующихся продуктов.

3.5.2.2. Сверхсопряжение

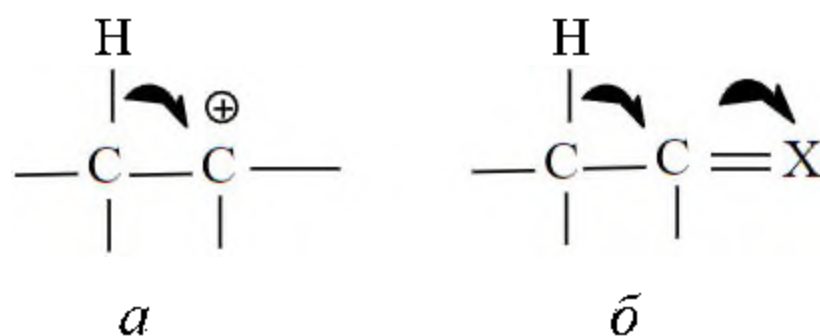
Под гиперконъюгацией (эффект сверхсопряжения, эффект Натана — Бейкера) понимают эффект перекрывания α -СН-связи алифатического радикала с вакантной или частично заполненной p -орбиталью атома углерода с образованием общей молекулярной орбитали:



Согласно теории резонанса распределение электронной плотности для карбока-
тиона (a) и молекулы с π -связями (b) определяется предельными структурами:



Иногда этот эффект изображают с применением изогнутых стрелок:



Гиперконъюгация (σ – π -сопряжение) приводит к смещению пары электронов α -СН σ -связи к sp^2 -гибридизированному атому углерода (+М-эффект α -СН-связи) и увеличивает подвижность и кислотные свойства атома водорода. Эффект сопряжения проявляется тем сильнее, чем больше молекула содержит α -СН-связей.

В отличие от +М-эффектов атомов с неподеленными парами электронов, +М-эффект гиперконъюгации значительно слабее из-за низкой поляризуемости σ -связи.

3.6. Основные положения теории химических реакций органических соединений

3.6.1. Кислоты и основания

Кислотно-основная классификация соединений позволяет рассматривать многие химические реакции органических молекул как кислотно-основное взаимодействие.

В зависимости от природы реагирующих частиц и условий реакции различают несколько способов классификации кислот и оснований.

Первый способ классификации кислот и оснований был предложен Аррениусом в конце XIX в. и базируется на разработанной им теории электролитической диссоциации соединений в водных растворах. В соответствии с этой теорией к кислотам относят соединения, диссоциирующие в воде с образованием катионов водорода (H^+), основания при диссоциации образуют анионы гидроксильной группы (HO^-).

В связи с тем, что многие реакции идут в неводных растворах, Бренстедом и Лоури в начале XX в. была предложена более общая классификация кислот и оснований, построенная на способности соединений принимать или отдавать протоны (протолитическая теория). В соответствии с этой классификацией к кислотам относят вещества, отдающие в растворе протон (доноры протонов), к основаниям — соединения, принимающие протон (акцепторы протонов). Классификация Бренстеда — Лоури справедлива для водных и неводных растворов.

Согласно теории строения химических соединений чем полярнее связь «водород — кислотный остаток» и чем больше стабильность (меньше внутренняя энергия) образующегося аниона, тем легче протекает кислотная диссоциация (больше константа кислотной диссоциации K_a) и соответственно выше кислотные свойства молекулы. Присутствующие в молекуле электронодонорные заместители уменьшают полярность связи «водород — кислотный остаток» и не способствуют стабилизации образующегося аниона кислотного остатка, поэтому уменьшают кислотные свойства соединения, а электроноакцепторные — увеличивают.

Основность соединения и соответственно константа основности (K_b) будет тем больше, чем выше подвижность неподеленной пары электронов, взаимодействующей с протоном. Электронодонорные заместители повышают подвижность электронов и увеличивают основность молекулы, электроноакцепторные — уменьшают.

Согласно Бренстеду — Лоури, кислотно-основные взаимодействия образуют частицы, отличающиеся от исходных количеством атомов водорода:



Предложено называть сопряженной парой две частицы, различающиеся только содержанием одного протона (HA и $A:^-$, HB^+ и $B:$).

Частица из сопряженной пары, имеющая больше протонов, называется сопряженной кислотой (HA , HB^+), другая — сопряженным основанием ($A:^-$, $B:$).

Интенсивность кислотно-основного взаимодействия характеризуется константой равновесия.

В сопряженной паре чем сильнее кислота (больше K_a), тем слабее основание, и наоборот.

Кислотно-основное равновесие всегда смещено в сторону образования более слабой кислоты и более слабого основания.

Изучение закономерностей кислотно-основных равновесий и многих химических реакций позволило Льюису предложить более общую классификацию кислотно-основного взаимодействия, основанную на электронной теории строения химических соединений.

По классификации Льюиса к кислотам относят соединения, являющиеся акцепторами пары электронов из-за наличия вакантной орбитали, к основаниям — соединения с донорной электронной парой.

Исходя из предложенной классификации, к кислотам Льюиса относятся не только кислоты Аррениуса и Бренстеда — Лоури, но и частицы с вакантными орбиталями: катионы элементов (в том числе и карбокатионы $\text{—}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{—}$), соли и окислы типа AlCl_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , BF_3 , Al_2O_3 и др.

К основаниям Льюиса относят основания Аррениуса и Бренстеда — Лоури, частицы с неподеленной парой электронов: анионы элементов (в том числе карбанионы $\text{—}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{—}$), молекулы, содержащие атомы азота, кислорода, галогенов и некоторых других, π -связи ненасыщенных и ароматических органических соединений.

Предложенная Льюисом кислотно-основная классификация соединений и образующихся в ходе химических реакций промежуточных частиц не позволяет учитывать природу и особенности электронного строения атомов, существенно влияющих на механизм реакции и состав конечных продуктов.

В настоящее время кислоты и основания Льюиса дополнительно классифицируют (Пирсон) на жесткие и мягкие в зависимости от их способности поляризоваться в процессе кислотно-основных взаимодействий.

3.6.2. Реагенты и субстраты

Из двух участвующих в химической реакции частиц реагентом называют частицу более простого строения, более сложного строения — субстратом.

Если в реакции участвует органическое и неорганическое соединение, то реагентом считают неорганическую молекулу.

В соответствии со способностью реагентов отдавать или присоединять электроны, они делятся на радикальные (R), электрофильные (E) и нуклеофильные (N).

К радикальным относятся реагенты, участвующие в реакции в виде частицы с неспаренным электроном.

Примерами радикальных реагентов являются атомы галогенов (Гал^\bullet), бирадикалы ($\text{O}^\bullet\text{—O}^\bullet$, SO_2^\bullet), радикалы из перекисных и других органических соединений (HO^\bullet , RO^\bullet , R^\bullet и другие).

К электрофильным относятся реагенты, участвующие в реакции в виде частицы с положительным зарядом или нейтральной молекулы, способной присоединять электронную пару (кислота Льюиса).

Примерами электрофильных реагентов являются катионы типа H^+ , $^+\text{NO}_2$, $^+\text{SO}_3\text{H}$, R^+ , RCO^+ ; молекулы BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 и др.

К нуклеофильным относятся реагенты, участвующие в реакции в виде частицы с отрицательным зарядом или нейтральной молекулы с неподеленной парой электронов, способной реагировать в виде электронодонора (основание Льюиса).

Примерами нуклеофильных реагентов являются анионы типа HO^- , RO^- , RCOO^- , Гал^- , H_2N^- , RS^- , H^- , R^- ; молекулы H_2O , NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , RSH и др.

В силу своей природы электрофильные реагенты реагируют с молекулой субстрата по месту наиболее высокой электронной плотности, нуклеофильные — наименьшей.

3.6.3. Типы химических реакций

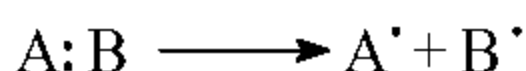
По характеру образующихся продуктов органические реакции классифицируются на:

1) реакции замещения — атом или группа атомов органической молекулы замещаются реагентом, обозначение S (substitution — замещение); реакции присоединения — реагент присоединяется к органической молекуле, обозначение A (addition — присоединение);

2) реакции элиминирования — органическая молекула под действием реагента выделяет молекулу более простого строения, обозначение E (elimination — отщепление); молекулярная перегруппировка — органическая молекула под действием реагента изменяет порядок соединения атомов.

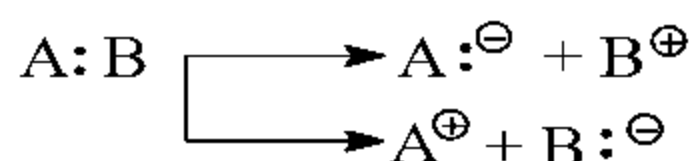
В зависимости от способа разрыва химической связи в молекуле различают:

– гомолитические (радикальные) реакции (обозначение — R)



Реакции (S_R , A_R и др.) протекают с участием радикалов.

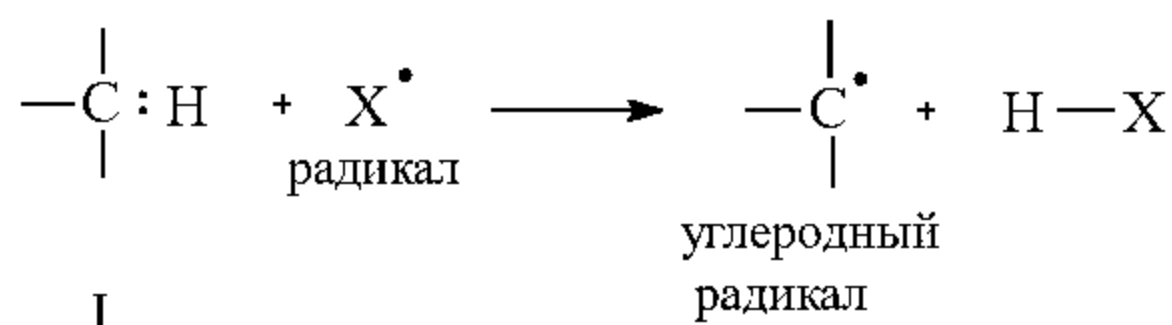
– гетеролитические (ионные) реакции



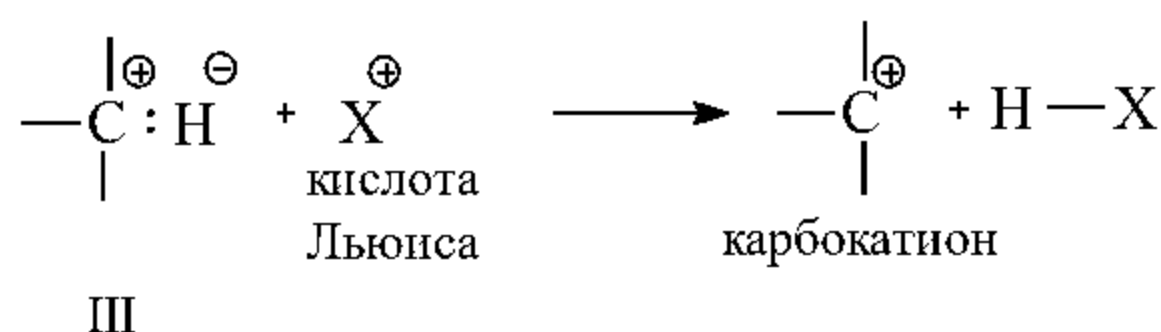
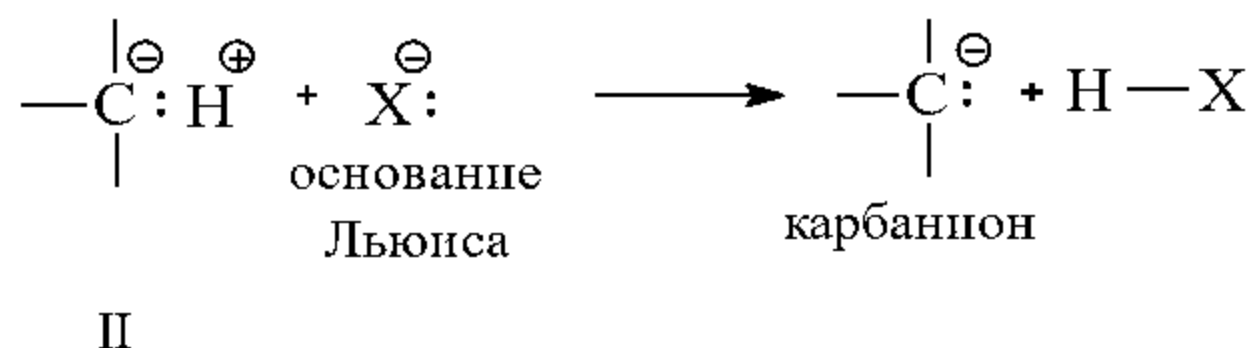
По отношению к типу реагента ионные реакции подразделяют на нуклеофильные (S_N , A_N и др.) — реагент нуклеофил и электрофильные (S_E , A_E и др.) — реагент электрофил.

3.6.4. Промежуточные частицы органических реакций

Во многих органических соединениях C–H-связь способна к гомолитическому расщеплению при высоких температурах, при взаимодействии с радикальными реагентами и в некоторых других случаях:



Однако в присутствии некоторых полярных реагентов (кислот или оснований Льюиса) и при наличии в составе молекулы электронодонорных или электроноакцепторных заместителей, способных стабилизировать промежуточно образующийся электрический заряд на атоме углерода, может происходить ионное расщепление связи C–H:



3.6.4.1. Органические радикалы

Гомолитический разрыв ковалентной связи приводит к образованию высокореакционных частиц со свободным электроном — радикалом.

Простейшими радикалами являются атомы водорода, галогенов, бирадикалом — молекула кислорода в возбужденном состоянии, атомы некоторых металлов и др.

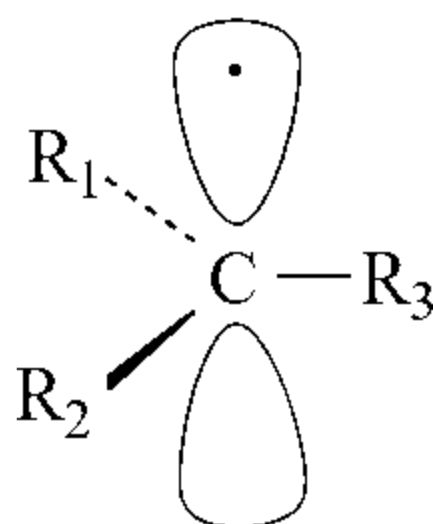
Органические радикалы содержат в составе органической молекулы атомы с неспаренным электроном. Обычно в качестве таких атомов выступают углерод, кислород, азот, сера, фосфор.

Радикалы, состоящие только из атомов углерода и водорода, называются углеводородными радикалами. Радикалы образуются в основном в газовой фазе или в неполярных растворителях.

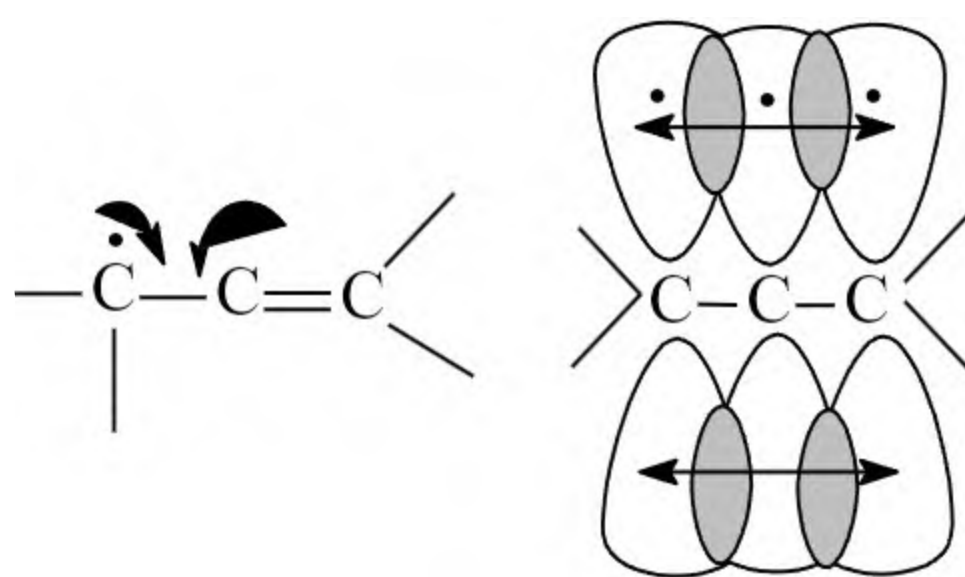
Время их жизни (стабильность) составляет от долей секунды до минут и более и определяется внутренней энергией радикала и реакционной способностью. Чем ниже внутренняя энергия, тем более стабилен радикал.

В свою очередь, внутренняя энергия радикала определяется неспаренностью свободного электрона; чем больше электрон рассредоточивается (делокализуется) по атомам молекулы за счет электронных эффектов, тем меньше энергия радикала, и наоборот, чем больше он сосредоточен на одном атоме — тем больше его внутренняя энергия.

Свободный электрон в простых радикалах типа R_3C^\bullet располагается на p -орбитали sp^2 -гибридизированного атома углерода и имеет следующее пространственное строение:

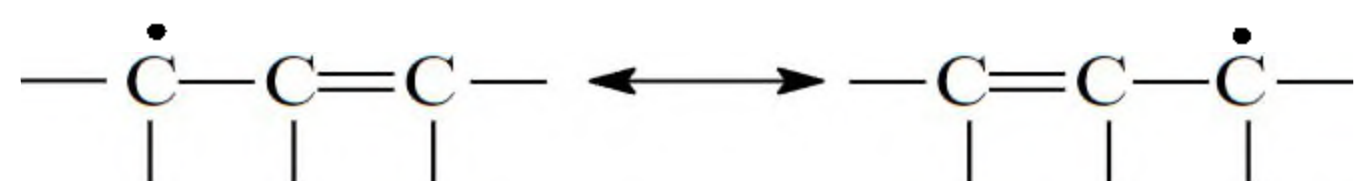


Основным фактором, определяющим стабильность радикала, является сопряжение неспаренного электрона p -орбитали с π -связями органической молекулы (аллильный радикал):



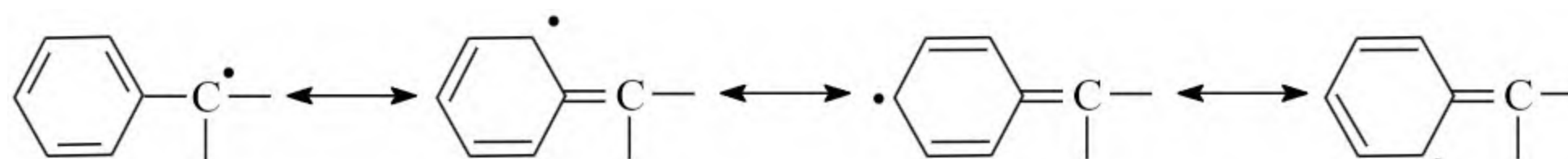
Благодаря боковому перекрыванию p -орбиталей атомов углерода образуется единая сопряженная система с рассредоточенным неспаренным электроном на трех атомах и внутренняя энергия радикала уменьшается.

В соответствии с теорией резонанса и метода валентных связей (ВС) реальное электронное строение радикала является промежуточным между предельными структурами:

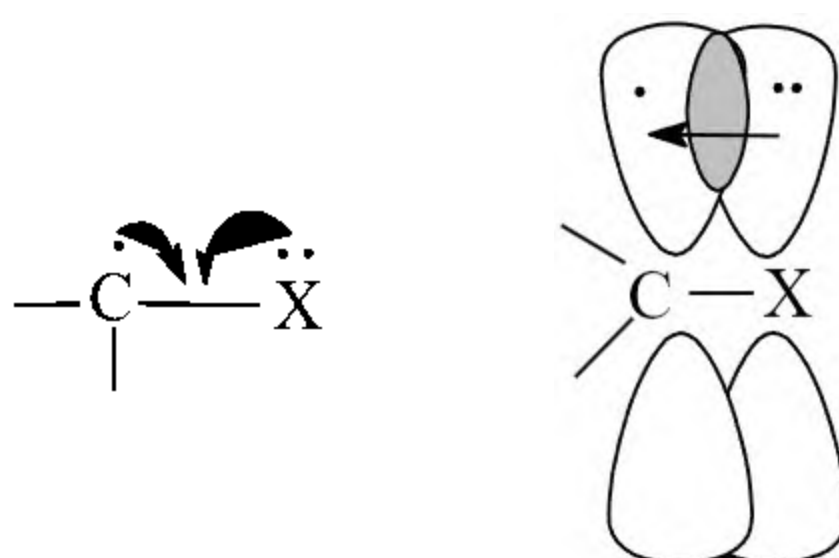


Благодаря сопряжению аллильные радикалы значительно устойчивее обычных насыщенных алифатических радикалов.

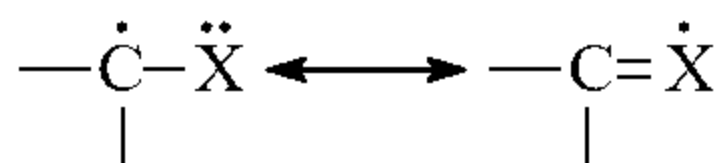
Увеличение степени сопряжения неспаренного электрона стабилизирует радикал, и поэтому сопряжение свободного электрона с π -связями бензольного кольца еще в большей степени уменьшает внутреннюю энергию бензильного радикала:



Стабилизации радикала способствует возможность сопряжения неспаренного электрона p -орбитали с неподеленной парой электрона соседнего атома, также располагающейся на p -орбитали:

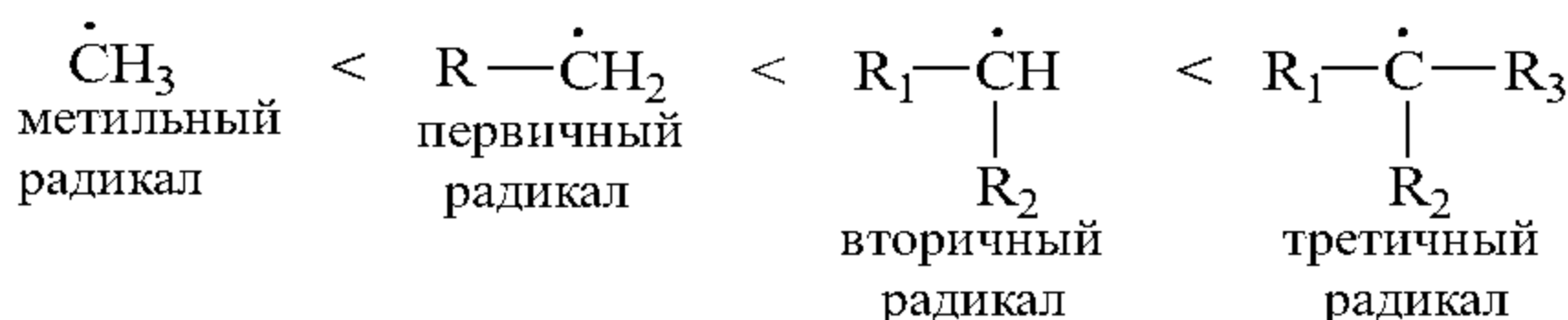


В этом случае электронная плотность радикала определяется предельными структурами:



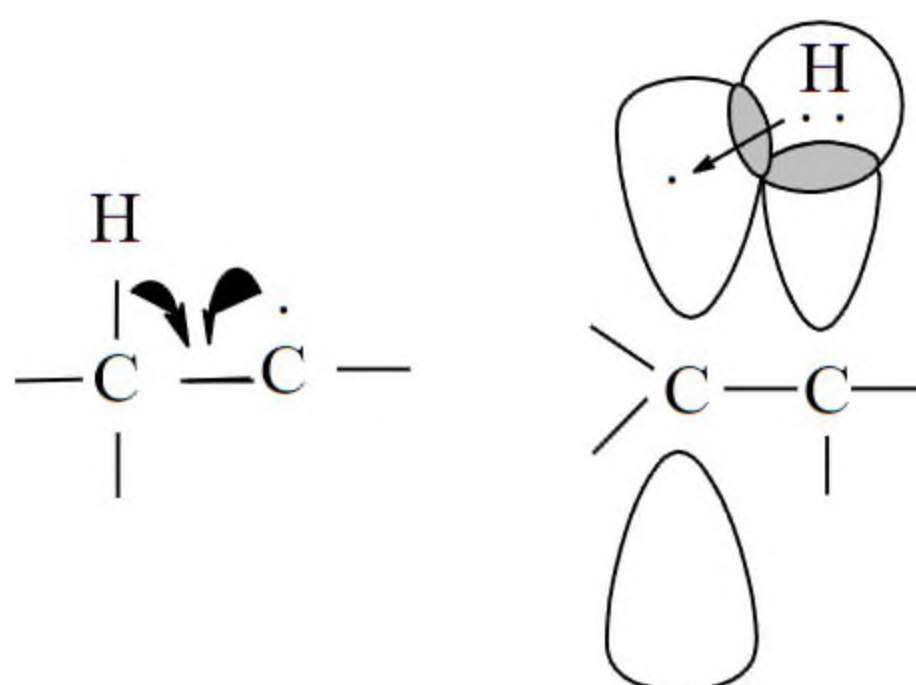
Насыщенные алифатические радикалы наименее стабильны и более реакционно-способны.

Стабильность алифатических радикалов повышается в ряду:

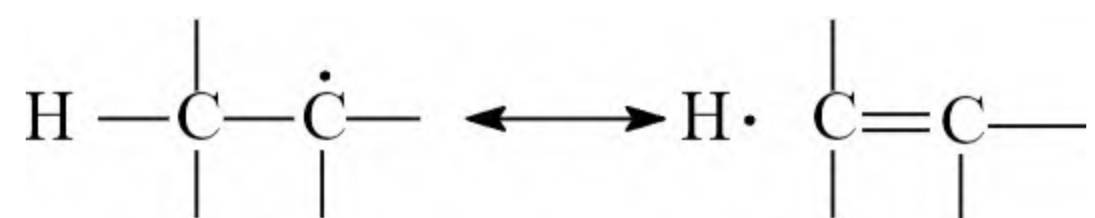


где R, R₁, R₂, R₃ — алифатические заместители.

Предполагается, что основной причиной изменения стабильности алифатических радикалов является проявление эффекта сверхсопряжения (гиперконъюгации) свободного электрона p -орбитали и C—H-связей соседнего α -атома углерода:

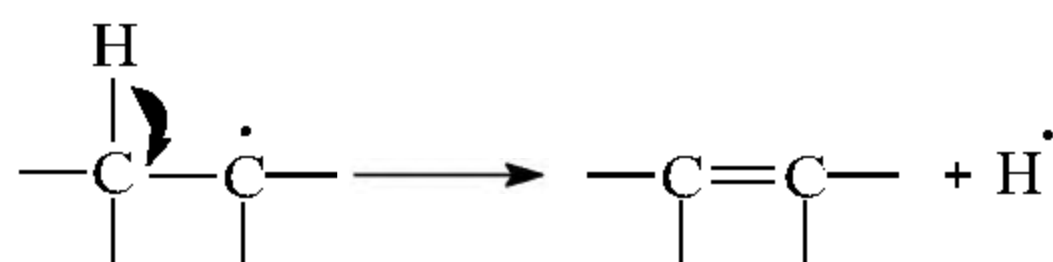


Электронное строение радикала определяется предельными структурами:

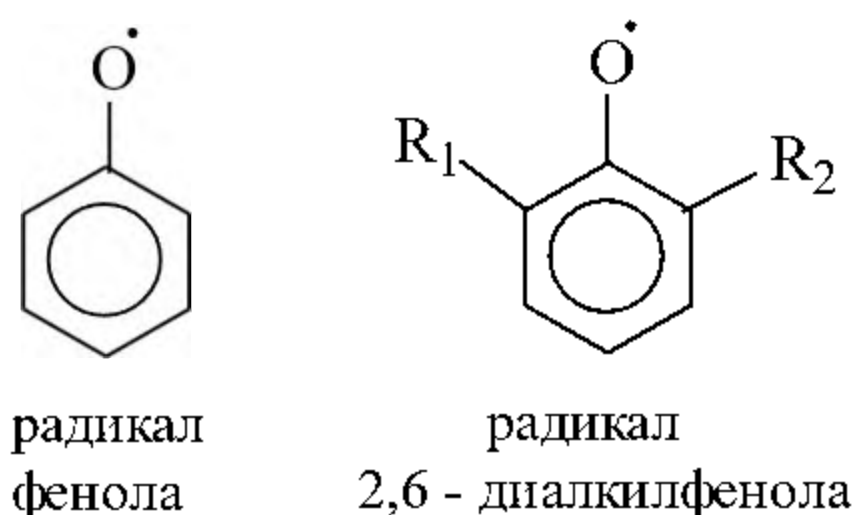


Чем больше α -СН-связей, тем больше образуется предельных структур и тем стабильнее радикал.

Приведенные предельные структуры показывают, что благодаря эффекту сверхсопряжения α -СН-связь является ослабленной и в алифатических радикалах легко разрывается с образованием π -связи:



Вторым фактором, влияющим на стабильность радикалов, являются пространственные (стерические) препятствия соседних заместителей при химических реакциях. Чем больше таких заместителей и чем они объемнее, тем меньшей реакционной способностью обладает радикал. Именно по этой причине фенольные радикалы с алкильными заместителями во 2-м и 6-м положениях менее реакционноспособны по сравнению с радикалами незамещенного фенола:

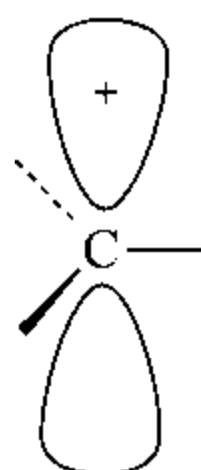


3.6.4.2. Карбокатионы

Карбокатионами называют электрофильные частицы с положительным зарядом на атоме углерода.

Карбокатионы обладают высокой реакционной способностью и в большинстве химических реакций образуются в качестве промежуточных частиц.

Карбокатион имеет положительно заряженный атом углерода в тригональной sp^2 -гибридизации с вакантной p -орбиталью:



Устойчивость карбокатиона (время жизни частицы) и скорость его образования зависят от внутренней энергии, определяемой степенью рассредоточения (делокализации) положительного заряда между атомами. Чем в большей степени происходит компенсация положительного заряда на атоме углерода, тем меньшую внутреннюю энергию имеет карбокатион и тем более стабильным он является.

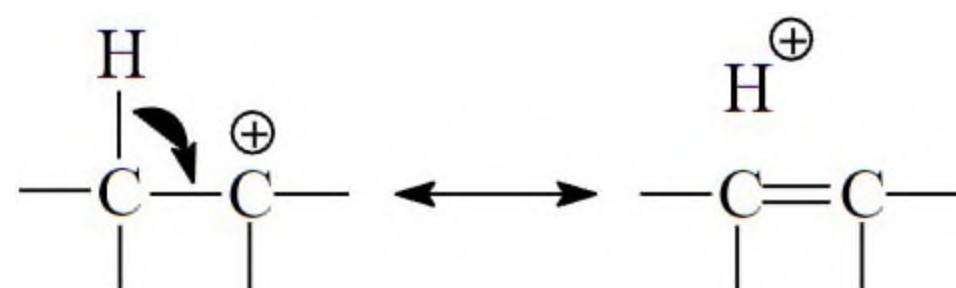
Уменьшение внутренней энергии насыщенных алифатических карбокатионов происходит за счет уменьшения положительного заряда p -орбитали углерода эффектом

сверхсопряжения с α -СН-связями соседних углеродных атомов и проявления положительных индукционных эффектов (+I-эффектов) примыкающих алкильных групп. Чем больше алкильных групп и α -СН-связей у атома углерода с положительным зарядом, тем более устойчивым является карбокатион.

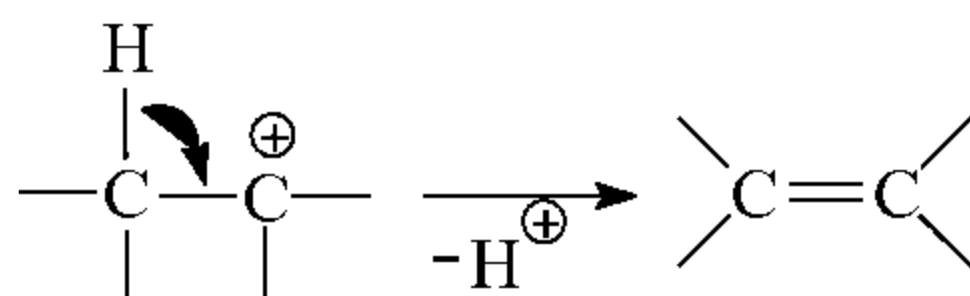
Стабильность алифатических карбокатионов увеличивается в ряду:



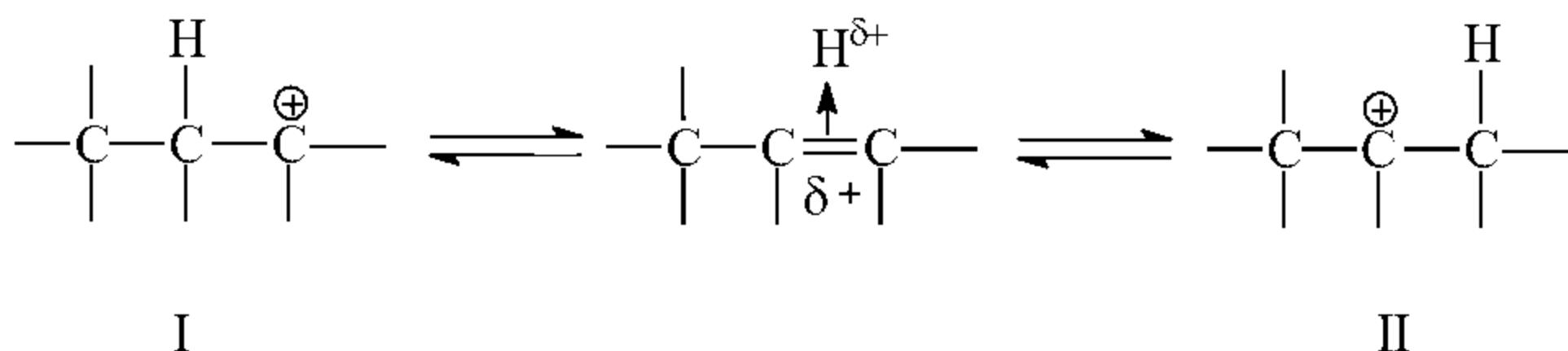
Распределение электронной плотности карбокатиона за счет эффекта сверхсопряжения с α -СН-связями оценивается предельными структурами:



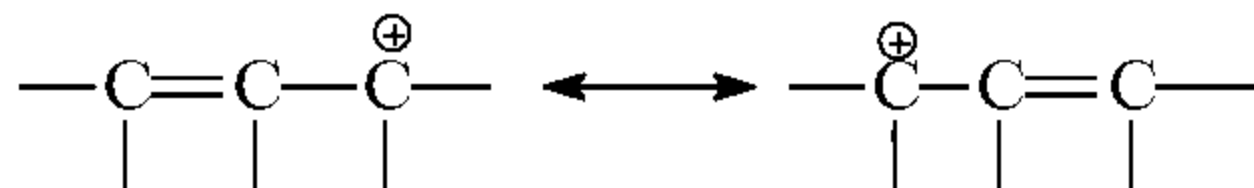
Легкость образования протона при расщеплении α -СН-связи способствует превращению карбокатиона в алкен:



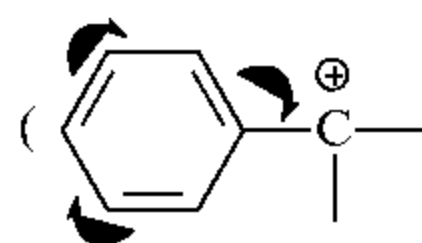
По этой же причине происходит изомеризация менее стабильного карбокатиона (I) в более стабильный (II) через промежуточное образование π -комплекса:



Сопряжение вакантной p -орбитали карбокатиона с π -связью эффективно компенсирует положительный заряд и значительно повышает стабильность электрофильной частицы за счет образования резонирующих структур типа:



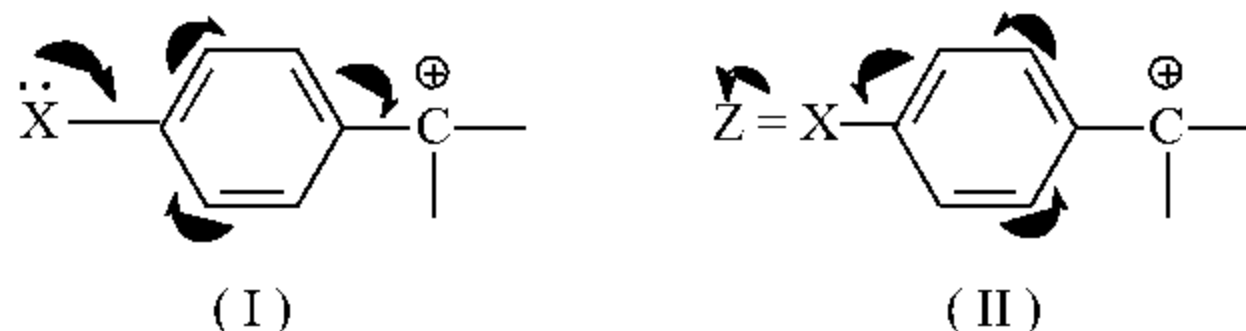
Благодаря p - π -сопряжению аллильный $(-\text{C}=\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}-)$ и бензильный



карбокатионы более стабильны по сравнению с третичными алифатическими карбокатионами.

Увеличение количества сопряженных π -связей, особенно ароматических бензольных колец, значительно повышает стабильность карбокатиона. Именно по этой причине в определенных условиях можно обнаружить окрашенный карбокатион трифенилметана.

Присутствие в ароматических ядрах $+M$ -заместителей, вступающих в сопряжение с p -орбиталью, еще в большей степени стабилизирует карбокатион (I); введение $-M$ -заместителей уменьшает стабильность карбокатиона за счет предельных структур с одноименными зарядами на рядом расположенных атомах (II):



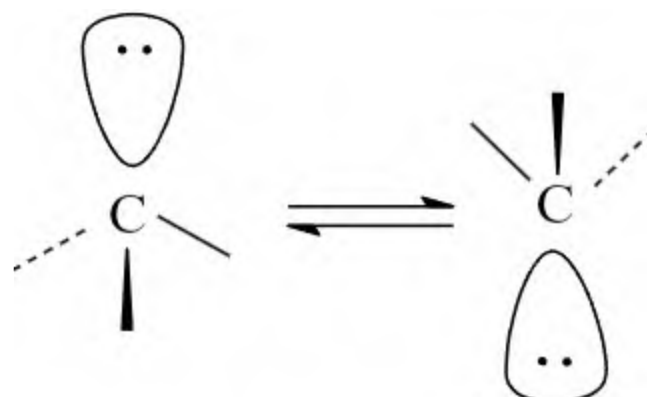
Карбокатионы образуются в полярных растворителях, способствующих уменьшению положительного заряда на атоме углерода за счет сольватационных взаимодействий.

3.6.4.3. Карбанионы

Карбанионами называются нуклеофильные частицы с отрицательным зарядом на атоме углерода.

Все карбанионы обладают высокой реакционной способностью и образуются в химических реакциях в виде промежуточных частиц или анионных остатков солеобразных соединений различного типа.

Карбанионы содержат свободную пару электронов на sp^3 -орбитали атома углерода и имеют строение пирамиды, способной к обращению конфигурации:

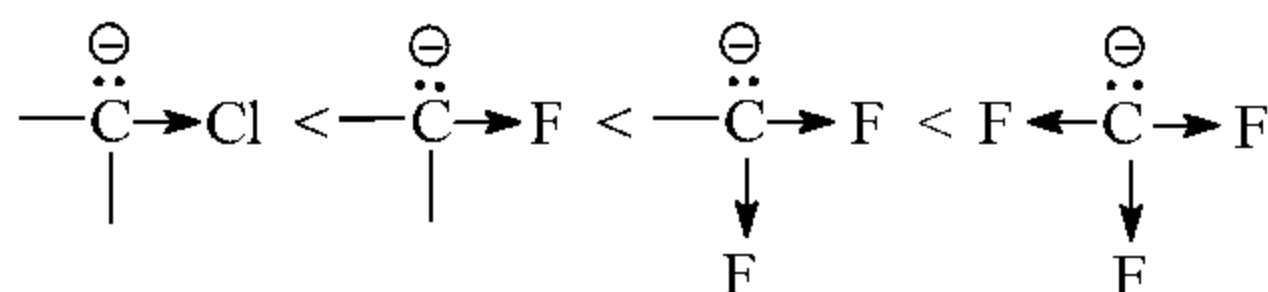


Легкость образования карбанионов и их стабильность зависят от внутренней энергии частицы, связанной с электронной плотностью отрицательного заряда на атоме углерода. Чем выше электронная плотность, тем больше внутренняя энергия, более реакционноспособен и менее стабилен карбанион.

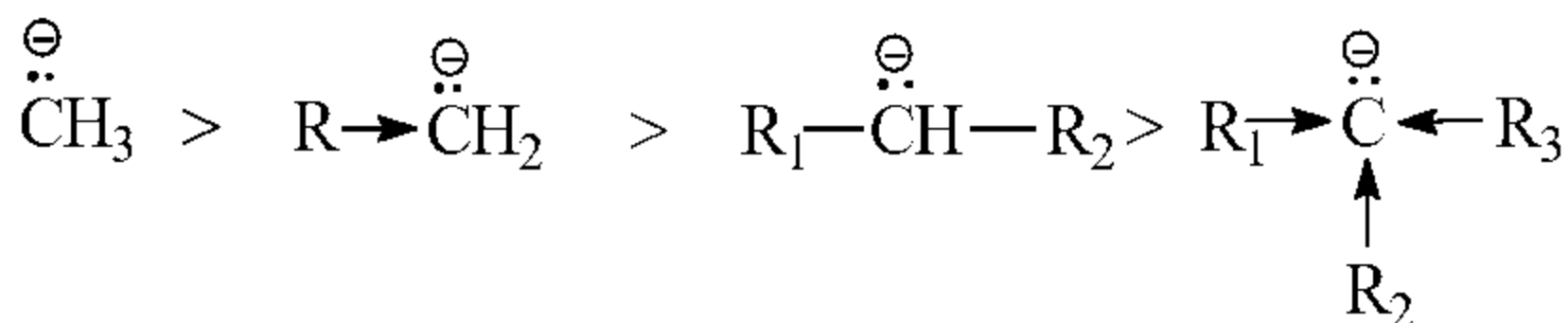
Увеличение доли s -характера гибридизированных орбиталей атома углерода способствует более сильному притяжению к положительно заряженному ядру электронов углерод-водородной связи и свободной пары электронов, образовавшейся при расщеплении C–H-связи, что уменьшает реакционную способность и внутреннюю энергию карбаниона. Именно поэтому C–H-связь ацетиленовых углеводородов с sp -гибридизованным атомом углерода обладает кислотными свойствами, в отличие от алкенов с sp^2 -атомом углерода и тем более алканов с sp^3 -гибридизованным атомом углерода.

Наличие у атома углерода карбаниона электроотрицательных заместителей с отрицательным индукционным эффектом (атомы галогенов, кислорода) уменьшает величину заряда и стабилизирует анион тем сильнее, чем выше $-I$ -эффект и чем больше таких заместителей.

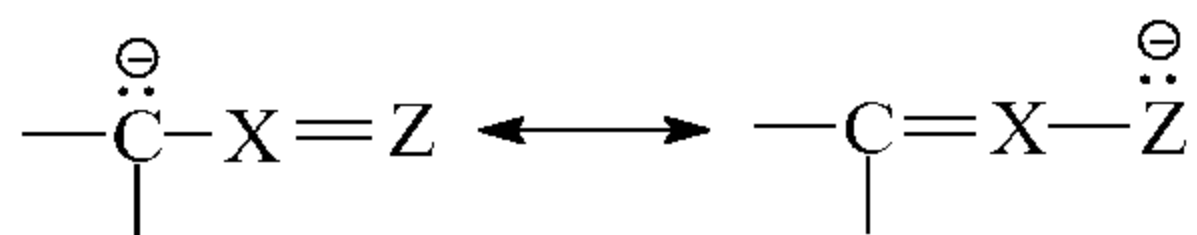
Например, стабильность карбанионов увеличивается в ряду:



Наоборот, алкильные заместители с +I-эффектом уменьшают стабильность карбаниона в ряду:

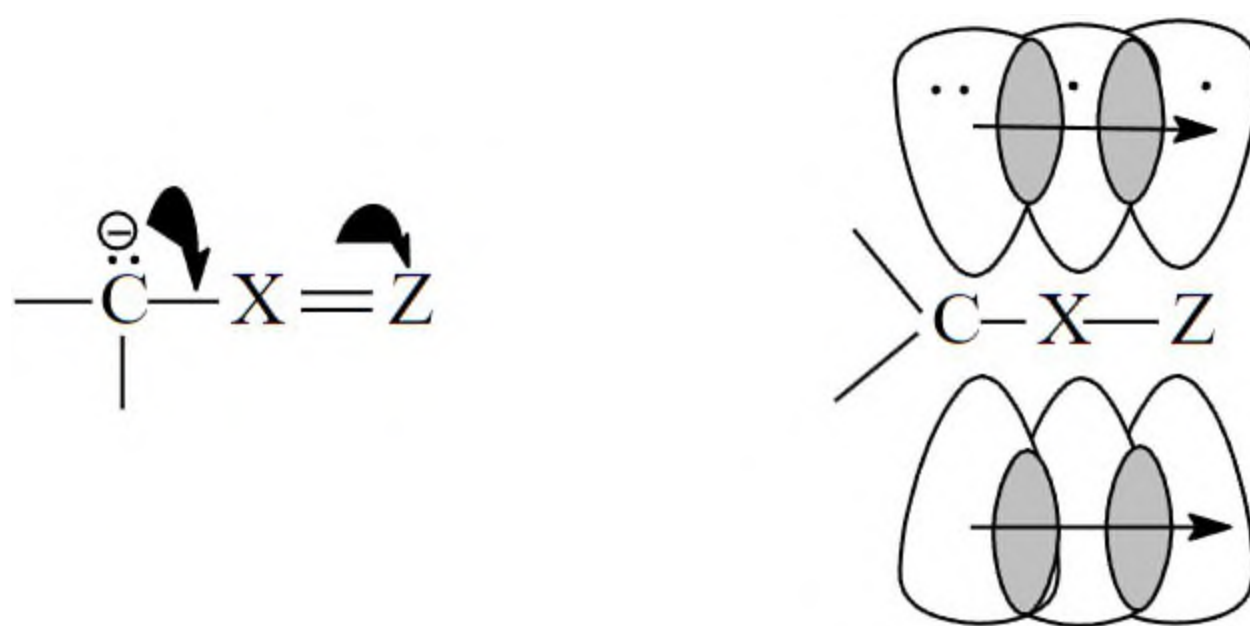


Однако наибольший эффект в стабилизацию карбанионов вносят заместители с –M-эффектом из-за высокой делокализации отрицательного заряда углерода среди более электроотрицательных атомов сопряженной системы π-связей (*n*–π-сопряжение):

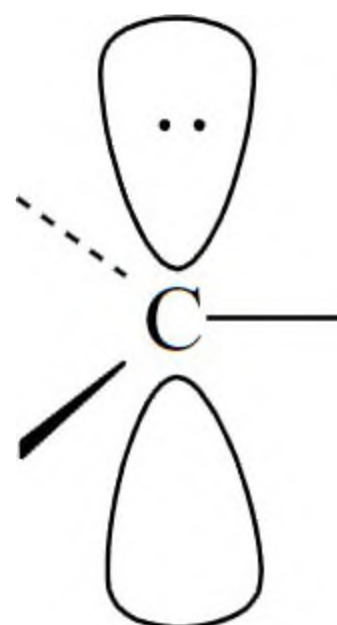


Чем сильнее *n*–π-сопряжение и больше таких заместителей, тем стабильнее карбанион. Среди –M-заместителей наиболее сильным мезомерным эффектом обладают группы –NO₂ и –CHO.

Следует иметь в виду, что стабилизация карбаниона за счет *n*–π-сопряжения возможна только в том случае, если свободная пара электронов атома углерода находится на *p*-орбитали *sp*²-гибридизованного атома углерода:



Следовательно, для достижения минимальной внутренней энергии атом углерода карбаниона должен изменить *sp*³-гибридизацию на *sp*²:



Если строение молекулы (по стерическим или другим причинам) не позволяет изменить характер гибридизации атома углерода с отрицательным зарядом, то *n*–π-сопряжение не реализуется и карбанион не образуется.

Карбанионы образуются в полярных растворителях и стабилизируются за счет сольватации молекулами растворителя.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В зависимости от строения углеродной цепи (скелета молекулы) органические соединения подразделяются на две группы: ациклические и циклические соединения (схема 1).

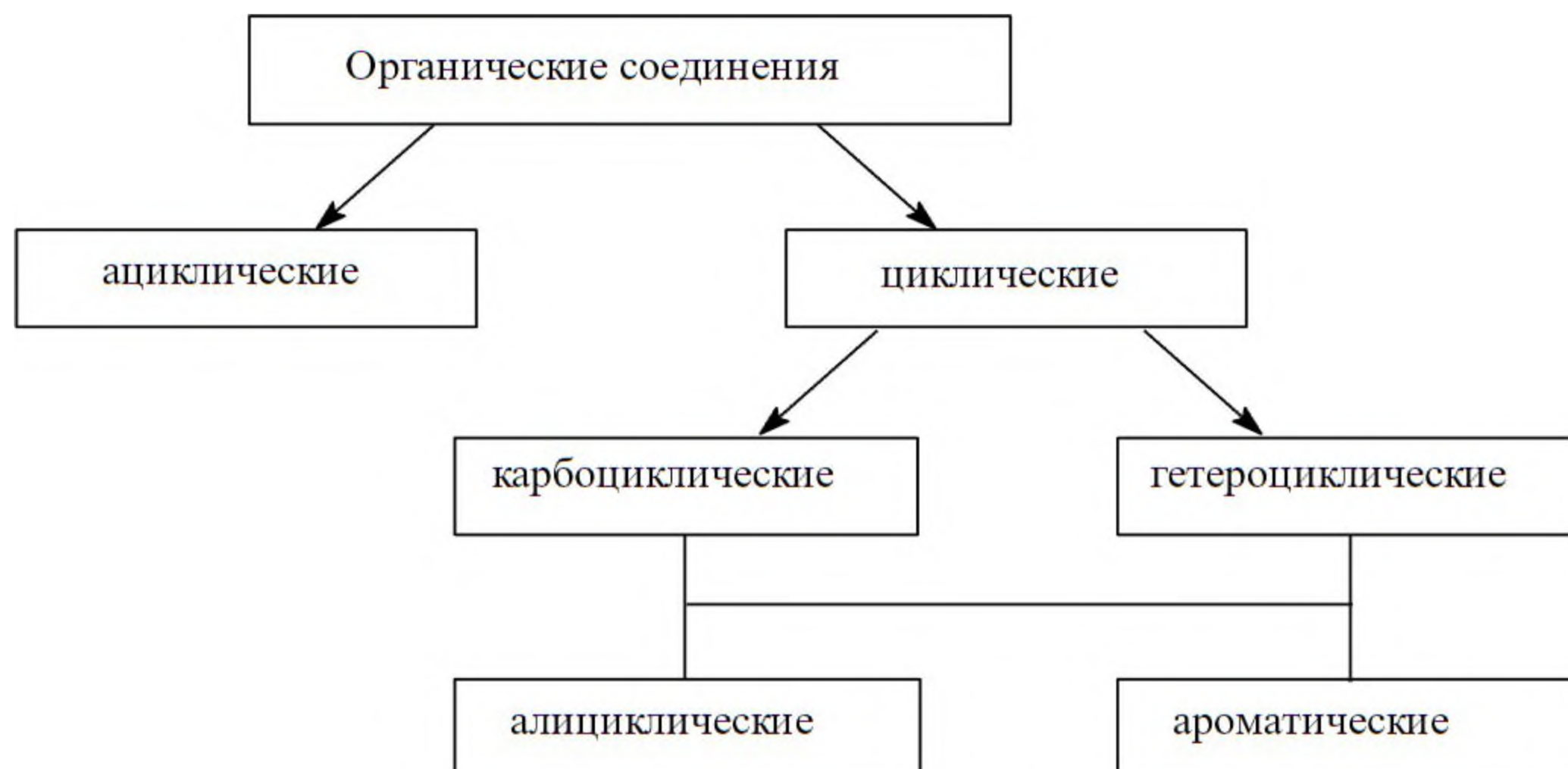


Схема 1

Классификация органических соединений по скелету молекулы

К ациклическим соединениям (соединениям алифатического, или жирного, ряда) относят органические молекулы с открытой (незамкнутой) неразветвленной (нормальной) или разветвленной углеродной цепью.

Циклические соединения в зависимости от природы атомов в цикле подразделяются на карбоциклические и гетероциклические.

Карбоциклические (изоциклические) соединения содержат в составе цикла только атомы углерода.

Гетероциклические соединения, помимо атомов углерода, могут содержать в составе цикла один или несколько других атомов (например, кислород, азот, серу).

По характеру углеродных связей циклические соединения классифицируются на алициклические (алициклический ряд) и ароматические (ароматический ряд).

В зависимости от элементного состава и порядка соединения атомов в молекуле органические соединения подразделяются на классы: углеводороды, галогенопроизводные, гидроксисоединения, оксосоединения, карбоновые кислоты, нитросоединения, амины, тиолы, сульфокислоты, элементоорганические соединения и др. (схема 2).

Углеводороды состоят из атомов углерода и водорода и являются наиболее простыми органическими соединениями.

Производные углеводородов (галогенуглеводороды, гидроксисоединения, оксосоединения, кислоты и др.) получают замещением атомов водорода на функциональные группы. К функциональным группам относятся атомы или группы атомов, обуславливающие характерные физические и химические свойства органических соединений. Примерами функциональных групп являются атомы галогенов, группы $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ и др.

Класс органического соединения определяет функциональная группа, связанная с углеводородным радикалом.

Свойства органических молекул определяются наличием соответствующей функциональной группы и строением углеводородного радикала.

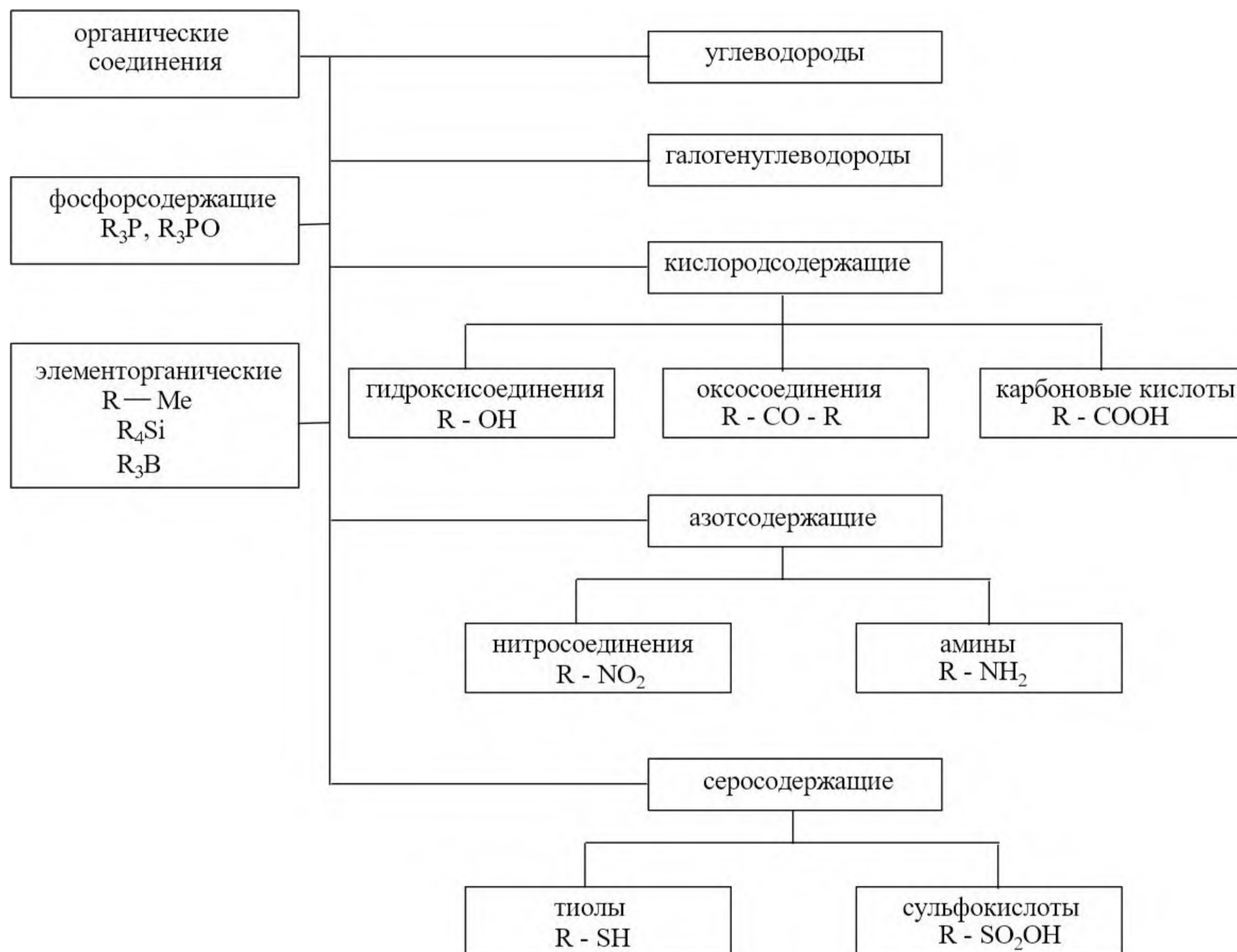


Схема 2

Основные классы органических соединений (условное обозначение: R — углеводородный радикал)

В настоящее время известно большое количество классов органических соединений, все более возрастающее с развитием науки.

Органическая молекула может содержать одну, две и более одинаковых или различных функциональных групп. Органические вещества с различными функциональными группами называют соединениями со смешанными функциями.

5. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ НАЗВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. Тривиальная номенклатура

Номенклатура органических соединений развивалась и совершенствовалась по мере развития самой органической химии как науки. На первоначальном этапе использовались случайные названия, связанные или с источником нахождения вещества в природе (молочная кислота, кофеин), или со способом получения (пирогаллол), или со свойством вещества и т. д. Такая номенклатура называется тривиальной, и ее главный недостаток заключается в том, что название не связано со структурой вещества.

5.2. Рациональная номенклатура

В середине XIX в. возникла необходимость создания научной номенклатуры с определенными правилами образования названий. Эти правила должны были решить двую задачу: по известной формуле вещества написать однозначное название, а по известному названию — однозначную формулу.

В их основу был положен принцип, составивший основу и всех последующих номенклатур: молекула разбивается на фрагменты, каждому фрагменту присваивается стандартное, общепринятое название, а затем — по определенным правилам — из этих названий составляется слово, которое и становится названием вещества.

Поскольку с каждой частью этого слова можно соотнести строго определенный фрагмент молекулы, то становится возможной и обратная задача — составление формулы по названию.

Первые такие правила были созданы в рамках теории типов. Эта номенклатура получила название рациональной. Она быстро завоевала признание, так как правила были простыми: все соединения рассматривались как производные простейшего члена гомологического ряда, у которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Наименование соединения складывалось из названий радикалов и названия родоначального соединения.

Однако очень скоро оказалось, что по этим правилам трудно, а зачастую и невозможно давать названия соединениям со сложной структурой. Поэтому снова возникла необходимость создания новых, более эффективных правил.

5.3. Номенклатура ИЮПАК

Новые правила построения названий органических соединений были подготовлены специальной комиссией и утверждены Женевским конгрессом в 1892 г., эта номенклатура получила название женевской. Она представляла собой свод из 62 правил, устанавливающих порядок составления названий.

Основное преимущество женевской номенклатуры перед рациональной заключалось в том, что в ней за основу выбиралась не минимальная, а максимальная часть молекулы — ее родоначальный углеводородный скелет. Поэтому радикалы получались более простыми и не возникало больше проблем с их названиями. Второе важное усовершенствование касалось полифункциональных соединений — основной проблемы рациональной номенклатуры.

Женевская номенклатура позволяла использовать любое количество функциональных группировок в виде приставок или суффиксов.

Правила женевской номенклатуры в основном касались соединений алифатического ряда и требовали дальнейшей разработки, которая велась практически непрерывно.

В 1922 г. была создана специальная комиссия по номенклатуре Международного союза чистой и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC), которая периодически публиковала усовершенствованные правила, ныне известные как Номенклатура ИЮПАК.

Огромное многообразие и сложность органических соединений так и не позволили создать единые правила составления названий, основанные на одном принципе. Поэтому современная номенклатура ИЮПАК включает в себя несколько типов номенклатур.

Наиболее употребительными являются заместительная, в которой основой названия служит один фрагмент, а все остальные части молекулы рассматриваются как заместители водорода в основном фрагменте, и радикало-функциональная, в которой основу названия составляет наименование функциональной группы, к которому присоединяются наименования радикалов.

ЧАСТЬ II. УГЛЕВОДОРОДЫ

К углеводородам относят органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода. В зависимости от открытого или циклического строения углеродного скелета молекулы углеводородов образуют ациклические (нециклические) и циклические соединения (схема 3).

В свою очередь, в зависимости от соотношения числа атомов углерода и водорода углеводороды подразделяются на насыщенные и ненасыщенные.

По характеру связей между атомами углерода ненасыщенные соединения классифицируют на алкены и циклоалкены (содержат связь $C=C$), алкины и циклоалкины (содержат связь $C\equiv C$), алкадиены и циклоалкадиены (содержат две $C=C$ -связи) и полиены (содержат более двух $C=C$ -связей или одновременно $C=C$ и $C\equiv C$ -связи в различном соотношении).

Ненасыщенные циклические углеводороды с особыми химическими свойствами «ароматического характера» называются ароматическими.

Ациклические насыщенные и ненасыщенные углеводороды относят к алифатическому (или жирному) ряду, соответствующие циклические соединения — к алициклическому ряду.

Ароматические соединения образуют ароматический ряд.

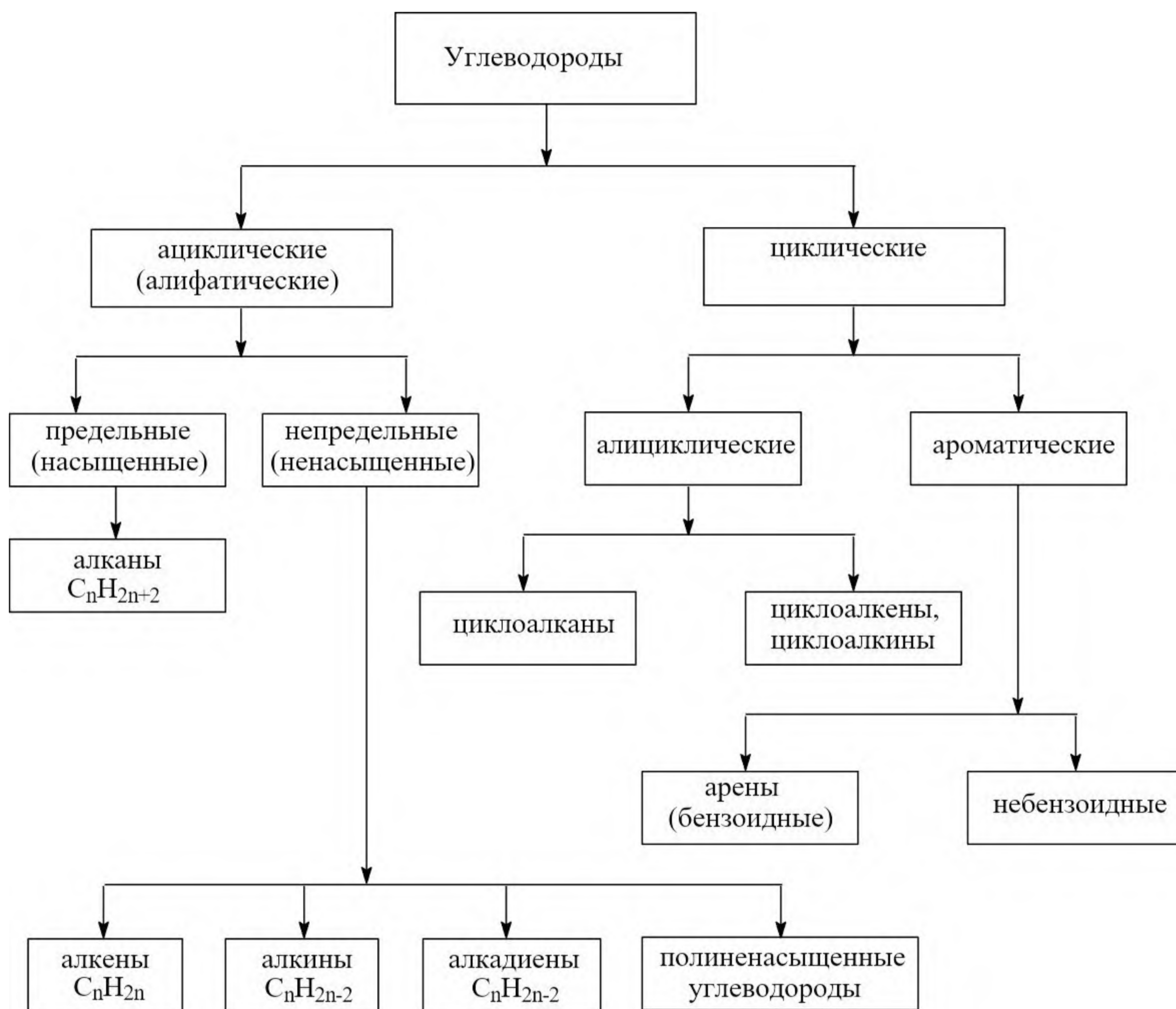


Схема 3

Классификация углеводородов

РАЗДЕЛ 1. АЦИКЛИЧЕСКИЕ (АЛИФАТИЧЕСКИЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ

ГЛАВА 1. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

1.1. Строение. Номенклатура. Изомерия

К алкановым, или насыщенным, углеводородам (парафинам) относят углеводороды с открытой цепью и содержащие в своем составе одинарные связи С–С.

Общая формула алкановых углеводородов C_nH_{2n+2} .

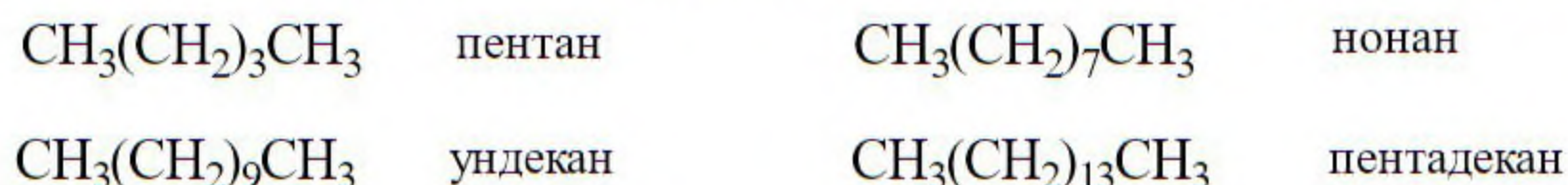
Гомологический ряд алканов начинается с углеводорода CH_4 — метана, поэтому алканы иногда относят к ряду метана. Последующие рядом стоящие члены гомологического ряда отличаются друг от друга на гомологическую разность ряда — группу CH_2 .

В таблице 1 представлен гомологический ряд некоторых алкановых углеводородов.

По номенклатуре ИЮПАК, для наименования алканов нормального (неразветвленного) строения первые четыре члена гомологического ряда сохраняют тривиальные названия:



Названия последующих членов гомологического ряда составляются из корня, в качестве которого используется греческое числительное (иногда латинское: нона- и ундека-), соответствующее числу атомов углерода в молекуле, и суффикса -ан. Например:



Названия одновалентных радикалов, образованных из таких углеводородов удалением атома водорода от концевого атома углерода, составляют заменой в названии соответствующего углеводорода суффикса -ан на суффикс -ил. Например, радикал $CH_3(CH_2)_{10}CH_2$ получает название «додецил».

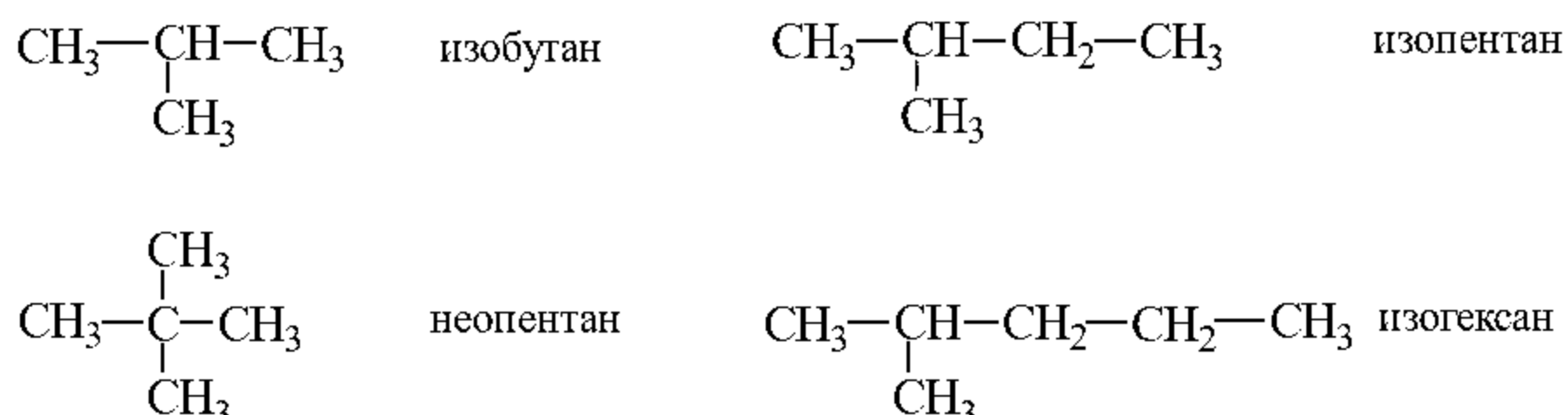
Таблица 1

Алканы (гомологический ряд метана)

Название	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ , г/см ³
Метан	CH_4	–182,5	–161,5	0,415 (–164°С)
Этан	CH_3-CH_3	–183,2	–88,6	0,546 (–88°С)
Пропан	$CH_3-CH_2-CH_3$	–189,9	–42,2	0,585 (–44°С)
<i>n</i> -Бутан	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	–138,3	–0,5	0,600
Изобутан	$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	–159,4	–11,7	0,603 (19°С)
<i>n</i> -Пентан	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	–129,7	36,1	0,631 (26°С)
<i>n</i> -Гексан	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	–95,3	68,7	0,659
<i>n</i> -Гептан	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	–90,6	98,4	0,684
<i>n</i> -Октан	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	–56,8	125,7	0,704
<i>n</i> -Нонан	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	–53,5	150,8	0,717
<i>n</i> -Декан	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	–29,7	174,1	0,730
<i>n</i> -Гексадекан	$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3$	18,2	286,8	0,775

Название	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ , г/см ³
<i>n</i> -Эйкозан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	36,8	342,7	0,778 (37°C)
<i>n</i> -Триаконтан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$	66,1	446,4	0,778 (70°C)

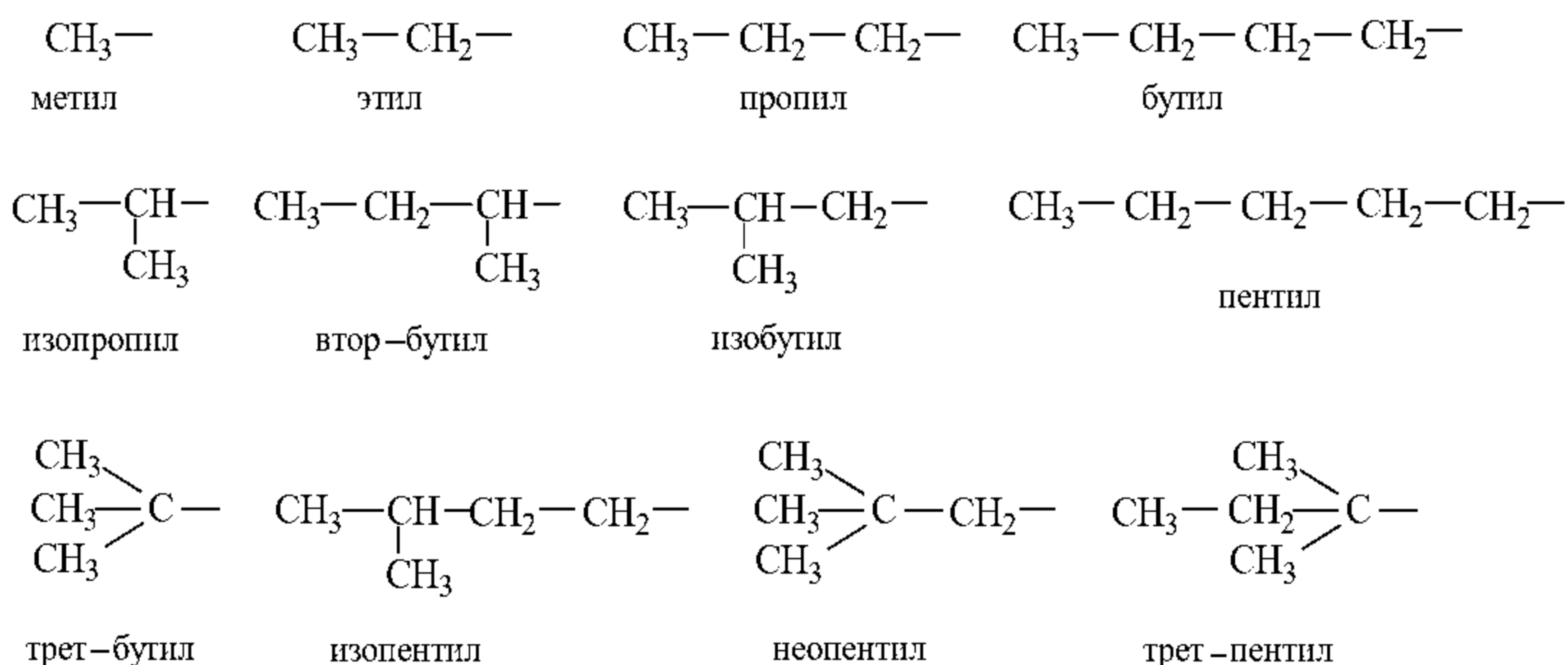
Для разветвленных алканов допускаются тривиальные названия четырех углеводородов:



Другие разветвленные алканы в заместительной номенклатуре рассматриваются как производные неразветвленных, у которых один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Для составления названий разветвленных алканов необходимо выполнить следующие действия: выбрать и назвать основную цепь, определить и назвать замещающие группы, пронумеровать основную цепь, составить полное название.

В качестве основной цепи необходимо среди всех цепей, имеющих в углеводороде, выбрать самую длинную. Если таких цепей несколько, то найти среди них ту, к которой присоединено наибольшее число замещающих групп. Если и такая цепь не одна, то выбрать среди них любую. Название основной цепи производят так же, как для неразветвленных алканов — по числу атомов углерода.

Все боковые ответвления основной цепи рассматриваются как замещающие группы (радикалы). В зависимости от структуры замещающей группы ей присваиваются следующие стандартные названия:



То есть названия радикалов составляются не только по названию алкана с заменой суффикса -ан на -ил, но и с добавлением некоторых приставок — в том случае, если от одного углеводорода можно произвести несколько радикалов. Этим способом образуют названия только вышеприведенных радикалов, а более сложные производят по правилам составления названий молекул.

Нумерацию основной цепи осуществляют, начиная с ближайшего к разветвлению конца. Если два разветвления находятся на одинаковом расстоянии от обоих концов цепи, то нумеруют с той стороны, которая ближе к первому различию в расположении других

заместителей. Если и по этому признаку невозможно сделать выбор, то учитывают алфавитный порядок заместителей, при этом наименьший номер должен получить тот заместитель, который следует по алфавиту первым. Присвоенные атомам основной цепи номера (локанты) далее используются для указания места нахождения заместителей.

Полное название составляется в следующей последовательности.

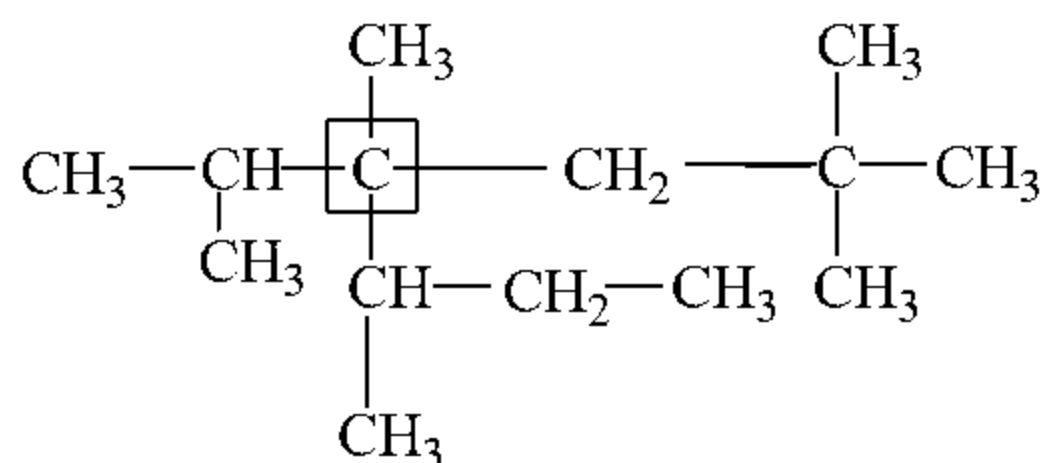
Сначала перечисляются все заместители в алфавитном порядке. (При этом не учитывают приставки, отделенные от основного названия дефисом, и учитывают приставки, записываемые слитно. Например: втор-бутил начинается с буквы «б», а изобутил — с буквы «и».)

Если какого-то сорта заместителей в формуле имеется несколько, то его название записывается один раз с соответствующей умножающей приставкой (ди-, три-, тетра- и т. д.).

Перед названием каждого типа заместителей ставятся локанты, указывающие положение каждого заместителя в основной цепи. При записи названия последовательно следующие локанты отделяются друг от друга запятыми, а от буквенной части названия — дефисами.

Эти правила продемонстрированы на следующих примерах.

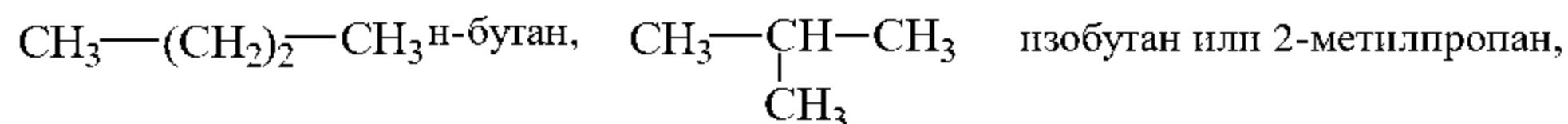
Согласно рациональной номенклатуре предельные углеводороды с разветвленной углеродной цепью рассматриваются как производные метана, образованные замещением атомов водорода в его молекуле на соответствующие радикалы. Для того чтобы дать название по рациональной номенклатуре приведенному ниже углеводороду тетрадекану $C_{14}H_{30}$, мысленно выбираем «центральный» атом углерода (соединенный с максимальным количеством других атомов углерода) так, чтобы можно было однозначно назвать связанные с ним радикалы. При построении названия алкана радикалы располагают по алфавиту, указывая количество однотипных (ди-, три-, тетра- и т. д.). Название завершается наименованием основного соединения — метана. Приведенный выше алкан $C_{14}H_{30}$ называется вторбутилизопропилметилнеопентилметан.



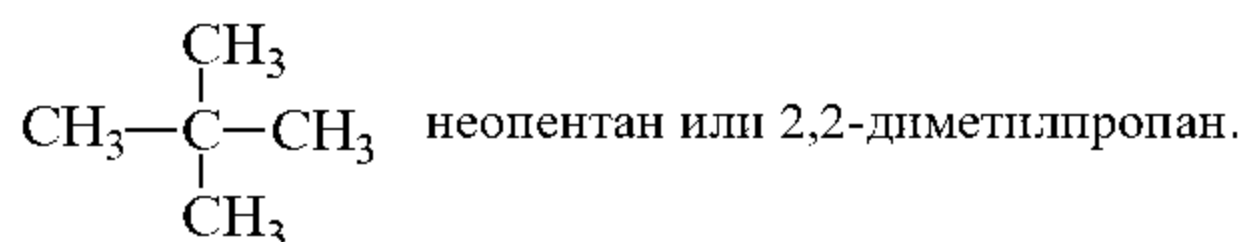
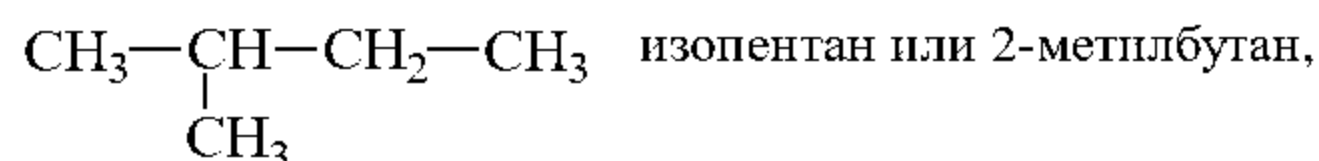
Следует отметить, что ранее было принято называть заместители в порядке убывания старшинства (старшим считался радикал более простого строения).

Углеводороды $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ не имеют изомеров. Начиная с углеводорода C_4H_{10} , наблюдается структурная изомерия, связанная с различным порядком соединения атомов углерода друг с другом.

Например, изомерами для алкана C_4H_{10} будут:



изомерами для C_5H_{12} : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$ н-пентан,



Количество структурных изомеров резко возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Например, для углеводорода C_6H_{14} их будет 5, C_7H_{16} — 9, C_8H_{18} — 18, $C_{10}H_{22}$ — 75, $C_{20}H_{42}$ — 336 319 и т. д.

Структурные изомеры различаются физическими и химическими свойствами.

1.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций алканов

Алкановые углеводороды образованы ковалентными С–С и С–Н-связями при перекрывании орбиталей атомов углерода в sp^3 -гибридизации по σ -типу (рис. 14).

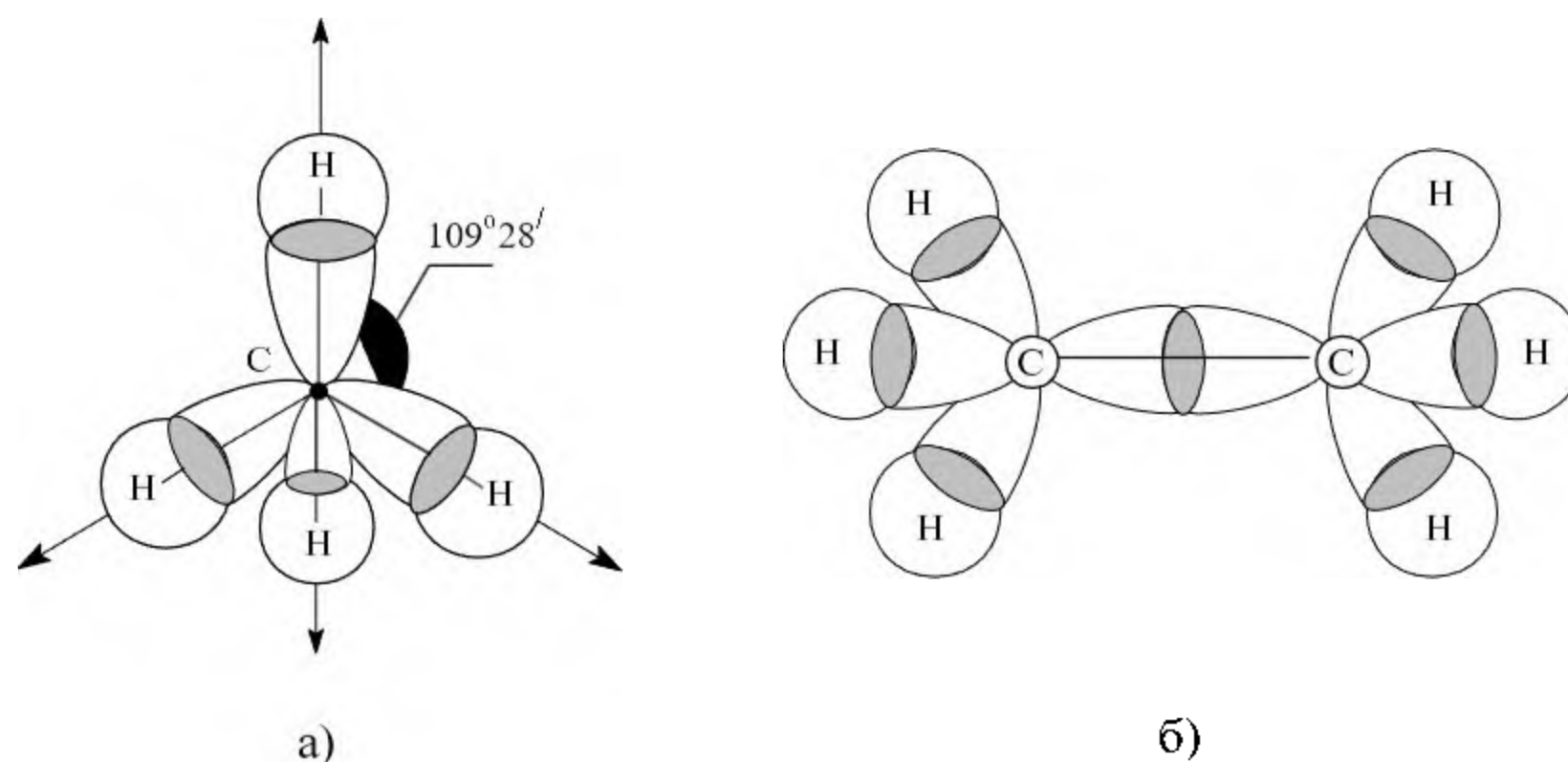


Рис. 14

Образование ковалентных σ -связей в молекуле метана (а) и этана (б)

Молекула метана в пространстве имеет стабильное пирамидальное строение, а начиная с этана, из-за вращения фрагментов молекул вокруг одинарных С–С-связей, возникают конформационные изомеры с различной внутренней энергией.

Например, для этана существуют два конформера (рис. 15).

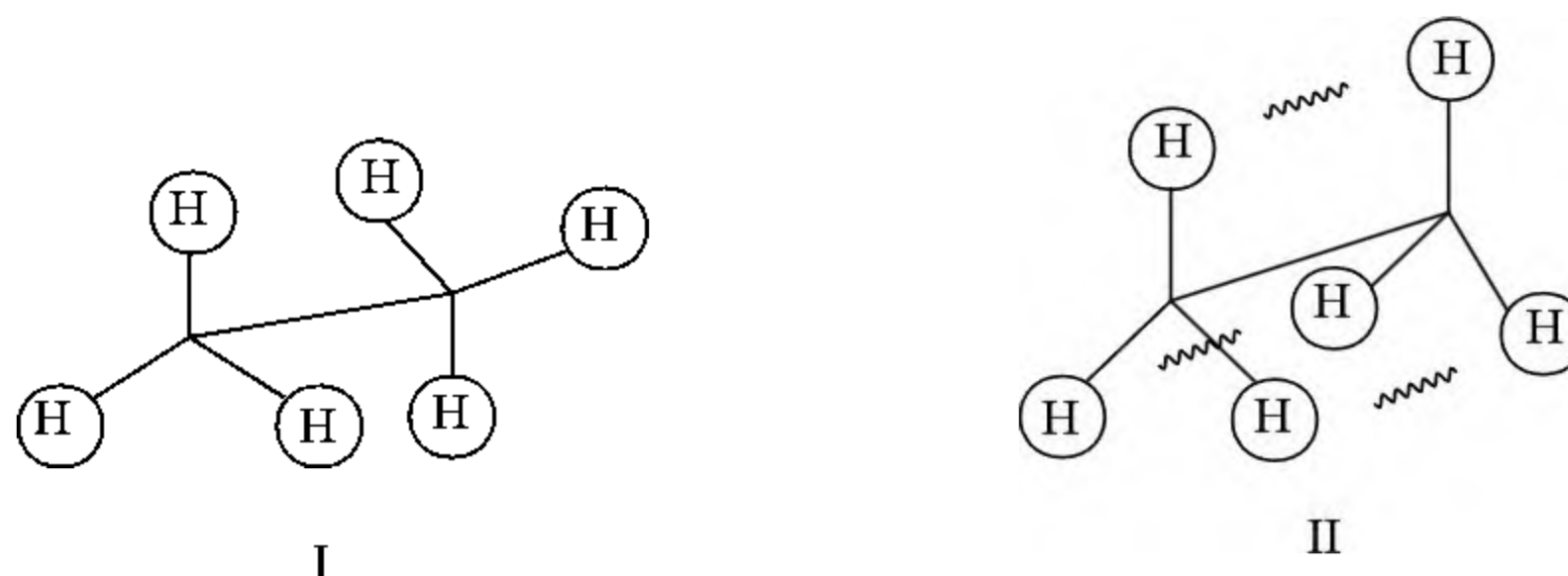


Рис. 15

Конформационные изомеры молекулы этана (I — заторможенная, II — заслоненная)

Заторможенная конформация I наиболее стабильна из-за минимальных стерических взаимодействий атомов водорода, имеет минимальную внутреннюю энергию и преимущественно поэтому образуется (отсюда и соответствующее название).

Конформация II называется заслоненной, так как атомы водорода C_1 закрывают (заслоняют) атомы водорода C_2 , если смотреть вдоль связи C_1 – C_2 . Она имеет высокую внутреннюю энергию из-за пространственных препятствий максимально сближенных атомов водорода и наименее стабильна.

Замена атомов водорода алкильными группами и увеличение числа атомов углерода в молекуле алкана значительно увеличивают число конформационных форм.

Углы ковалентных связей молекул алканов составляют $109^\circ 28'$, длины связей С–С — 0,154 нм, С–Н — 0,11 нм.

Ковалентные σ -связи алканов обладают малой полярностью и низкой поляризуемостью, что способствует в основном их гомолитическому расщеплению с образованием соответствующих углеводородных радикалов.

Средняя энергия диссоциации связей C—C составляет 350 кДж/моль, C—H — 400 кДж/моль. Из этого следует, что при нагревании алканов до высокой температуры ($\sim 500^\circ\text{C}$) в первую очередь расщепляются менее прочные C—C-связи (крекинг алканов). Повышение температуры способствует дополнительному расщеплению более прочных C—H-связей (пиролиз алканов).

Однако в химических реакциях реагент расщепляет в первую очередь пространственно доступные C—H-связи (связи C—C находятся внутри молекулы и недоступны для атаки реагентом).

Энергия гомолитической диссоциации связей C—C и C—H зависит от структуры молекулы алкана: наличие в ней первичного углерода (атома углерода, соединенного ковалентной связью с одним соседним атомом углерода), вторичного (атома углерода, соединенного ковалентными связями с двумя соседними атомами углерода) или третичного углерода (атома углерода, соединенного ковалентными связями с тремя соседними атомами углерода) и длины углеродной цепи. В общем случае энергия диссоциации ковалентных связей атомов тем меньше, чем более стабилен образующийся углеводородный радикал.

Различия энергий диссоциации C—C и C—H-связей и стабильность образующихся радикалов определяют энергию активации, скорость химических реакций и состав конечных продуктов.

Очевидно, что чем выше внутренняя энергия промежуточных радикалов, тем выше энергия активации (E_a) и меньше скорость их образования (рис. 16).

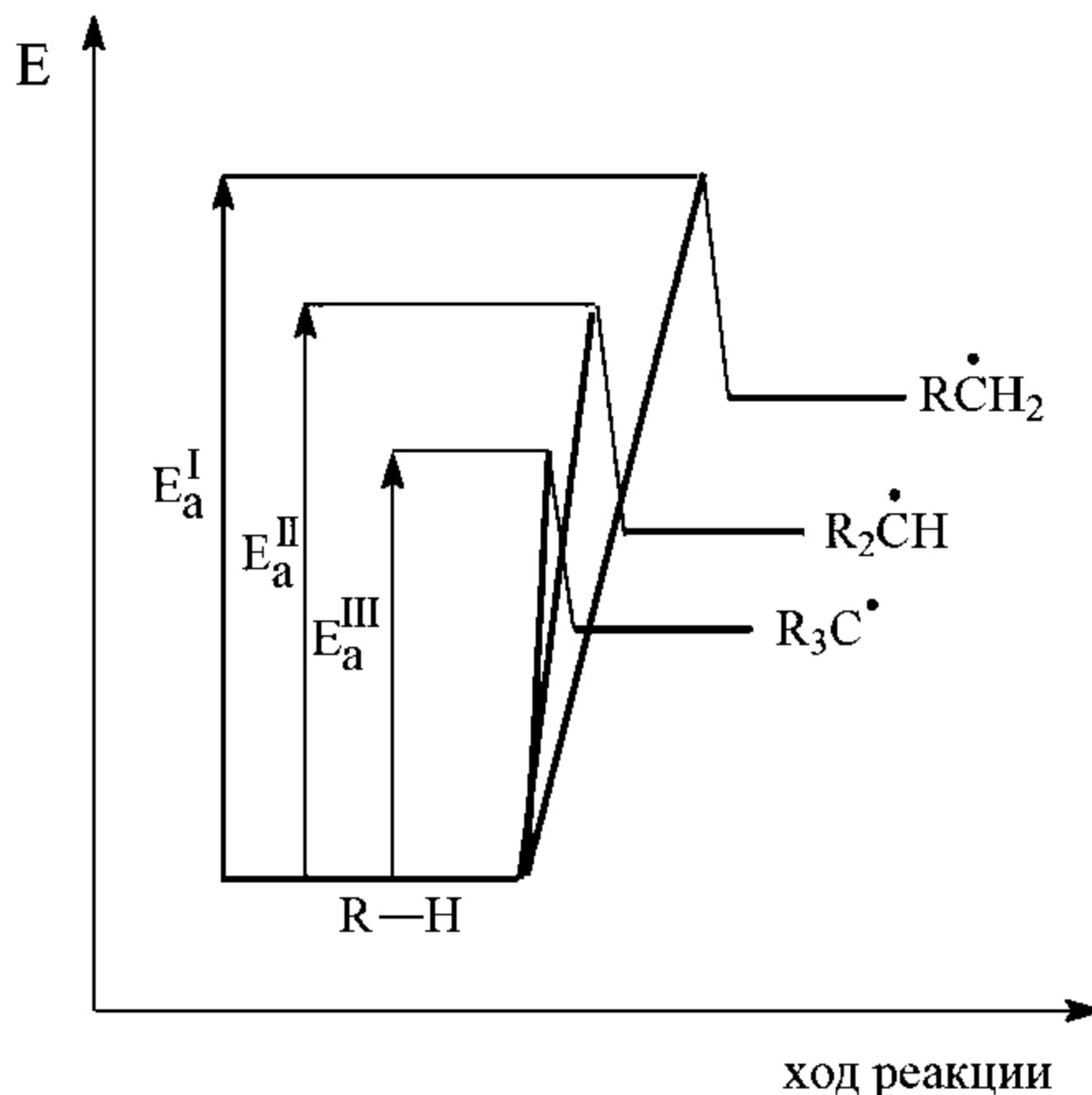


Рис. 16

Влияние внутренней энергии первичных (RCH_2^\bullet), вторичных ($\text{R}_2\text{CH}^\bullet$) и третичных ($\text{R}_3\text{C}^\bullet$) радикалов на энергию активации (E_a) их образования

В зависимости от внутренней энергии и устойчивости алифатических радикалов преимущественно образуются третичные радикалы, а затем вторичные; первичные радикалы образуются с минимальной скоростью из-за высокой внутренней энергии.

Однако состав продуктов реакции определяется не только энергетическими параметрами, но и соотношением количества третичных, вторичных и первичных атомов водорода, наличием стерических факторов как со стороны субстрата, так и молекулы реагента, увеличивающихся с увеличением размера молекулы реагента.

Значительное влияние на состав продуктов реакции оказывает реакционная способность реагента; чем меньшей реакционной способностью обладает реагент, тем выше избирательность (селективность) процесса замещения, так как в реакции реагент расщепляет менее прочные С–Н-связи.

Следовательно, в большинстве реакций радикального замещения (S_R) алканов основными продуктами будут третичные и вторичные замещенные.

1.3. Способы получения алканов

1.3.1. Промышленные способы

1. Получение алканов из нефти и природного газа.

В природе алкановые углеводороды в основном содержатся в нефти, попутном и природном газе.

Твердые углеводороды встречаются в минерале озокерите, который после специальной обработки и очистки превращается в церезин — воскообразный продукт состава С₃₆–С₅₅, применяющийся в некоторых отраслях промышленности. Алканы С₂₀–С₃₀ входят в состав восковых оболочек плодов семян, листьев.

Природный газ содержит в основном метан (97–98%), а в качестве примесей — этан, пропан, бутан, отделяемые от метана сжижением на компрессорных станциях. Нефть перерабатывают фракционной перегонкой при обычном или уменьшенном давлении с выделением фракций определенных температур кипения (табл. 2).

Таблица 2

Основные фракции переработки сырой нефти

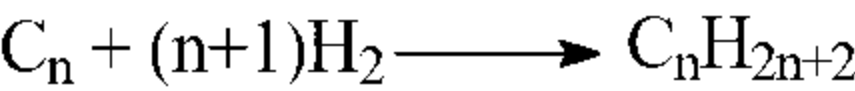
Название фракции	Интервал температур кипения, °С	Примерный состав
Газ	До 20	С ₁ –С ₄
Петролейный эфир	20–60	С ₅ –С ₆
Бензин	60–180	С ₆ –С ₁₀ , циклоалканы
Керосин	175–300	С ₁₀ –С ₁₆ , циклоалканы, ароматические углеводороды
Топливное (солярное) масло, газойль	240–340	С ₁₅ –С ₂₀
Смазочные масла, вазелин	Перегонка под вакуумом	С ₁₈ –С ₂₂
Битум (асфальт)	Остаток	Полициклические соединения

Остаток фракционной переработки нефти подвергают различным видам крекинга для получения алканов меньшей молекулярной массы — бензиновой и других топливных фракций.

2. Гидрирование угля.

Для получения алканов используют низкосортные бурые угли, состоящие из смеси различных высокомолекулярных многоядерных конденсированных соединений и примесей.

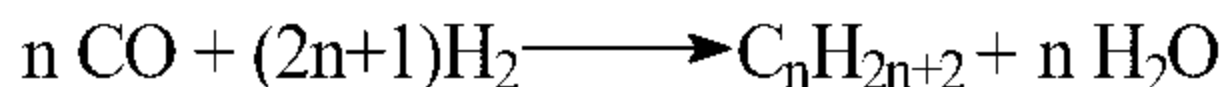
Измельченный уголь смешивают с продуктом перегонки каменноугольной смолы (тяжелым маслом) и обрабатывают водородом при температуре 400–600°С, повышенном давлении и в присутствии катализатора (оксиды железа):



Этот процесс иногда называют методом сжижения угля. Образующуюся сложную смесь продуктов реакции подвергают фракционированию (иногда — и дополнительной обработке) и получают бензин, смазочные масла и другие продукты.

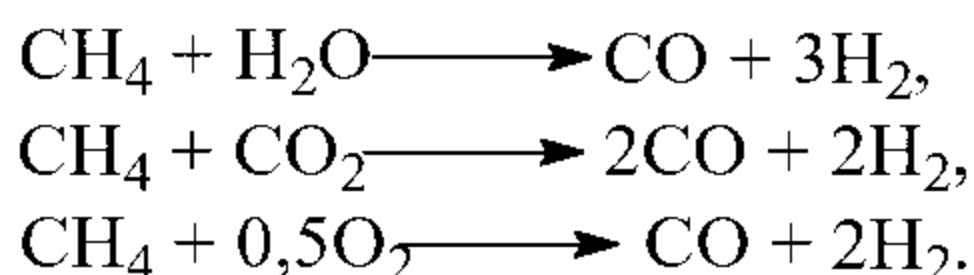
3. Гидрогенизация синтез-газа.

Алканы получают из очищенной смеси оксида углерода и водорода (синтез-газ) в присутствии катализаторов (железо, кобальт) при температуре 170–320°C:



Образующуюся смесь алканов называют «интином».

Смесь оксида и водорода получают при газификации каменного угля его обработкой водяным паром ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$), а также конверсией природного газа с водяным паром и O_2 :

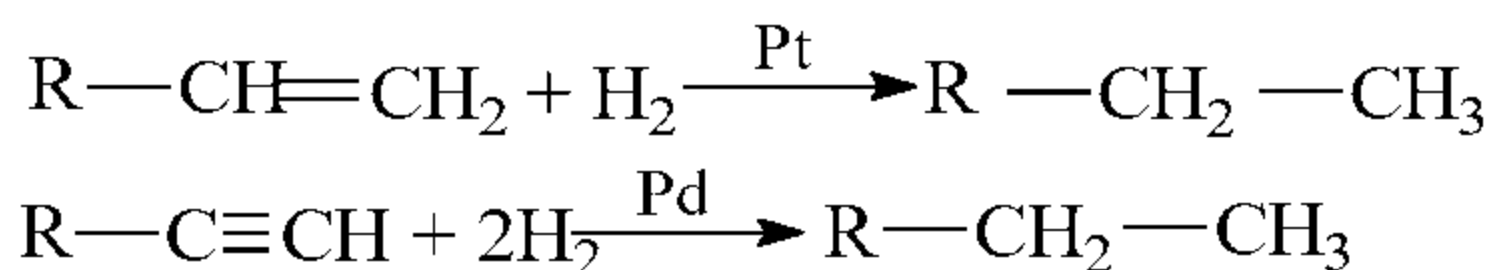


1.3.2. Лабораторные способы

1.3.2.1. Реакции с сохранением углеродного скелета молекулы исходного вещества

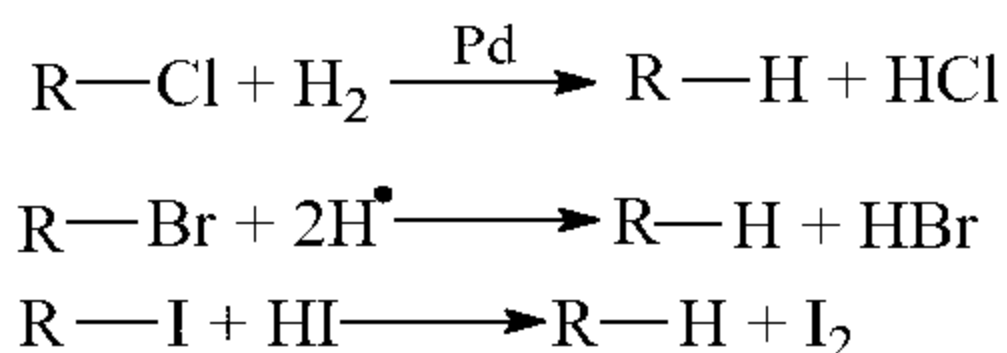
1. Гидрирование непредельных соединений.

Катализаторами каталитического процесса гидрирования ненасыщенных соединений являются платина, палладий и никель (в последнем случае реакцию проводят при нагревании и повышенном давлении).



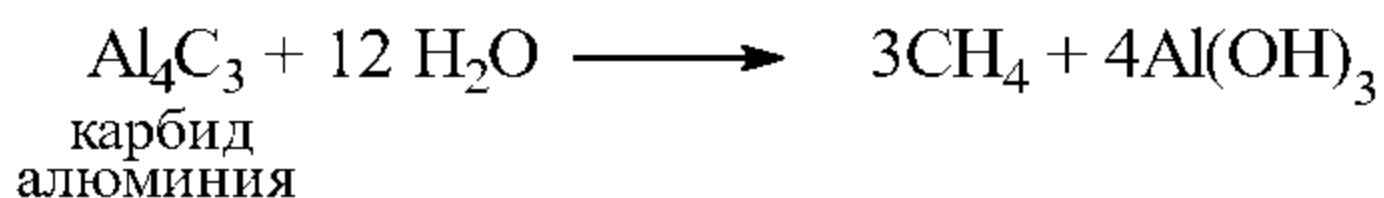
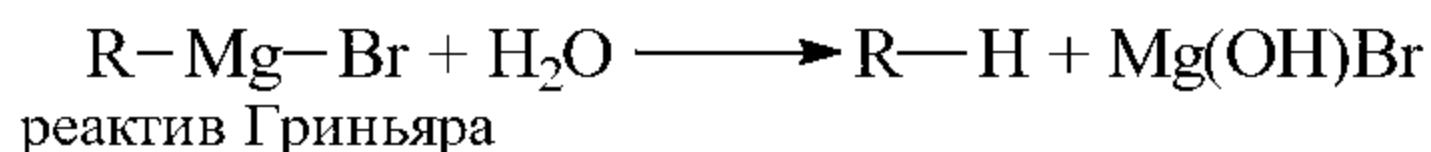
2. Восстановление галогенуглеводородов.

В качестве восстановителей используют каталитически возбужденный водород (H_2/Pd), атомарный водород ($\text{Zn} + \text{H}^+$), йодистый водород.



3. Гидролиз металлоорганических соединений.

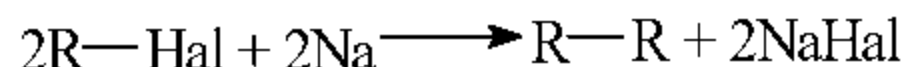
Металлоорганические соединения содержат сильнополяризованную связь «металл — углерод» и поэтому реагируют с водой (в некоторых случаях со взрывом). Для получения углеводородов используют наименее реакционноспособные соединения.



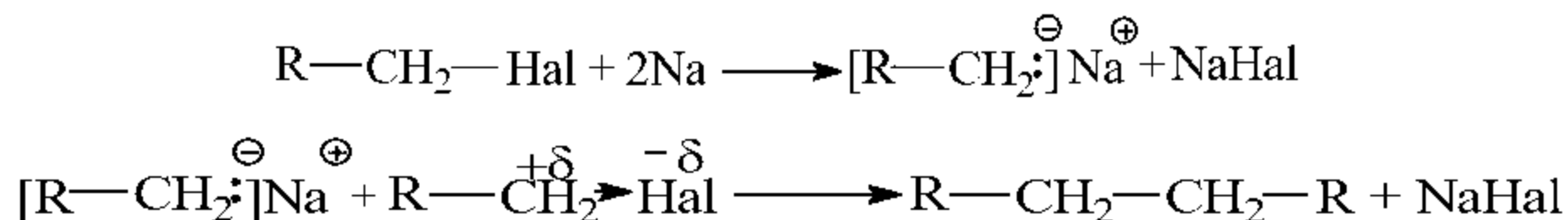
1.3.2.2. Реакции с увеличением углеродного скелета молекулы исходного вещества

1. Реакция Вюрца.

Реакция открыта в 1855 г. французским ученым Ш. Вюрцем и заключается в образовании алкана при взаимодействии алкилгалогенида с металлическим натрием:



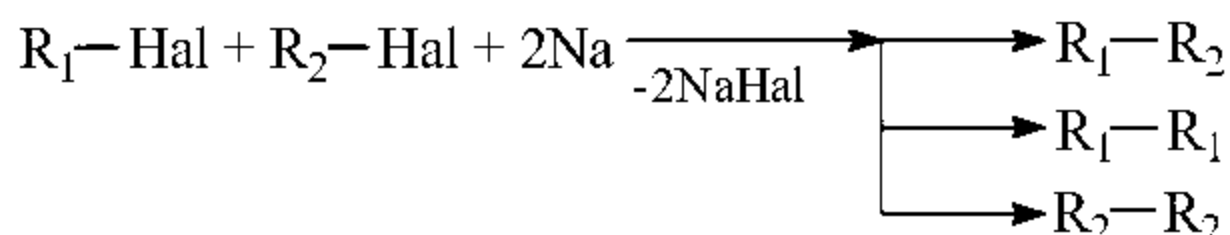
Исследованиями П. П. Шорыгина установлено, что реакция протекает с промежуточным образованием металлорганического соединения, которое далее реагирует по механизму реакции нуклеофильного замещения второго порядка (S_N2) с образованием алкана:



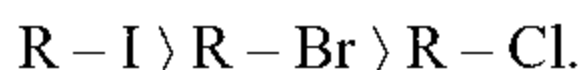
Кроме натрия можно применять литий, магний, цинк.

Этой реакцией пользуются для синтеза алканов с симметричным строением углеродной цепи и использованием только одного первичного галогенопроизводного.

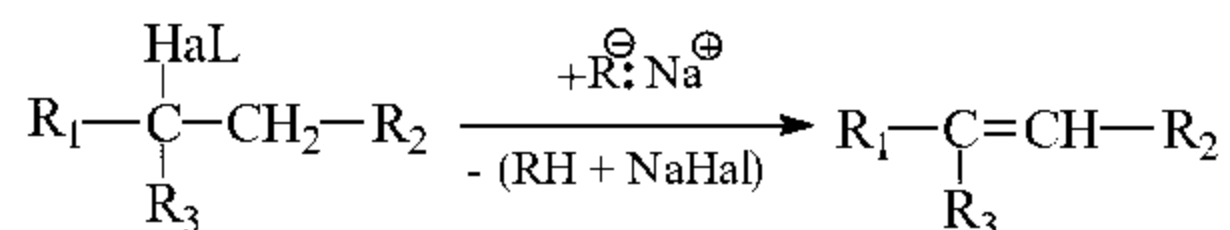
Если в реакции участвуют различные галогенопроизводные, то образуется трудноразделимая смесь алканов:



Галогеналкилы по реакционной способности располагаются по легкости вытеснения аниона галогена в следующем порядке:

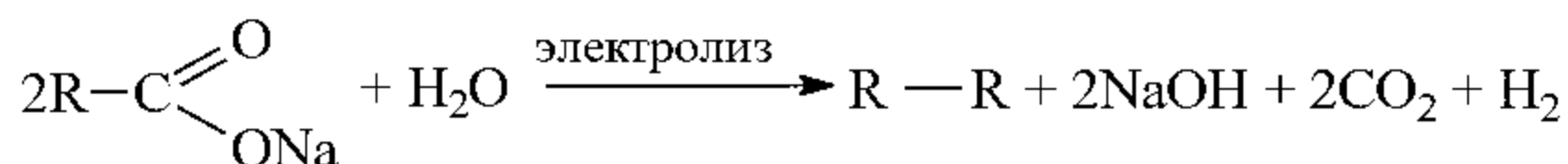


Третичные галогенопроизводные в этих условиях образуют алкены из-за реакции элиминирования (E_N1) под действием промежуточно образующегося нуклеофила — металлорганического соединения:



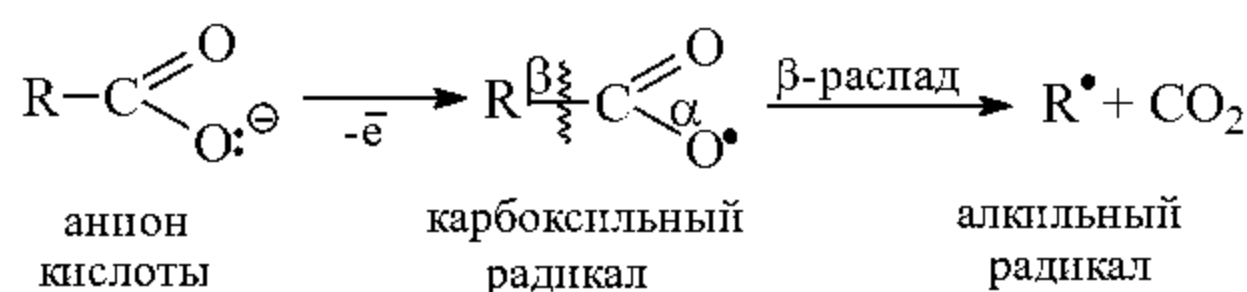
2. Электролиз солей одноосновных органических кислот (метод Кольбе).

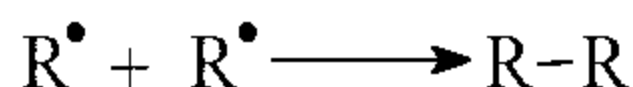
Метод был предложен в 1894 г. немецким ученым Кольбе для получения симметричных алканов при электролизе водных растворов солей щелочных металлов и карбоновых кислот:



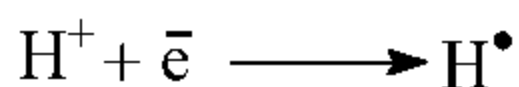
В ходе реакции анион органической кислоты отдает электрон положительно заряженному электроду (аноду) и окисляется до свободного радикала. Образующийся карбоксильный радикал подвергается расщеплению β -C-C-связи с образованием двуокиси углерода и алкильного радикала. Димеризация алкильных радикалов вызывает образование симметричного алкана.

Процессы на аноде:

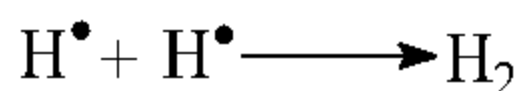




Процессы на катоде:



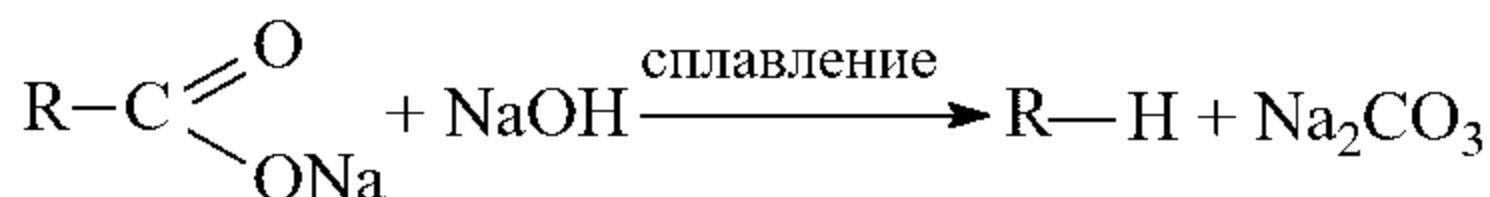
из воды



Для получения алканов по методу Кольбе используют соль только одной кислоты, так как смесь солей приводит к образованию алканов различной молекулярной массы (как и в реакции Вюрца), трудно поддающихся разделению на индивидуальные соединения.

1.3.2.3. Реакции с уменьшением углеродного скелета молекулы исходного вещества

Сплавление солей одноосновных насыщенных органических кислот с едкими щелочами (реакция декарбоксилирования):



1.4. Физические свойства алканов

Алкановые углеводороды являются неполярными органическими соединениями со слабо поляризуемыми σ -связями.

Молекулы ассоциируются между собой за счет сил Ван-дер-Ваальса, связанных с образованием наведенных мгновенных диполей (рис. 17).

Количество наведенных диполей в молекуле увеличивается с ростом молекулярной массы алкана, усиливается притяжение между молекулами и соответственно увеличиваются температуры кипения и плавления (табл. 1).

При обычных условиях углеводороды C_1-C_4 — газы, C_5-C_{16} — жидкости, C_{17} и более — твердые вещества.

Введение в молекулу алкана с линейным углеродным скелетом углеводородных заместителей препятствует сближению молекул из-за пространственных препятствий, вызывает ослабление сил Ван-дер-Ваальса и уменьшение температуры кипения (табл. 3, рис. 17).

Таблица 3

Сравнительная характеристика физических свойств гексанов

Название	Температура кипения, °C	Температура плавления, °C	Плотность ρ , г/см ³
n-Гексан	68,7	−95,3	0,659
2-Метилпентан	60,0	−153,7	0,654
3-Метилпентан	63,0	−118	0,664
2,3-Диметилбутан	58,0	−135,1	0,668 (при 17°C)
2,2-Диметилбутан	49,7	−98,2	0,649

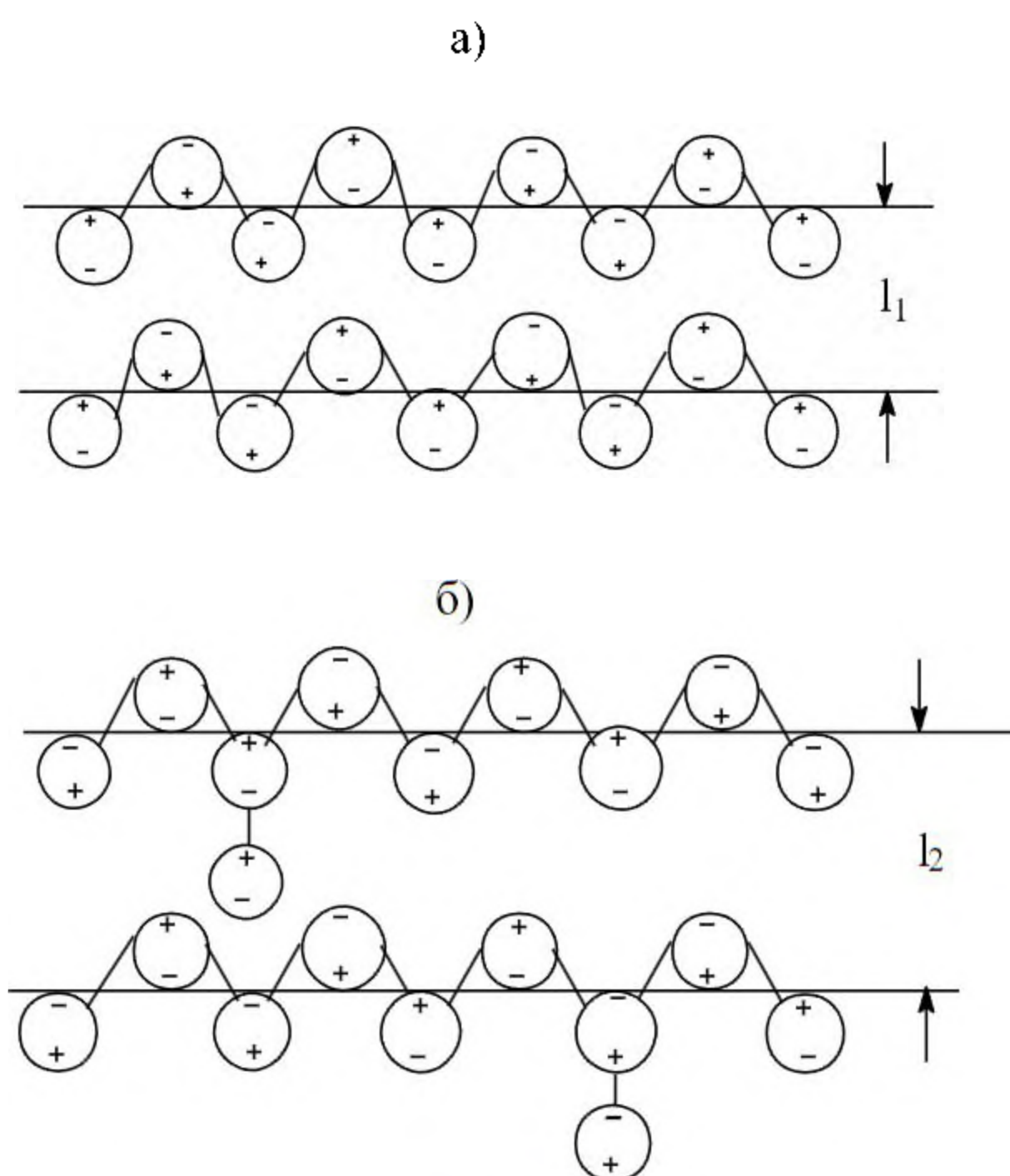


Рис. 17

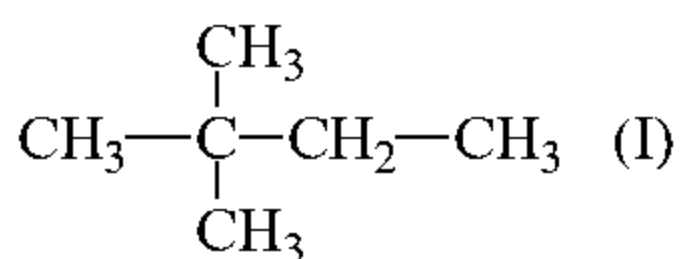
Схема проявления сил Ван-дер-Ваальса:

а — в неразветвленных алканах; *б* — в разветвленных алканах (l — расстояние между осями молекул, $l_2 > l_1$).

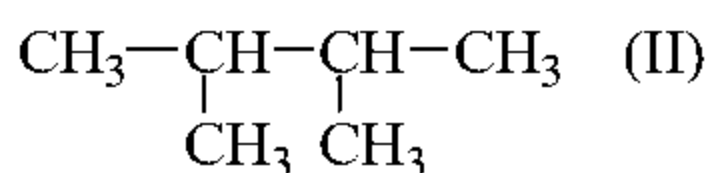
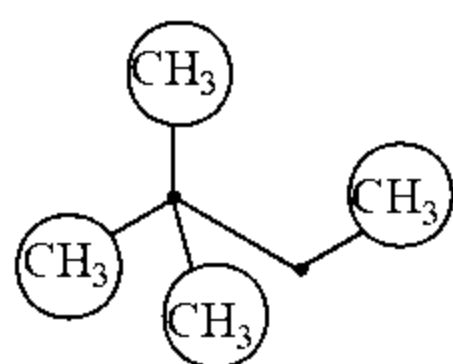
Температура плавления зависит от прочности упаковки молекул в кристаллической решетке, определяемой не только величиной молекулярной массы, но и «компактностью» молекулы.

Более компактные молекулы плотнее упаковываются и имеют более высокие температуры плавления.

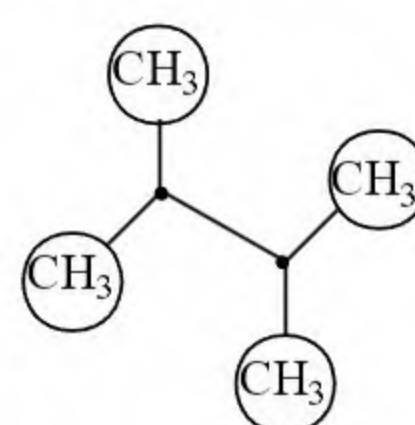
Например, молекула 2,2-диметил-бутана (I) более компактна по сравнению с молекулой 2,3-диметилбутана (II) и поэтому имеет более высокую температуру плавления:



$$t_{\text{пл}} = -98,2^\circ\text{C}$$



$$t_{\text{пл}} = -135^\circ\text{C}$$



Алкановые углеводороды не поглощают свет в видимой области и поэтому являются бесцветными газами или жидкостями, а твердые парафины окрашены в белый цвет.

Метан, этан и высшие гомологи не имеют запаха, средние — обладают запахом бензина.

Все алканы легче воды, их плотность не превышает $0,8 \text{ г/см}^3$.

Алканы практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических неполярных и полярных растворителях.

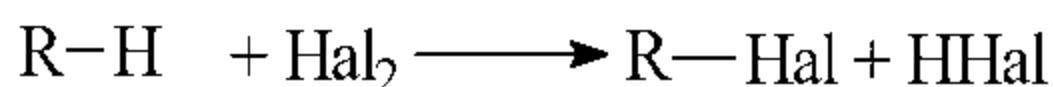
В свою очередь, жидкие алканы сами являются неполярными растворителями. («Подобное растворяется в подобном», Д. И. Менделеев.)

1.5. Химические свойства алканов

Основные химические свойства алканов проявляются в реакциях радикального замещения атомов водорода, дегидрирования и гомолитического расщепления молекулы при высокой температуре.

1.5.1. Галогенирование

Алканы реагируют с галогенами в условиях реакции радикального замещения атомов водорода (S_R) с образованием (в зависимости от соотношения реагентов) моно- или полигалогенопроизводных:



Скорость реакции, условия ее проведения и состав продуктов зависят от природы галогена и строения молекулы углеводорода.

Фтор реагирует с алканами со взрывом (из-за высокой энергии образования HF), и поэтому фторирование проводят в присутствии инертного газа (разбавление концентрации реагирующих соединений) или с использованием в качестве реагента CoF_3 (см. главу «Галогенуглеводороды»).

Йод для галогенирования не используется из-за низкой скорости реакции.

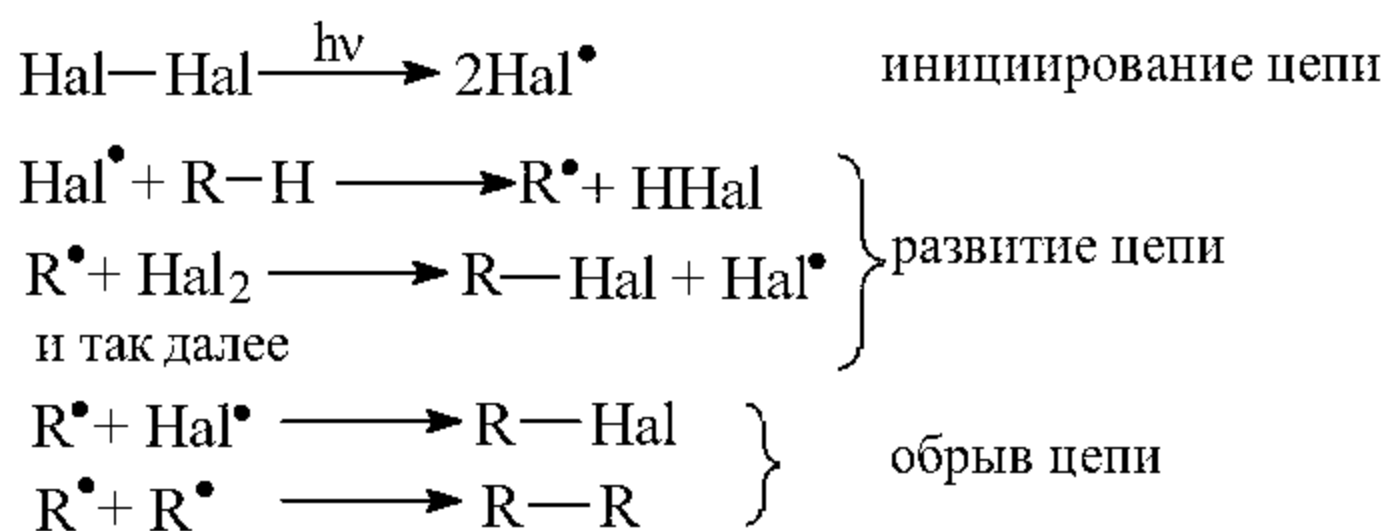
Хлорирование и бромирование алканов проводят при ультрафиолетовом облучении или нагревании реакционной массы до высокой температуры ($\sim 300^\circ C$). Катализаторами процесса являются Cu_2Cl_2 , I_2 и некоторые другие соединения, активирующие радикальные реакции.

Реакции хлорирования и бромирования протекают по радикально-цепному механизму с преимущественным образованием наиболее стабильных углеводородных радикалов.

В процессе реакции на первом этапе молекула галогена гомолитически расщепляет связь с образованием двух атомов со свободными электронами под действием высокой температуры или ультрафиолетового облучения (инициирование цепи).

Затем атом галогена атакует СН-связь молекулы алкана с образованием галогенводорода и наиболее стабильного углеводородного радикала, который взаимодействует с молекулой галогена с образованием галогенуглеводорода и нового атома галогена, далее процесс повторяется (развитие цепи).

Механизм реакции:



Однако место замещения атома водорода зависит не только от строения углеводорода, но и реакционной способности галогена.

Менее реакционноспособный (более селективный) атом брома преимущественно разрывает слабые С-Н-связи молекулы алкана (статический фактор реакции) и способ-

ствует образованию наиболее устойчивых (динамический фактор реакции) третичных или вторичных радикалов и соответствующих бромпроизводных.

Более реакционноспособный (менее селективный) атом хлора разрывает не только слабые, но и более прочные С–Н-связи и в большем количестве и образует радикалы с высокой внутренней энергией, а поэтому в реакционной массе образуется больше первичных хлорпроизводных.

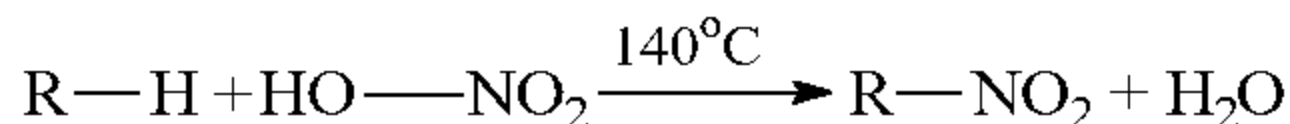
Второй атом галогена замещает водород у соседнего атома углерода из-за ослабления электронной плотности СН-связи у галогенсодержащего атома углерода.

При взаимодействии двух частиц со свободными электронами (атом галогена с углеводородным радикалом, двух радикалов) происходит обрыв цепи и процесс галогенирования останавливается.

1.5.2. Нитрование

При обычной температуре концентрированная азотная кислота не реагирует с алканами, а при нагревании окисляет их до карбоновых кислот, особенно если углерод содержит третичный атом углерода.

М. И. Коновалов предложил (1888) нитровать парафиновые углеводороды в жидкой фазе при температуре 130–140°C разбавленной (10–15%) азотной кислотой:



Нитрование летучих углеводородов проводят в жидкой фазе под давлением.

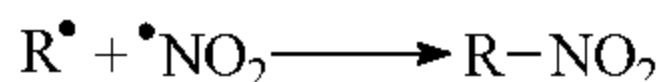
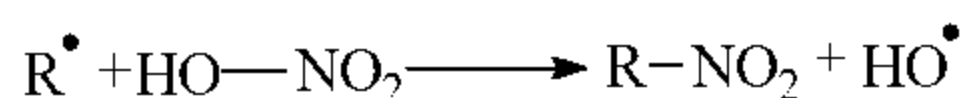
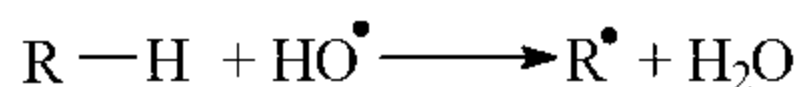
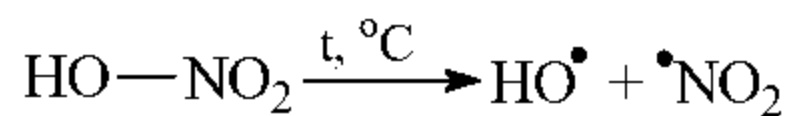
Реакция идет по механизму радикального замещения атома водорода алкана (S_R).

В условиях процесса азотная кислота гомолитически расщепляется с образованием гидроксильного радикала, который далее атакует наиболее слабую СН-связь (как и в реакции галогенирования) с образованием молекулы воды и наиболее стабильного углеводородного радикала, который при взаимодействии с азотной кислотой образует соответствующее нитросоединение и новый гидроксильный радикал.

В соответствии со стабильностью промежуточно образующихся радикалов преимущественно образуются третичные производные, меньше — вторичные, в минимальном количестве — первичные нитросоединения.

При взаимодействии двух частиц со свободными электронами (как и при галогенировании) процесс останавливается.

Механизм реакции:



В промышленности используется процесс нитрования газообразных алканов парами концентрированной азотной кислоты или окисями азота (N_2O_4).

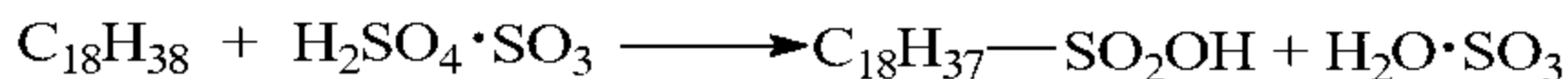
Парофазное нитрование проводится при температуре 250–500°C и повышенном давлении. Реакция протекает по радикальному механизму, но высокая температура уменьшает селективность процесса, в составе продуктов реакции уменьшается содержание третичных нитросоединений, а доля вторичных и первичных производных увеличивается.

Одновременно с разрывом С–Н-связей в условиях реакции расщепляются и менее прочные С–С-связи, что приводит к образованию нитросоединений с меньшим количеством атомов углерода в алкильном радикале по сравнению с молекулой алкана.

1.5.3. Сульфирование, сульфохлорирование и сульфоокисление

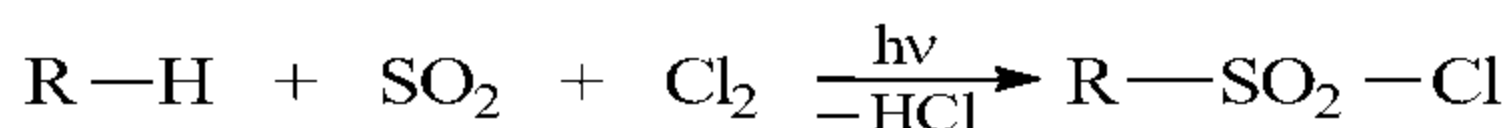
Алканы при обычной температуре не реагируют с концентрированной серной кислотой, а при нагревании окисляются.

Парафиновые углеводороды C_8 и с большим числом атомов углерода медленно сульфировются дымящей серной кислотой (олеумом) с образованием алкилсульфоокислоты:



Однако практического применения реакция непосредственного сульфирования алканов не имеет, и в промышленности сульфопродукты получают через реакции сульфохлорирования и сульфоокисления.

Сульфохлорирование алканов проводят смесью хлора и диоксидом серы в присутствии ультрафиолетового света:



Реакция проходит по радикально-цепному механизму с замещением атома водорода на сульфохлоридную группу (S_R).

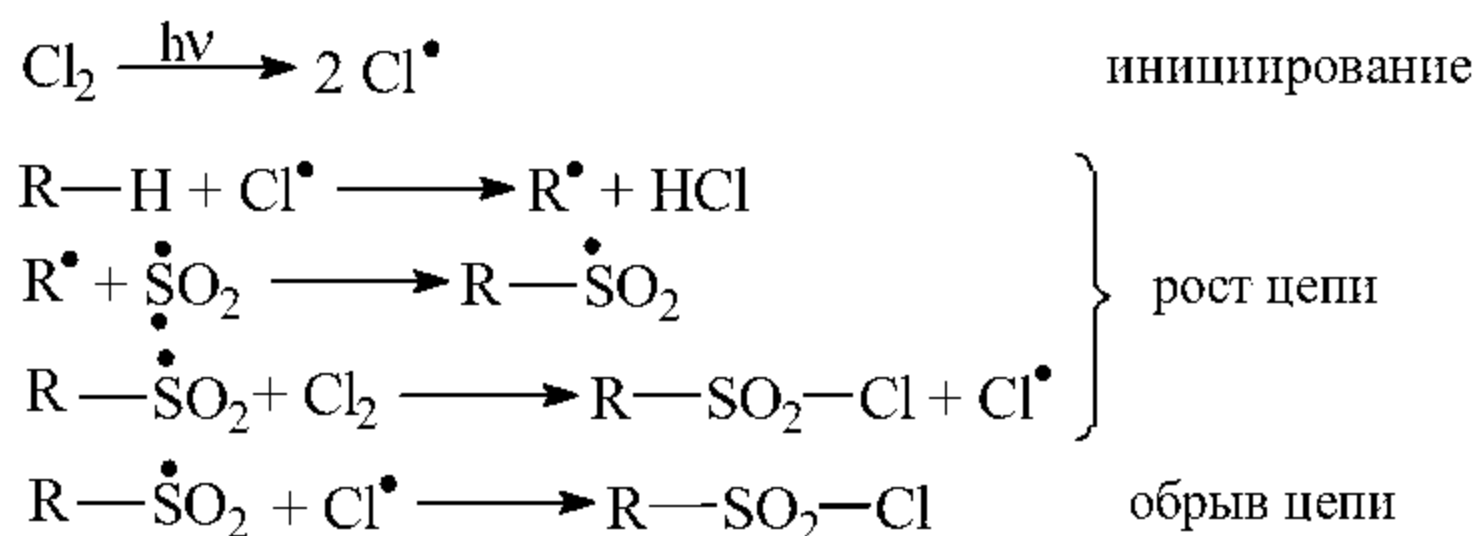
Как и при галогенировании, инициирование цепи начинается с гомолитического расщепления молекулы галогена под действием ультрафиолетового облучения.

Образовавшийся атом галогена атакует углеводород и отрывает водород у наиболее ослабленной СН-связи (как и при галогенировании) с образованием галогенводорода и углеводородного радикала, вступающего в реакцию с сульфогруппой и далее вновь с молекулой галогена с получением алкилсульфохлорида и атома галогена (рост цепи).

Однако замещения водорода у наиболее стабильного третичного атома углерода на сульфохлоридную группу не происходит из-за стерических препятствий во время протекания реакции со стороны алкильных заместителей третичных радикалов и большого объема молекулы сульфореагента.

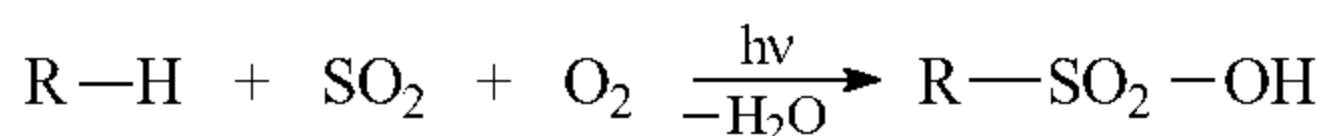
При сульфохлорировании (в отличие от галогенирования) легче всего замещается водород на сульфохлоридную группу у вторичного атома углерода из-за большей стабильности и соответственно большего количества в реакционной массе вторичного радикала, хуже — у первичного атома углерода.

Механизм реакции:



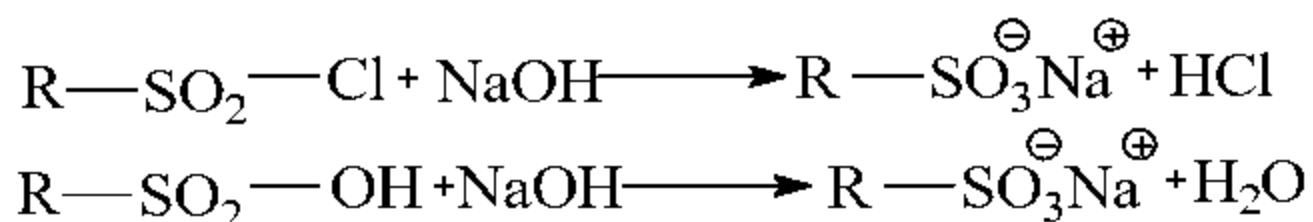
С целью исключения из технологического процесса очень ядовитого газа хлора были разработаны условия получения алкансульфоокислот реакцией сульфоокисления.

Сульфоокисление насыщенных углеводородов проводят их обработкой двуокисью серы в присутствии кислорода и при ультрафиолетовом облучении:



Как и сульфохлорирование, сульфоокисление проходит по радикально-цепному механизму (S_R) с преимущественным образованием вторичных алкансульфокислот.

Алкансульфохлориды и алкансульфокислоты производят в промышленности для получения синтетических моющих средств ($R-SO_3^-$, где $R = C_8-C_{18}$):

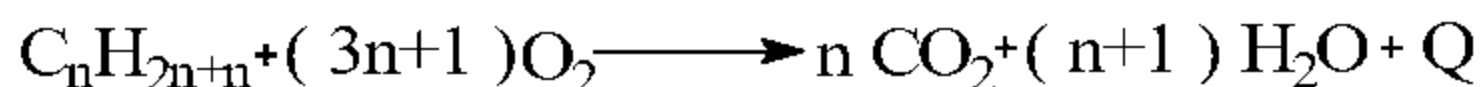


В отличие от солей жирных кислот, сульфопроизводные не образуют осадков с солями кальция и магния и обладают эмульгирующим действием в жесткой и морской воде.

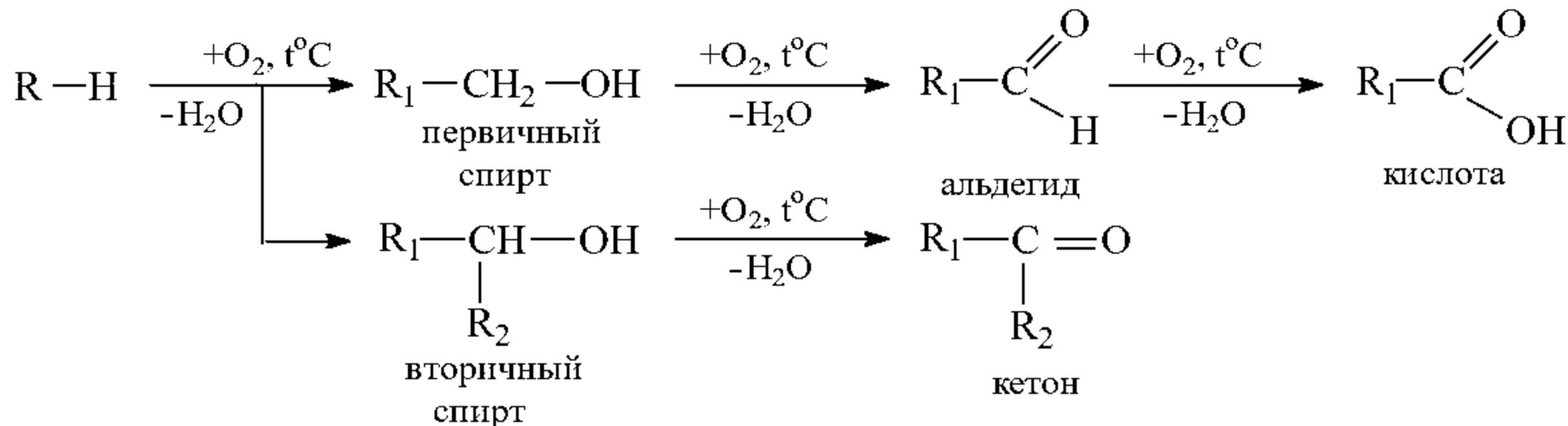
1.5.4. Окисление

При комнатной температуре алкановые углеводороды не взаимодействуют с обычными окислителями типа $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

При высокой температуре в присутствии кислорода воздуха алканы интенсивно окисляются и сгорают с выделением большого количества тепла (полное окисление):



Медленное окисление алканов, в зависимости от условий процесса, приводит к последовательному образованию спиртов, альдегидов или кетонов, карбоновых кислот:



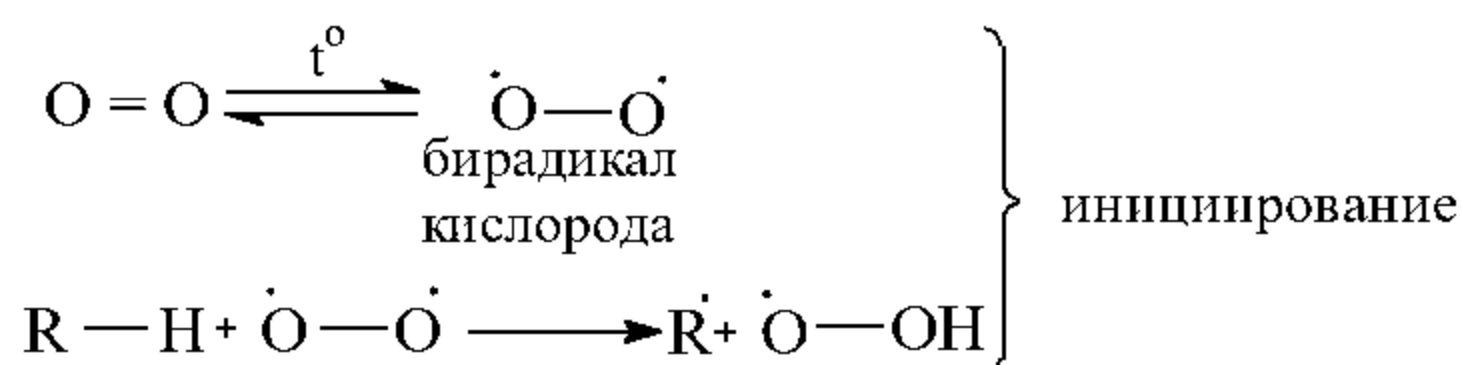
Теоретические основы процесса окисления и вопросы его практического применения разработаны А. Н. Бахом, Н. Н. Семеновым (Нобелевская премия), Н. М. Эмануэлем и другими учеными.

Окисление алканов протекает по радикально-цепному механизму с промежуточным образованием гидроперекисных соединений.

Реакция инициируется нагреванием, γ -, УФ-облучением или добавлением в реакционную смесь радикалов.

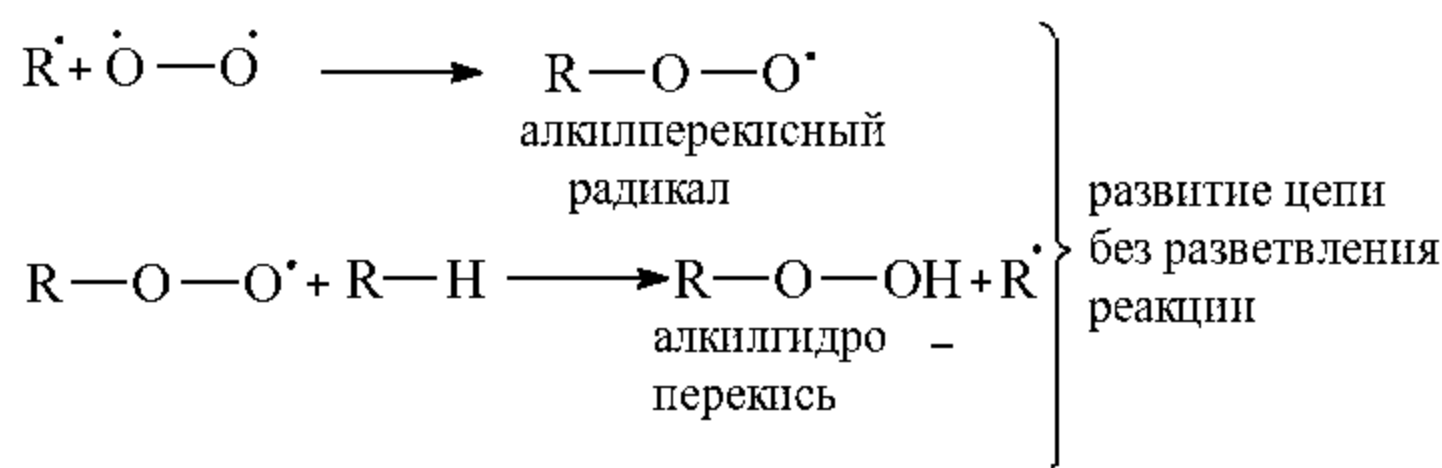
При нагревании или γ -облучении молекула кислорода возбуждается и образует бирадикал-частицу с двумя неспаренными электронами.

Бирадикал кислорода атакует СН-связи углеводорода и преимущественно разрывает слабые связи, способствуя образованию более устойчивых углеводородных радикалов:

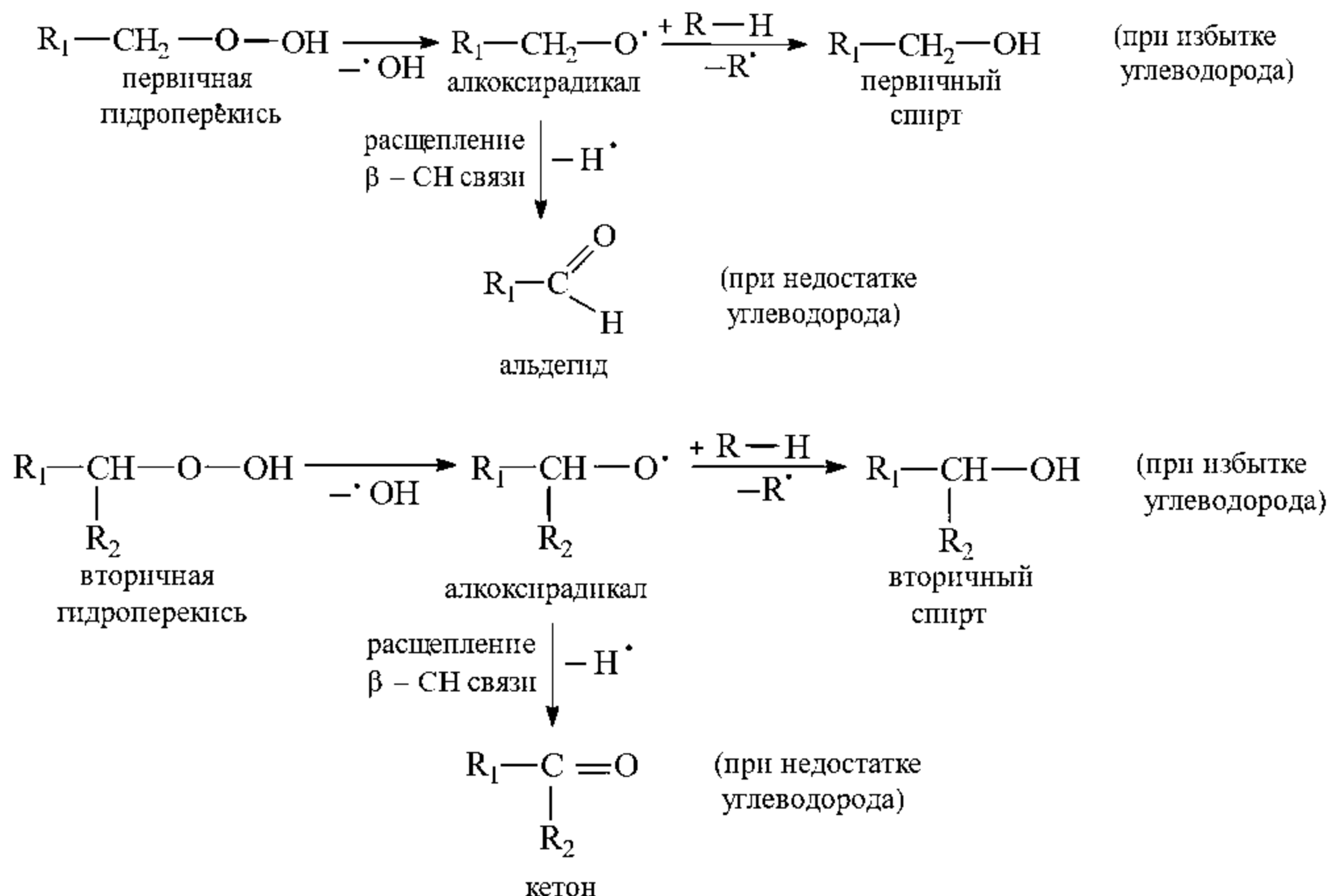


Однако в зависимости от количества первичных, вторичных и третичных атомов водорода в реакционной массе образуется смесь радикалов различного строения.

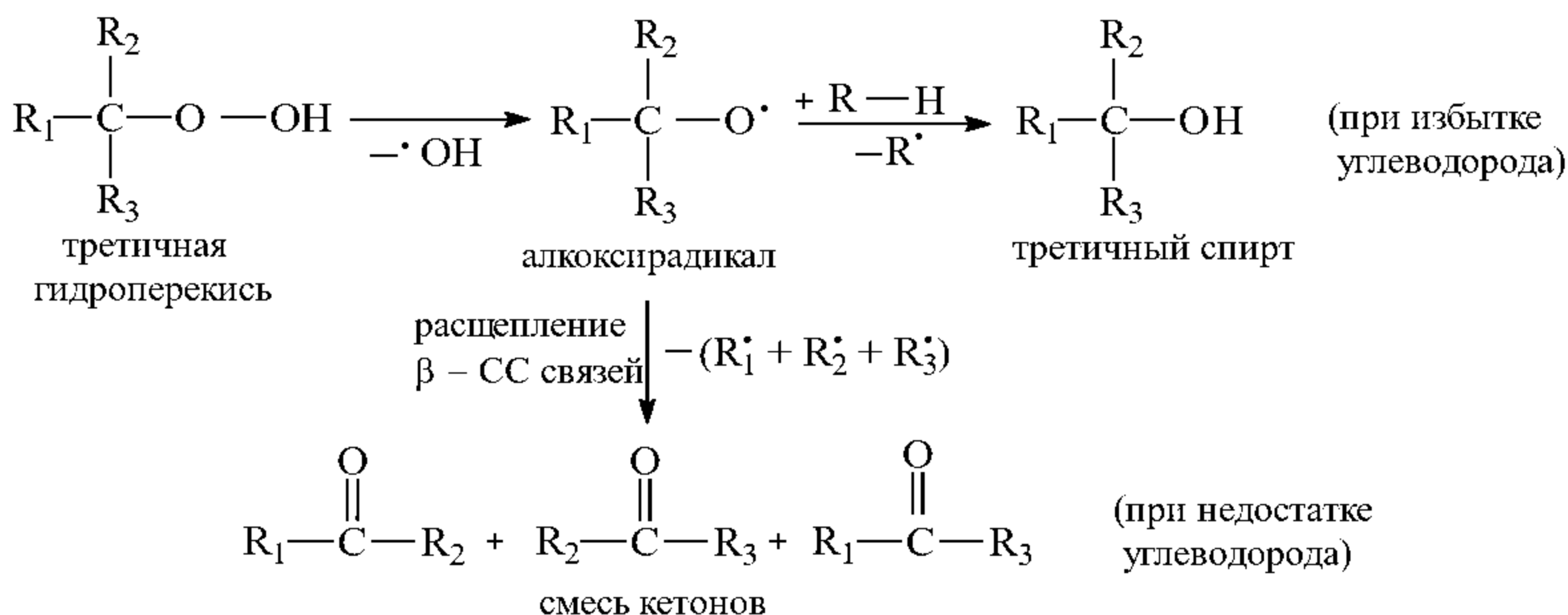
Образовавшиеся углеводородные радикалы в ходе реакции взаимодействуют с новой молекулой кислорода и далее с молекулой исходного углеводорода с превращением в гидроперекиси:



Первичные и вторичные алкилгидроперекиси являются неустойчивыми соединениями и расщепляются по перекисной связи с образованием алкилоксирадикалов, которые в дальнейшем (в зависимости от исходного соотношения количества молей углеводорода и кислорода в реакционной массе) превращаются в спирты или оксосоединения с расщеплением ослабленной β-СН-связи:



Третичные гидроперекиси более устойчивы и при определенных условиях могут стать конечными продуктами окисления, но могут и разлагаться с образованием третичных спиртов или смеси кетонов:

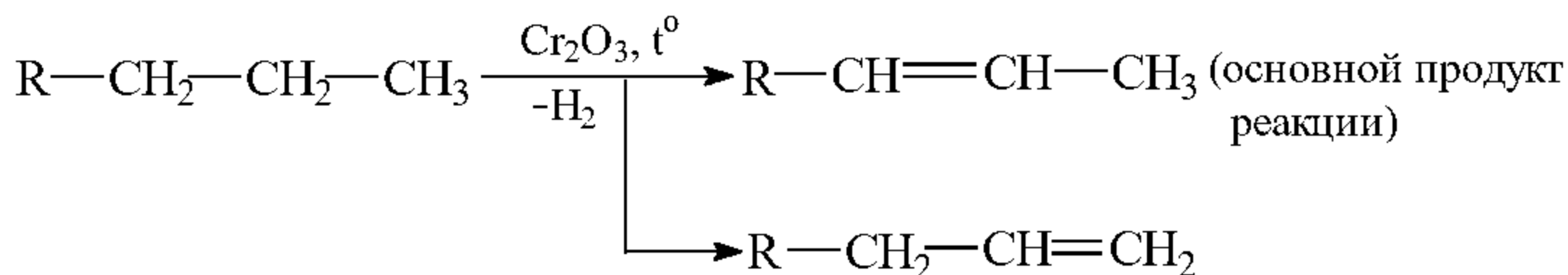


Промежуточно образующиеся гидроксил-радикалы инициируют новые цепи окисления, что приводит к разветвлению цепных радикальных реакций, выделению большого количества тепла и при отсутствии контроля за протеканием процесса окисления — ко взрыву.

Радикальный процесс останавливается при взаимодействии двух радикалов (обрыв цепи) или образовании радикалов с низкой реакционной способностью при добавлении в реакционную массу специальных ингибиторов процесса (ингибирование реакции окисления).

1.5.5. Дегидрирование (дегидрогенизация)

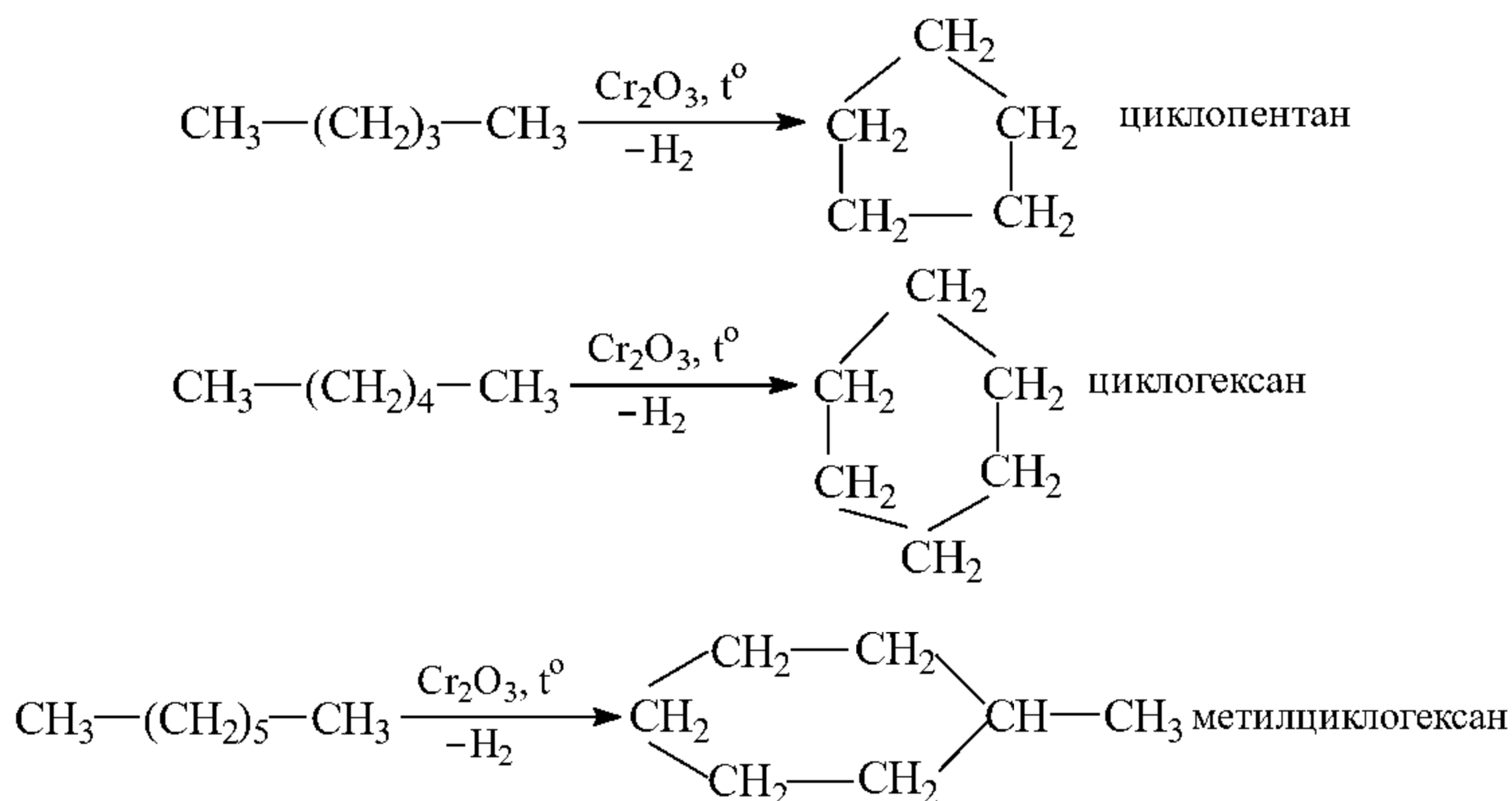
При высокой температуре (300–500°C) и в присутствии катализаторов (Cr₂O₃ или Pt, Ni) алканы расщепляют C–H-связи у рядом стоящих атомов углерода и образуют ненасыщенные углеводороды преимущественно с наибольшим числом алкильных групп у двойной углерод-углеродной связи:



При более глубоком дегидрировании образуются ненасыщенные углеводороды с несколькими двойными или тройной углерод-углеродными связями.

1.5.6. Дегидроциклизация

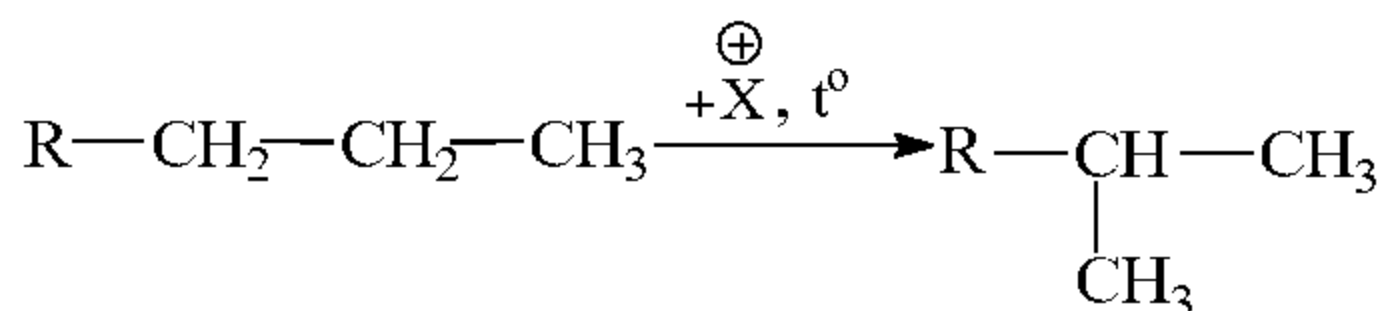
При каталитическом дегидрировании алканов с длиной углеродной цепи C₅ и более образуются циклические насыщенные углеводороды — циклоалканы. В процессе циклизации разрываются C–H-связи у C₁ и C₅ (или C₆) и образуются наиболее устойчивые пяти- или шестичленные циклические соединения:



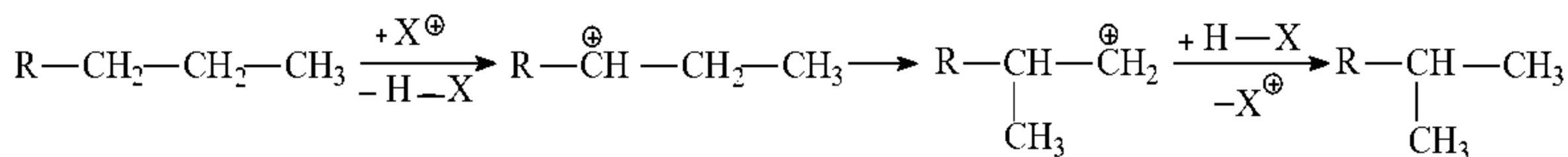
Последующее дегидрирование циклогексана и его алкилпроизводных приводит к образованию ароматических углеводородов — бензола и его гомологов.

1.5.7. Изомеризация

Насыщенные углеводороды способны к изомеризации углеродного скелета молекулы в присутствии кислот Льюиса (типа AlCl_3) при нагревании, суперкислот (типа $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$) — при комнатной температуре:

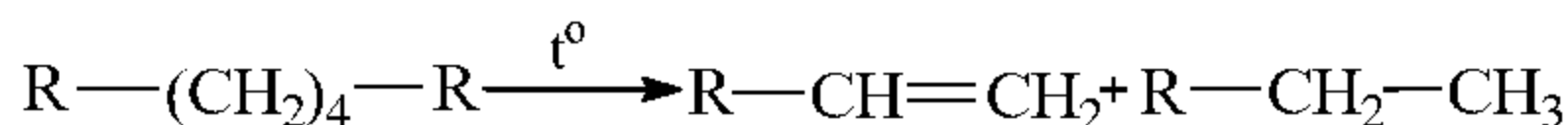


Предполагают, что процесс изомеризации идет с отрывом гидридного водорода с промежуточным образованием карбокатионов:



1.5.8. Крекинг

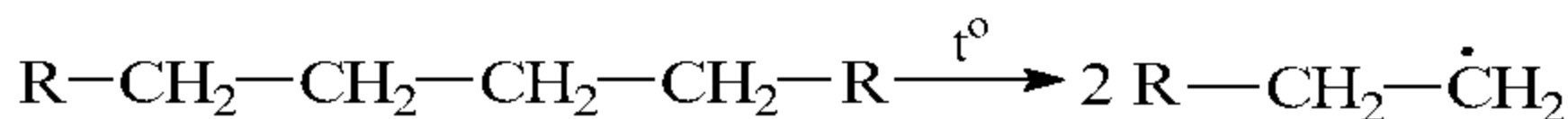
Нагревание парафиновых углеводородов до температуры 300–600°C (в отсутствие кислорода воздуха) приводит к расщеплению наименее прочных C–C-связей алканов и образованию в качестве основных продуктов реакции ненасыщенного и насыщенного углеводородов меньшей молекулярной массы (термический крекинг):



Процесс протекает с промежуточным образованием высокореакционноспособных алифатических радикалов, последующие превращения которых определяют состав продуктов крекинга.

Механизм процесса.

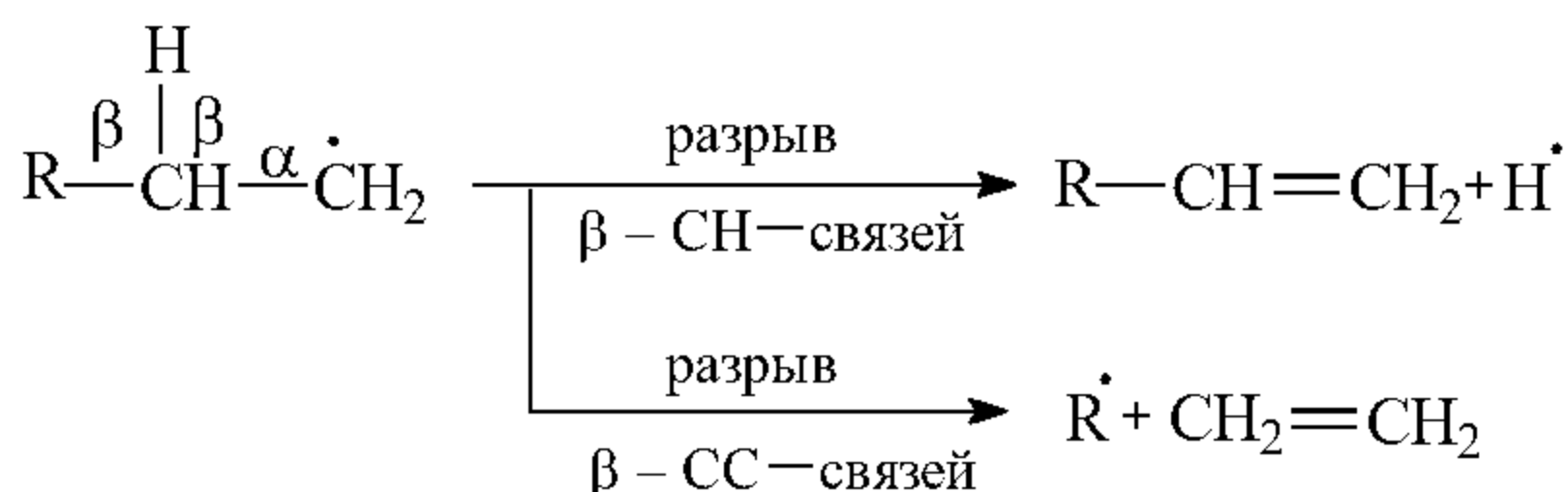
Гомолитическое расщепление С–С-связей алкана происходит в основном в центре молекулы из-за образования более стабильных радикалов:



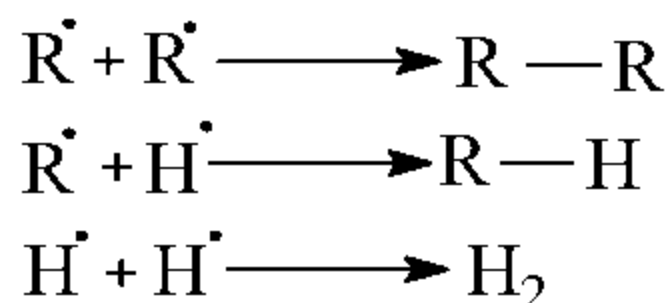
Образовавшийся алифатический радикал проходит следующие превращения: отрыв атома водорода от исходной молекулы алкана с образованием алкана меньшей молекулярной массы и нового углеводородного радикала:



разложение с расщеплением наименее прочных β-СН- и более прочных β-СС-связей с образованием алкена и углеродного радикала с меньшим числом атомов углерода:



взаимодействие радикалов друг с другом (рекомбинация) или с атомом водорода с образованием нового углеводорода меньшей молекулярной массы:



Представленная схема основных химических реакций крекинга показывает сложность процесса, а протекание параллельно-последовательных превращений промежуточно образующихся радикалов и молекул приводит к образованию смеси углеводородов различного строения.

Проведение крекинга алканов в присутствии катализаторов (каталитический крекинг, термокаталитический крекинг) позволяет снизить температуру, уменьшить количество побочных химических реакций и повысить селективность процесса.

Химическая природа катализатора (например, кислотный катализатор типа AlCl_3 , алюмосиликаты или металлы платиновой группы) играет важную роль в химических превращениях алканов и определяет состав продуктов реакций.

Основными стадиями процесса каталитического крекинга являются: разрыв С–С-связей, изомеризация углеродного скелета, дегидроциклизация, полимеризация и др.

Применение каталитического крекинга для переработки отходов производства прямой перегонки нефти позволяет вырабатывать высокооктановый бензин с выходом до 60%.

1.5.9. Пиролиз

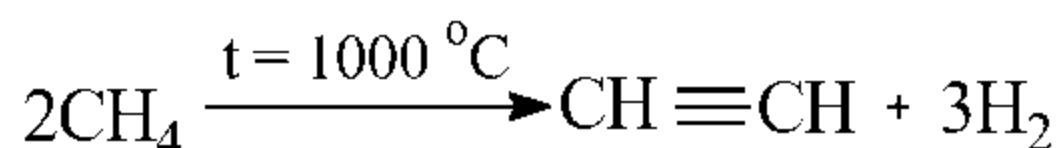
При нагревании насыщенных углеводородов до температуры 700°C и выше наряду с расщеплением С–С-связей гомолитически расщепляются и более прочные С–Н-связи.

Высокая температура способствует разрыву ковалентных связей не только исходных молекул, но и промежуточных радикалов, а поэтому при пиролизе преимущественно образуются ненасыщенные углеводороды небольшой молекулярной массы.

Состав продуктов реакции во многом зависит от температуры и длительности процесса, строения исходного углеводорода.

При пиролизе алканов простого строения образуется смесь с минимальным содержанием побочных соединений.

Например, пиролизом метана в промышленности получают ацетилен:



1.6. Отдельные представители и применение алканов

Метан (CH₄) — бесцветный газ, не имеет запаха, с кислородом воздуха образует взрывоопасные смеси.

В природе метан образуется при анаэробно-бактериологическом расщеплении целлюлозы и выделяется в болотах (болотный газ), каменноугольных шахтах (рудничный газ), пустотах земной коры (природный газ).

В значительных количествах метан присутствует в газах нефтепереработки.

Природный газ содержит ~98% метана и широко применяется в качестве топлива в промышленности и быту. Для обеспечения безопасного использования в быту в него добавляют дурнопахнущие вещества (меркаптаны).

Метан широко используется при получении нитрометана, метилового спирта, муравьиного альдегида, муравьиной кислоты, ацетилена, сажи, хлорзамещенных.

Этан (C₂H₆) используется в основном для выработки этилена реакцией дегидрирования.

Пропан (C₃H₈), бутан (C₄H₁₀) используются в качестве газообразного топлива, транспортируемого в баллонах. Реакцией дегидрирования их превращают в соответствующие алкены и используют при получении полимеров и в промышленном органическом синтезе.

Изобутан (i-C₄H₁₀) используется для получения изобутилена, применяется при производстве изооктана и в промышленном органическом синтезе.

Фракции перегонки нефти широко применяются в промышленности и быту:

C₁–C₄ — топливо;

C₅–C₆ (петролейный эфир) — легколетучий органический растворитель;

C₆–C₁₀ (бензин) — топливо для двигателей внутреннего сгорания, растворитель;

C₁₀–C₁₆ (керосин) — топливо для двигателей ракет, самолетов, тракторов, растворитель;

C₁₅–C₂₀ (солярное масло) — топливо для дизельных двигателей, смазочное масло;

C₁₈–C₂₂ (вазелин, смазочные масла) — для смазки металлических и других поверхностей.

В пищевой промышленности нашли применение следующие алканы:

Пропан — используется в качестве пропеллента (пищевая добавка E944).

Вазелиновое масло пищевое (E905a), вазелин (E905b), парафин (E905c) — применяют в качестве глазирователей кондитерских изделий, разделителей (предохранителя) от слипания, герметиков.

ГЛАВА 2. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Алкены

2.1.1. Строение. Номенклатура. Изомерия

К алкенам, или этиленовым углеводородам, относят соединения, содержащие в молекуле двойную углерод-углеродную связь.

Общая формула алкенов C_nH_{2n} содержит меньшее количество атомов водорода по сравнению с максимально возможным, и поэтому алкены причисляют к ненасыщенным углеводородам.

Старое название соединений этого ряда — олефины — связано с тем, что этилен с хлором и бромом образует маслянистое вещество (от *лат.* oleum — масло).

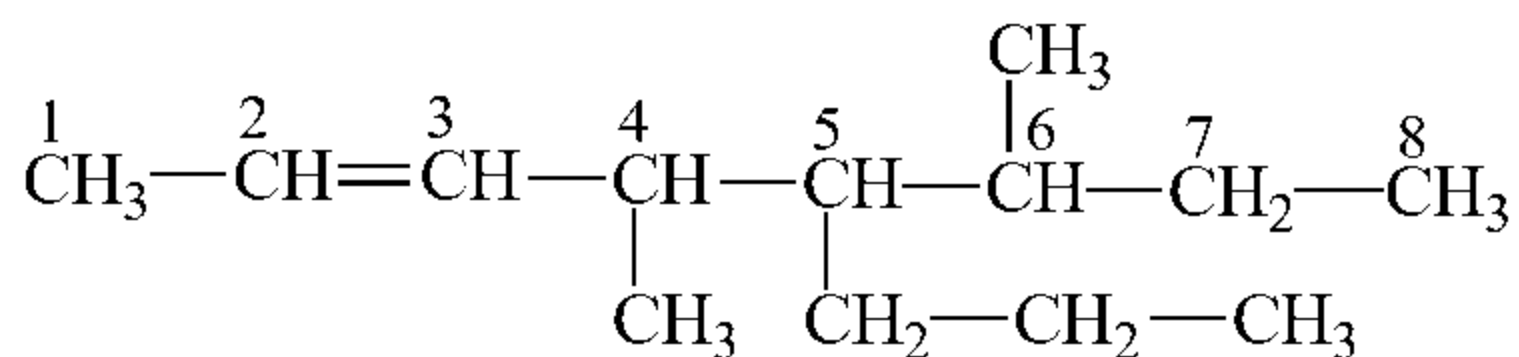
Простейшие алкены чаще всего (особенно в промышленности) получают названия по тривиальной номенклатуре, более сложного строения — по ИЮПАК и рациональной номенклатуре (табл. 4).

Названия неразветвленных алкенов по номенклатуре ИЮПАК образуют из названий соответствующих алканов с заменой суффикса -ан на -ен.

Местоположение двойной связи в молекуле обозначают арабской цифрой меньшего порядкового номера атома углерода, указываемой через дефис перед названием алкена. Углеродную цепь нумеруют, начиная с той стороны молекулы, ближе к концу которой находится кратная связь.

Разветвленные алкены называют так же, как производные неразветвленных. При этом в качестве главной цепи выбирают не только самую длинную углеродную цепь с максимальным числом заместителей, но обязательно включающую двойную связь. Заместители именуются как приставки в виде соответствующих радикалов с указанием арабской цифрой их места присоединения к главной цепи. При наличии нескольких заместителей их перечисляют по алфавиту с указанием места присоединения каждого заместителя. Если молекула содержит одинаковые заместители, то перед названием ставится умножающая приставка ди-, три-, тетра- и т. д.

Пример:



4,6-диметил-5-пропил-2-октен

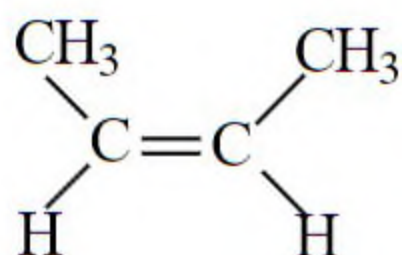
Этилен (C_2H_4) и пропилен (C_3H_6) не имеют изомеров, а у алкенов с C_4 и большим числом атомов углерода наблюдается явление изомерии.

Для алкенов характерны три типа изомерии: изомерия углеродного скелета; изомерия положения двойной связи; изомерия пространственного расположения заместителей относительно двойной π -связи из-за невозможности вращения вокруг неё (геометрическая изомерия).

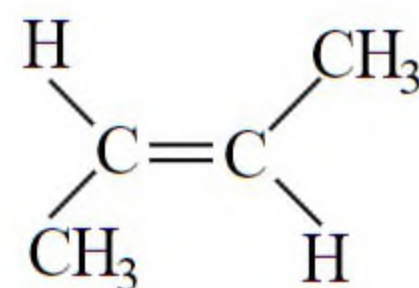
При наличии в молекуле алкена заместителя у каждого из атомов углерода двойной связи возможно образование двух геометрических цис- и транс-изомеров.

К цис-изомерам относят алкены с двумя заместителями, располагающимися в пространстве по одну сторону от π -связи, к транс-изомерам — по разные стороны.

Например:



цис-2-бутен



транс-2-бутен

Из-за пространственных (стерических) и вандерваальсовых взаимодействий рядом расположенных заместителей цис-изомер имеет большую внутреннюю энергию по сравнению с транс-изомером. Повышение температуры или воздействие УФ-излучения может вызвать превращение одного изомера в другой с разрывом π -связи.

Таблица 4

Алкены (гомологический ряд этилена)

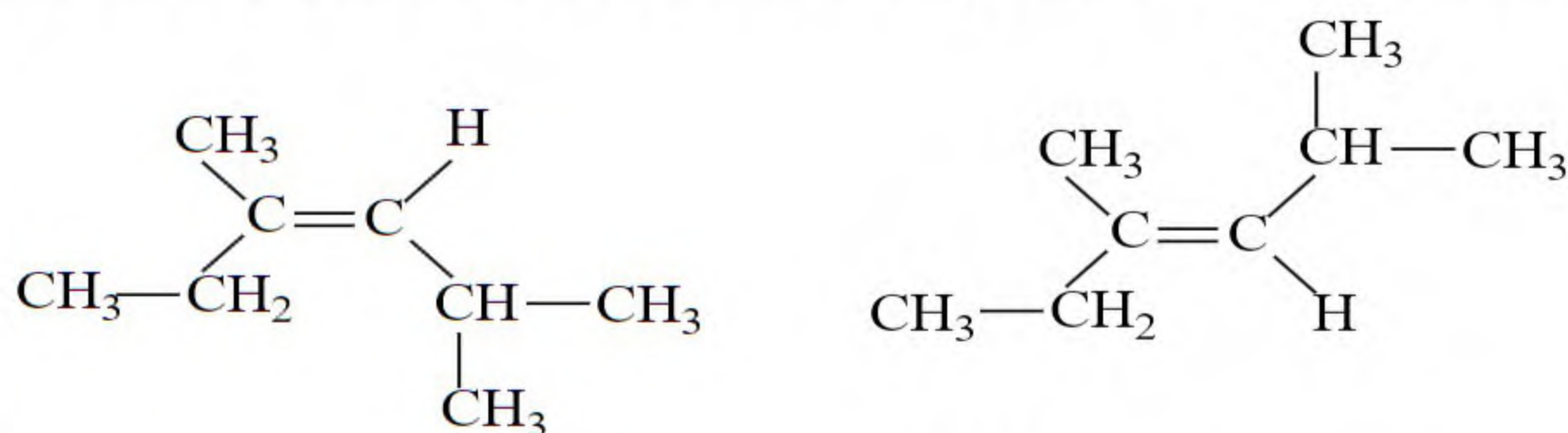
Название ИЮПАК/тривиальное	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³
Этен/Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169,4	-103,8	0,570 (при -103,8°C)
Пропен/Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-185,2	-47,0	0,609 (при -47°C)
1-Бутен/ α -Бутилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-139,3	-6,3	0,740 (при -110°C)
цис- 2-Бутен/ β -Бутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-139,3	3,7	0,724 (при -78,5°C)
транс-2-Бутен/ β -Бутилен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	-105,8	0,9	0,604
2-Метилпропен/Изобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-140,7	-6,6	0,695 (при -70°C)
1-Пентен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-138,0	30,2	0,640
1-Гексен	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	-139,8	63,5	0,674
1-Гептен	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	-119	93,6	0,697
1-Октен	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	-102	122,0	0,715

Если в молекуле алкена находится более двух заместителей, то используется универсальная Z/E-классификация геометрических изомеров.

В Z/E-системе заместители классифицируются по старшинству, и если старшие заместители располагаются по одну сторону от двойной связи, то это будет Z-изомер (от нем. *zusammen* — вместе), если по разные — E-изомер (от нем. *entgegen* — напротив).

Классификация заместителей по старшинству предложена Р. Канном, К. Игольдом и В. Прелогом и описывается в разделе «Номенклатура оптически активных органических соединений».

Так, алкен 2,4-диметил-3-гексен имеет следующие геометрические изомеры:



Z-2,4-диметил-3-гексен

E-2,4-диметил-3-гексен

Геометрические изомеры различаются физическими и химическими свойствами, и их можно разделять обычными физическими методами (например, кристаллизация, хроматография или перегонка).

2.1.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций алкенов

В молекуле алкена атомы углерода двойной связи находятся в sp^2 -гибридизации.

За счет перекрывания гибридных sp^2 -орбиталей вдоль линии между ядрами атомов углерода образуется σ -связь, а за счет бокового перекрывания негибридизованных p -орбиталей — π -связь с областью максимальной электронной плотности ниже и выше оси σ -связи (рис. 18):

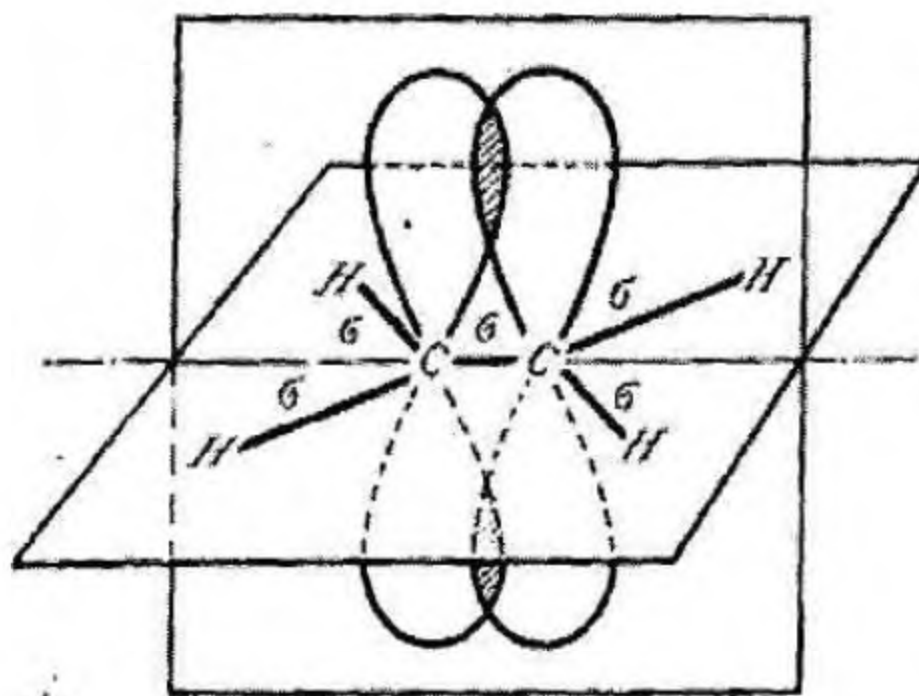


Рис. 18

Пространственное расположение орбиталей в молекуле этилена

Валентные углы между всеми sp^2 -гибридными орбиталями составляют 120° .

π -Связь лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения σ -связей.

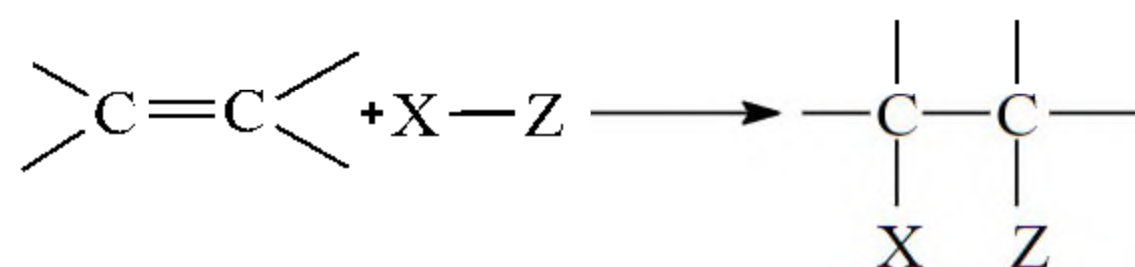
Таким образом, двойная углеродная связь построена из прочной σ -связи (~ 350 кДж/моль) и менее прочной π -связи (~ 60 кДж/моль).

Общая энергия $\text{C}=\text{C}$ -связи составляет ~ 10 кДж/моль, и атомы углерода притягиваются друг к другу ближе по сравнению с одинарной $\text{C}-\text{C}$ -связью (длина $\text{C}=\text{C}$ -связи — $0,134$ нм, $\text{C}-\text{C}$ — $0,154$ нм).

Короче и связь $\text{C}-\text{H}$ из-за большего вклада s -орбитали. Энергия $\text{C}-\text{H}$ -связи этилена также больше (~ 435 кДж/моль) по сравнению с $\text{C}-\text{H}$ -связью этана (~ 427 кДж/моль).

По сравнению с алканами, алкены обладают большей внутренней энергией, зависящей от количества алкильных групп при двойной связи. Чем больше α - $\text{C}-\text{H}$ -связей содержит заместитель, тем в большей степени проявляется эффект сверхсопряжения, уменьшающий внутреннюю энергию молекулы.

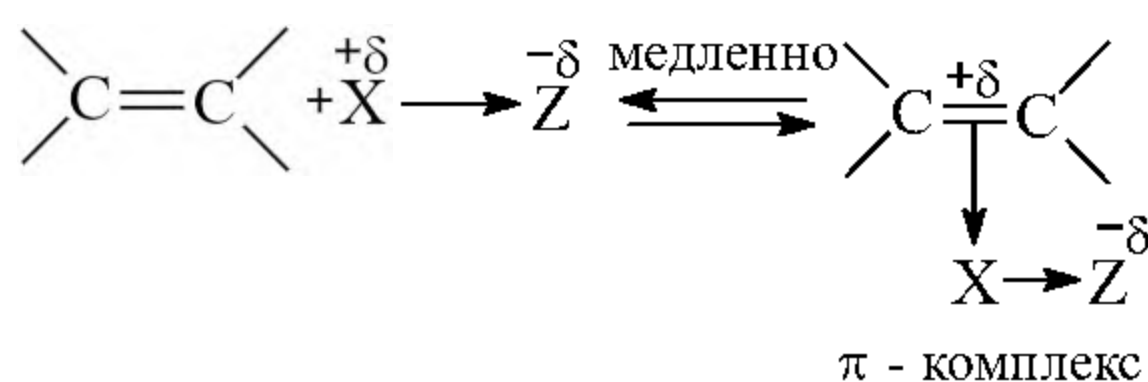
Наличие в молекуле алкена легко поляризуемой и пространственно доступной для реагента π -связи обуславливает основной тип химических реакций — реакции присоединения (А):



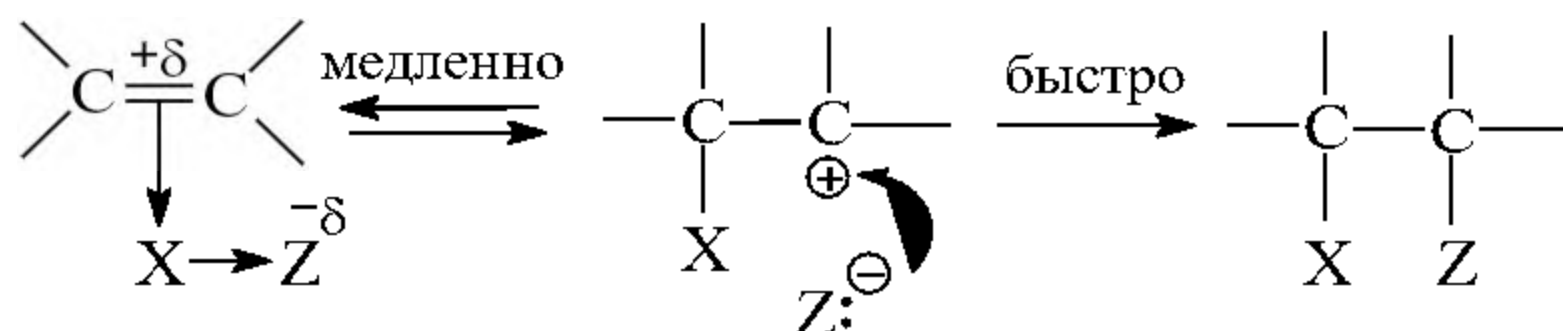
Из-за электронодонорных свойств π -связи алкены обладают свойствами оснований Льюиса и поэтому в первую очередь реагируют с электрофильными реагентами (кислотами Льюиса) по электрофильному механизму (A_E).

Реакция присоединения A_E чаще всего протекает не как одностадийный процесс (при котором фрагменты молекулы реагента присоединяются одновременно), а как ступенчатое присоединение положительно заряженной части поляризованной молекулы реагента или положительно заряженной частицы (катиона).

Механизм электрофильного присоединения включает наиболее медленную (лимитирующую) стадию всего процесса — образование π -комплекса за счет перекрывания электронодонорных орбиталей π -связи алкена с электроноакцепторными орбиталями электрофильного атома (или группы атомов) реагента:



Образовавшийся π -комплекс неустойчив из-за высокой внутренней энергии, и поэтому превращается либо в исходный алкен и реагент, либо в более устойчивый карбокатион:

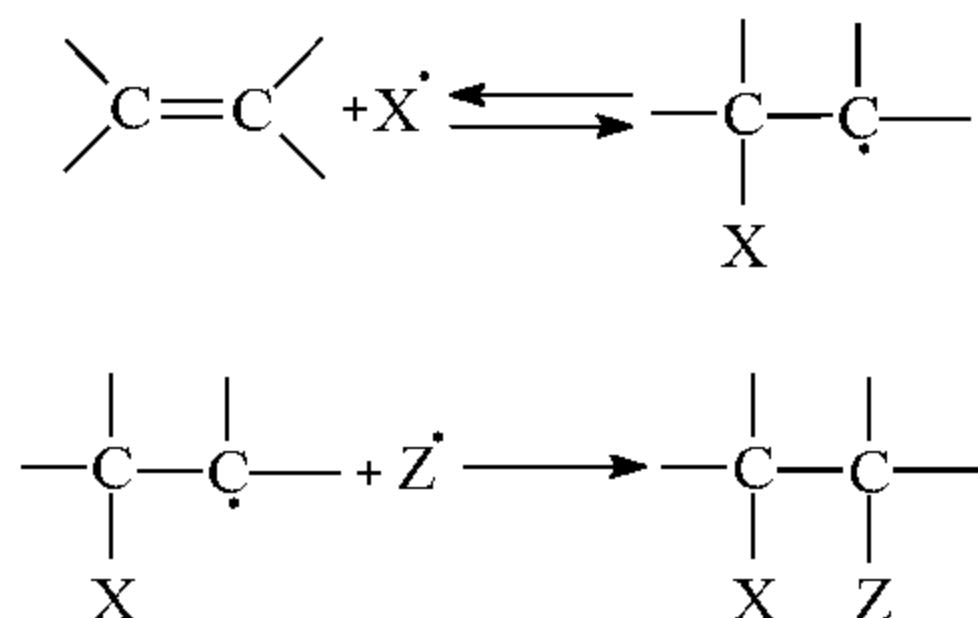


Карбокатион также обладает высокой внутренней энергией из-за наличия положительного заряда на атоме углерода, но его энергия меньше внутренней энергии π -комплекса (иначе реакция не пойдет).

Необходимо отметить, что преимущественно образуются наиболее устойчивые карбокатионы с минимальной внутренней энергией.

Взаимодействие карбокатиона с нуклеофильной частицей протекает быстро и приводит к конечному продукту реакции присоединения.

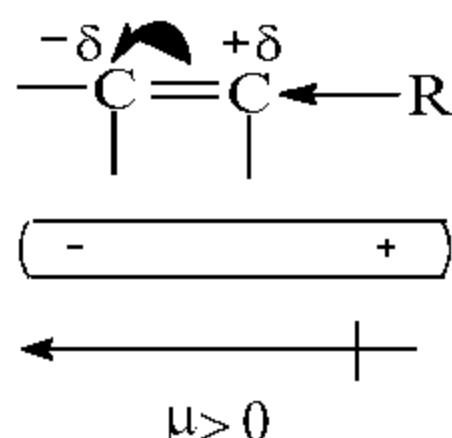
В присутствии реагентов радикального типа реакция присоединения протекает по радикальному механизму (A_R) с промежуточным образованием наиболее устойчивого углеводородного радикала:



Радикальные реакции присоединения протекают более медленно по сравнению с электрофильными.

Все алкены (кроме этилена) содержат поляризованную π -связь из-за электронного влияния рядом расположенных алкильных или других заместителей.

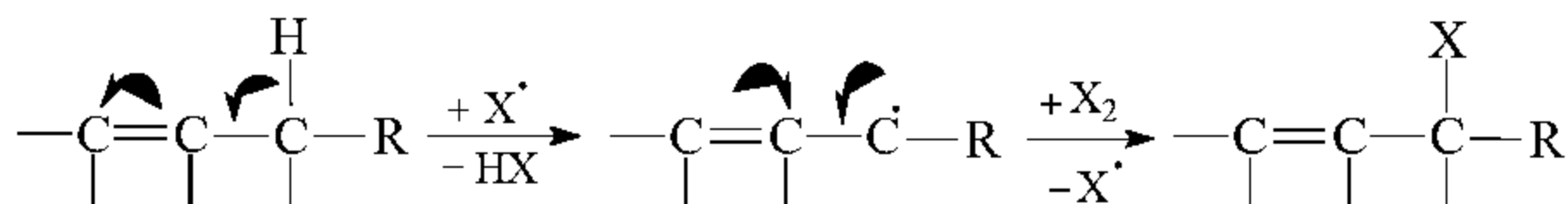
Примыкающие к двойной связи насыщенные углеводородные радикалы содержат атомы углерода в sp^3 -гибридизации и поэтому создают положительный индукционный эффект (+I-эффект), вызывающий смещение легко поляризуемой π -связи к противоположному атому углерода:



Смещение π -связи вызывает появление частичных электрических положительных и отрицательных зарядов в структуре молекулы и образование дипольного момента μ .

Поляризованные алкены присоединяют несимметричную молекулу реагента в соответствии с распределением электронной плотности π -связи, стабильностью промежуточно образующихся частиц и радикальным или ионным характером процесса.

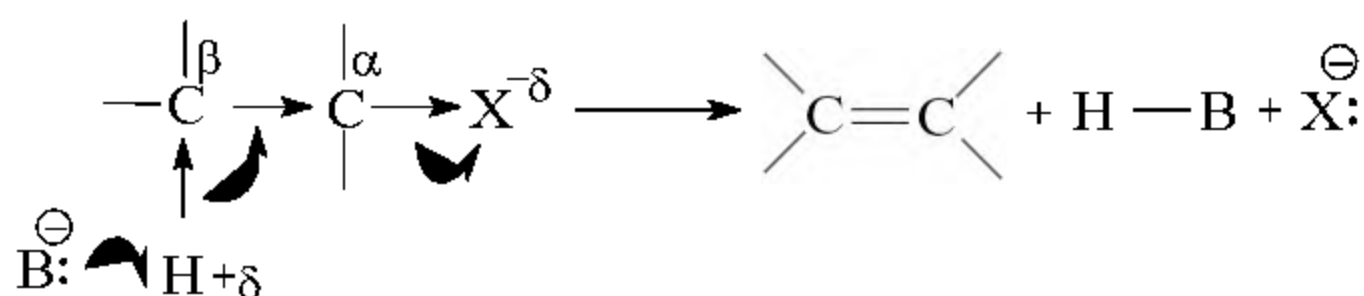
В свою очередь, π -связь алкена активирует α -C–H-связи алкильного фрагмента молекулы и способствует радикальному замещению атомов водорода с промежуточным образованием устойчивого аллильного радикала (аллильное замещение S_R):



2.1.3. Способы получения алкенов

Большинство способов получения алкенов основано на введении двойной углерод-углеродной связи в молекулу с использованием реакций элиминирования (E).

В общем виде протекание этих реакций с участием нуклеофильного реагента можно представить следующей схемой:



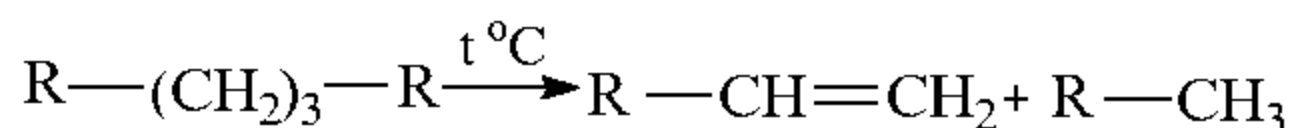
где: $B:$ - основание Льюиса,
 X - электроотрицательная группа

Электроотрицательный заместитель X поляризует соседние σ -связи (–I-эффект) и вызывает образование частичного положительного заряда на α - и β -атомах углерода, способствуя протонизации связи C–H.

Нуклеофильная атака основанием Льюиса $B:$ (например, $RO:$, $HO:$ и др.) положительно заряженного водорода β -атома углерода приводит к перераспределению электронов и образованию π -связи с одновременным уходом электроотрицательного заместителя X с парой электронов в виде аниона (атомы галогенов) или нейтральной молекулы (молекулы H_2O , $(CH_3)_3N$).

1. Термическая обработка алканов.

В промышленности алкены получают при крекинге насыщенных углеводородов нефтепродуктов, природного и попутного газов:



Состав продуктов процесса сложен и зависит от вида сырья и условий его термообработки.

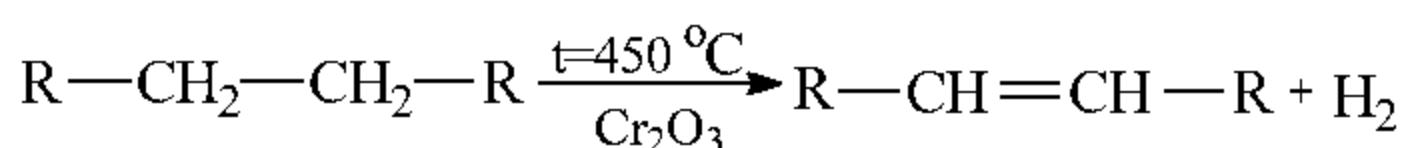
Условия реакций см. крекинг алканов.

Алкены C_2-C_5 получают крекингом соответствующих алканов.

Простейшие олефины (этилен, пропилен) образуются в процессе термической обработки каменного угля при получении кокса (коксовый газ).

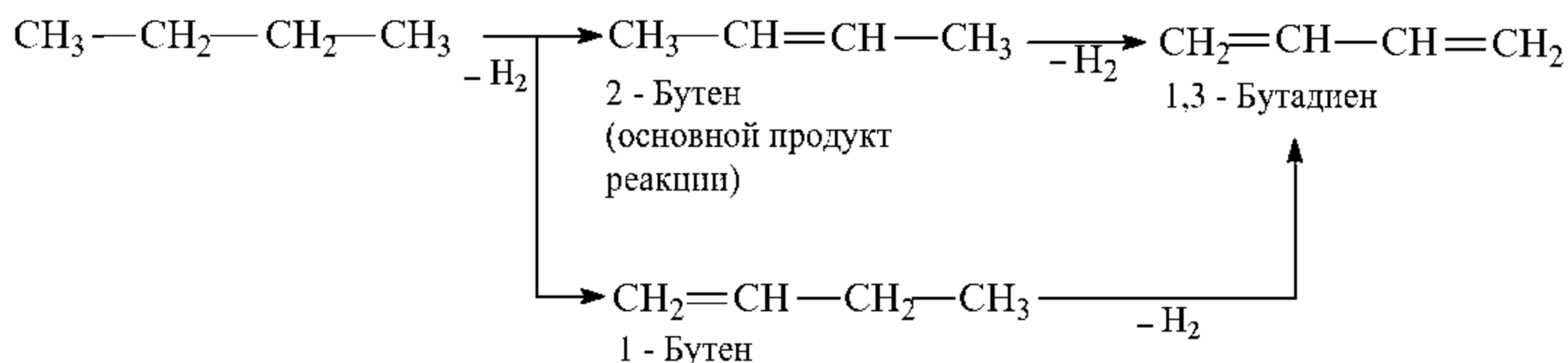
2. Дегидрирование алканов.

При нагревании в присутствии катализаторов (окислов некоторых металлов) алканы способны расщеплять $\text{C}-\text{H}$ -связи и образовывать алкены:



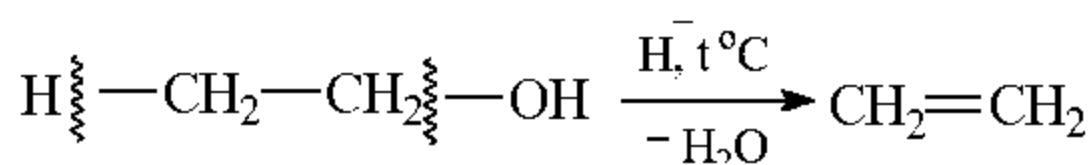
В условиях реакции преимущественно образуется алкен с наибольшим числом заместителей при двойной связи из-за минимальной внутренней энергии.

Повышение температуры способствует дальнейшему дегидрированию с образованием второй $\text{C}=\text{C}$ -связи:

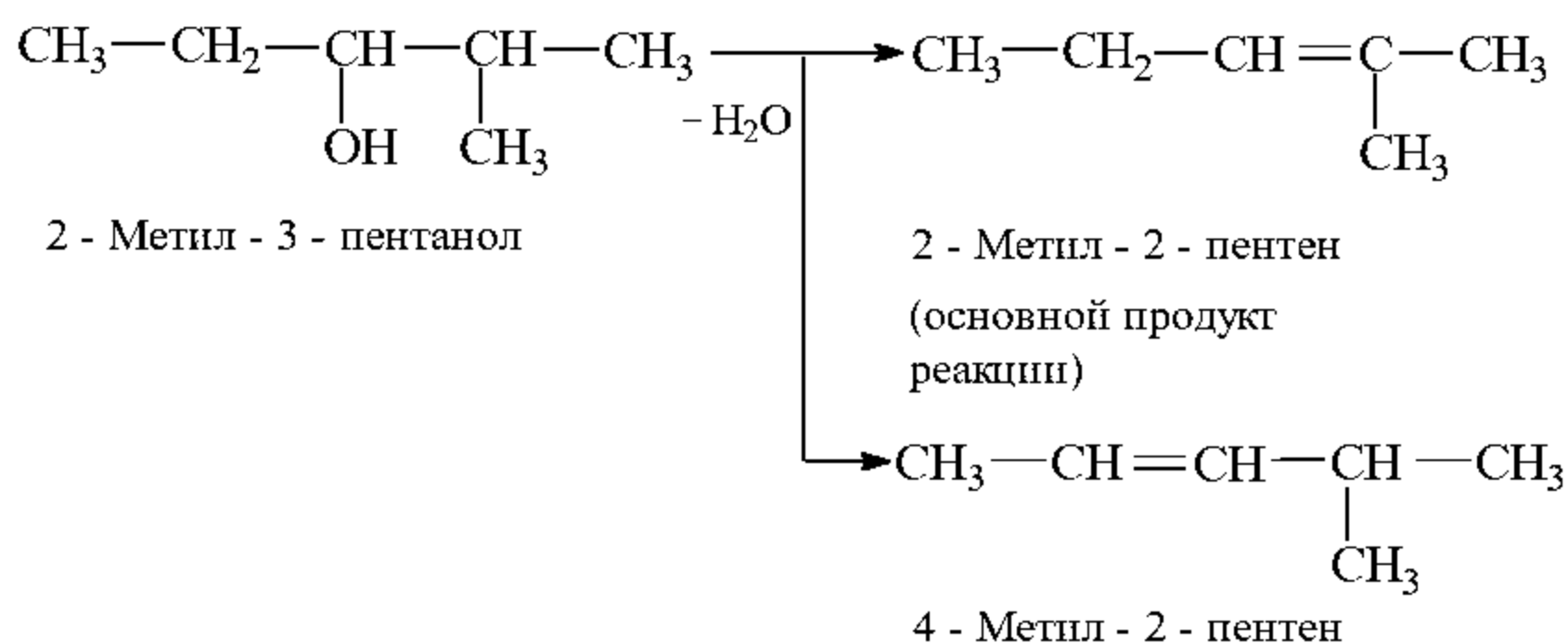


3. Дегидратация спиртов.

Спирты при нагревании в присутствии водоотнимающих средств кислотного типа (H_2SO_4 , H_3PO_4 , безводный Al_2O_3 и др.) отщепляют молекулу воды с образованием олефина:



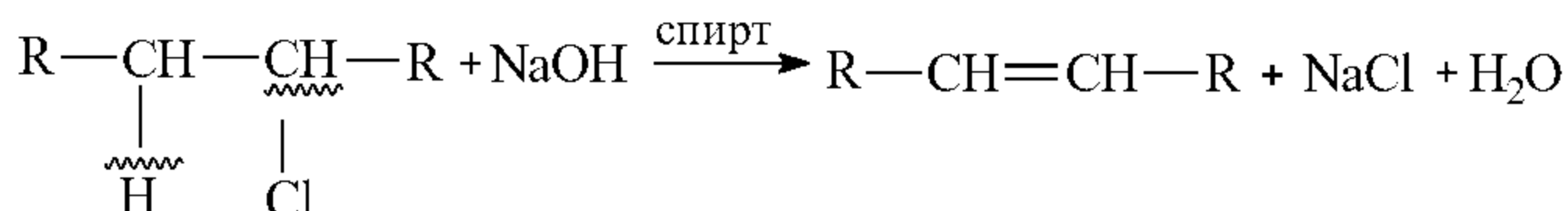
При дегидратации спиртов более сложного строения атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного углеродного атома (правило А. М. Зайцева, 1875 г.) из-за большей легкости расщепления $\text{C}-\text{H}$ -связи и образования алкена с минимальной внутренней энергией:



Спирты различного строения дегидратируются неодинаково: легче всего отщепляется гидроксильная группа, расположенная у третичного углеродного атома, труднее — у вторичного и значительно труднее — у первичного. (Подробнее см. свойства спиртов.)

4. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов.

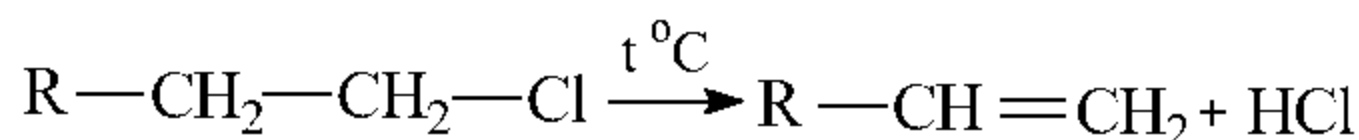
Под действием сильных оснований (амидов щелочных металлов, алкоксидов — спиртовых растворов щелочей или твердой щелочи) алкилгалогениды вступают в реакцию элиминирования (Е) с отщеплением галогеноводорода и образованием наиболее замещенного алкена (правило А. М. Зайцева):



Как и в реакции дегидратации спиртов, реакция элиминирования галогеноводорода легче всего протекает для третичных галогеналкилов, труднее — для вторичных и значительно труднее — для первичных.

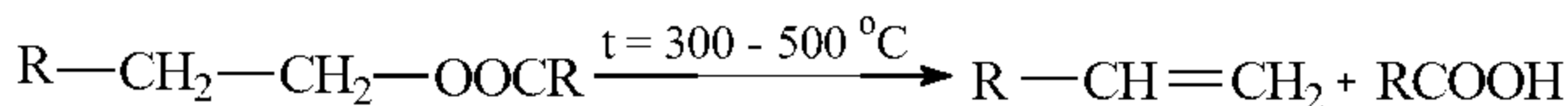
(Подробнее см. свойства галогенуглеводородов.)

Отщепление галогеноводорода происходит и при термической обработке алкилгалогенидов:



5. Пиролиз эфиров карбоновых кислот.

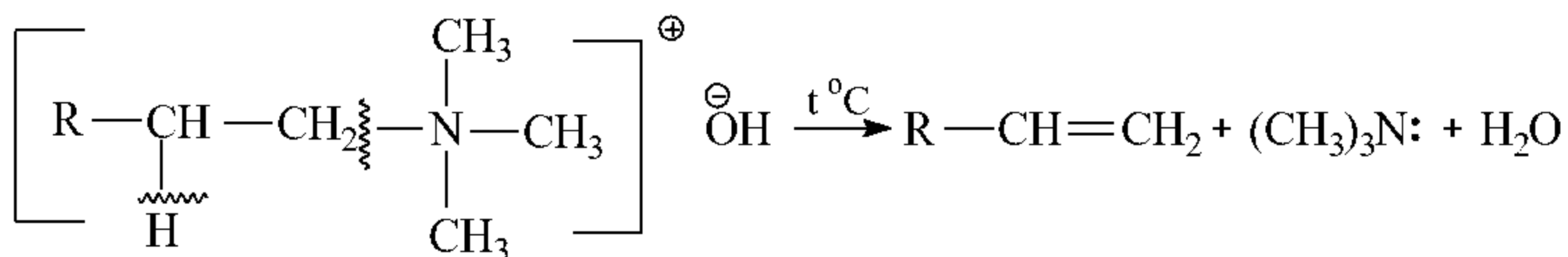
Аналогично алкилгалогенидам эфиры карбоновых кислот при высокой температуре отщепляют кислоту с образованием алкена:



Обычно пиролизу подвергают эфиры уксусной кислоты.

6. Термическое расщепление четвертичных алкиламмониевых оснований.

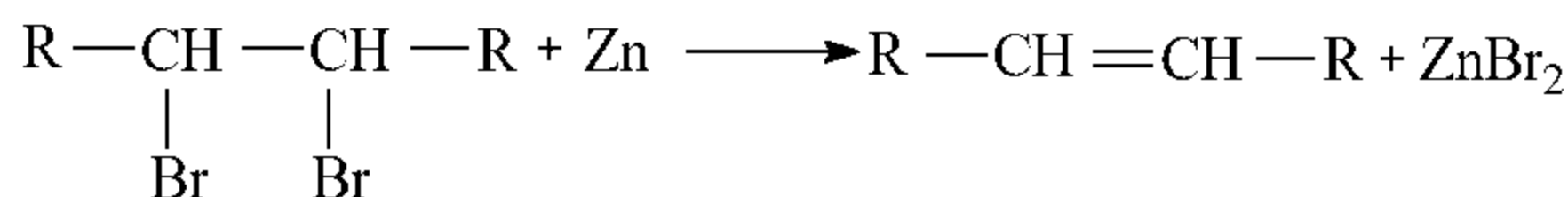
Эта реакция, называемая элиминированием по Гофману, аналогична дегидрогалогенированию алкилгалогенидов:



(Подробнее см. свойства аминов.)

7. Дегалогенирование вицинальных дигалогенуглеводородов.

Дигалогенопроизводные алканов с рядом расположенными галогеносодержащими атомами углерода (вицинальные, от *лат. vicinalis* — соседний) при действии Zn, Mg или других реагентов образуют алкены:

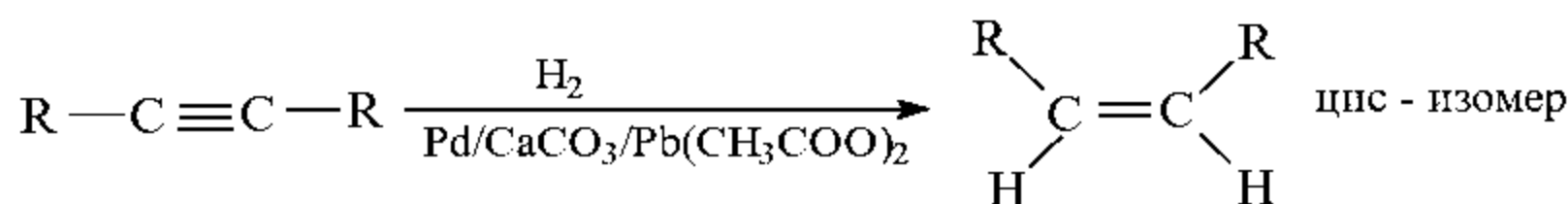


8. Неполное гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов.

В обычных условиях гидрирования диеновые и ацетиленовые соединения образуют алканы.

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$$

1,3 - бутадиен
2 - бутен
(основной продукт
реакции)
1 - бутен

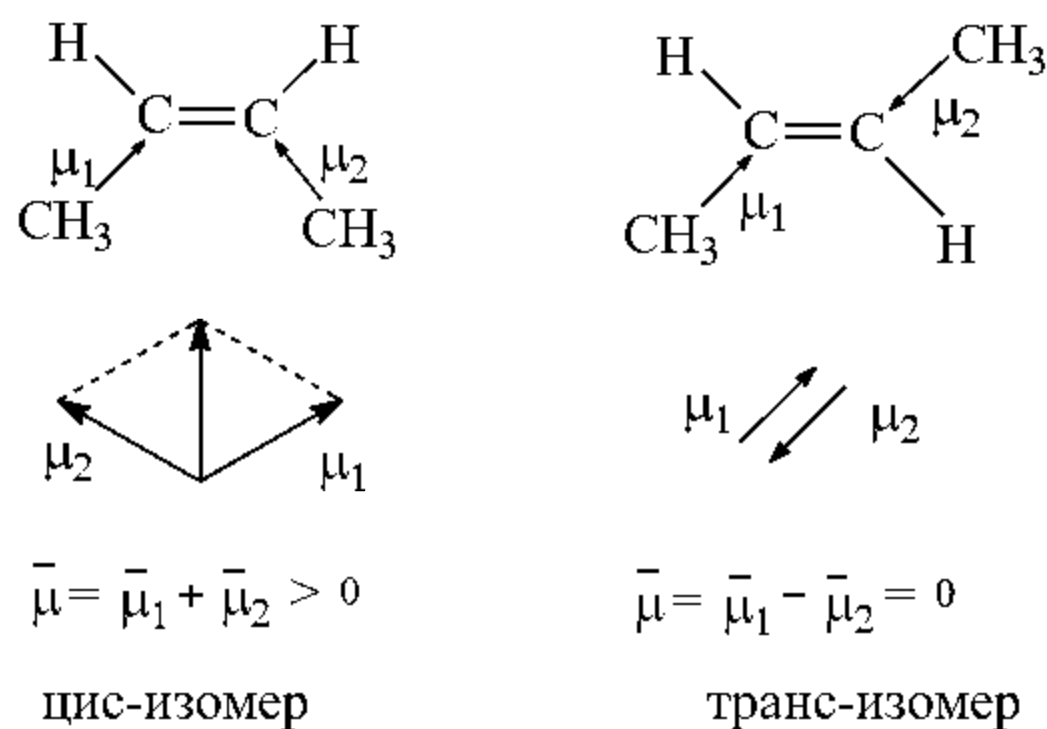


9. Реакции конденсации оксосоединений.

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}_2-\overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{\text{C}}}=\text{O} + \text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{C}(=\text{O})\text{H} \xrightarrow{+\text{OH}^-, t^\circ\text{C}} \text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{C}(=\text{O})\text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \downarrow -\text{H}_2\text{O}, t^\circ\text{C} \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}(=\text{O})\text{H} \end{array}$$

2.1.4. Физические свойства алкенов

Температура кипения замещенных алкенов зависит от типа геометрической изомерии. Более высокий дипольный момент цис-изомера обуславливает и большую температуру кипения по сравнению с транс-изомерами:



Перемещение π -связи в центр молекулы увеличивает температуру кипения и плавления. Молекулы транс-изомеров более симметричны и плотнее упакованы в твердом состоянии, а поэтому плавятся при более высокой температуре, чем цис-изомеры.

Растворимость алкенов обусловлена не только неполярными, но и диполь-дипольными и кислотно-основными взаимодействиями с молекулами растворителя из-за основных свойств легко поляризуемой π -связи (вклад которой уменьшается с ростом молекулярной массы углеводорода).

Алкены плохо растворяются в воде (но лучше, чем алканы), хорошо — в неполярных и малополярных органических растворителях.

По сравнению с алканами, алкены имеют большую плотность и показатель преломления (табл. 4) из-за возможности π -связи легче поляризоваться под действием электромагнитных волн света.

2.1.5. Химические свойства алкенов

Химические свойства алкенов обусловлены наличием в структуре молекулы ненасыщенной двойной связи, вступающей в реакции присоединения и насыщенных связей углеводородного радикала с реакциями радикального замещения.

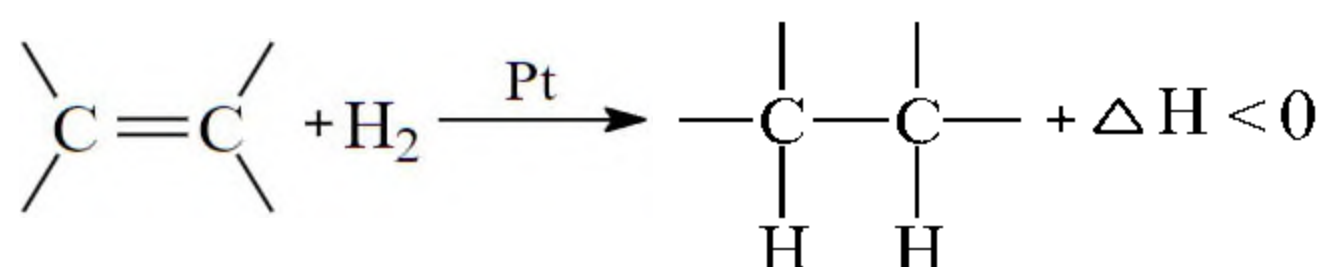
2.1.5.1. Реакции двойной связи

1. Присоединение водорода.

Реакцию гидрирования проводят молекулярным водородом под давлением в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni).

В процессе гидрирования молекула алкена адсорбируется на катализаторе за счет перекрывания π -связи с вакантными d -орбиталями металла, что способствует её расщеплению и присоединению водорода.

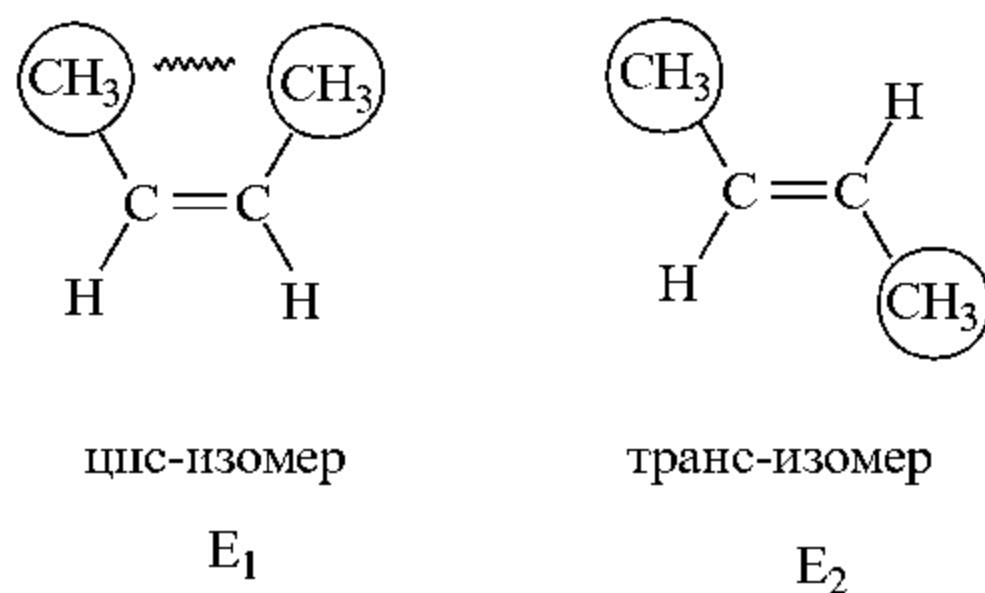
Поскольку алкены имеют большую внутреннюю энергию по сравнению с соответствующими алканами, то процесс является экзотермическим ($\Delta H < 0$):



По выделяющейся энергии (теплота гидрирования) можно судить о внутреннем энергосодержании молекулы (E). Чем меньше теплота гидрирования, тем более устойчива молекула и тем меньше её склонность к протеканию химических реакций.

Теплоты гидрирования показывают, что устойчивость алкенов зависит от цис-или транс-изомера и от положения двойной связи в углеродной цепи (рис. 19).

Внутренняя энергия алкенов определяет направление протекания реакции дегидратации и дегидрогалогенирования.



$$E_1 > E_2$$

Рис. 19 (Начало)

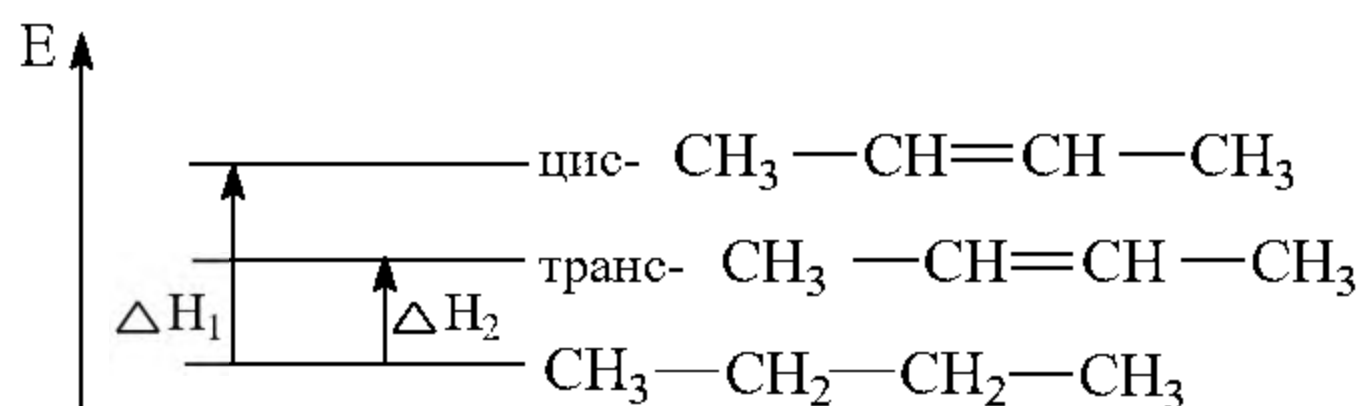


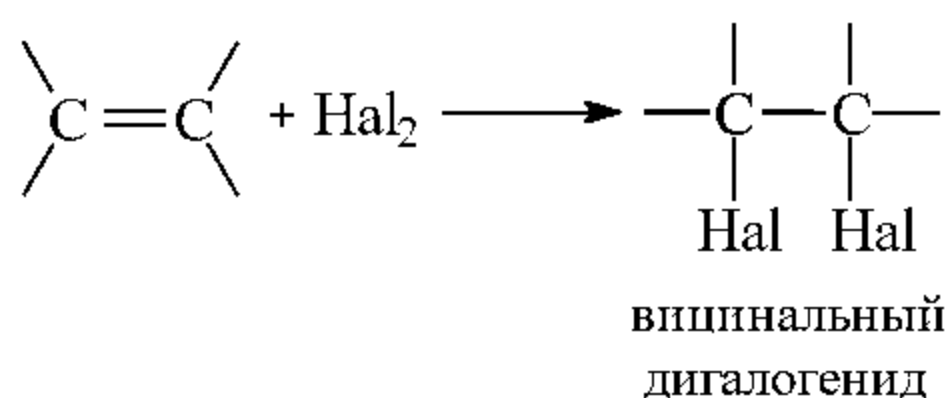
Рис. 19 (Окончание)

Относительная внутренняя энергия (E) цис- и транс-алкенов.

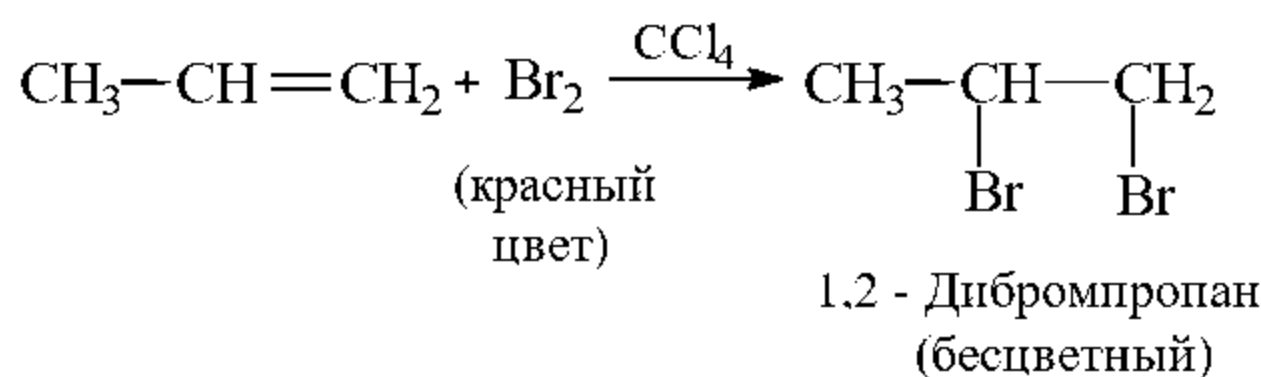
Теплоты гидрирования: $\Delta H_1 = -119,7$ кДж/моль ($-28,6$ ккал/моль); $\Delta H_2 = -115,6$ кДж/моль ($-27,6$ ккал/моль)

2. Присоединение галогенов.

Алкены легко реагируют с хлором и бромом с образованием насыщенных соединений; йод реагирует медленно, а фтор — со взрывом:

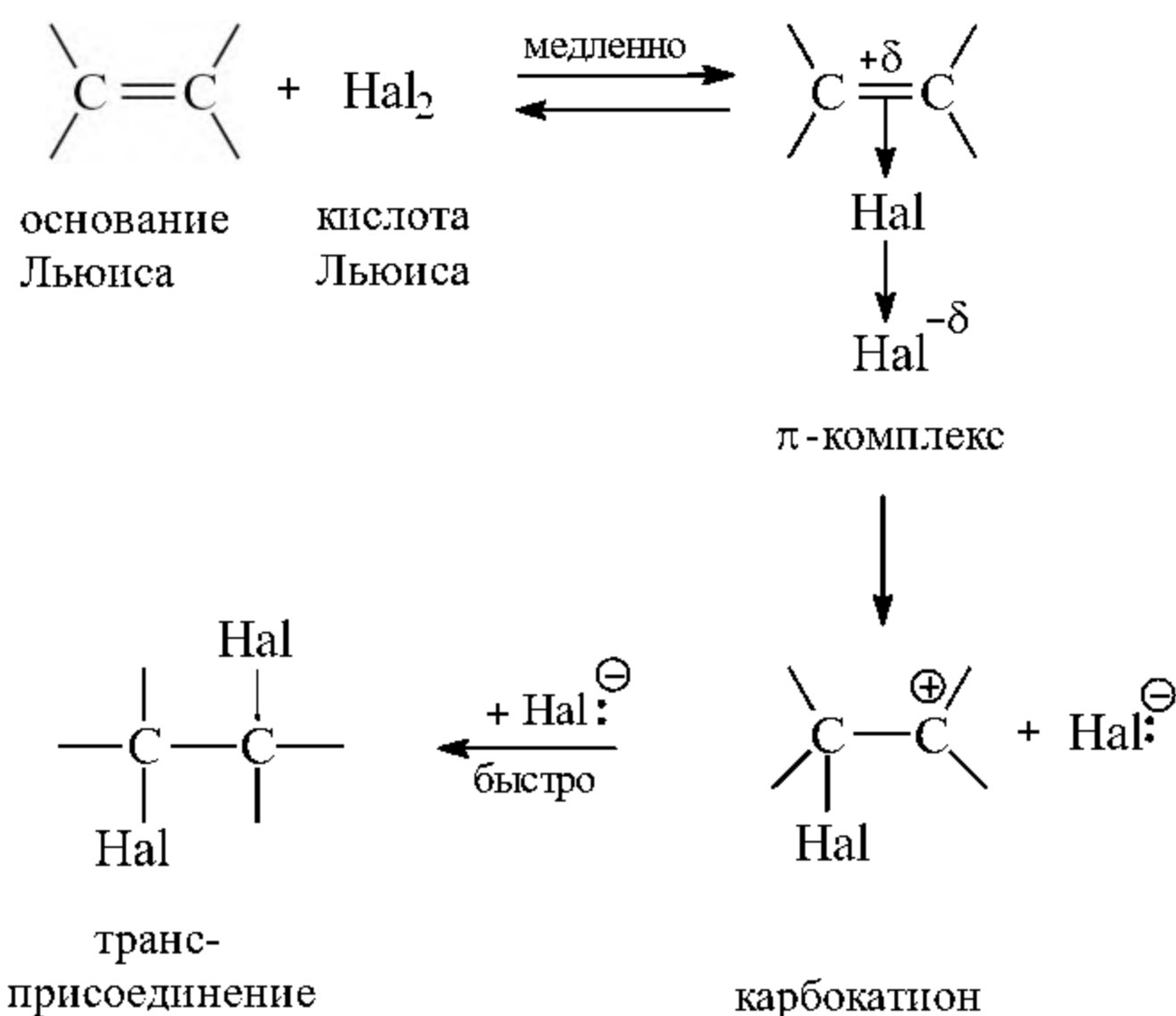


Реакция легко протекает в инертном растворителе типа CCl_4 (качественная реакция):



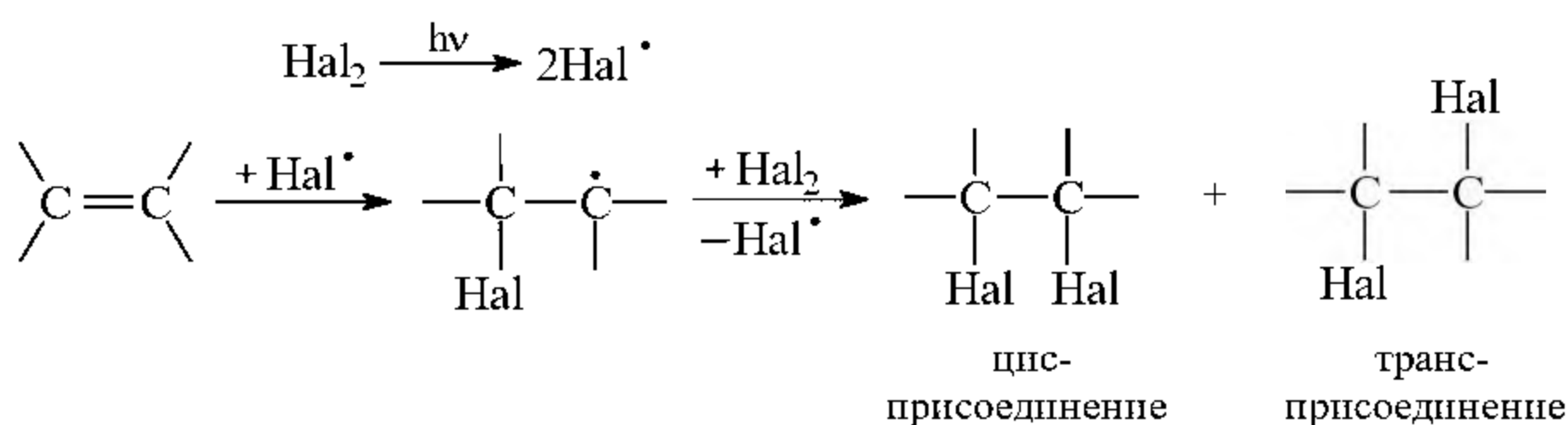
При повышении температуры и освещении протекает побочная реакция — аллильное замещение.

Реакция присоединения начинается с электрофильной атаки молекулой галогена электронодонорной π -связи алкена. Под влиянием π -связи молекула галогена поляризуется. Затем происходит разрыв и образование новых связей в соответствии с механизмом реакции:



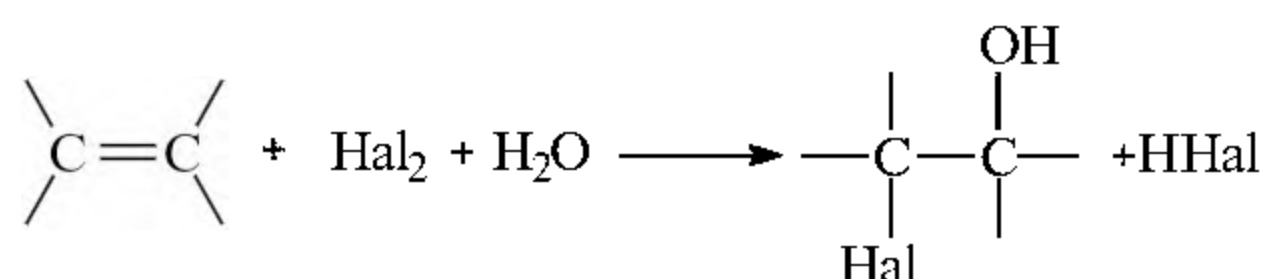
Присоединение аниона галогена к образовавшемуся галогенокарбокатиону происходит в транс-положении по отношению к первому атому галогена.

В условиях радикального механизма реакции (ультрафиолетовый свет, перекисные соединения) наблюдается цис- и транс-присоединение:

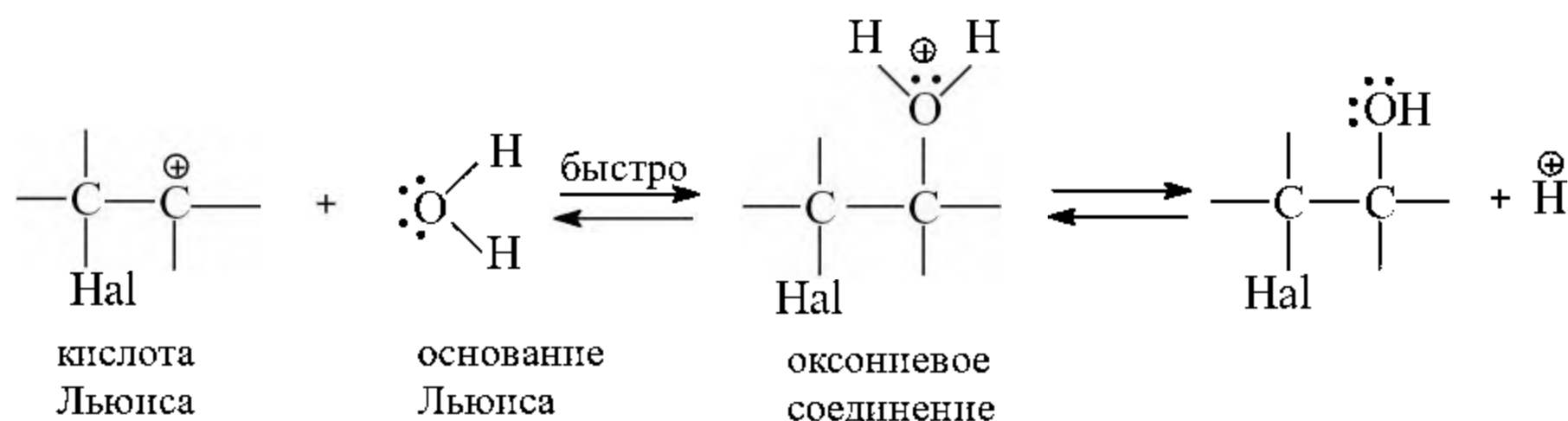


3. Образование галогенгидринов.

Галогенирование алкенов в присутствии воды приводит к образованию галогенгидринов — соединений, содержащих галоген и гидроксильную группу у соседних атомов углерода (галогеноспиртов):

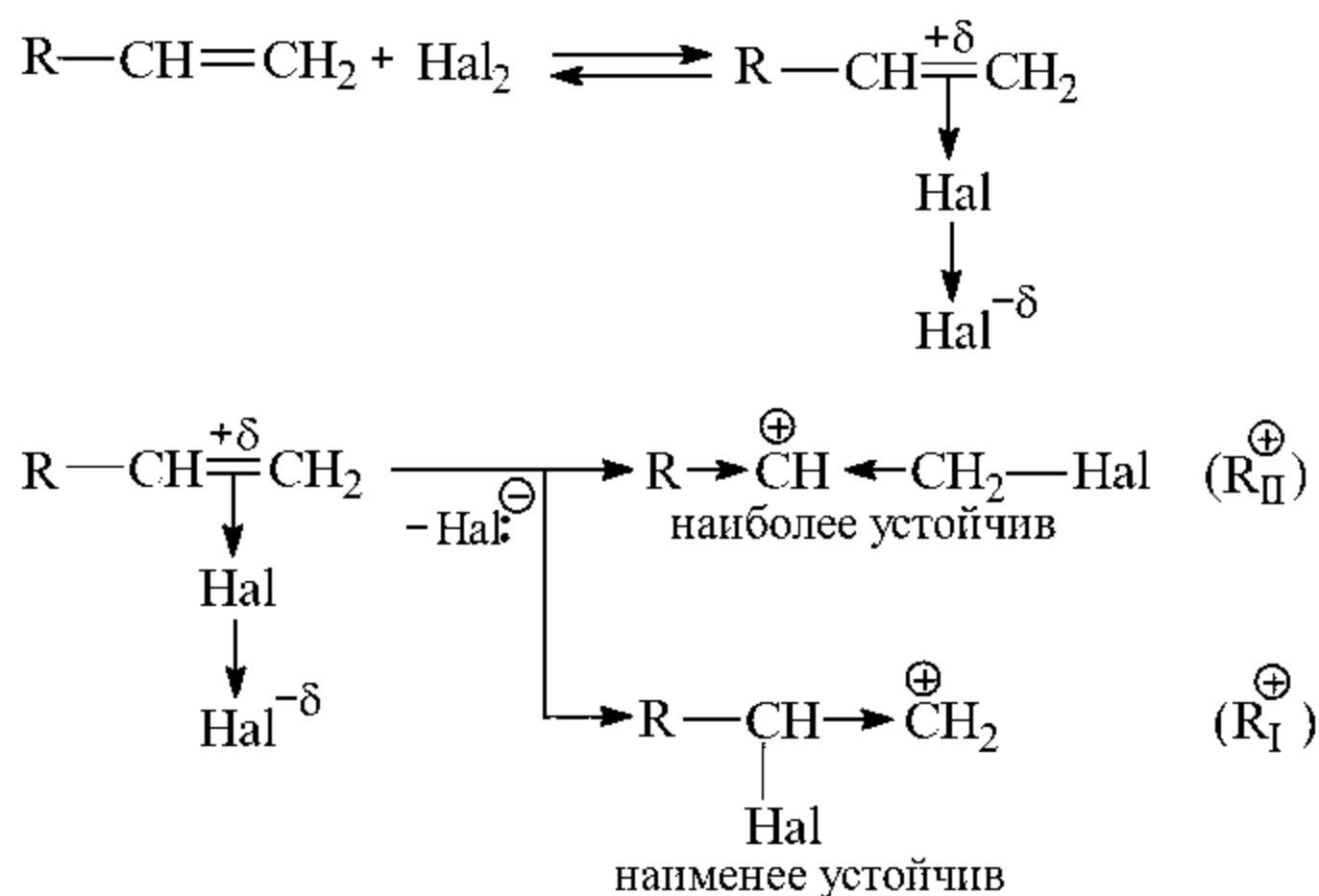


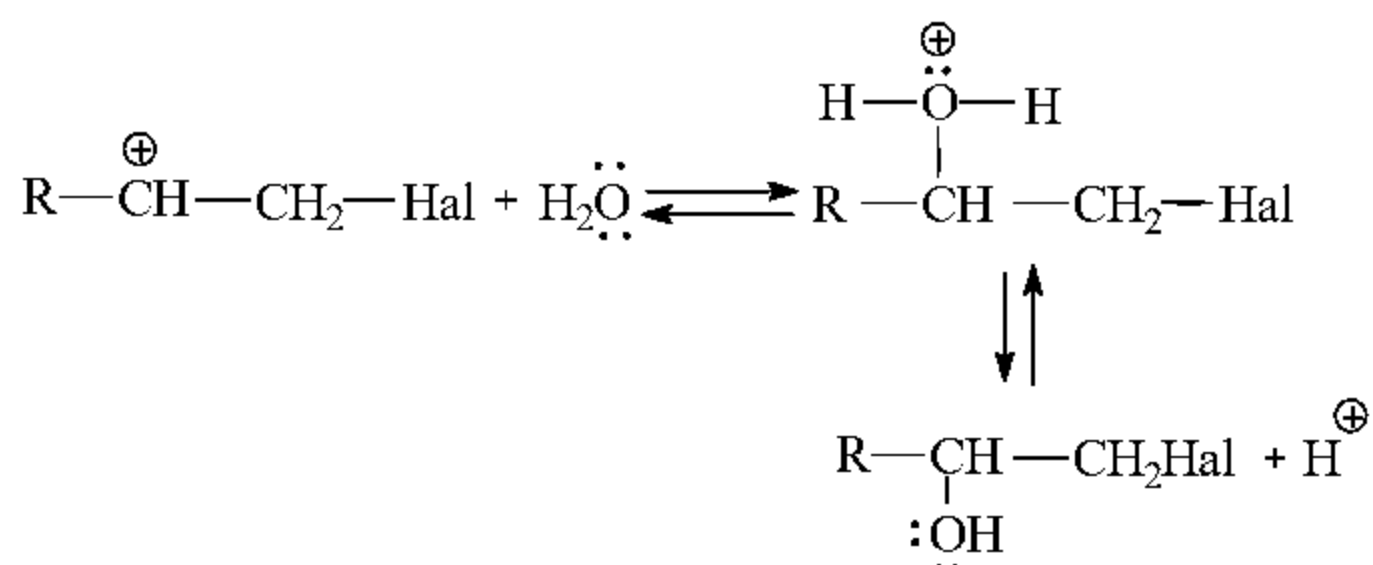
Механизм присоединения аналогичен ионному галогенированию алкенов, но промежуточно образующийся галогенокарбокатион далее вступает в нуклеофильную реакцию не с анионом галогена, а с молекулой воды:



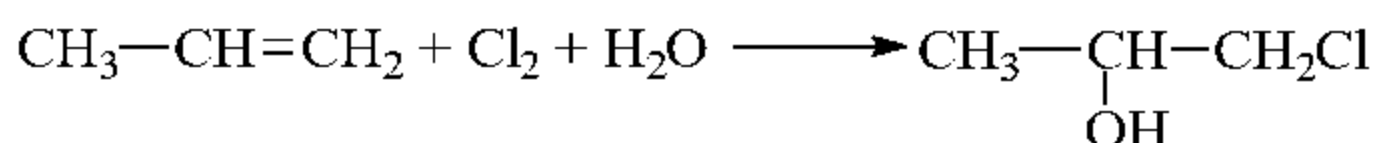
При взаимодействии замещенных алкенов π -комплекс ионизируется до наиболее стабильного вторичного карбокатиона ($\text{R}^{\oplus}_{\text{II}}$), имеющего меньшую внутреннюю энергию по сравнению с первичным карбокатионом ($\text{R}^{\oplus}_{\text{I}}$).

Стабильность промежуточно образующегося карбокатиона определяет место присоединения молекулы воды:



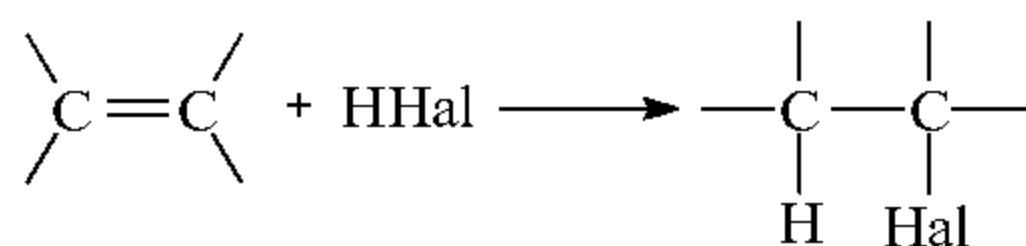


Например, при взаимодействии пропилена с водным раствором хлора образуется 1-хлор-2-пропанол:



4. Присоединение галогеноводородов.

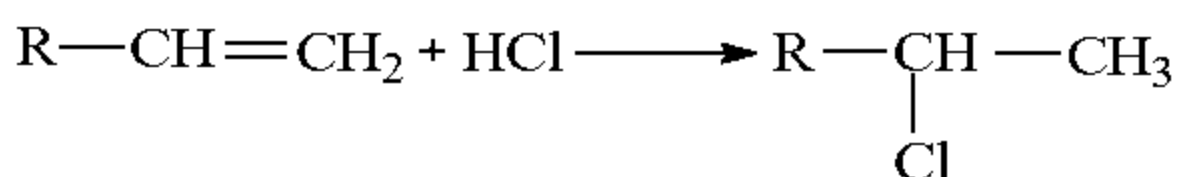
Гидрогалогенирование чаще всего проводят пропусканием газообразного галогеноводорода через алкен. Иногда используют в качестве растворителя уксусную кислоту (водные растворы не применяют):



(HHal : HCl, HBr, HI)

В зависимости от условий процесса реакция может идти по ионному (полярный растворитель, отсутствие кислорода воздуха и перекисных соединений) или радикальному (газовая фаза, присутствие кислорода воздуха и перекисных соединений) механизмам.

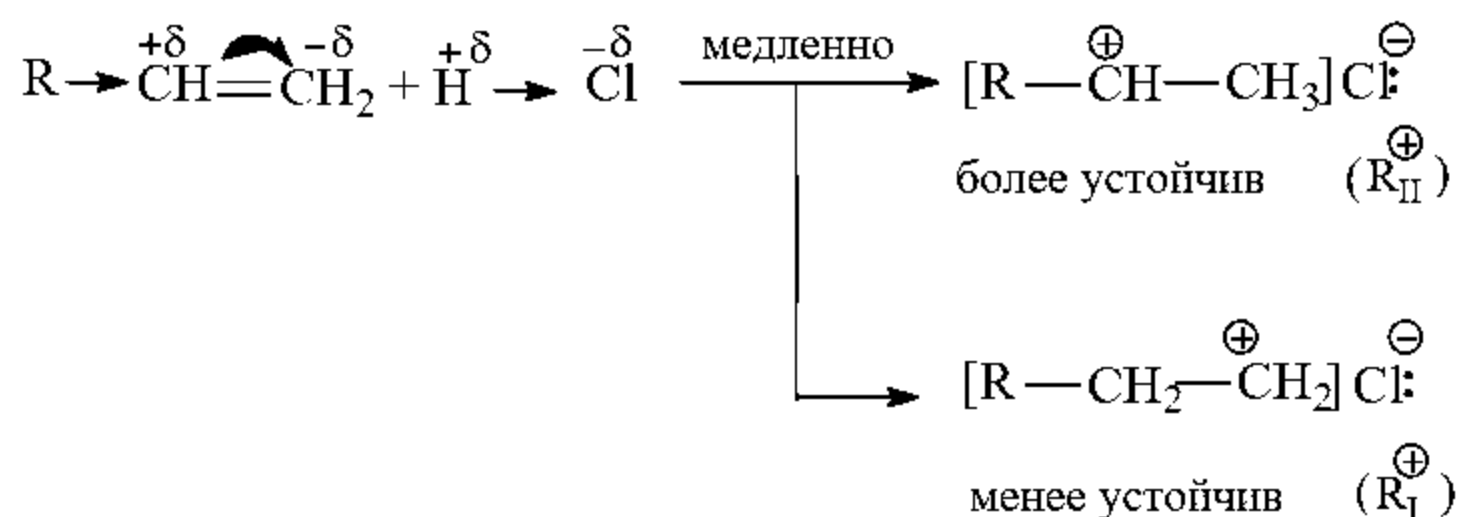
Изучая закономерности присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам в условиях ионного процесса, В. В. Марковников (1869) пришел к выводу, что атом водорода галогеноводорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному (содержащему наибольшее число атомов водорода) атому углерода (правило Марковникова):

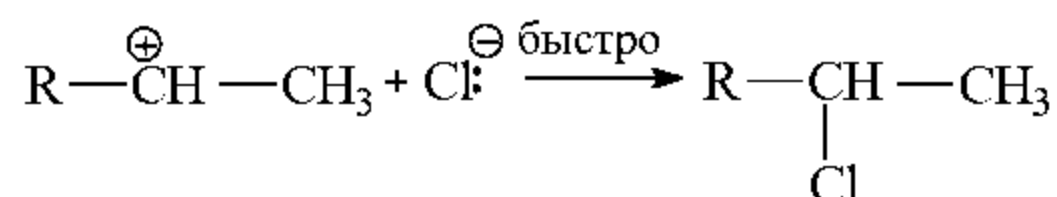


В соответствии с электронной теорией направление присоединения объясняется исходной поляризацией молекул галогеноводорода и алкена (статический фактор) и внутренней энергией промежуточно образующихся карбокатионов (динамический фактор).

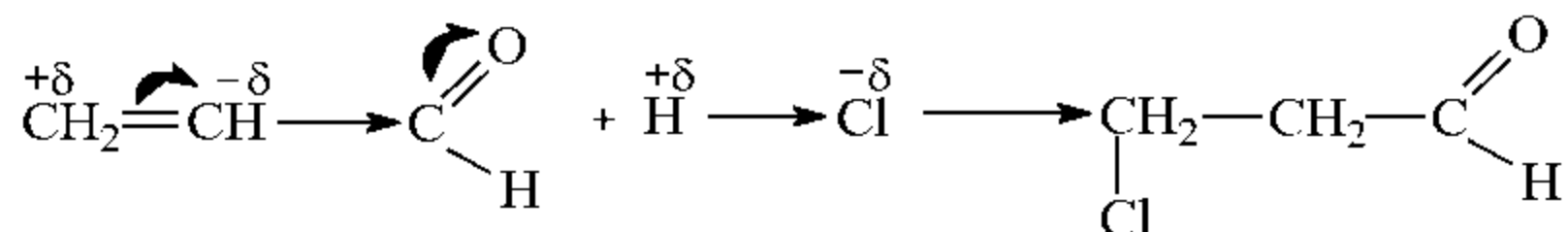
Под влиянием электронодонорного алкильного заместителя (+I-эффект) легко поляризуемая π -связь смещается в сторону атома углерода с наибольшим числом атомов водорода и образованием на нем повышенной электронной плотности, притягивая положительно поляризованный атом водорода молекулы галогеноводорода (статический фактор).

Из двух карбокатионов преимущественно образуется карбокатион с меньшей внутренней энергией (наиболее устойчивый), и поэтому преимущественно он быстро реагирует с анионом галогена (динамический фактор):

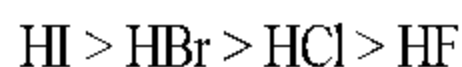




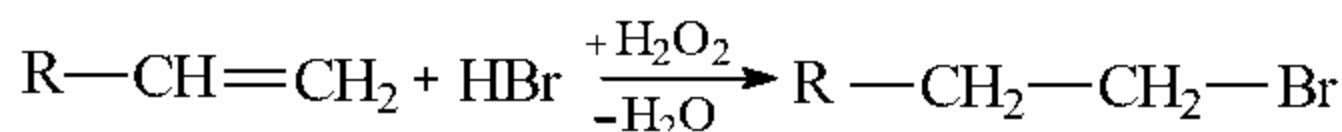
При наличии в алкене электроотрицательных заместителей (с $-\text{I}$ - и $-\text{M}$ -эффектами) около двойной связи присоединение идет в соответствии с поляризацией молекулы и стабильностью промежуточных частиц против правила Марковникова:



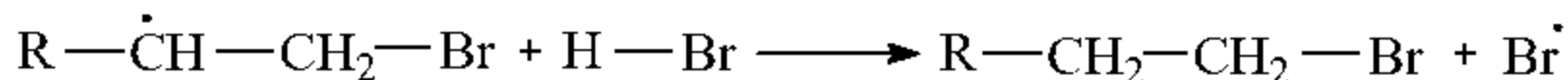
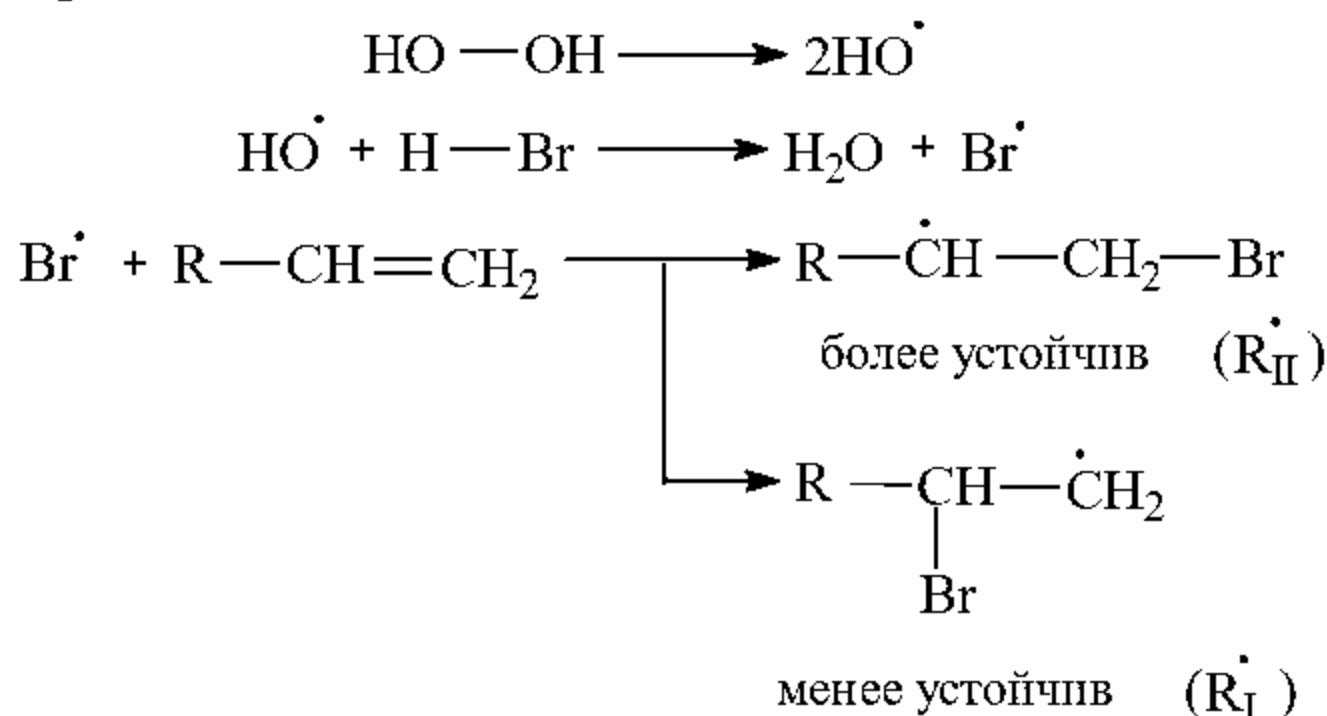
Легкость присоединения галогеноводородов уменьшается в ряду:



В условиях радикального процесса (в присутствии перекисных соединений) галогеноводороды (легко образующие атомы галогена, например HBr) присоединяются к алкену против правила Марковникова (перекисный эффект Хараша, 1933 г.):



Механизм реакции:



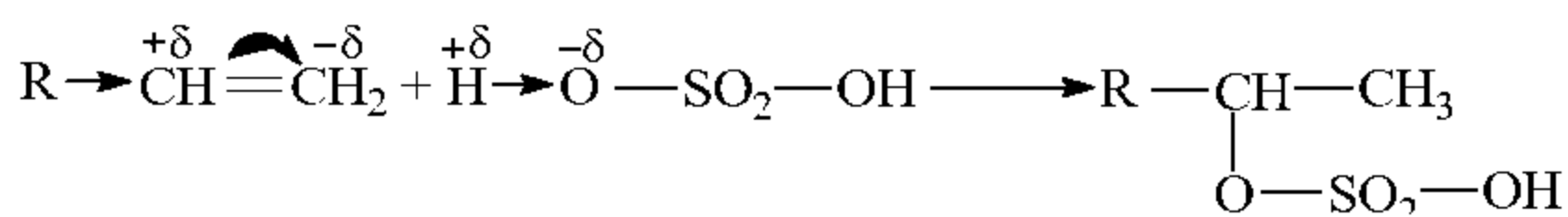
Как и при ионном характере процесса, состав продуктов реакции определяется стабильностью (внутренней энергией) промежуточно образующихся частиц — радикалов (динамический фактор реакции).

Различия направлений присоединения галогеноводорода к замещенному алкену в соответствии с правилом Марковникова и перекисным эффектом Хараша определяются не только условиями процесса, но и различной последовательностью присоединения к алкену атомов водорода и галогена.

В условиях правила Марковникова алкен реагирует вначале с атомом водорода, а затем с атомом галогена; в условиях перекисного эффекта Хараша — наоборот, вначале с атомом галогена, а затем с атомом водорода.

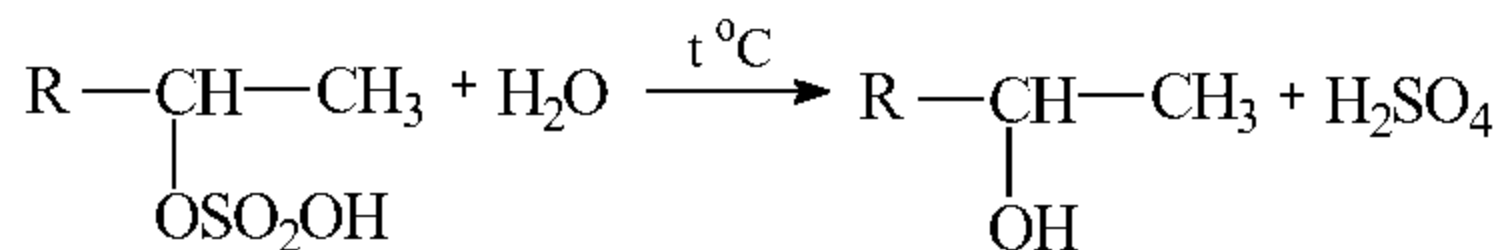
5. Присоединение серной кислоты.

Алкены реагируют с концентрированной серной кислотой по ионному механизму в соответствии с правилом Марковникова с образованием кислых алкилсульфатов общей формулы $\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OH}$:



Реакция протекает легко при пропускании газообразного алкена через серную кислоту или при перемешивании смеси алкена с кислотой.

При разбавлении алкилсерных кислот водой с последующим нагреванием образуются спирты (сернокислотная гидратация):

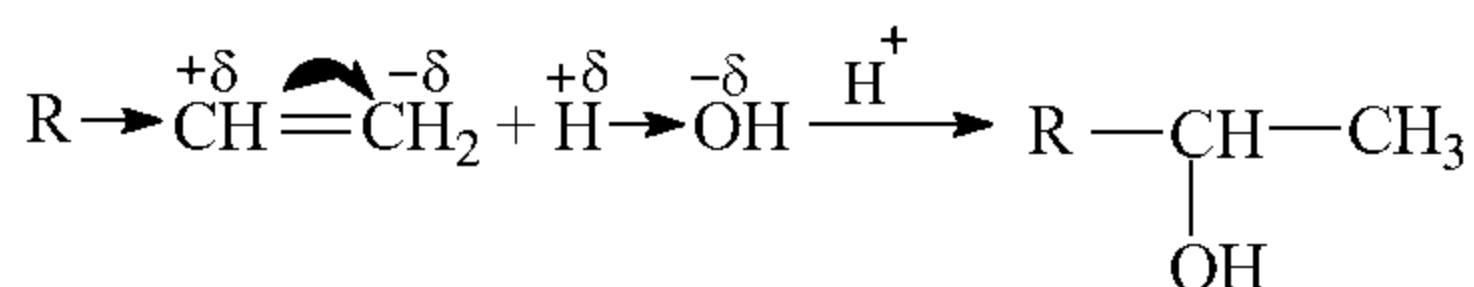


Таким способом в промышленности получают спирты из алкенов.

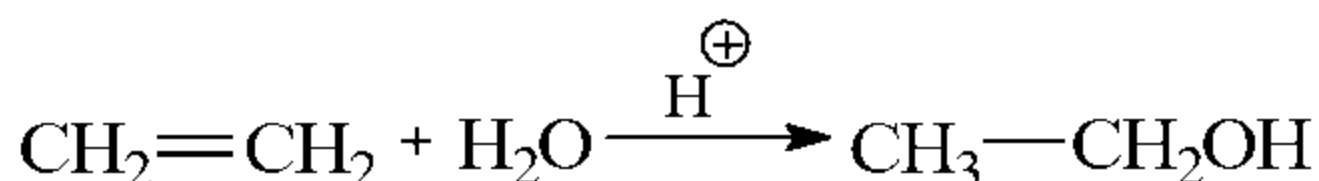
6. Гидратация.

При взаимодействии алкенов с водой в условиях кислотного катализа образуются спирты. Процесс проводят при нагревании, а в качестве катализаторов (кислот Льюиса) используют чаще всего фосфорную кислоту или окись алюминия.

Замещенные алкены взаимодействуют с водой по правилу Марковникова по ионному механизму:



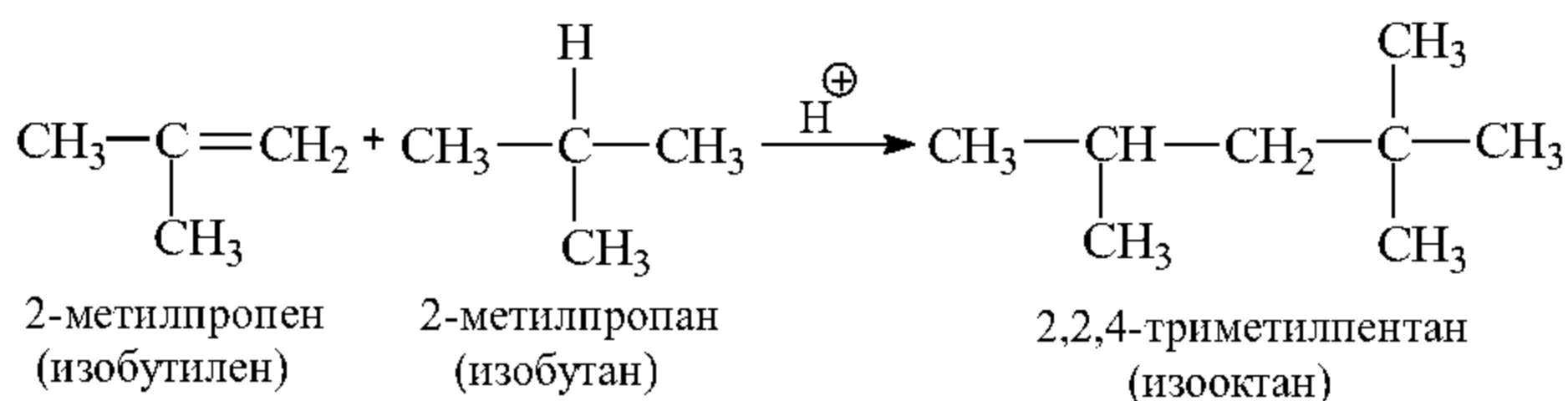
Эту реакцию используют в промышленности для получения спиртов из нефтепродуктов — например, этилового спирта:



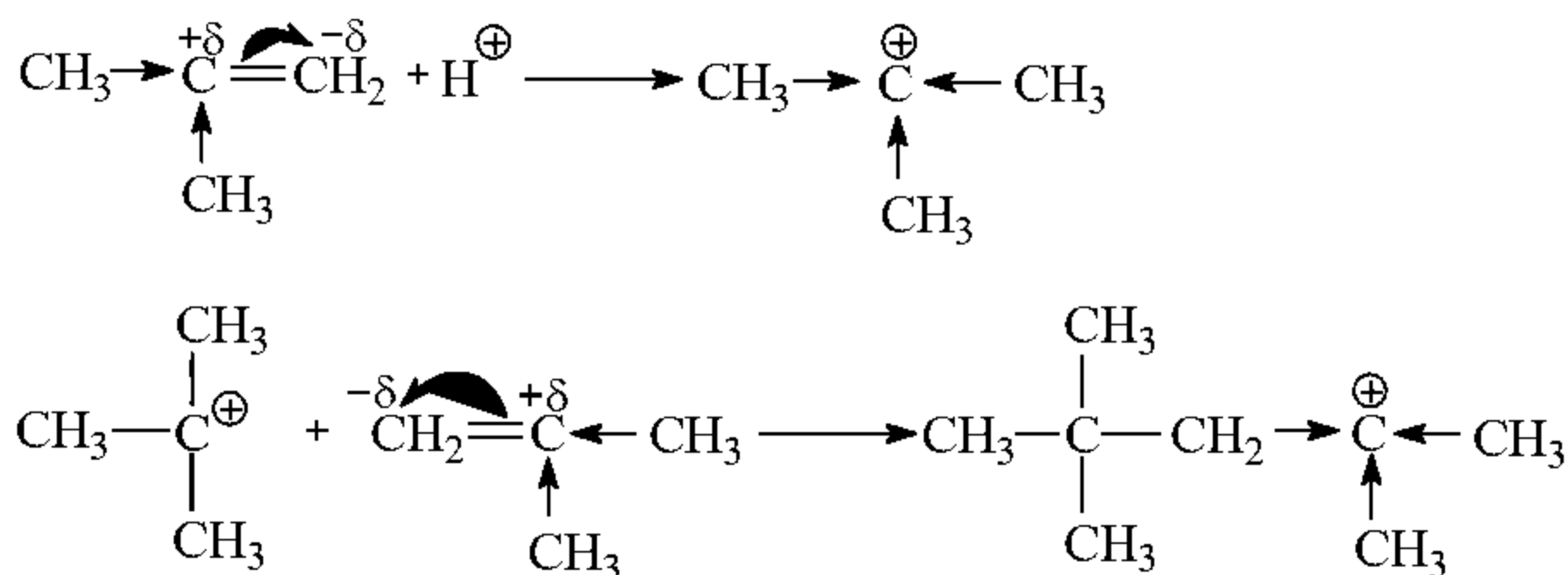
Способность олефинов к гидратации возрастает с увеличением длины углеродной цепи до C₄ и количеством алкильных групп у атомов углерода двойной связи.

7. Алкилирование.

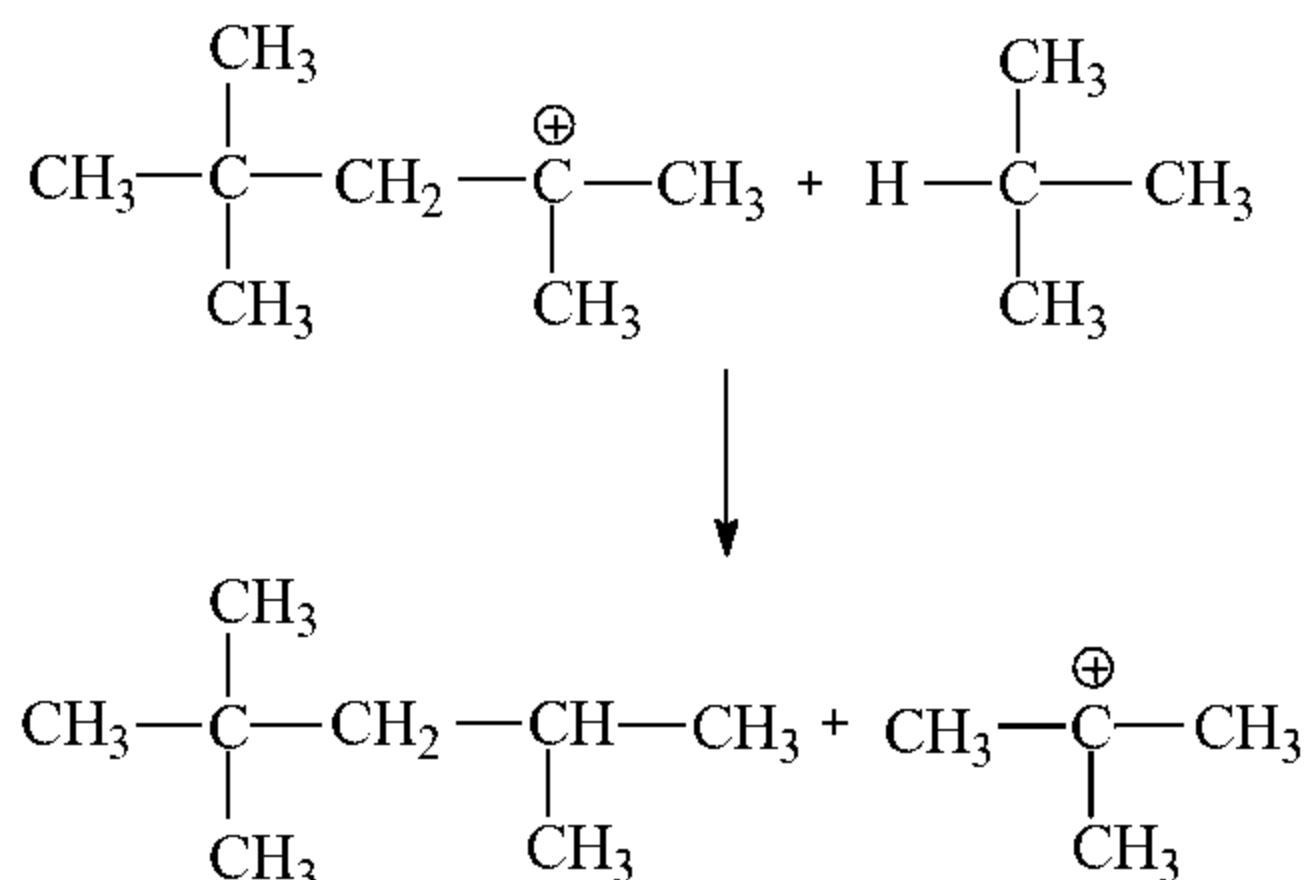
В присутствии кислотных катализаторов (H₂SO₄, HF, AlCl₃, BF₃) алканы разветвленного строения присоединяются к алкенам:



На первом этапе реакции алкен присоединяет протон кислотного катализатора с образованием наиболее стабильного карбокатиона, который реагирует с алкеном:



Образовавшийся третичный карбокатион вырывает гидрид-ион из молекулы третичного алкана вновь с образованием третичного карбокатиона.



Методом алкилирования в промышленности получают изооктан (важнейший компонент бензина).

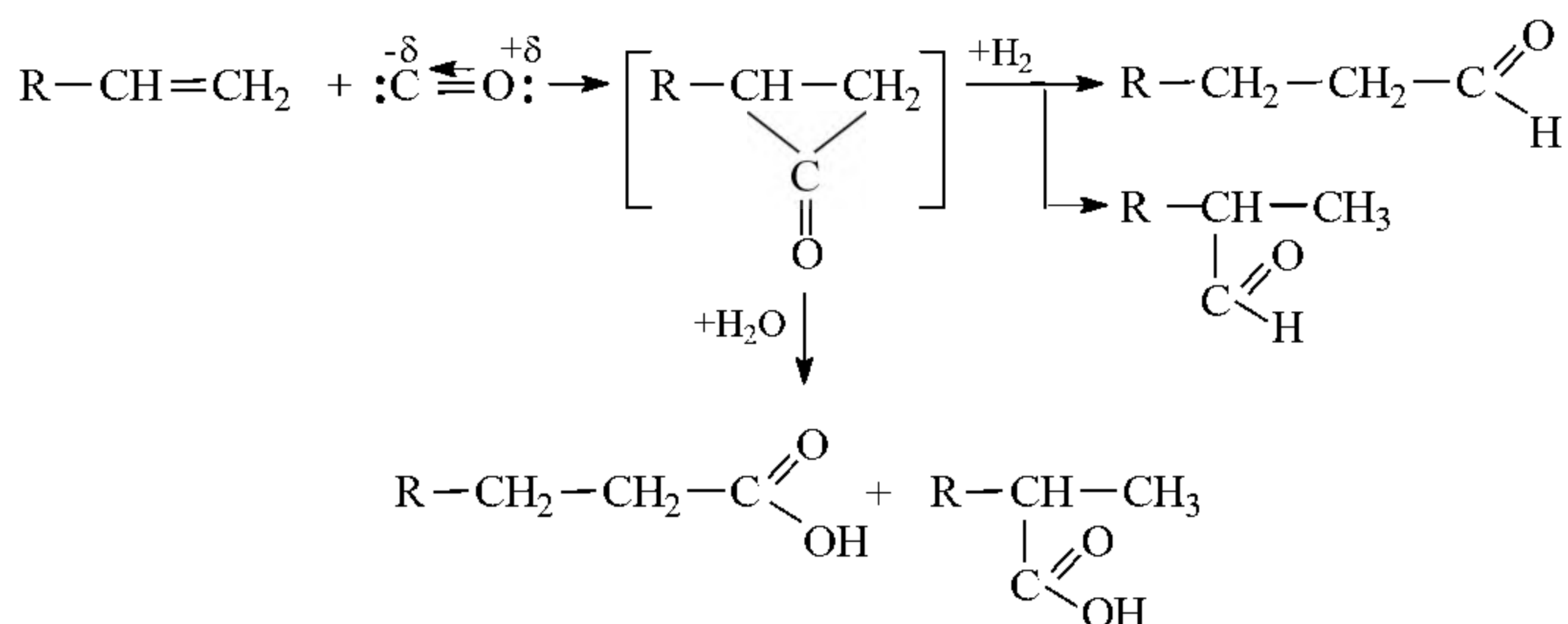
8. Оксосинтез.

Алкены присоединяют по двойной связи с применением катализаторов в условиях высокого давления и повышенных температур CO и H₂ с образованием альдегидов или CO и H₂O с образованием карбоновых кислот.

Процесс проводят с использованием в качестве катализаторов карбониллов кобальта или никеля и применением более мягких условий реакции для получения альдегидов (температура 100–150°C, давление — (100–200) · 10⁵Па) и более жестких условий для кислот (температура 300–400°C, давление — (200–500) · 10⁵Па).

Способ получения оксосоединений и карбоновых кислот с использованием окиси углерода называется оксосинтезом (Реппе, 1938 г.)

Некоторые ученые считают, что в условиях оксосинтеза в качестве промежуточного продукта образуется трехчленный цикл, который далее расщепляется в присутствии водорода или воды с образованием изомерной смеси продуктов реакции (А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов):



Реакция имеет важное значение для промышленного получения из алкенов (в том числе продуктов крекинга нефтепродуктов) алифатических альдегидов, кислот и спиртов.

9. Окисление.

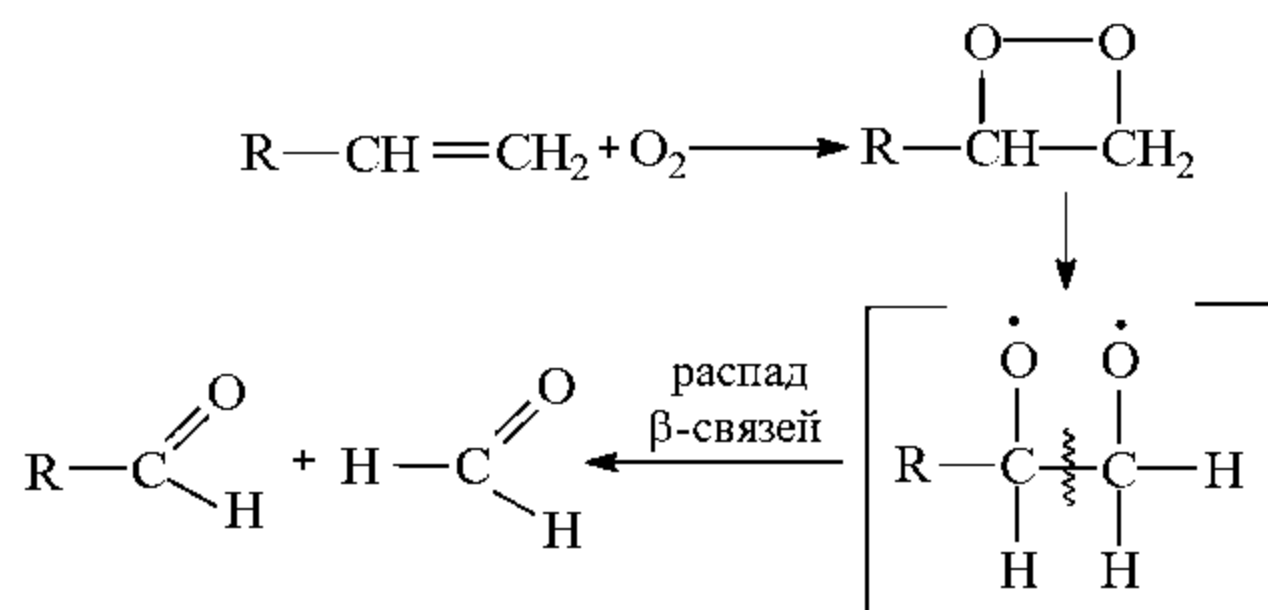
Олефины окисляются кислородом воздуха или другими окислителями по двойной связи.

Направление реакции зависит от природы окислителя и условий процесса.

а) окисление кислородом воздуха (без катализатора);

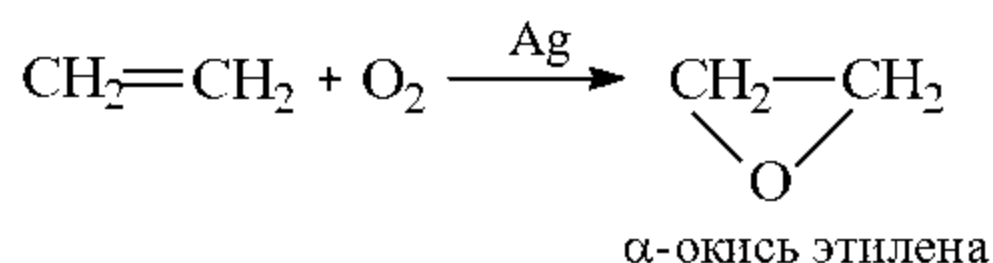
Кислород воздуха взаимодействует с π -связью по радикальному механизму с образованием в качестве промежуточных неустойчивых циклических перекисных соединений, распад которых приводит к оксосоединениям с меньшей длиной углеродной цепи.

Реакция ускоряется при нагревании, в присутствии солнечного света и вызывает окислительную порчу пищевых продуктов, в том числе жиров и масел (прогоркание жиров).



б) окисление кислородом в присутствии соединений *d*-металлов;

При взаимодействии алкена с кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора образуются α -окиси

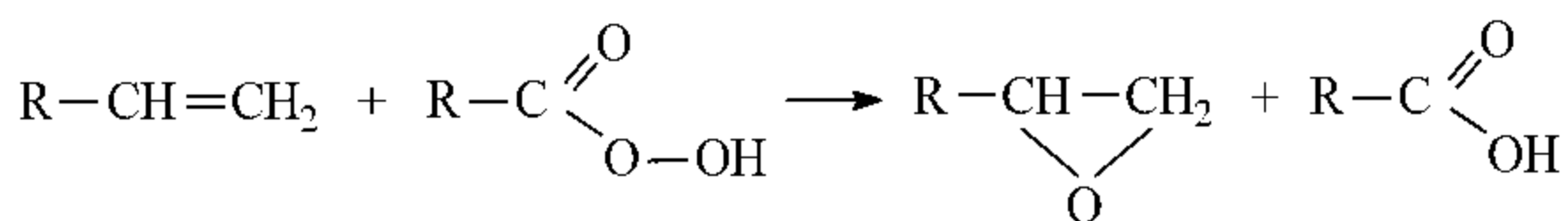


Образование в качестве продукта химической реакции α -окиси вместо оксосоединений связано с участием d -орбиталей серебра в образовании промежуточного комплекса с π -связью, изменяющего электронную плотность олефина и механизм реакции.

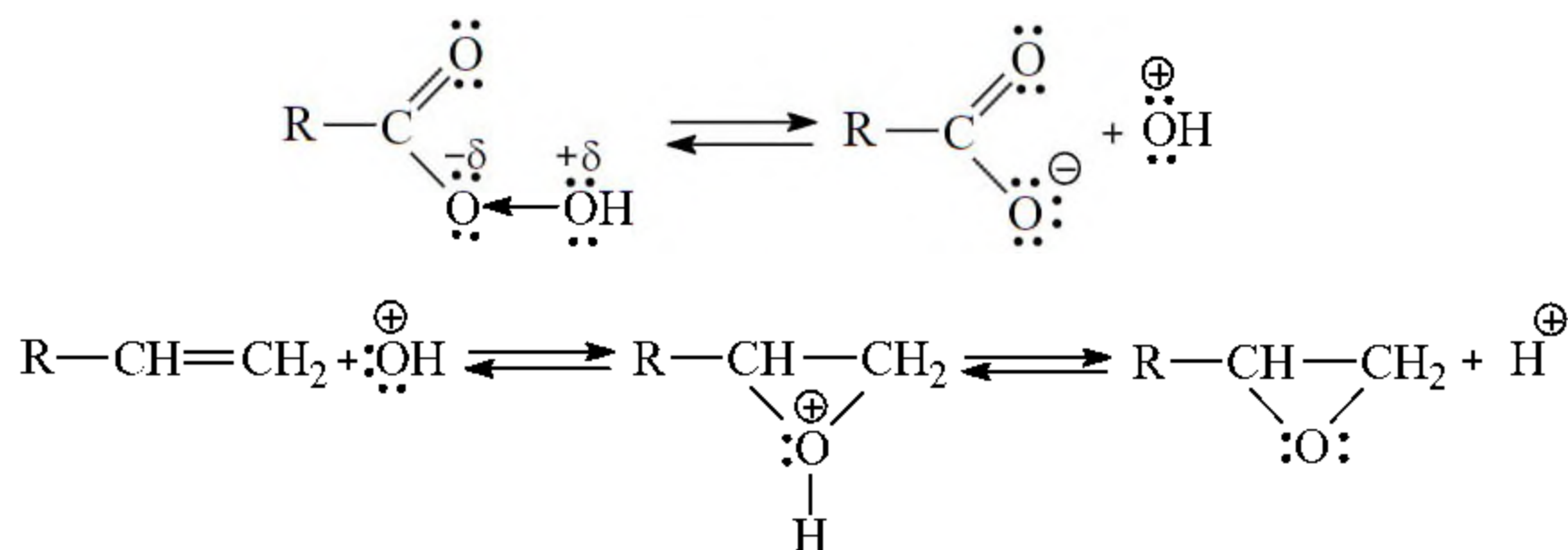
α -Окиси используют для получения двухатомных спиртов, эпоксидных смол и других органических соединений.

в) взаимодействие с надкислотами:

При обработке алкенов надкислотами (перкислотами) образуются α -окиси (реакция Н. А. Прилежаева, 1909 г.):



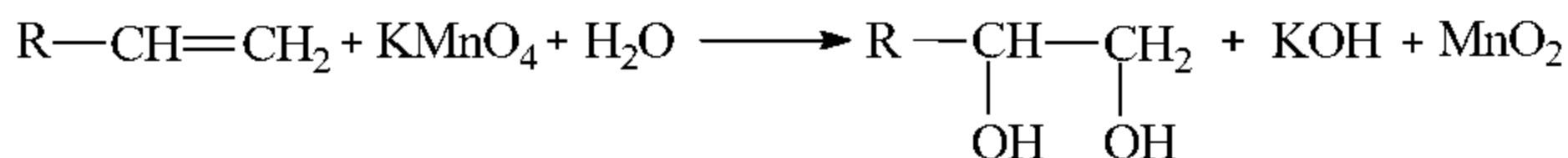
Механизм реакции:



В качестве реагентов можно использовать надмуравьиную кислоту HCOOOH , надуксусную CH_3COOOH и надбензойную $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$ кислоты, содержащие в своем составе гидроксильную группу с электрофильными свойствами.

г) окисление неорганическими окислителями.

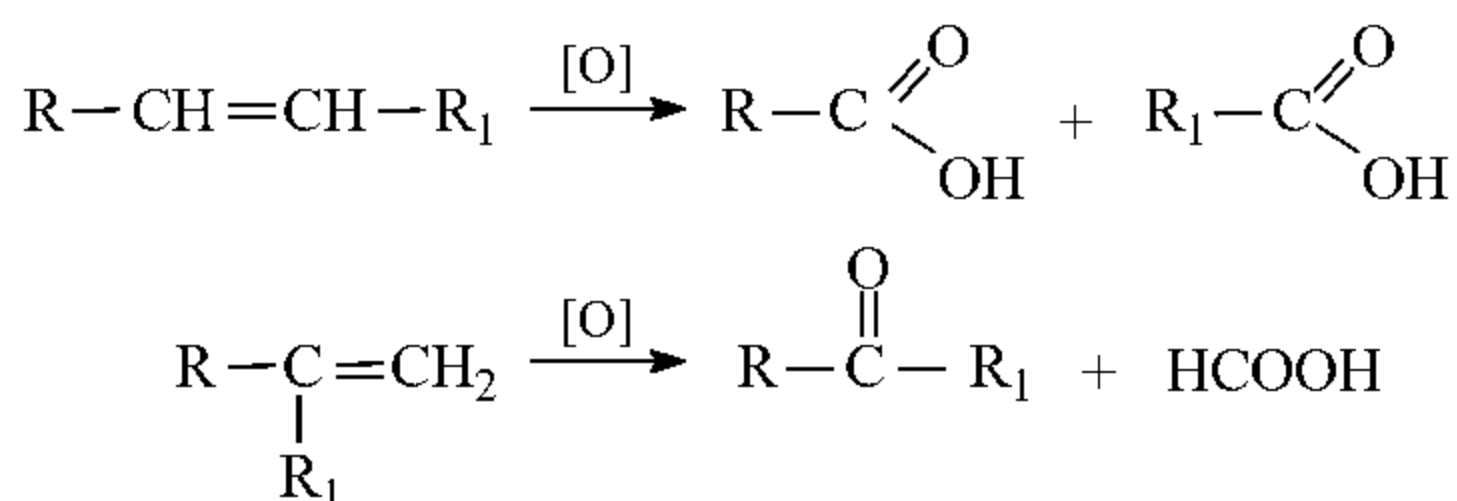
1) разбавленный водный раствор KMnO_4 (реакция Вагнера) или H_2O_2 в присутствии соединений d -металлов переменной валентности (CrO_3 , OsO_4 и др.) расщепляет π -связь с образованием α -гликолей:



Эта реакция является качественной на двойную связь из-за исчезновения розовой окраски раствора перманганата калия.

2) концентрированные растворы окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3) разрывают молекулу алкена по месту π -связи с образованием оксосоединений или кислот.

Состав продуктов реакции определяется местоположением двойной связи и наличием у нее заместителей:



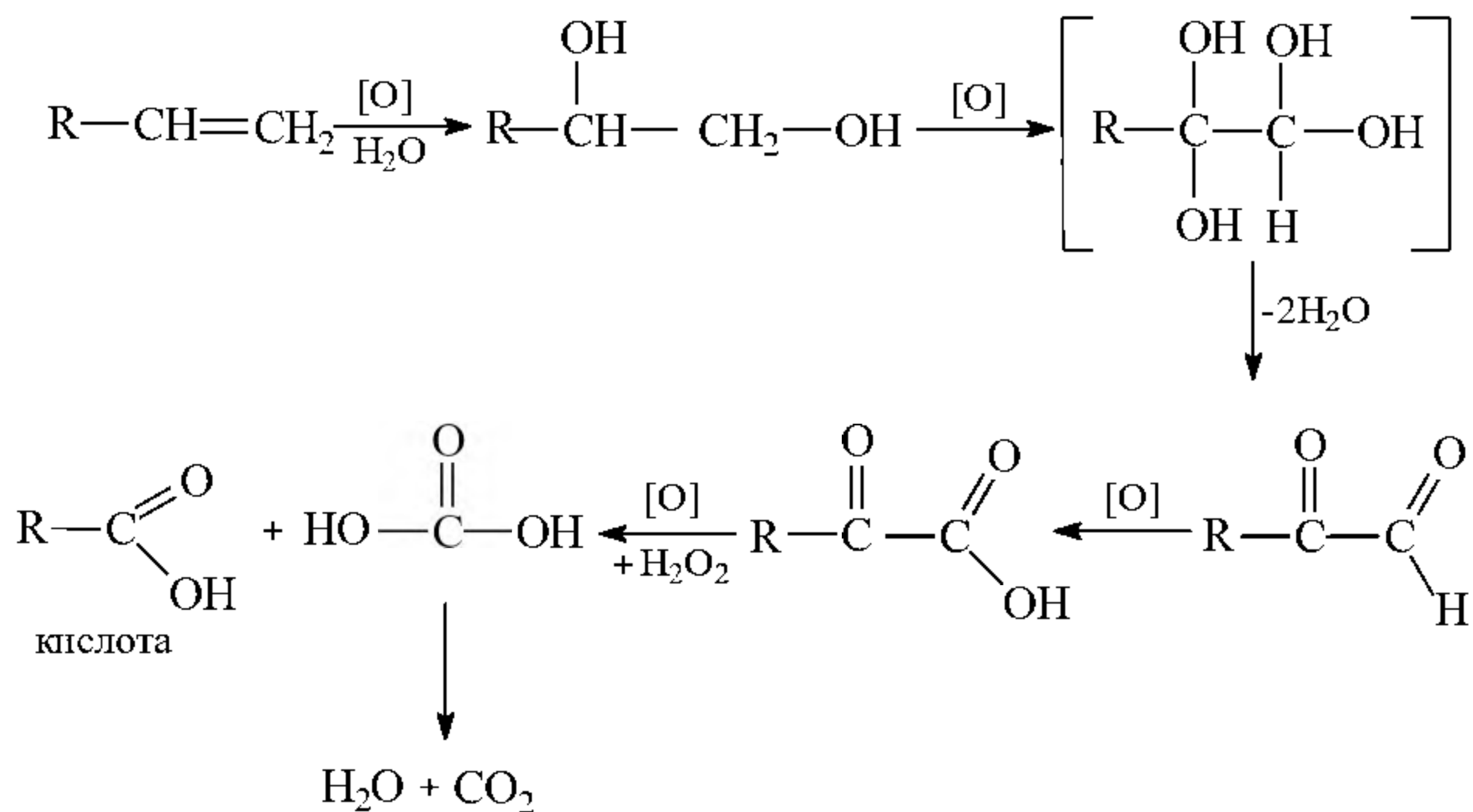
Процесс окисления последовательно включает разрыв π -связи с образованием α -гликолей и последующее окисление всех рядом расположенных с гидроксильными группами $\text{C}-\text{H}$ -связей.

Образующиеся гидроксисоединения с двумя гидроксильными группами у одного атома углерода неустойчивы и дегидратируются до оксосоединений.

Промежуточно образующиеся альдегидные группы окисляются до карбоксильных.

Окисление завершается расщеплением углерод-углеродных связей между полностью окисленными атомами углерода (не содержащими CH -связей) с присоединением по месту разрыва гидроксильных групп присутствующей в растворе перекиси водорода.

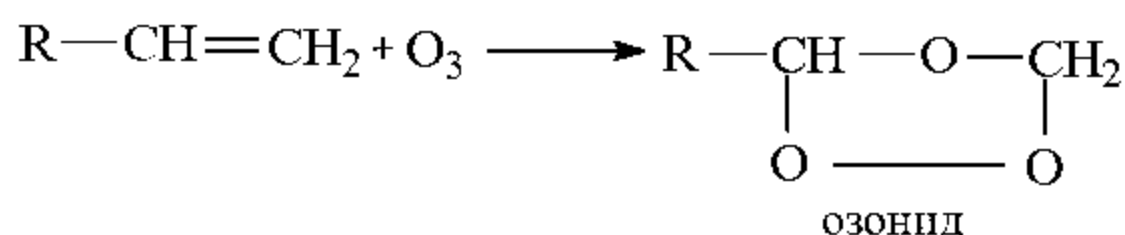
Например, окисление алкилэтилена происходит с образованием следующих соединений:



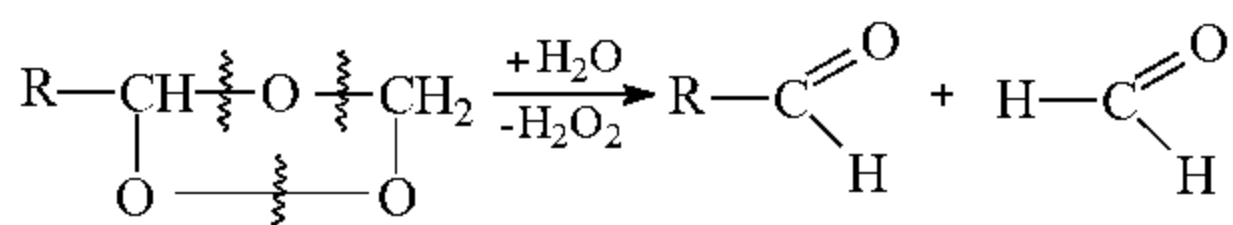
Идентифицируя конечные продукты окисления алкена, можно определить строение исходного соединения.

10. Реакция озонирования Гарриеса (озонолиз).

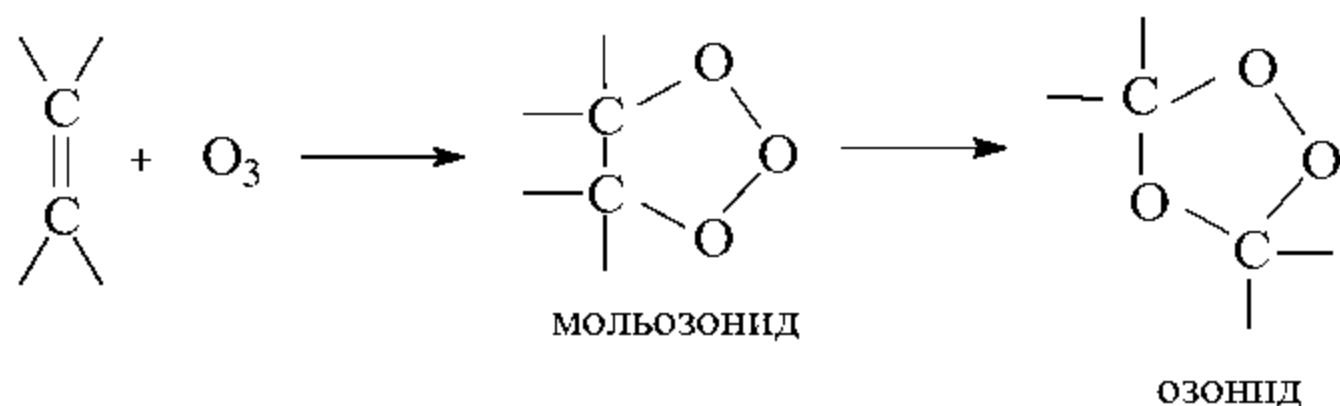
Озон присоединяется по месту двойной связи с образованием озонидов:



Для определения строения алкена неустойчивый и легко взрывающийся (из-за наличия перекисной связи) озонид разлагают водой (обычно в присутствии восстановителя для предотвращения дальнейших реакций окисления) и, анализируя продукты реакции, устанавливают строение исходного алкена:



Образование озонида происходит за счет изомеризации первоначально образующегося неустойчивого мольозонида:



11. Полимеризация.

Полимеризация — процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем соединения друг с другом молекул исходного вещества (мономеров) за счет разрыва кратных связей (иногда одинарных некоторых соединений типа α -окисей и др.) с образованием ковалентных σ -связей.

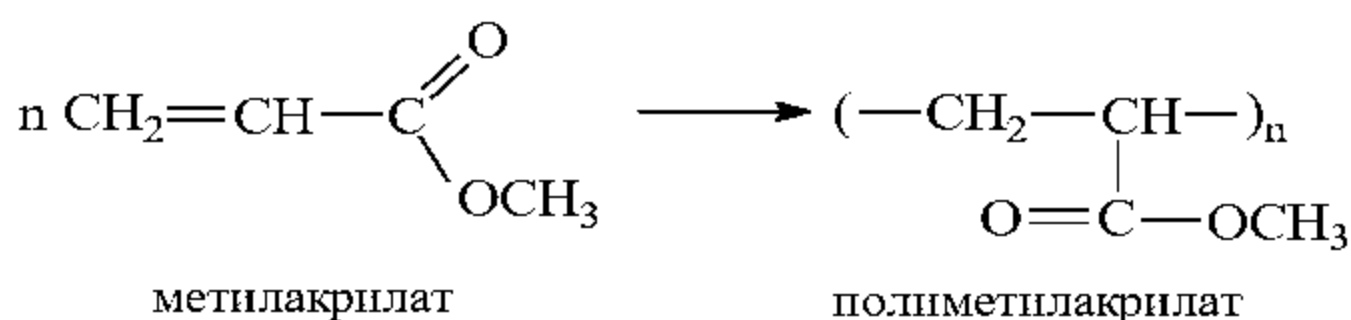
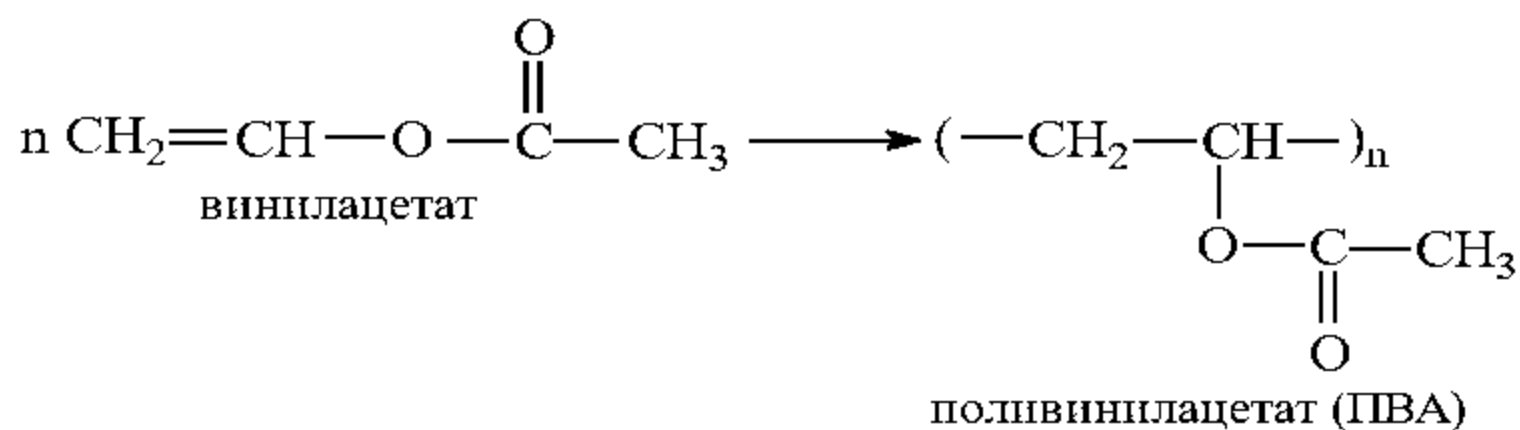
Если в образовании полимера участвуют различные мономеры, то процесс называется сополимеризацией.

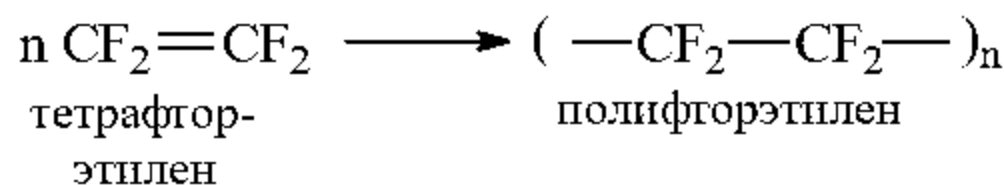
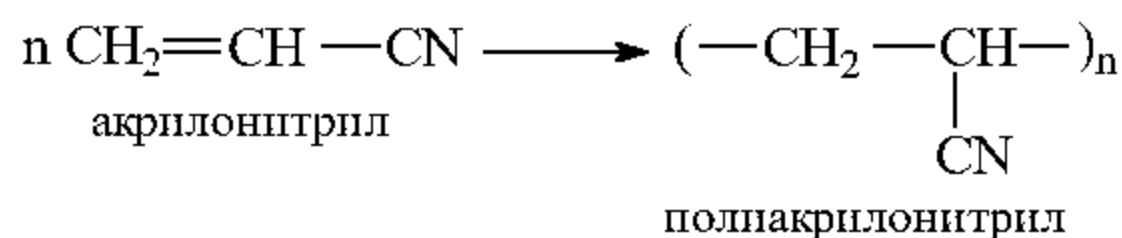
Количество молекул мономера n , соединившихся при образовании полимера, называется степенью полимеризации.

Практически полимерные материалы состоят из смеси макромолекул, построенных из различного числа мономеров, поэтому под молекулярной массой полимера понимают его среднюю молекулярную массу.

Для регулирования физико-химических свойств полимерных соединений (растворимость, термостойкость, эластичность, истираемость, прозрачность и т. д.) в структуру молекулы мономера вводят различные заместители.

Наиболее широко используются следующие полимерные материалы, получаемые из соответствующих мономеров:





Свойства полимерных материалов во многом зависят от способа полимеризации.

По кинетике процесса различают линейную и ступенчатую полимеризацию.

В первом случае промежуточные продукты реакции изолировать не удастся, а конечный продукт отличается высокой молекулярной массой.

Во втором случае процесс протекает ступенчато, с постепенным нарастанием молекулярной массы, а промежуточные продукты полимеризации (олигомеры) могут быть выделены. Олигомеры обычно состоят из небольшого числа молекул мономера.

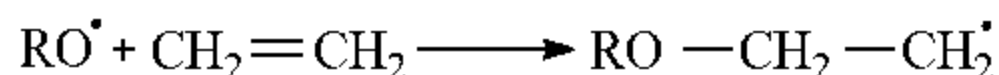
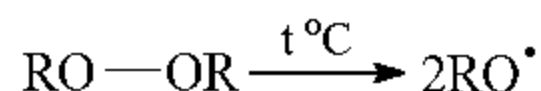
В зависимости от природы активного центра полимеризация может быть радикальной (активный центр — радикал) и ионной (активный центр — катион или анион).

Полимеризация представляет собой цепную реакцию, сопровождающуюся ростом молекулярной массы макромолекулы полимера со следующими стадиями: 1 — иницирование, 2 — рост цепи, 3 — обрыв цепи, 4 — передача цепи.

А. Радикальная полимеризация.

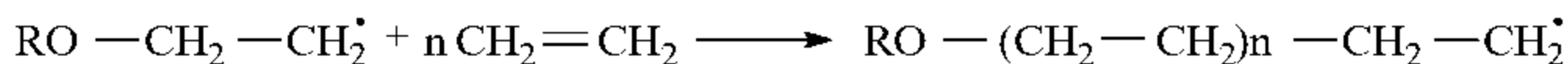
Например, радикальная полимеризация этилена протекает по стадиям:

1. Иницирование и зарождение цепи — превращение молекулы мономера в химически активную частицу — радикал под действием перекисей или других соединений, вызывающих образование радикалов (азо- и диазосоединения и другие вещества):



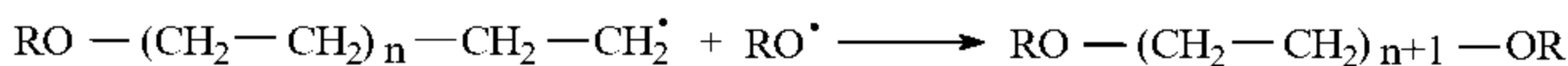
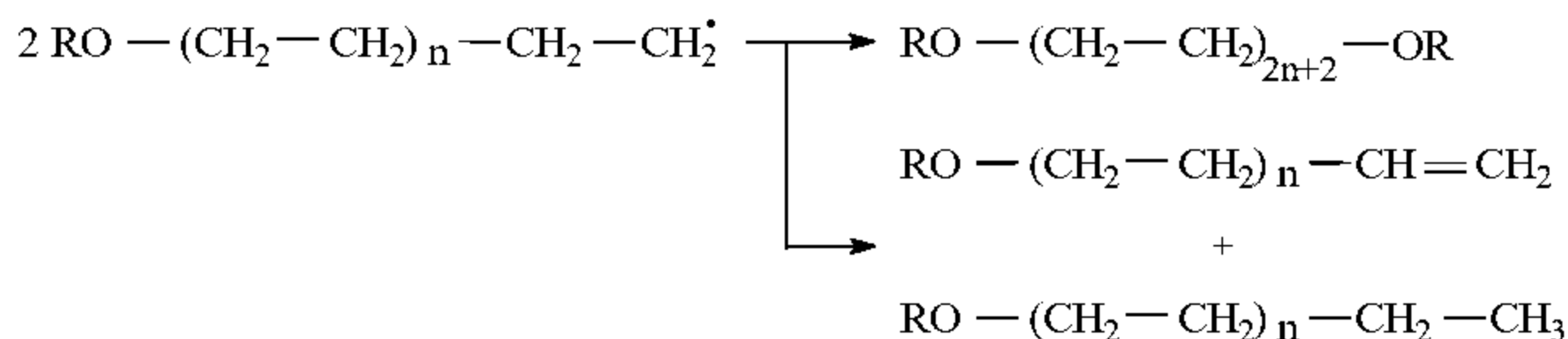
Образование радикалов может также осуществляться нагреванием мономера, фотохимическим или радиационным облучением.

2. Рост цепи — взаимодействие активного центра с молекулами мономеров:

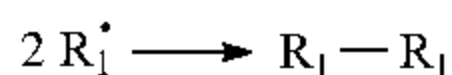
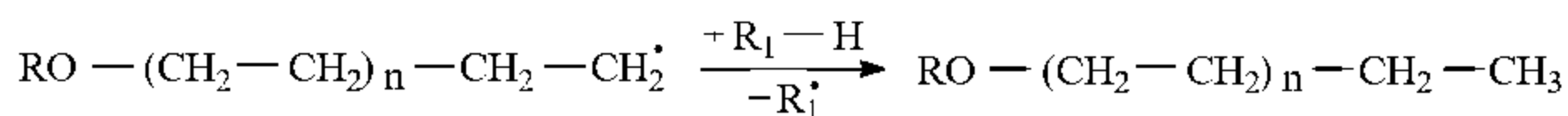


3. Обрыв цепи — дезактивация активного центра. На этой стадии мономерный радикал превращается в макромолекулу полимера.

Обрыв цепи может происходить вследствие взаимодействия двух макрорадикалов (рекомбинация), диспропорционирования (образование из макрорадикала предельного и непредельного соединения) и взаимодействия макрорадикала с инициатором полимеризации:



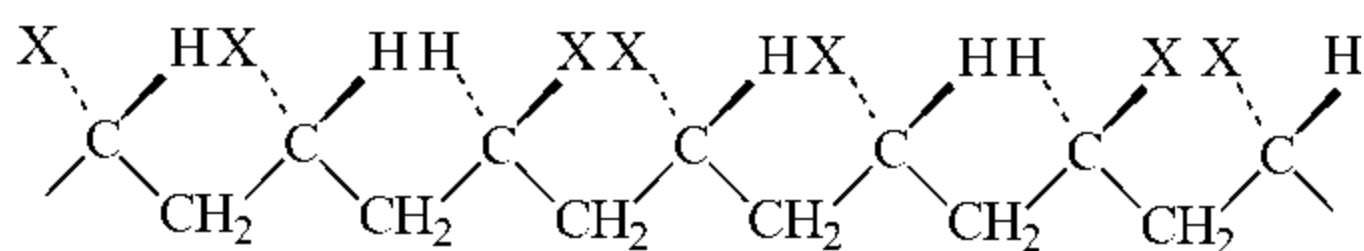
4. Передача (разветвление) цепи — переход активного центра на другую частицу реакционной массы (мономер, полимер, растворитель, регулятор роста цепи). Если новый активный центр обладает низкой реакционной способностью, то наблюдается ингибирование процесса полимеризации:



Разветвления в полимере уменьшают взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса между макромолекулами и понижают температуру плавления, ухудшают механические свойства.

Из представленной схемы полимеризации видно, что промежуточно образующиеся активные центры вызывают образование побочных продуктов полимеризации, что загрязняет полимер и ухудшает его эксплуатационные свойства.

При наличии в структуре алкена заместителя ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{X}$) в случае радикальной полимеризации образуются полимеры с асимметрическим атомом углерода с хаотическим расположением атомов H и X в пространстве по отношению к углеродной цепи (атактический полимер):



Б. Катионная полимеризация.

Катионная полимеризация проводится в присутствии кислотных катализаторов Бренстеда (протонсодержащие кислоты типа H_2SO_4 , H_3PO_4) или кислотных катализаторов Льюиса (апротонные кислоты типа AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3) с добавлением сокатализаторов (H_2O , ROH , HCl , RCl).

В качестве промежуточных частиц в этих условиях образуются карбокатионы, и поэтому наиболее легко полимеризация протекает для мономеров с электронодонорными заместителями, уменьшающими величину положительного заряда атома углерода.

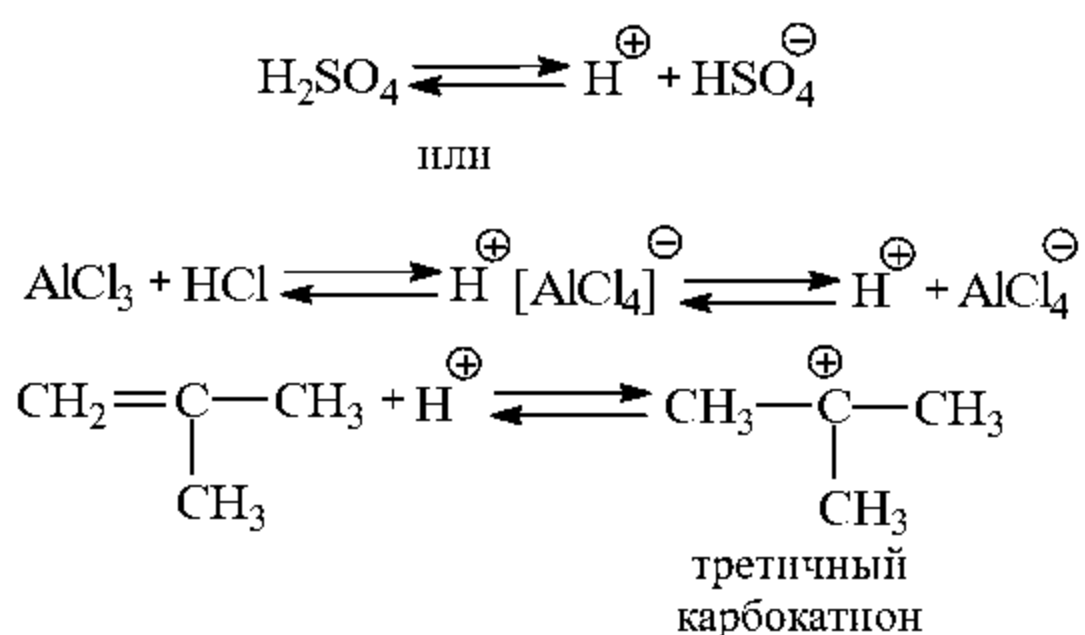
Примерами таких мономеров являются пропилен, изобутилен, α -метилстирол, виниловые эфиры спиртов.

В катионной полимеризации реализуются те же основные стадии процесса, что и в радикальной полимеризации (иницирование, рост и обрыв цепи), но в меньшей степени происходит процесс передачи цепи из-за более низкой стабильности образующихся карбокатионов по сравнению с карбокатионом мономера.

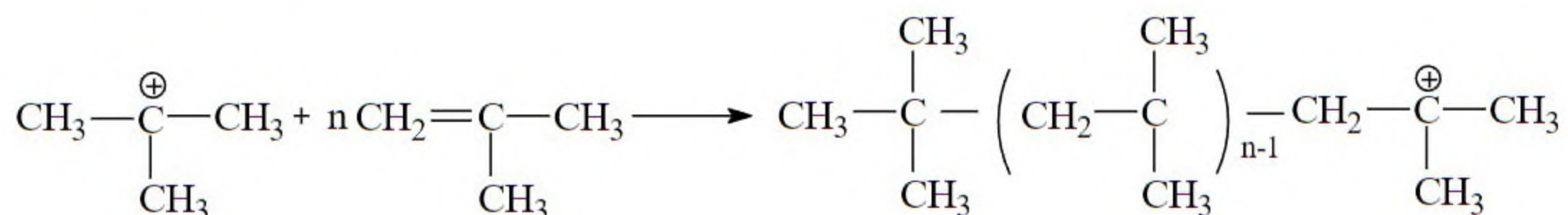
Уменьшение разветвления макромолекулы полимера улучшает его эксплуатационные свойства.

Например, катионная полимеризация изобутилена представляется следующим механизмом:

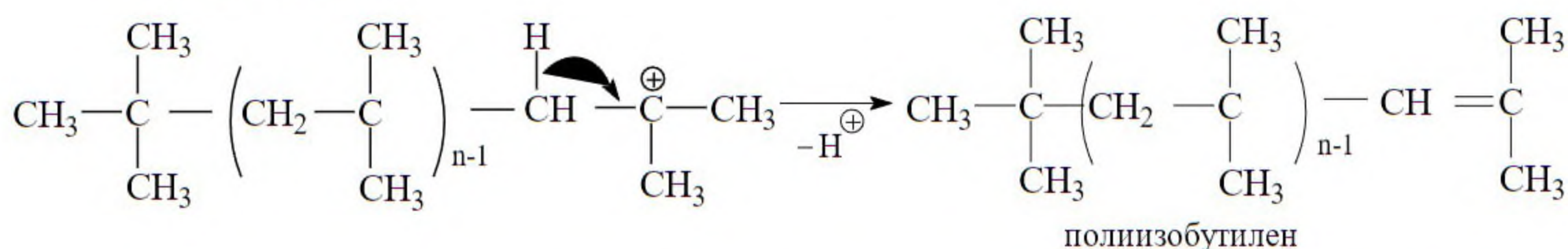
1. Иницирование цепи.



2. Рост цепи.



3. Обрыв цепи.



В катионной полимеризации обрыв цепи чаще всего происходит за счет расщепления β -СН-связи.

На основе полиизобутилена (с добавлением изопрена для вулканизации) вырабатывают бутилкаучук, обладающий большей устойчивостью к действию химических реагентов из-за отсутствия в его макромолекуле двойных связей (кроме концевой).

В. Анионная полимеризация.

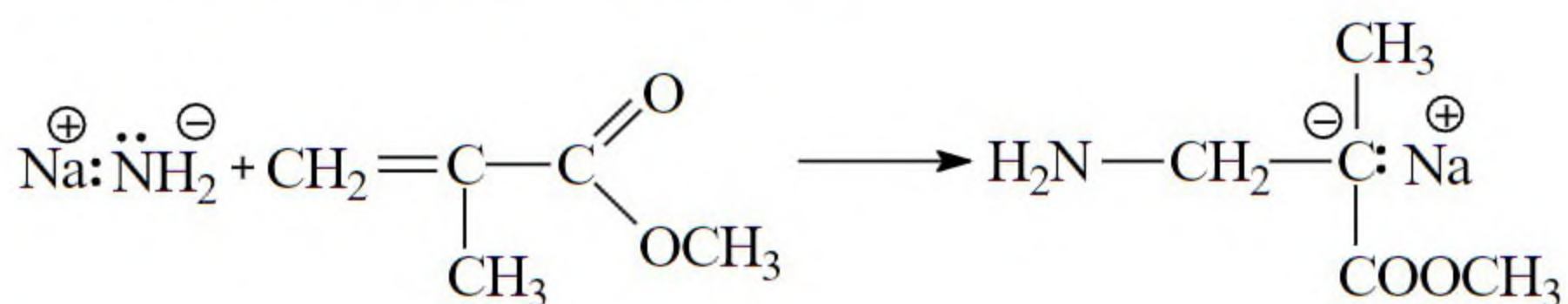
Для проведения анионной полимеризации в качестве катализаторов (инициаторов) процесса используют сильные основания (натрий- или калий-органические соединения, металлический калий или натрий, амиды и алкоголяты щелочных металлов и др.).

В анионную полимеризацию вступают мономеры с электроноакцепторными заместителями при двойной связи, уменьшающие отрицательный заряд атома углерода на промежуточно образующемся карбанионе (дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, стирол $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, акролеин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, метилакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$, метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ и др.).

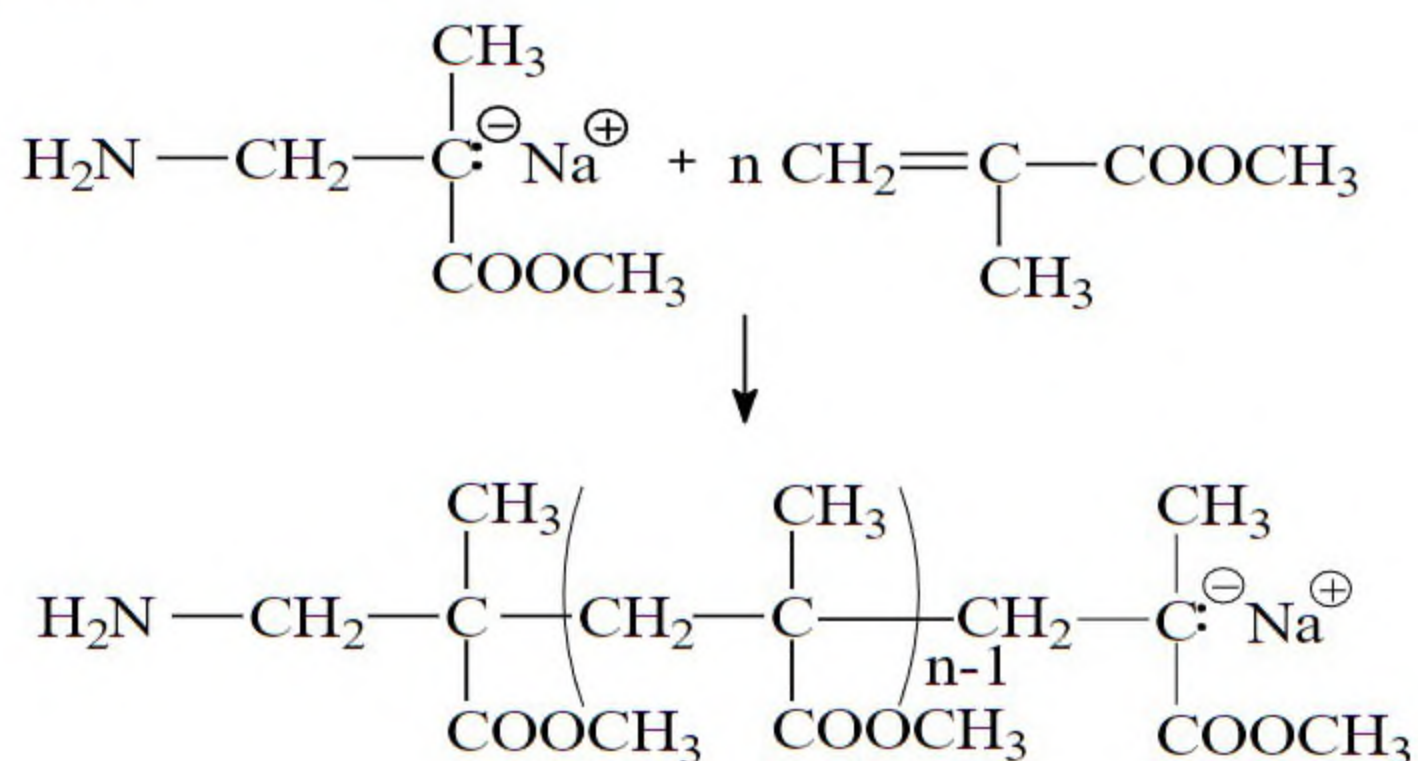
Чем в большей степени заместитель компенсирует отрицательный заряд на атоме углерода, тем быстрее протекает процесс анионной полимеризации.

Например, для метилметакрилата процесс анионной полимеризации в жидком аммиаке выглядит следующим образом:

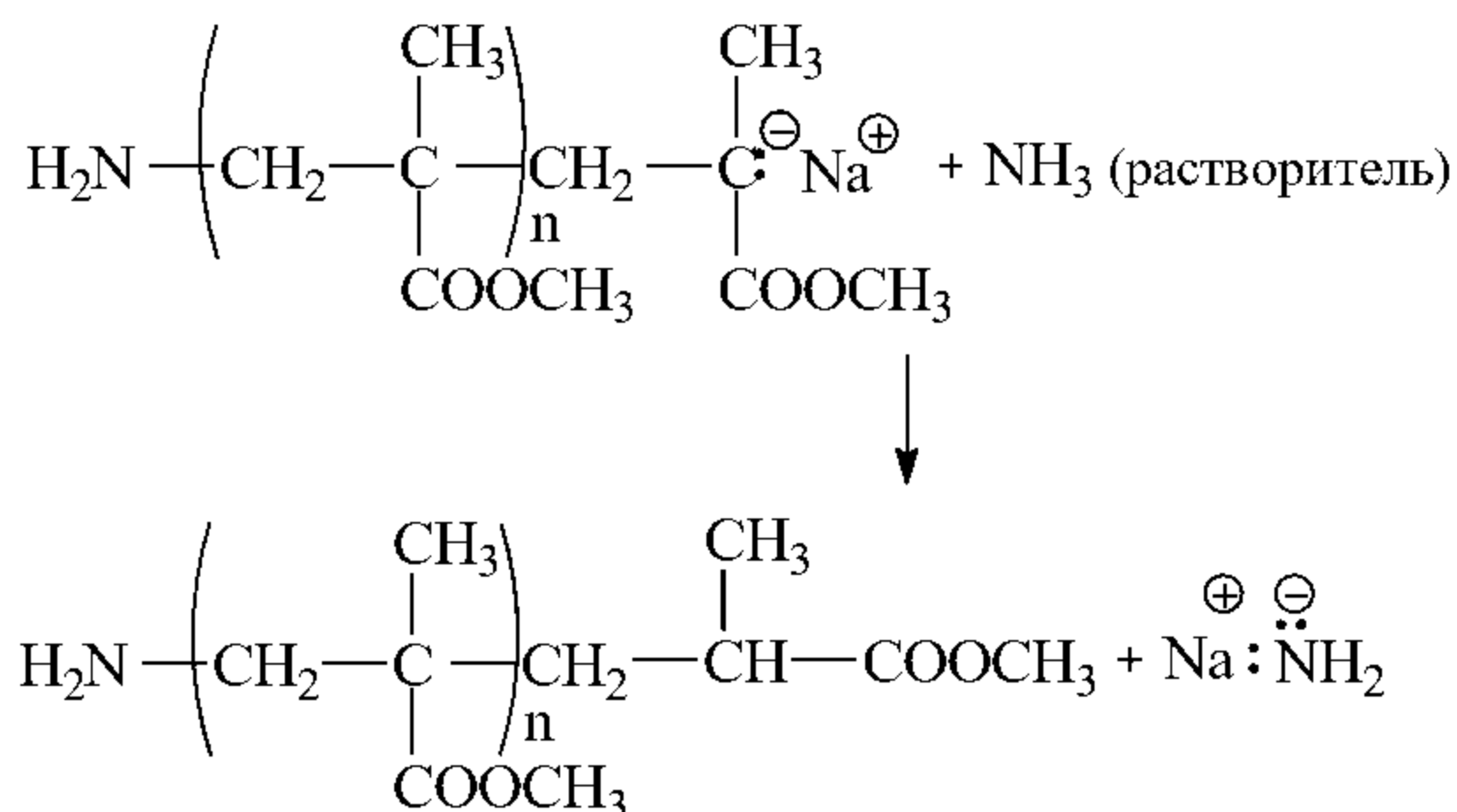
1. Иницирование и зарождение цепи.



2. Рост цепи.



3. Обрыв цепи.



Для метакрилата процесс полимеризации протекает быстро, а в этих же условиях стирол полимеризуется значительно медленнее из-за меньшей устойчивости промежуточно образующегося карбаниона.

С использованием анионной полимеризации получают каучук, полистирол, полиакрилонитрил, полиакрилаты.

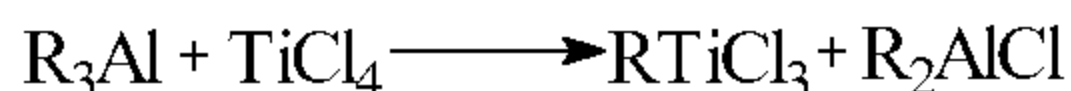
Образующиеся полимеры имеют самое разнообразное применение: полистирол идет на изготовление корпусов радиоэлектронных изделий, полиакрилонитрил в виде нитей является заменителем шерсти, из полиметилметакрилата изготавливают небьющееся органическое стекло (плексиглас).

Г. Координационная полимеризация.

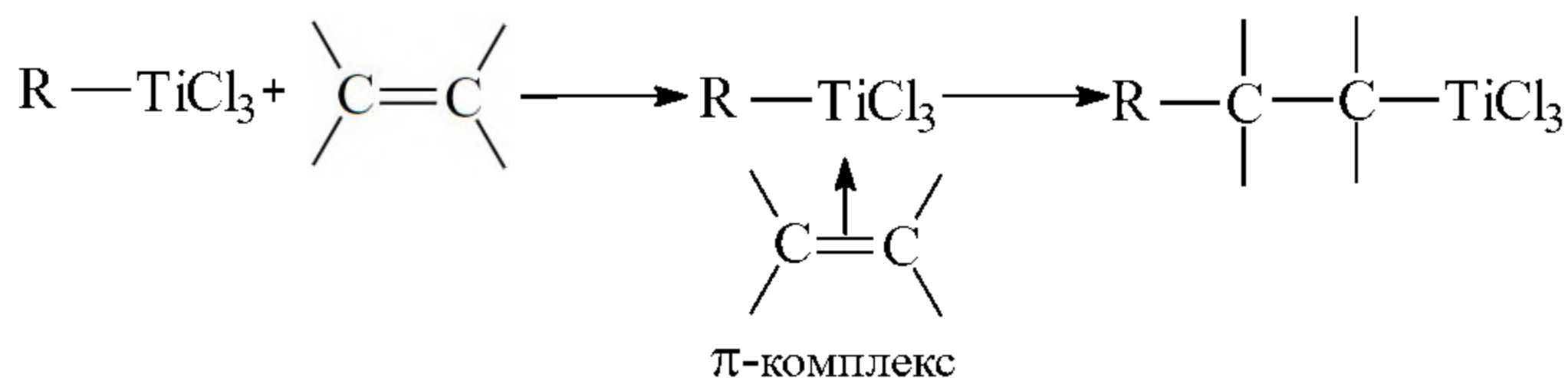
К этому типу полимеризации с 1953 г. относят способ получения полимеров с использованием катализатора, предложенного К. Циглером (Германия) и Дж. Натта (Италия), состоящего из соли переходного металла и металлоорганического соединения с вакантной *d*-орбиталью.

Чаще всего в качестве катализатора Циглера — Натта используют комплекс триэтилалюминия с тетрахлоридом титана ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$) или комплекс триизобутилалюминия с тетрахлоридом титана ($\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{TiCl}_4$).

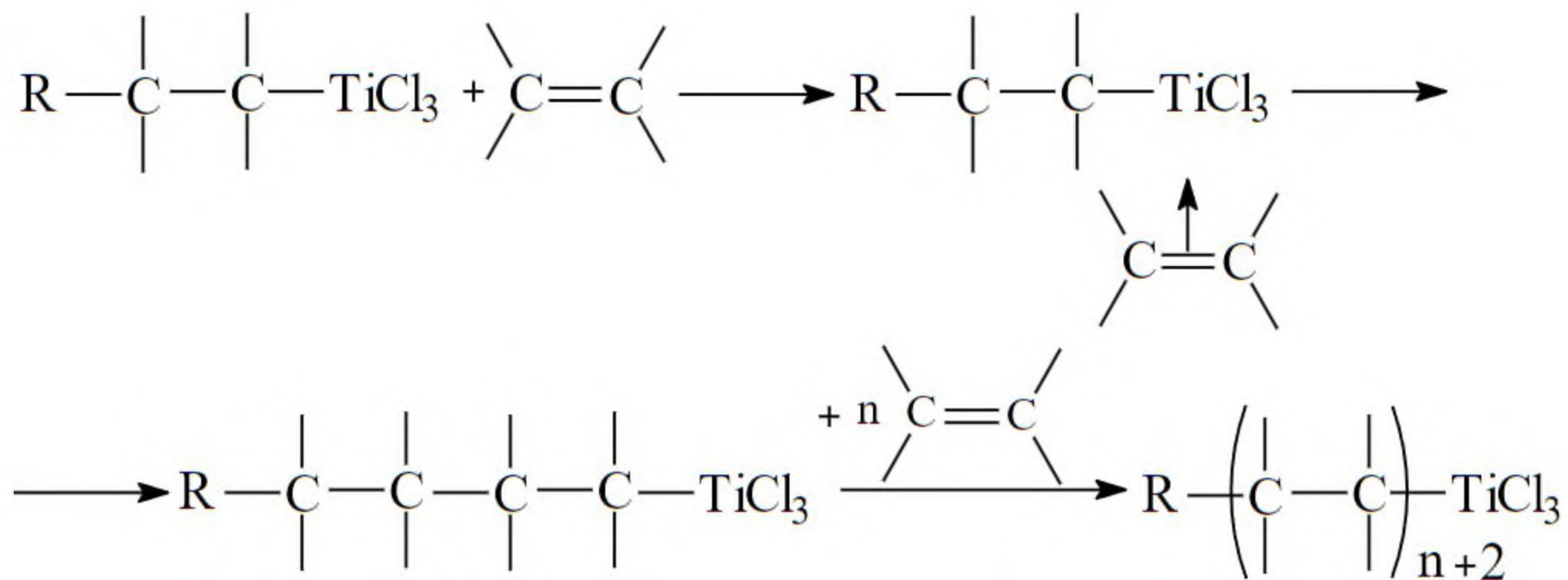
Смешивание компонентов катализатора изменяет его состав с образованием реакционноспособного центра полимеризации:



В процессе полимеризации молекула мономера координируется с RTiCl_3 за счет перекрывания орбиталей π -связи (донор) и вакантной *d*-орбитали титанового катализатора (акцептор) с образованием π -комплекса, который в дальнейшем разрушается с внедрением молекулы мономера в связь $\text{R}-\text{TiCl}_3$:

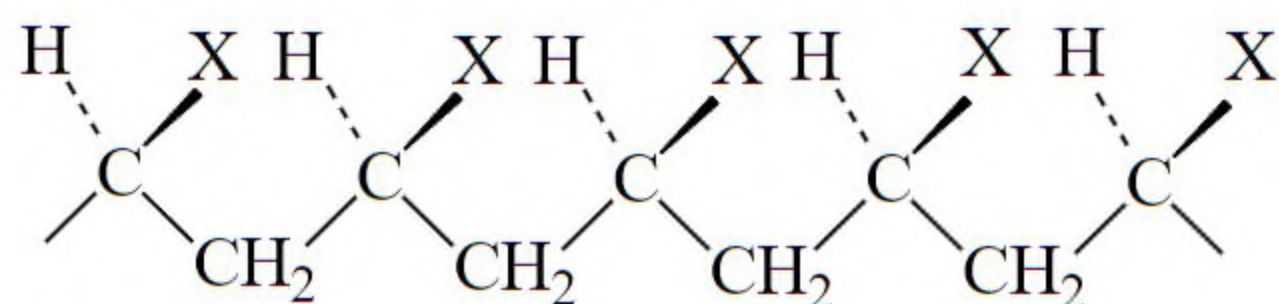


Процесс образования π -комплекса и его разрушения с внедрением молекулы мономера многократно повторяется и приводит к образованию полимера

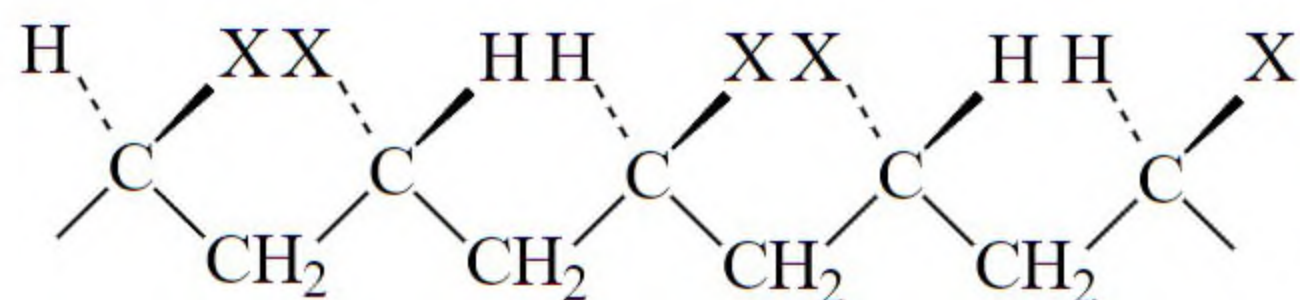


Использование катализаторов Циглера — Натта для полимеризации мономеров типа $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{X}$ позволяет контролировать пространственное строение полимеров.

Нанесенный на кристаллическое вещество катализатор вызывает образование стереорегулярного полимера, т. е. полимера определенного пространственного строения — изотактического (заместители X располагаются по одну сторону углеродной цепи полимера) или синдиотактического (заместители X располагаются поочередно — то по одну, то по другую сторону углеродной цепи полимера):



изотактический полимер



синдиотактический полимер

Катализатор, нанесенный на аморфное вещество, дает атактический полимер с хаотичным расположением заместителей X относительно углеродной цепи полимера (как и в радикальной полимеризации).

Макромолекулы стереорегулярных полимеров не имеют разветвлений и способны близко ассоциироваться друг с другом с образованием значительно более прочных межмолекулярных сил взаимодействия, поэтому такие полимеры имеют более высокую температуру плавления и механические свойства, чем атактические.

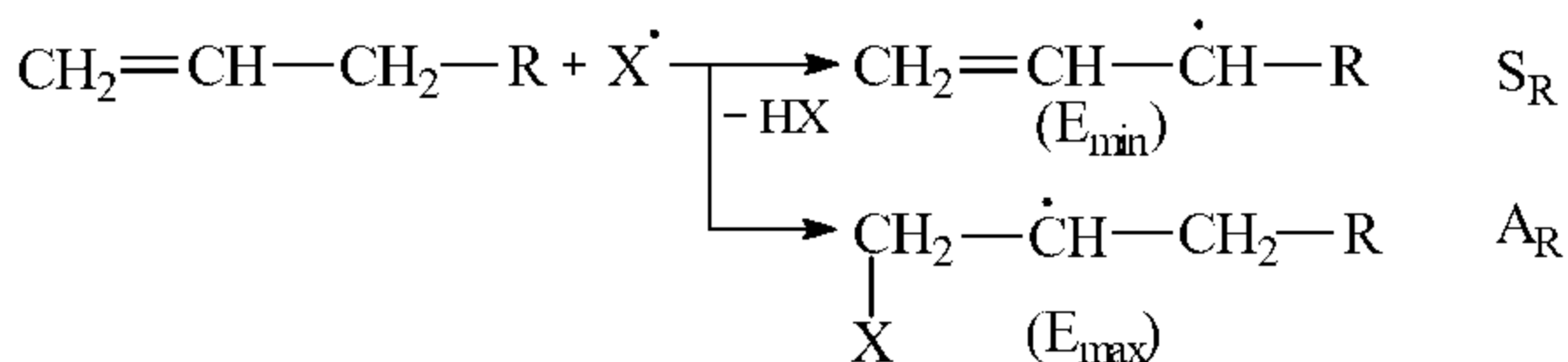
Например, изотактический полипропилен является кристаллическим высокоплавящимся веществом, из которого делают волокна, а атактический полипропилен — легкий эластичный материал.

В 1963 г. К. Циглер и Дж. Натт были награждены Нобелевской премией за разработку, исследования и внедрение в промышленность нового типа катализаторов для получения полимеров регулируемого пространственного строения.

2.1.5.2. Реакции углеводородного радикала. Аллильное замещение

Гомологи этилена имеют ослабленную α -СН-связь из-за эффекта сверхсопряжения и поэтому при взаимодействии с радикальными реагентами образуют аллильный радикал, обладающий более высокой стабильностью, чем алкильные.

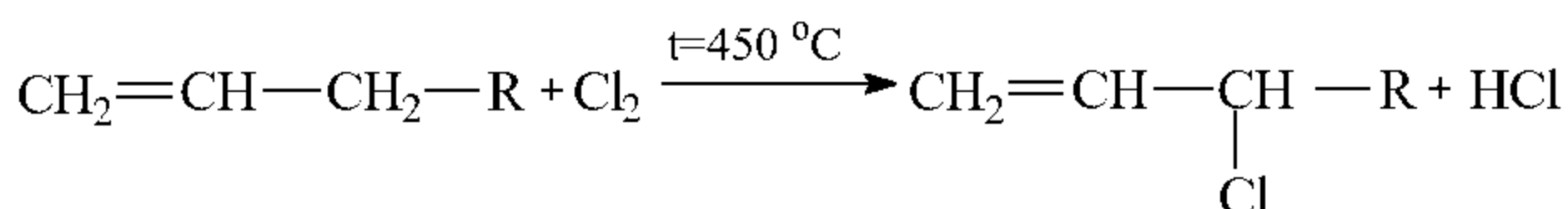
В условиях конкурирующих процессов радикального присоединения по двойной связи (A_R) с образованием алкильного радикала и аллильного замещения (S_R) повышение температуры способствует протеканию реакции S_R из-за большей устойчивости (меньшей внутренней энергии) аллильного радикала по сравнению с алифатическими радикалами (термодинамический фактор):



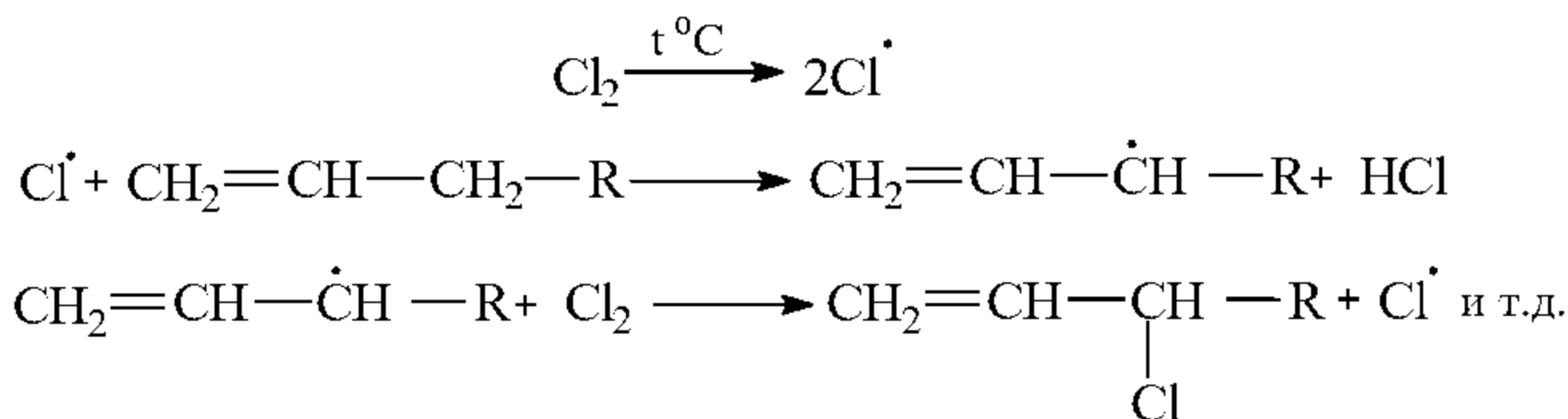
Понижение температуры способствует образованию алкильного радикала из-за большей скорости его образования (кинетический фактор).

Из изложенного следует, что реакцию аллильного замещения наиболее целесообразно проводить при высокой температуре.

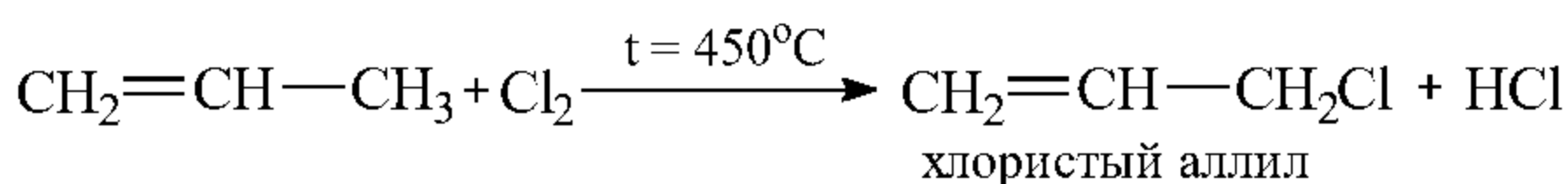
1. Аллильное хлорирование.



Механизм процесса:

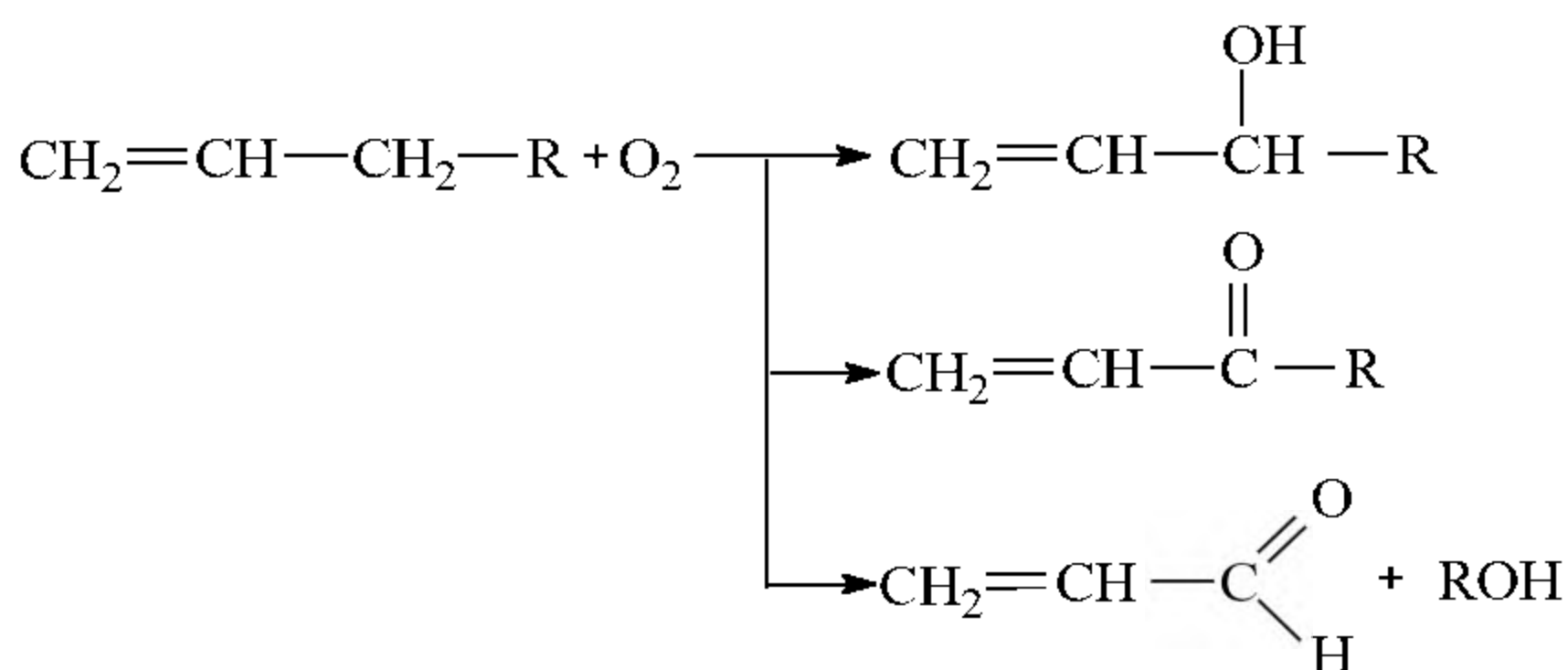


Указанной реакцией хлорируют пропилен в промышленном производстве глицерина:

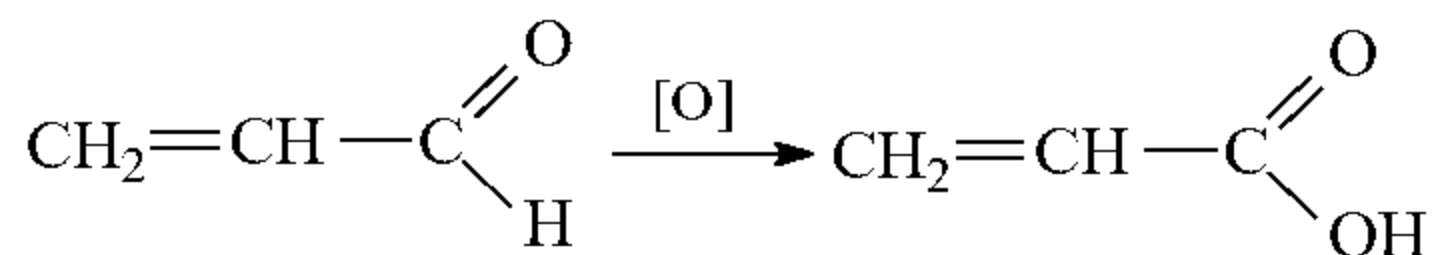


2. Аллильное окисление.

Ослабленная α -СН-связь способна окисляться кислородом воздуха при нагревании, УФ- и солнечном свете:



Легко окисляющийся акролеин в дальнейшем образует акриловую кислоту:



Механизм реакции аналогичен окислению алканов и включает промежуточное образование аллильного радикала и соответствующей гидроперекиси, распад которой определяет состав продуктов реакции.

При избытке углеводорода основным конечным продуктом окисления является спирт, а при избытке кислорода — оксосоединения и кислоты меньшей молекулярной массы.

Реакция аллильного окисления вызывает окислительную порчу жиров, содержащих в составе молекулы жира фрагмент $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

2.1.6. Отдельные представители и применение алкенов

Высокая реакционная способность, доступность и низкая стоимость исходного сырья превратили олефины в один из наиболее важных классов органических соединений, широко применяемых в разнообразных промышленных синтезах. Из большого числа гомологов особую ценность для промышленности представляют первые четыре.

Этилен C_2H_4 — газ без цвета и запаха, малорастворим в воде. С воздухом образует взрывоопасные смеси. Является исходным веществом для получения разнообразных продуктов органического синтеза, имеющих первостепенное народнохозяйственное значение. Большая его часть расходуется на получение полиэтилена, окиси этилена, этилового спирта и уксусного альдегида. Промышленные пути получения — выделение из продуктов переработки нефтяного сырья, коксового газа; дегидрирование этана.

Пропилен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ — второй по значению гомолог ряда этилена. Получается из продуктов переработки нефти, пиролизом бутана (совместно с этиленом), дегидрированием пропана. Является исходным сырьем для получения изопропилового спирта, полипропилена, окиси пропилена и ряда других продуктов.

Бутилены C_4H_8 получают из продуктов переработки нефтяного сырья (бутан — бутеновая фракция). Изобутилен — исходное вещество в синтезе изооктана и полиизобутилена; *n*-бутены — сырье для получения дивинила.

2.2. Алкины

2.2.1. Строение. Номенклатура. Изомерия

К алкинам, или ацетиленовым углеводородам, относятся соединения, содержащие тройную углерод-углеродную связь.

Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и по соотношению числа атомов углерода и водорода они изомерны алкадиенам.

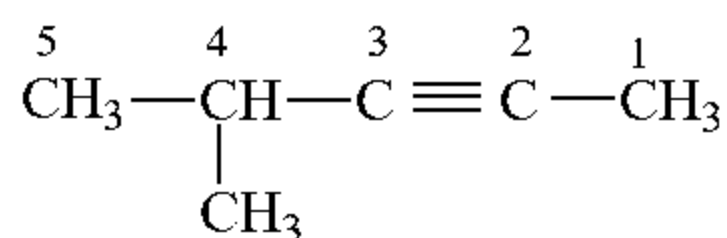
При наименовании алкинов тривиальное название сохранилось только для первого гомолога — ацетилена C_2H_2 .

Простые по строению алкины часто называют по рациональной номенклатуре как производные ацетилена, в котором один или оба атома водорода замещены углеводородными радикалами (табл. 5).

По систематической номенклатуре ИЮПАК для наименования алкинов выбирают самую длинную цепь, содержащую тройную связь, и суффикс -ан в названии соответствующего алкана заменяют на -ин с указанием перед названием цифрой порядкового номера первого ненасыщенного атома углерода.

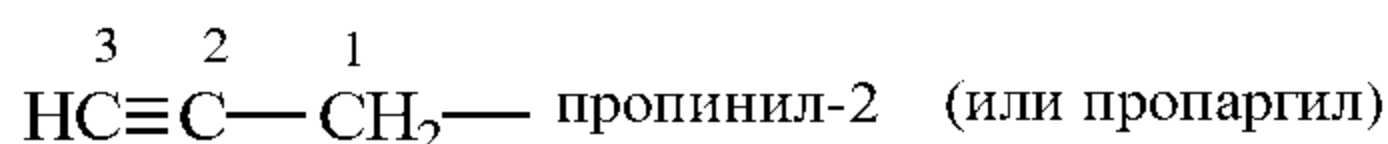
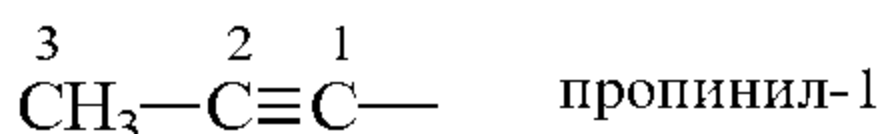
При этом цепь углеродных атомов молекулы алкина нумеруют с той стороны, ближе к концу которой находится тройная связь.

В остальном поступают так же, как и при наименовании алканов и алкенов:

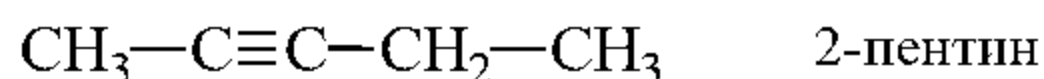
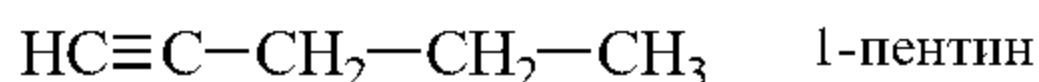


4-метил-2-пентин

Углеводородные радикалы, содержащие тройную связь, называются алкинильными группами, и их названия образуются присоединением суффикса -ил:



Структурная изомерия в ряду алкинов связана со строением углеродного скелета и положением тройной связи:



Молекула ацетилена имеет линейное строение, и поэтому геометрическая изомерия у алкинов отсутствует.

Таблица 5

Алкины (гомологический ряд ацетилена)

Формула	Название		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ , г/см ³
	тривиальное, рациональное	ИЮПАК			
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	Ацетилен	Этин	-80,8	-83,6	0,613 (-80°C)
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$	Метилацетилен	Пропин	-104,7	-23,3	0,690 (-40°C)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$	Этилацетилен	1-Бутин	-122,5	8,6	0,668
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	Диметилацетилен	2-Бутин	-28,0	27,2	0,693
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$	Пропилацетилен	1-Пентин	-98,0	39,7	0,695
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Метилэтилацетилен	2-Пентин	-101,0	55,5	0,712
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил-ацетилен	3-Метил-1-бутин	—	28,0	0,665

2.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций алкинов

Атомы углерода тройной связи находятся в состоянии *sp*-гибридизации, при которой 2*s*-орбиталь комбинируется с 2*p*-орбиталью с образованием двух гибридных орбиталей с углом связи 180°. Перекрывание двух *sp*-гибридных орбиталей атомов углерода вдоль линии, соединяющей ядра, приводит к образованию σ -связи. Не вступившие в гибридизацию 2*p*-орбитали за счет бокового перекрывания образуют две π -связи, находя-

щиеся во взаимно перпендикулярных плоскостях. Образовавшиеся π -связи создают в последующем цилиндрическое электронное облако, окружающее ось C—C (рис. 20).

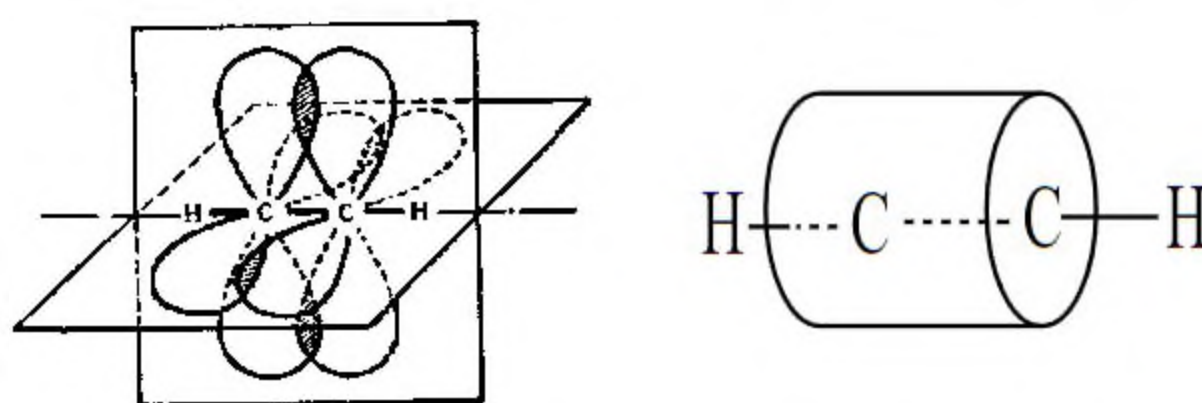
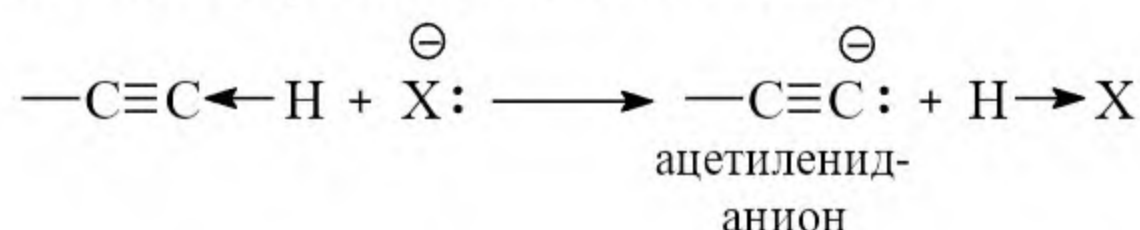


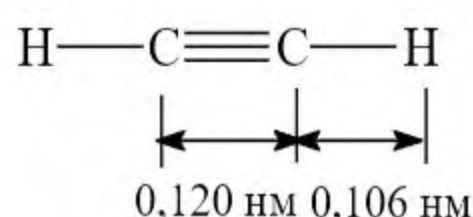
Рис. 20

Пространственное расположение орбиталей в молекуле ацетилена

В молекулах алкинов атомы углеродов тройной связи имеют наименее вытянутые sp -гибридизированные орбитали и поэтому образуют более короткую одинарную углерод-углеродную связь по сравнению с аналогичной связью алкенов и алканов. По этой же причине связь C—H смещена в наибольшей степени среди всех углеводородов в сторону электроотрицательного углерода, способствуя проявлению слабых кислотных свойств в присутствии сильных оснований (реакции замещения S_N):



π -Электроны тройной связи увеличивают общую электронную плотность между ядрами атомов углерода и тем самым способствуют их притяжению друг к другу, что сказывается на межъядерных расстояниях:

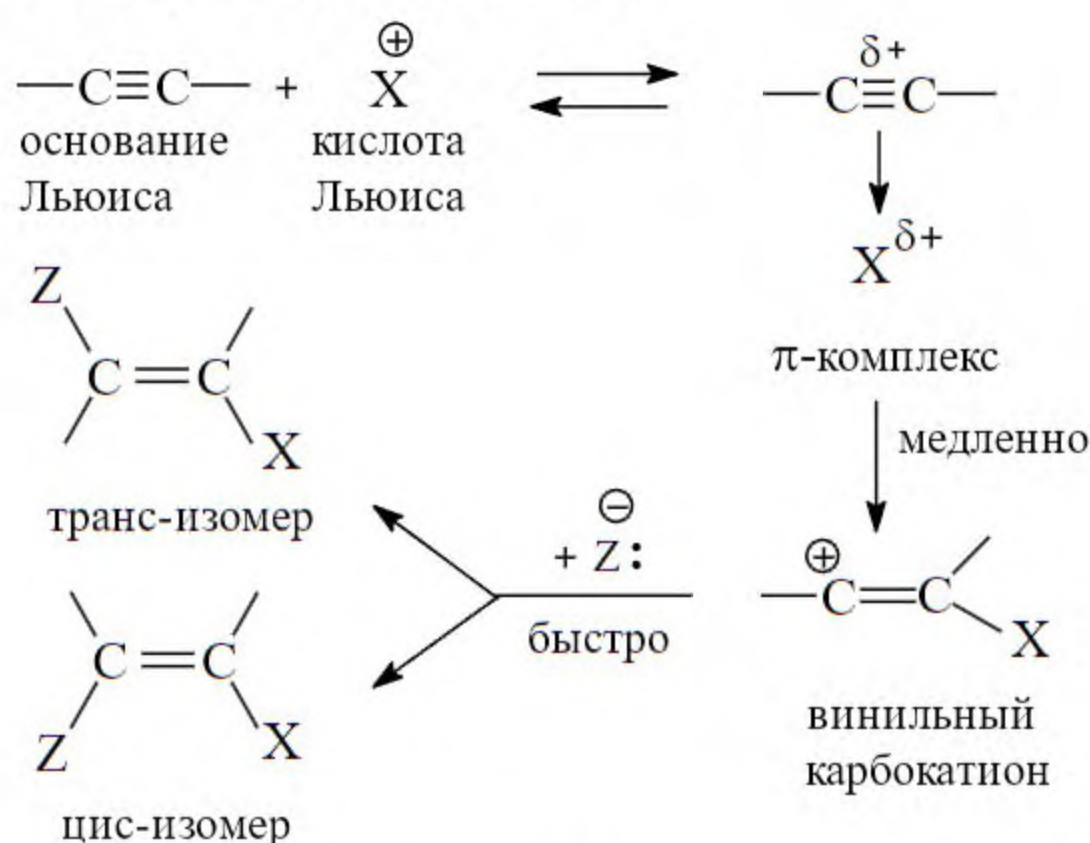


В свою очередь, положительно заряженные ядра втягивают электроны π -связей внутрь молекулы, уменьшая их нуклеофильные свойства. Смещение π -электронов в центр тройной связи способствует уменьшению экранирования электрического поля положительно заряженных ядер атомов углерода.

Наблюдаемые явления распределения электронной плотности приводят к тому, что алкины труднее по сравнению с алкенами вступают в реакции электрофильного присоединения (A_E) и легче — в реакции нуклеофильного присоединения (A_N).

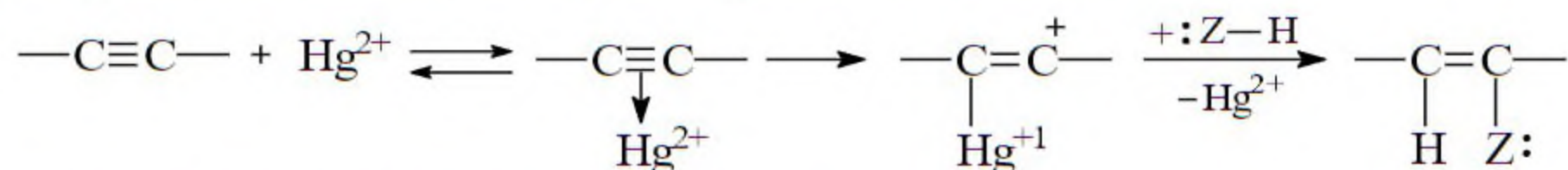
Общие механизмы присоединения к алкинам с промежуточным образованием алкенов имеют вид:

а) электрофильное присоединение A_E ;

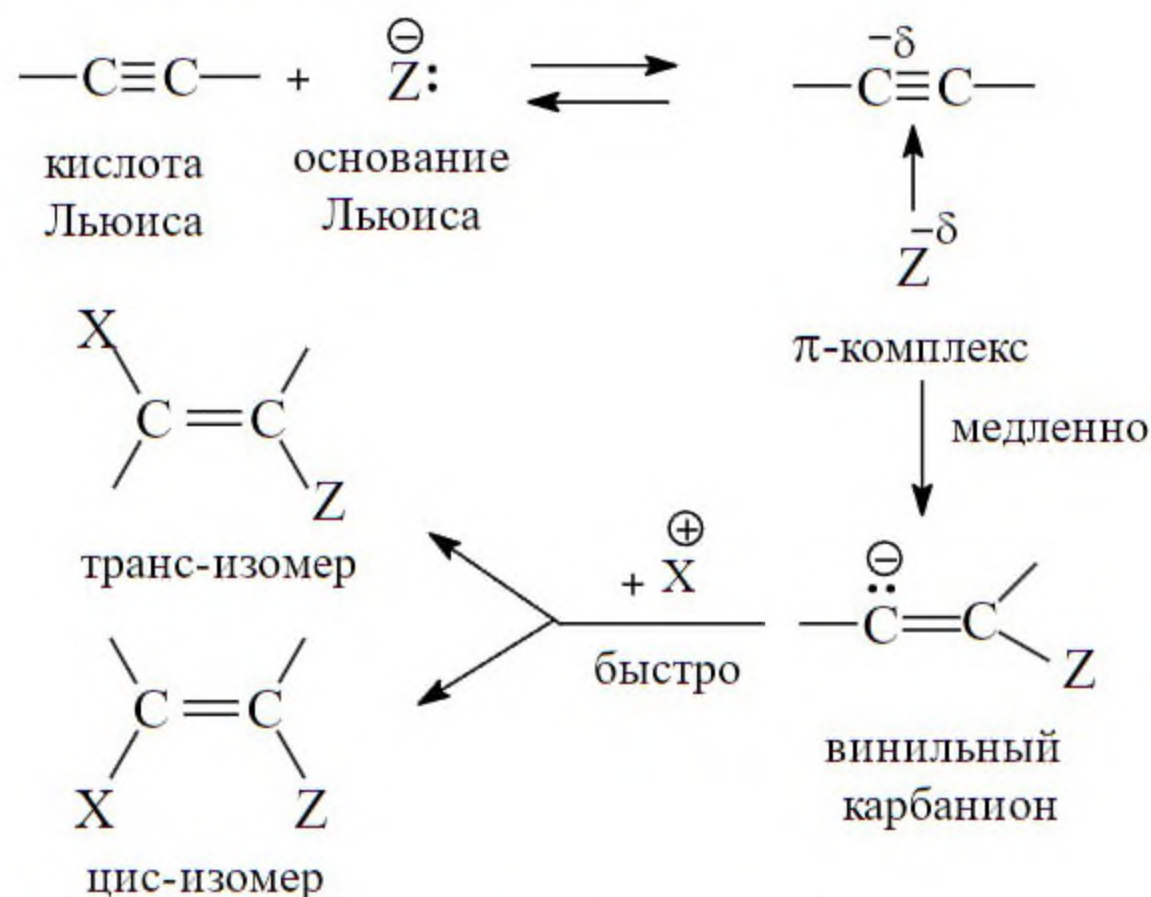


Винильные карбокатионы имеют большую внутреннюю энергию и поэтому менее устойчивы, чем первичные карбокатионы, что уменьшает скорость реакций электрофильного присоединения алкинов по сравнению с алкенами.

Во многих случаях реакции присоединения катализируются катионами *d*-металлов (Hg^{2+} , Cu^{+1} и др.), образующих π -комплекс с тройной связью алкина и положительно поляризующих атом углерода, что облегчает протекание реакции присоединения молекулы реагента за счет его нуклеофильных свойств:



б) нуклеофильное присоединение A_N ;



Реакции этого типа катализируются щелочами и другими основаниями Льюиса.

Основными продуктами реакций ионного присоединения являются транс-изомеры.

в) радикальное присоединение A_R ;

В присутствии радикалов алкины вступают в реакции радикального присоединения с промежуточным образованием винильных радикалов и далее смеси цис- и транс-продуктов.

Присоединение второй молекулы реагента к промежуточно образующимся алкенам происходит по электрофильному (A_E) или радикальному (A_R) механизмам в соответствии со свойствами двойной связи.

г) нуклеофильные реакции S_N ;

Ацетиленид-анион из-за наличия отрицательного заряда на атоме углерода обладает высокой электронной плотностью и поэтому вступает в реакции в качестве нуклеофила с алкилгалогенидами и оксосоединениями.

2.2.3. Способы получения алкинов

Наибольшее промышленное значение среди алкинов имеет ацетилен, получаемый гидролизом карбида кальция или пиролизом метана.

Гомологи ацетилена получают реакциями отщепления от полигалогенопроизводных или алкилированием ацетилена.

2.2.3.1. Получение ацетилена

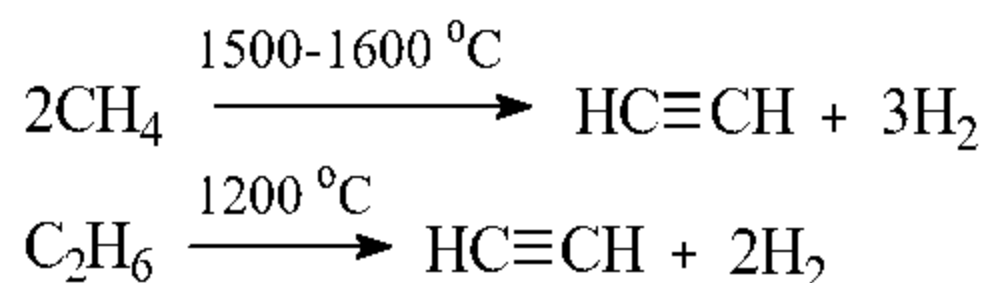
1. Разложение карбида кальция водой (Велер, 1862 г.).



Реакцию проводят в ацетиленовых генераторах при соединении карбида кальция с водой.

Указанный способ получения ацетилена широко используется на машиностроительных предприятиях и в строительно-ремонтных организациях для резки и сварки металлов.

2. Пиролиз метана и этана.



Используемая в реакции высокая температура может вызвать разложение ацетилена, а поэтому время его пребывания в высокотемпературной зоне должно быть сведено до минимума, что достигается быстрым охлаждением продуктов реакции.

Получение ацетилена из метана требует наибольших энергозатрат, но это компенсируется доступностью природного газа и низкой его стоимостью.

Высокие температуры, необходимые для пиролиза, могут быть достигнуты частичным сжиганием исходного сырья (окислительный пиролиз):

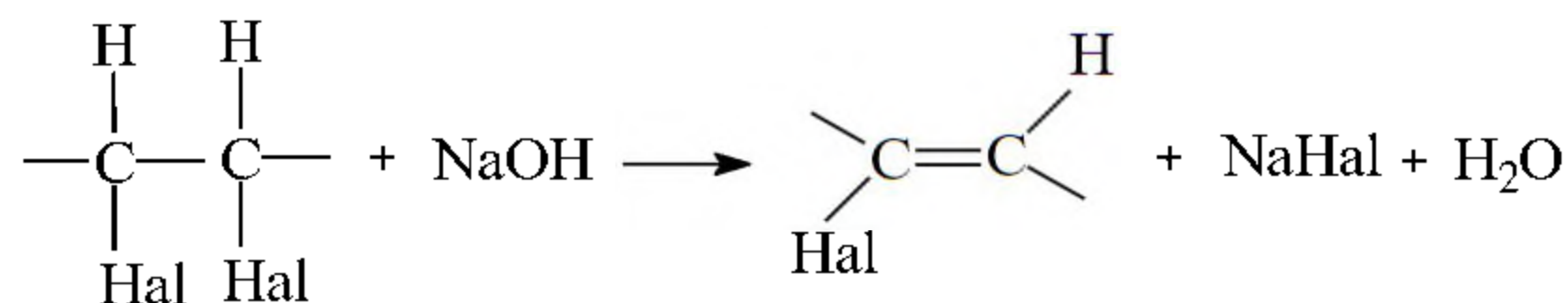


Разработаны способы получения ацетилена пиролизом при $t = 20\,000^\circ\text{C}$ в плазме с выходом 80%.

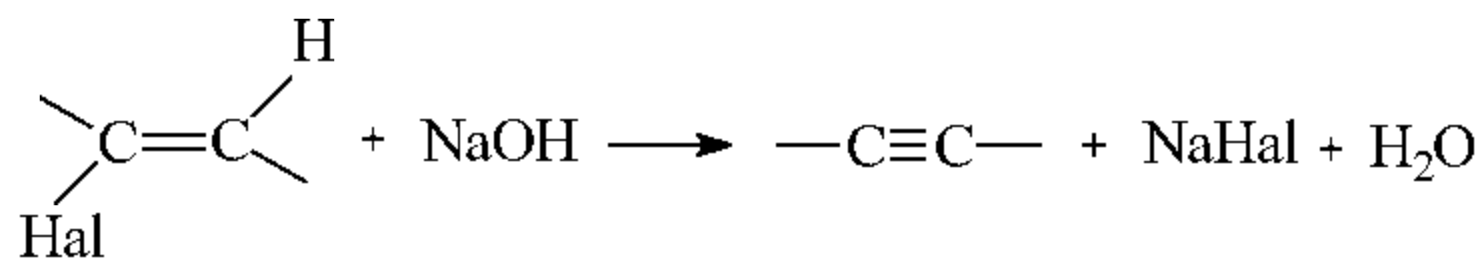
2.2.3.2. Реакции отщепления

Отщепление атомов галогенов от полигалогенопроизводных является общим способом получения алкинов.

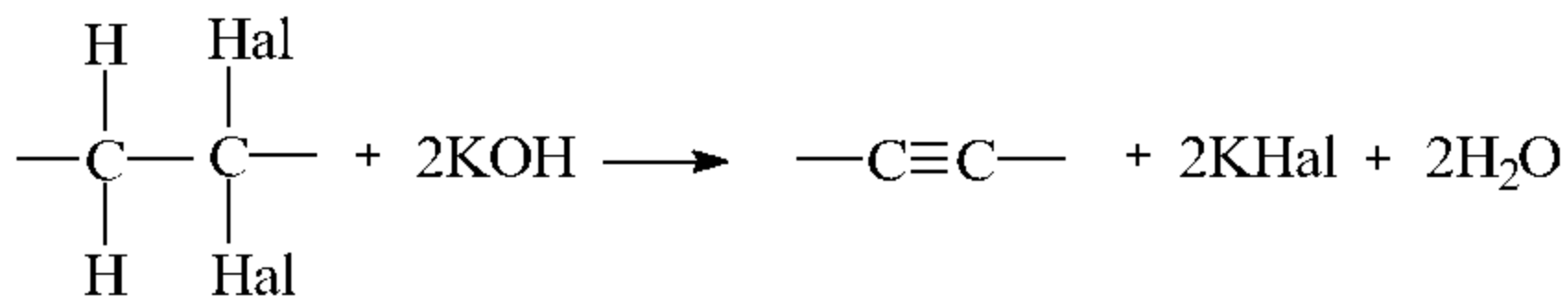
1. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов.



в vicинальный



или



геминальный

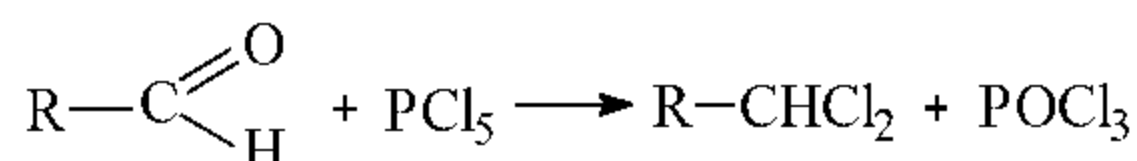
Реакцию можно проводить в одну или две стадии с промежуточным образованием транс-алкенов.

В качестве дегидрогалогенирующих средств используют твердые или спиртовые растворы NaOH или KOH (водные растворы вызывают гидролиз).

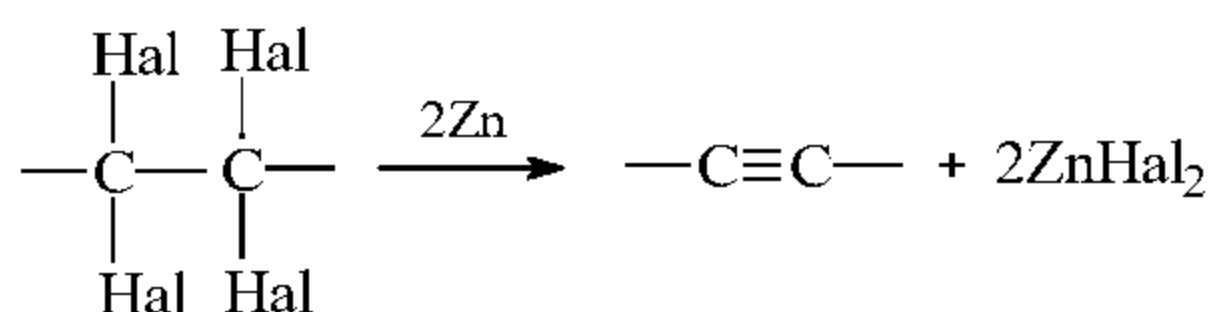
Поскольку промежуточно образующийся винилгалогенид трудно подвергается элиминированию галогеноводорода, то иногда используют более реакционноспособный амид натрия (NaNH_2).

Дегидрогалогенированием вицинальных дигалогенопроизводных можно получать алкины из алкенов, так как соответствующие дигалогенопроизводные синтезируют реакцией галогенирования алкенов.

Геминальные дигалогеналканы получают из карбонилсодержащих соединений взаимодействием с пятихлористым фосфором (PCl_5):



2. Дегалогенирование тетрагалогеналканов.

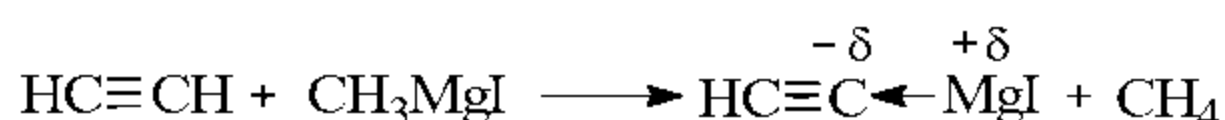
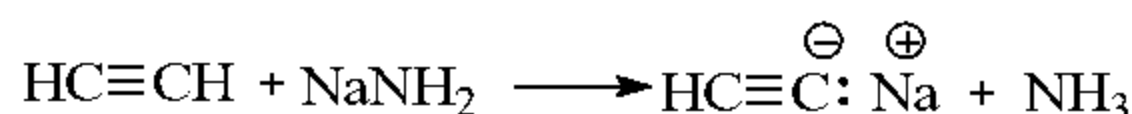


Обычно эту реакцию используют для восстановления тройной связи после её защиты присоединением двух молекул галогена.

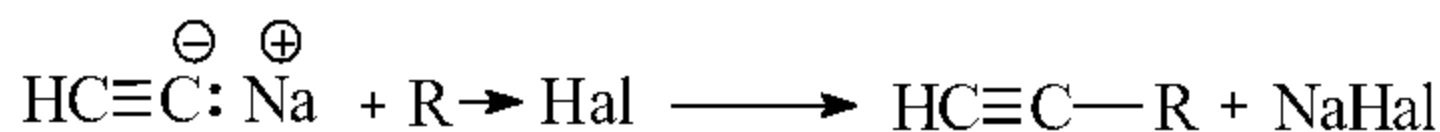
2.2.3.3. Алкилирование алкинов

Реакция используется для получения гомологов ацетилена с различным расположением тройной связи в углеродной цепи.

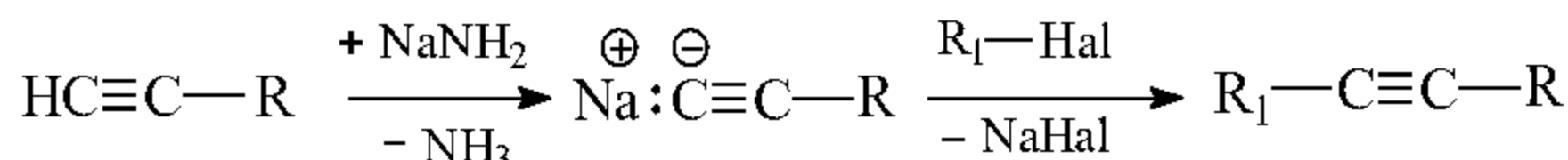
Первая стадия включает процесс образования нуклеофильного ацетиленида при взаимодействии ацетилена с амидом натрия в жидком аммиаке или реактивом Гриньяра (CH_3MgI):



На второй стадии образующийся ацетиленид в качестве основания Льюиса вступает в реакцию нуклеофильного замещения (S_N) атома галогена при взаимодействии с первичными галогеналкилами (вторичные и особенно третичные галогенопроизводные в этих условиях подвергаются не замещению, а элиминированию):



Образовавшийся алкилацетилен можно также последовательно обработать ацетиленидом натрия и первичным галогеналкилом для получения диалкилпроизводного:



Изменением строения алкилгалогенидов можно получать различные гомологи ацетилена.

2.2.4. Физические свойства алкинов

Алкины обладают низкой полярностью и хорошо растворяются в органических растворителях.

Свойства алкинов во многом аналогичны свойствам этиленовых углеводородов.

Соединения C_2 – C_4 (за исключением 1-бутина) — газы, C_5 – C_{15} — жидкости, C_{16} и выше — твердые вещества.

Компактность молекул ацетиленовых соединений обеспечивает более сильное по сравнению с алкенами межмолекулярное взаимодействие, что увеличивает плотность, температуры кипения и плавления (табл. 5).

Наличие в алкильных радикалах заместителей препятствует притяжению молекул, и поэтому разветвленные алкины кипят при более низкой температуре.

Как и в алкенах, перемещение тройной связи в центр молекулы увеличивает температуру кипения.

Введение алкильных групп в молекулу ацетилена создает больший дипольный момент, чем в алкенах из-за высокой поляризуемости двух π -связей и линейного строения углеродного скелета.

Из-за большей поляризуемости тройной связи показатель преломления ацетиленов выше по сравнению с олефинами.

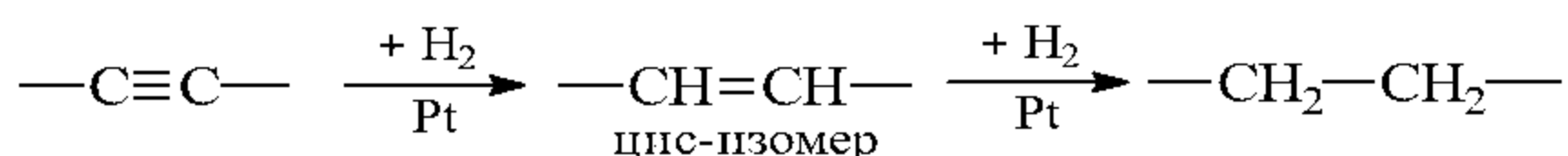
2.2.5. Химические свойства алкинов

Химические свойства ацетиленовых углеводородов обусловлены наличием в молекуле ненасыщенной тройной связи, вступающей в реакции присоединения, а также способного к замещению протонизированного атома водорода ацетиленовой связи.

2.2.5.1. Реакции тройной связи

1. Гидрирование.

Ацетиленовые углеводороды обладают большей внутренней энергией по сравнению с олефинами (рис. 21) и при взаимодействии с водородом в присутствии катализаторов гидрирования (никеля, платины или палладия) превращаются в алкены и далее в алканы с экзотермическим эффектом:



Обычно промежуточный алкен трудно выделить из реакционной массы из-за его быстрого превращения в алкан.

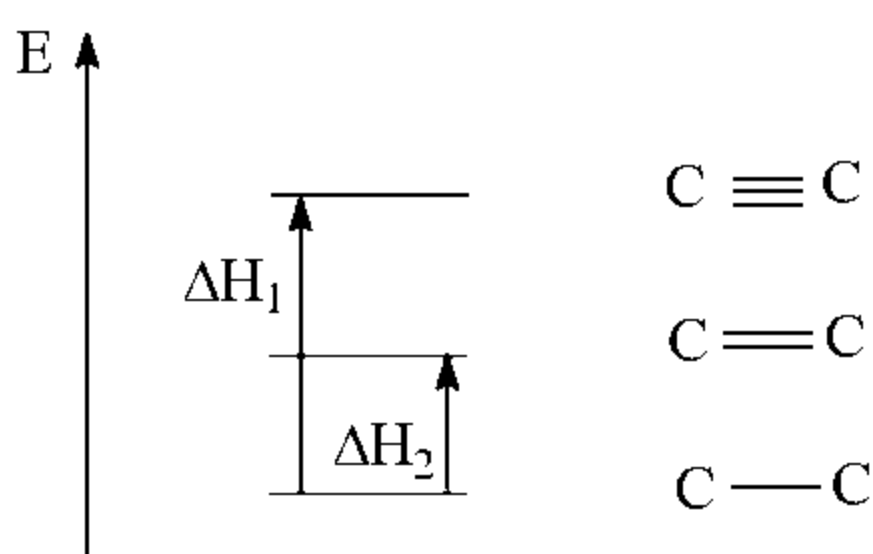


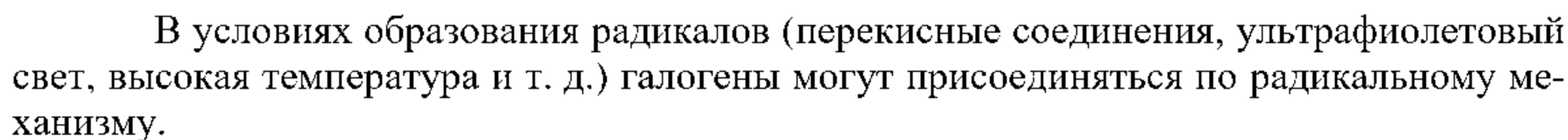
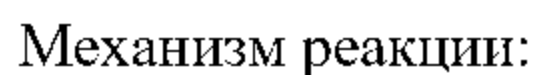
Рис. 21

Относительная внутренняя энергия (E) ацетиленовых и олефиновых соединений (теплоты гидрирования $\Delta H_1 = 314$ кДж/моль (75 ккал/моль), $\Delta H_2 = 138$ кДж/моль (33 ккал/моль))

В смеси «алкин — алкен» ацетиленовые соединения гидрируются легче из-за большой способности к адсорбции на поверхности катализатора за счет образования комплекса между π -связями и d -орбиталями катализатора. После восстановления алкинов π -связи превращаются в σ -связи, и молекула насыщенного углеводорода десорбируется.

2. Галогенирование.

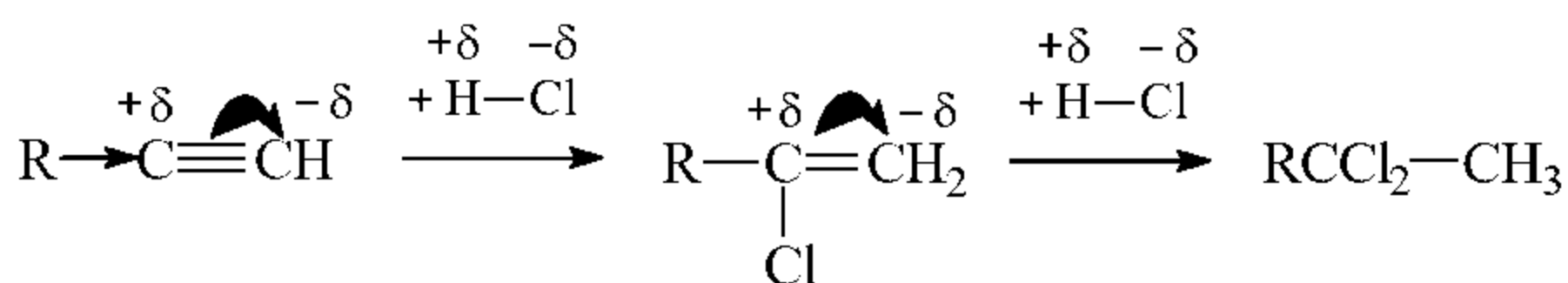
Алкины присоединяют галогены (хлор, бром, йод) по электрофильному механизму с меньшей скоростью, чем алкены, из-за большей внутренней энергии промежуточно образующегося винильного карбокатиона. В качестве промежуточных соединений образуются транс-алкены:



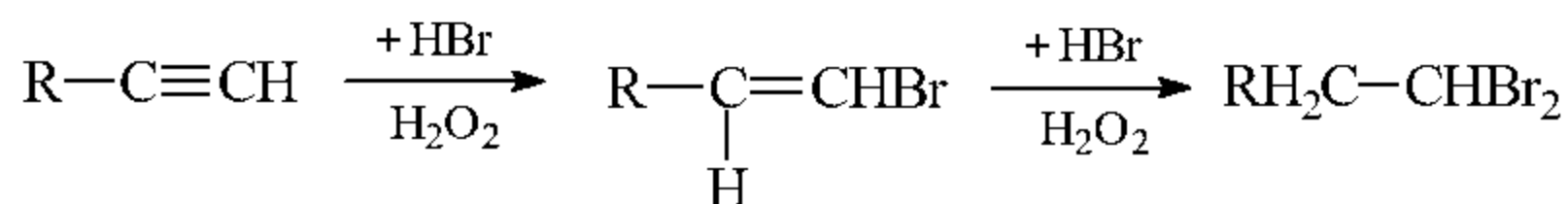
Реакцию хлорирования ведут в растворителе для предотвращения окисления ацетилена хлором.

3. Гидрогалогенирование.

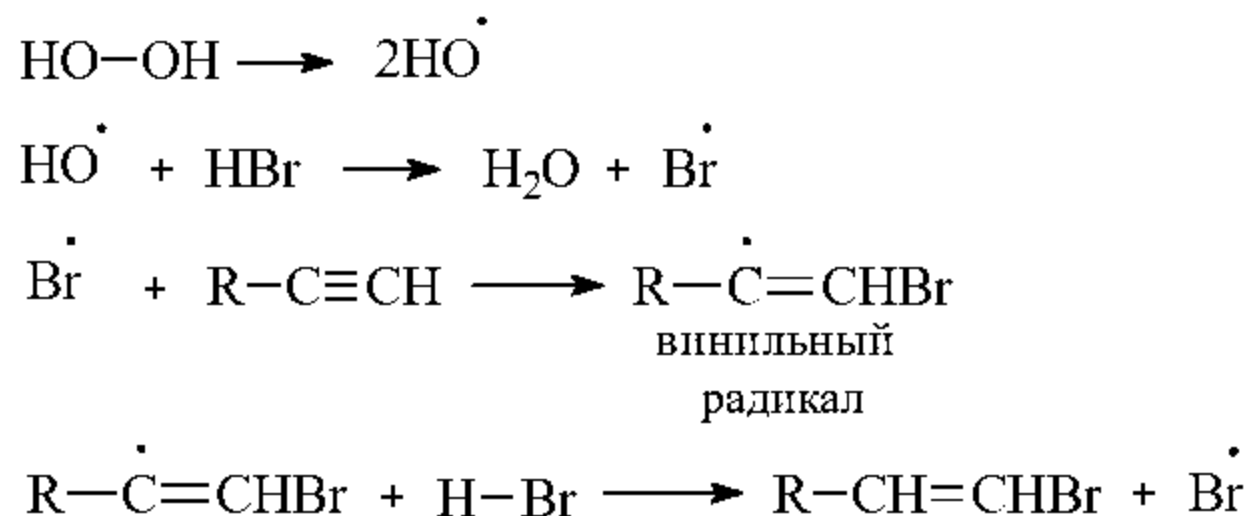
Галогеноводороды реагируют с алкинами с меньшей скоростью по сравнению с алкенами. При ионном присоединении к несимметричным алкинам состав продуктов реакции определяется правилом Марковникова:



Бромистый водород в присутствии перекисей присоединяется по радикальному механизму против правила Марковникова:

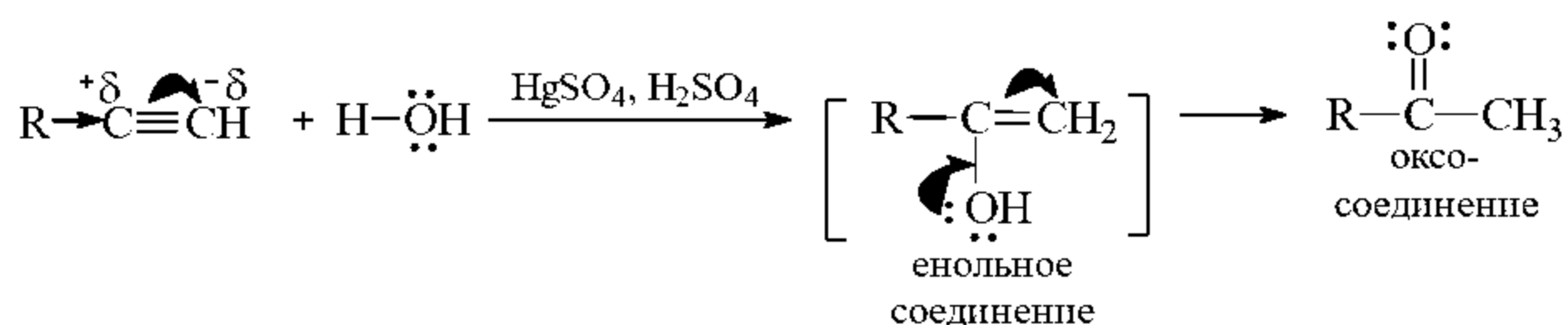


Механизм реакции:

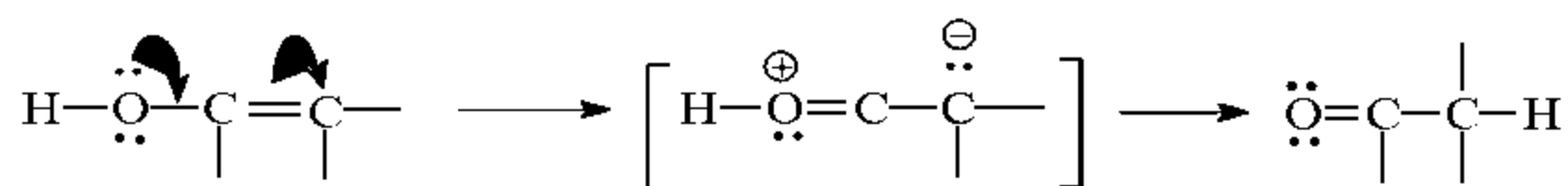


4. Гидратация.

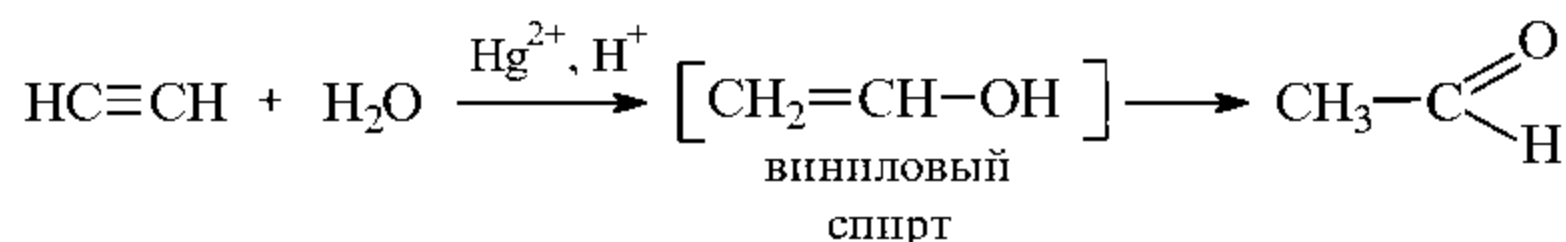
В присутствии сульфата двухвалентной ртути и серной кислоты алкины легко присоединяют воду с образованием оксосоединений (реакция Кучерова):



Промежуточно образующееся енольное соединение (группа OH соединена с атомом углерода двойной связи) является неустойчивым из-за эффекта *n*- π -сопряжения и перегруппировывается в более устойчивое оксосоединение:

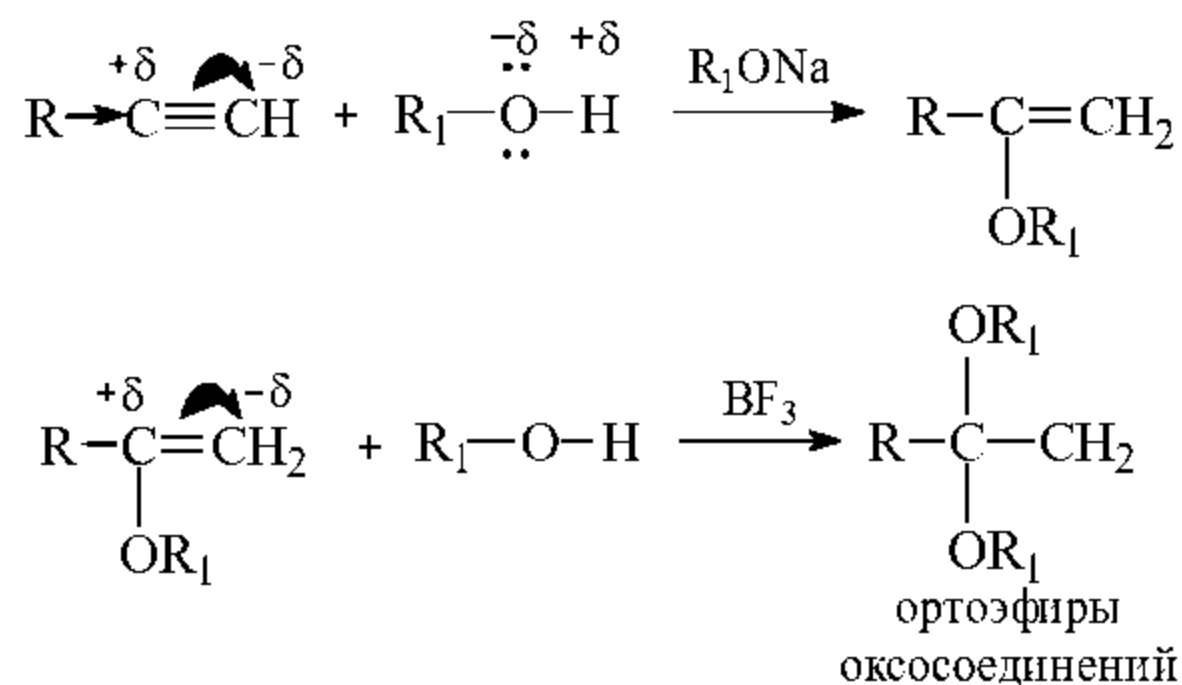


Реакция гидратации ацетилена водой открыта в 1884 г. М. Г. Кучеровым и используется в промышленности для получения уксусного альдегида:



5. Присоединение спиртов.

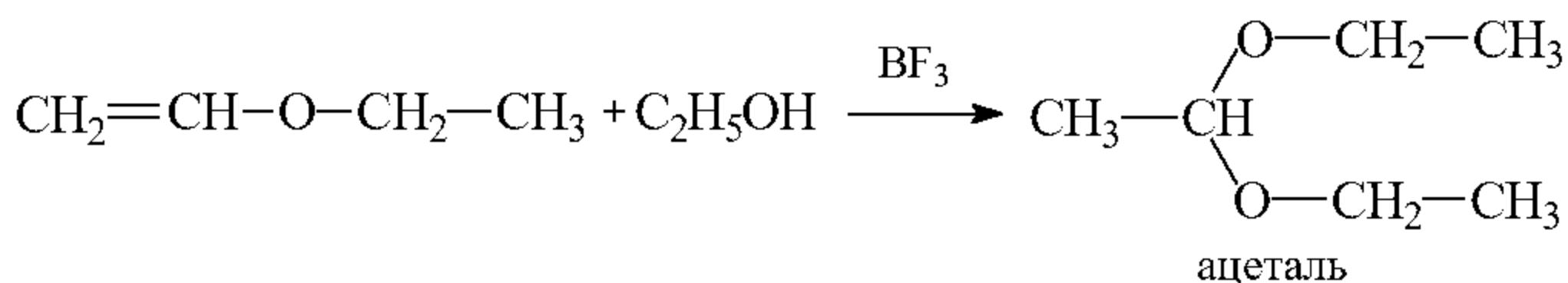
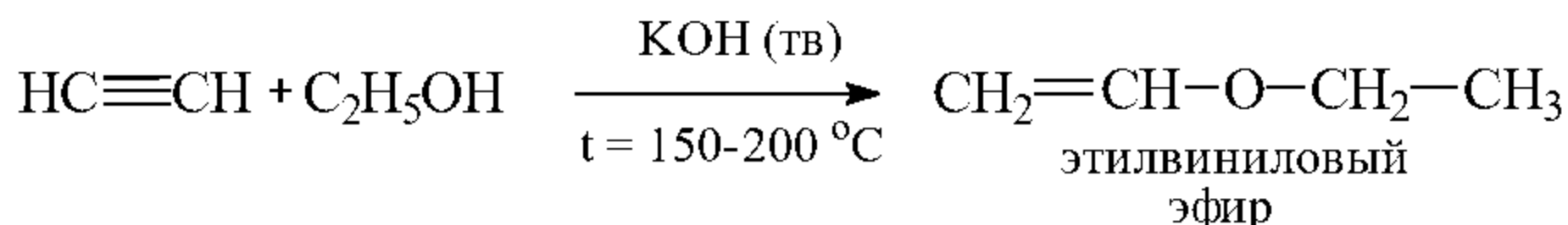
Алкины (в отличие от алкенов) в присутствии алкоголятов присоединяют спирты по нуклеофильному механизму (реакция Фаворского и Шостаковского):



Механизм A_N -присоединения спиртов:

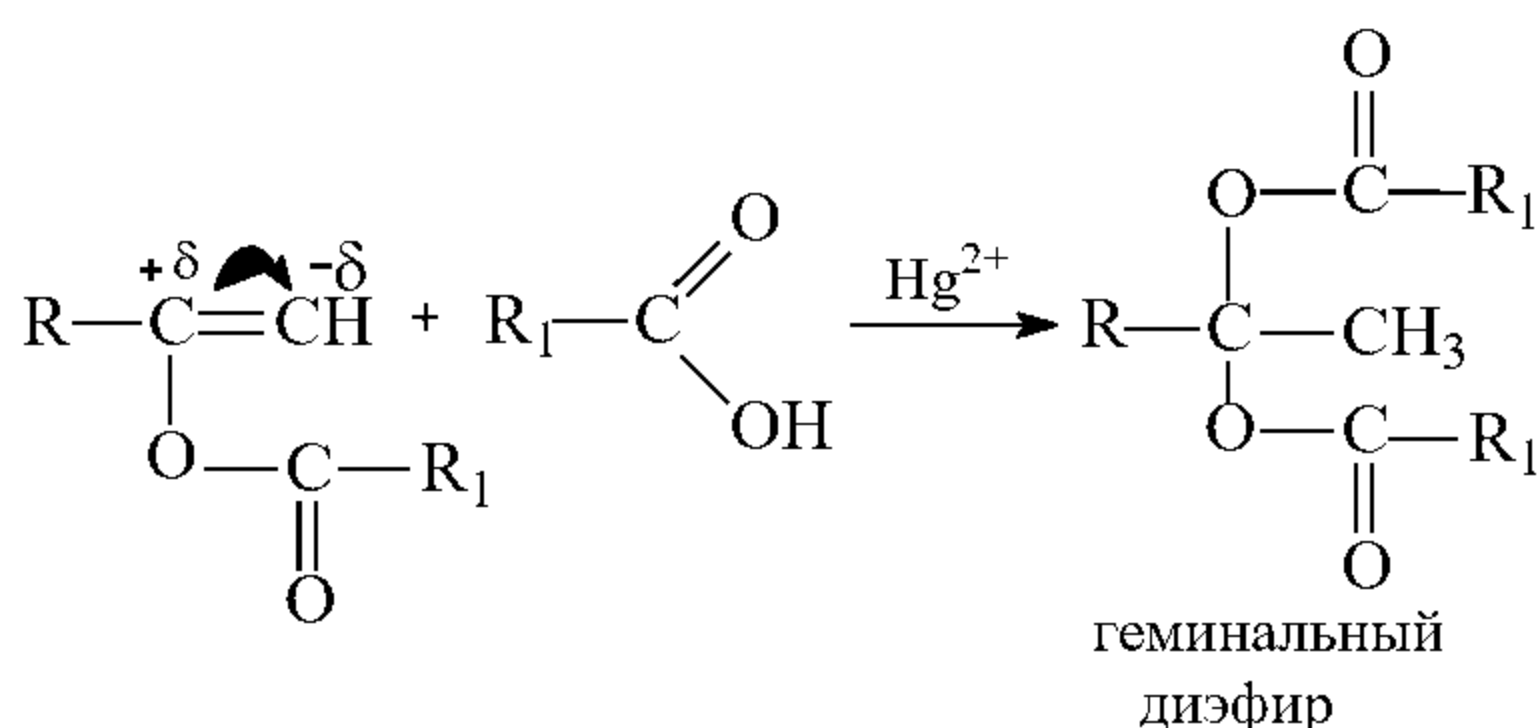
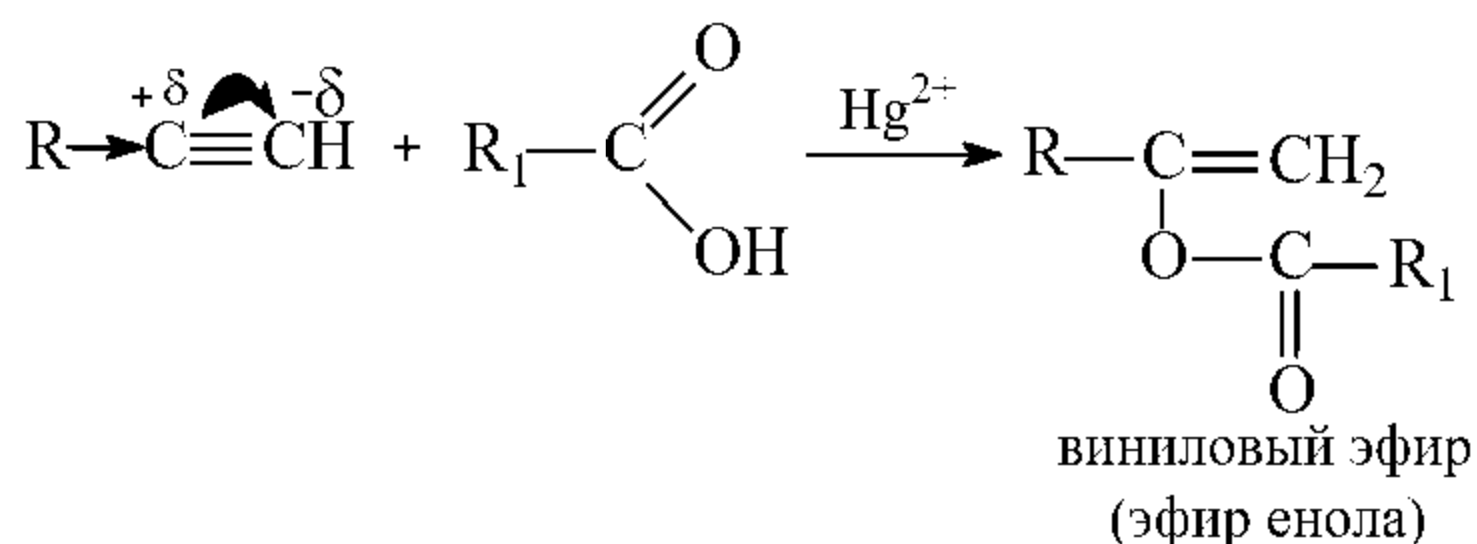


В промышленности этим способом получают виниловые эфиры (используются как мономеры) и ацетали:

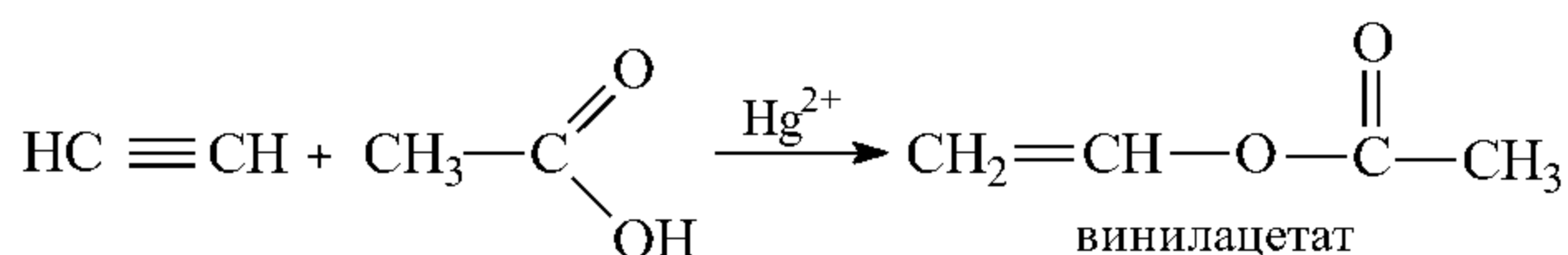


6. Присоединение карбоновых кислот.

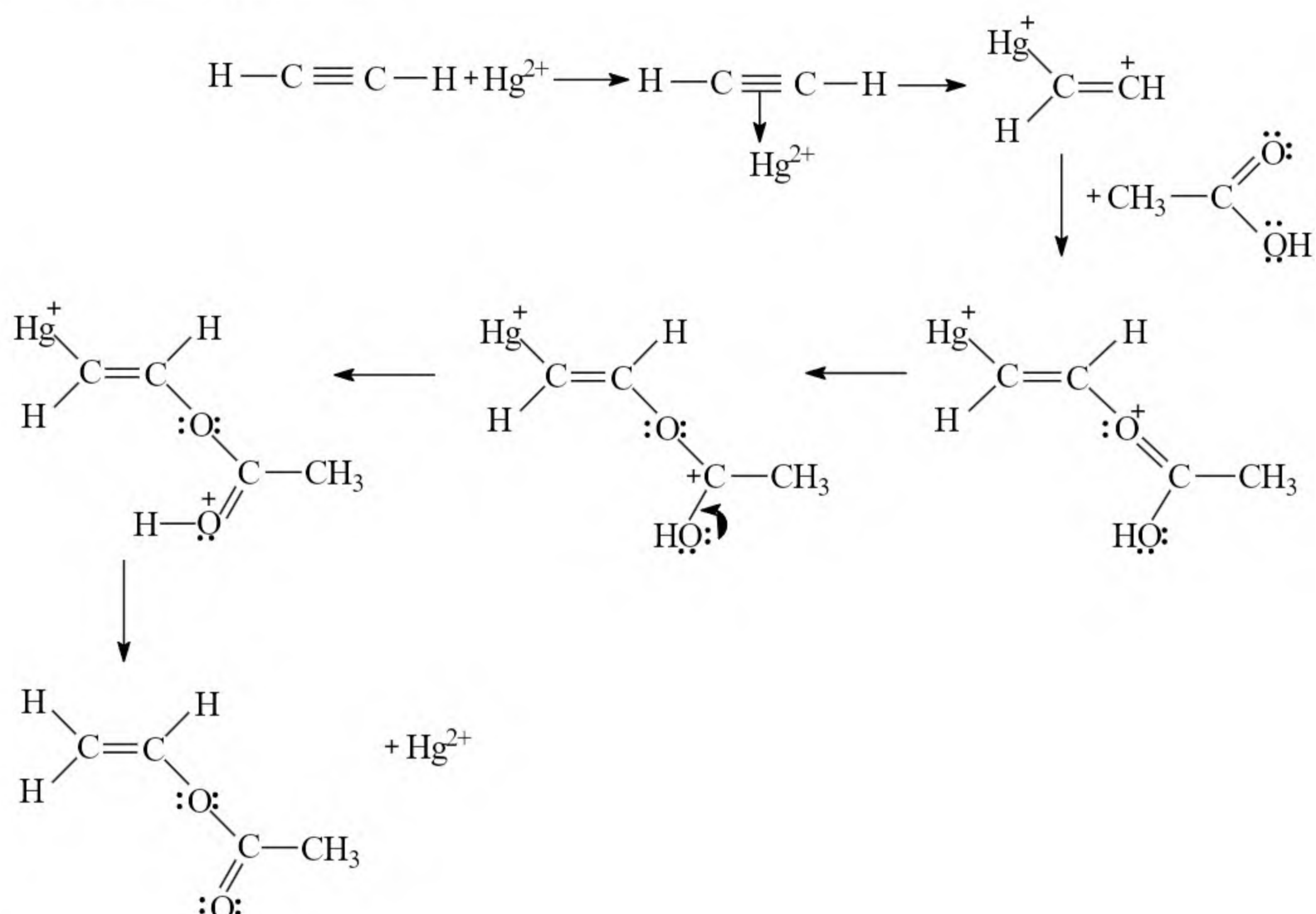
В присутствии солей двухвалентной ртути, ортофосфорной кислоты или других кислот Льюиса ацетиленовые соединения присоединяют органические кислоты с образованием виниловых эфиров:



В промышленности используют реакцию взаимодействия ацетилена с уксусной кислотой:



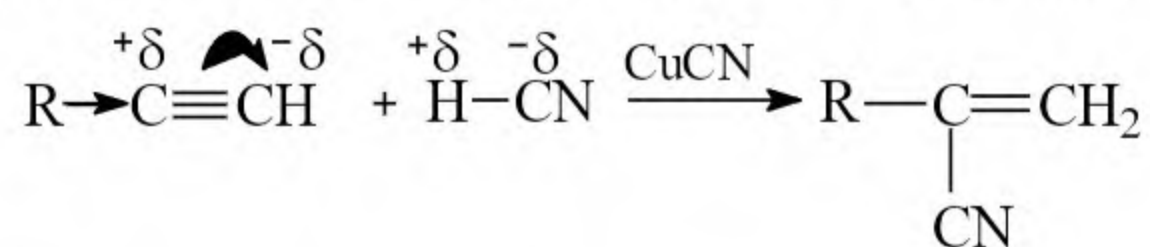
Механизм реакции:



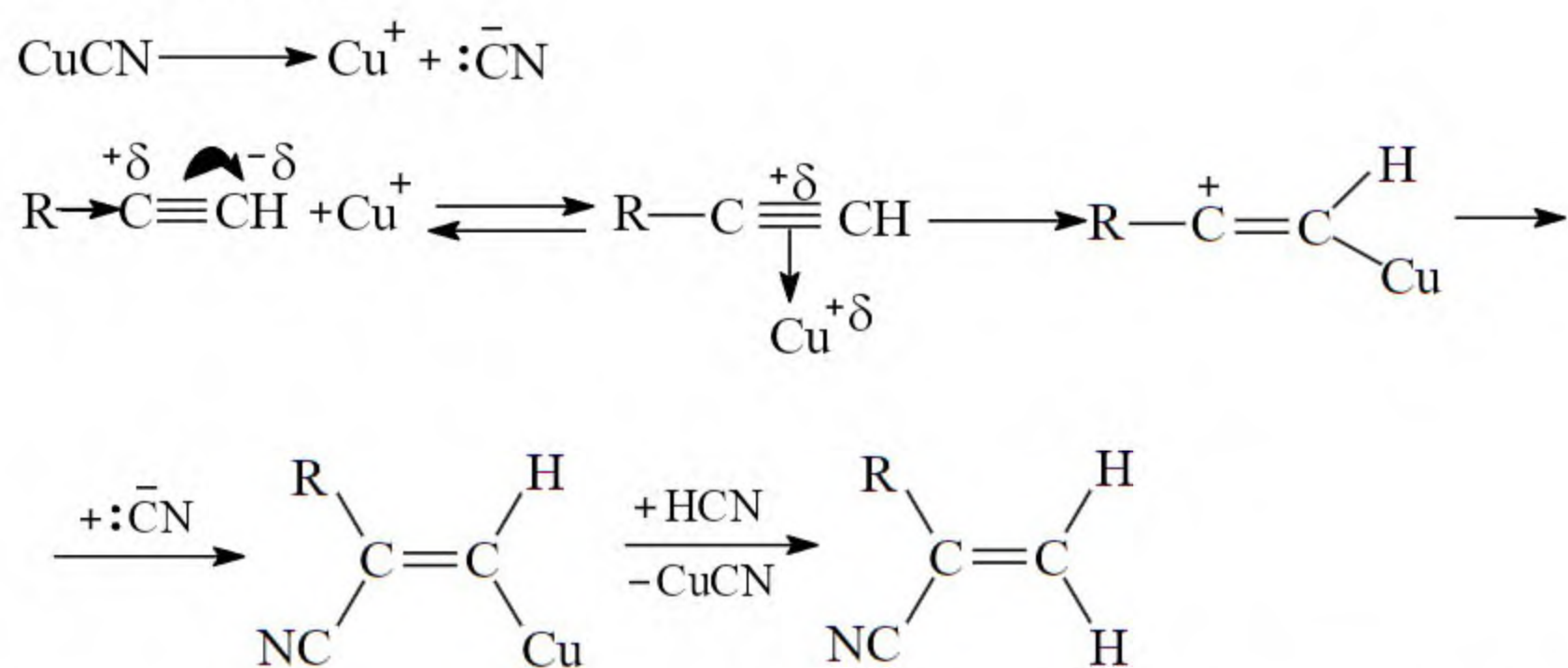
Образующийся винилацетат используют в качестве мономера при получении поливинилацетата (ПВА).

7. Присоединение синильной кислоты.

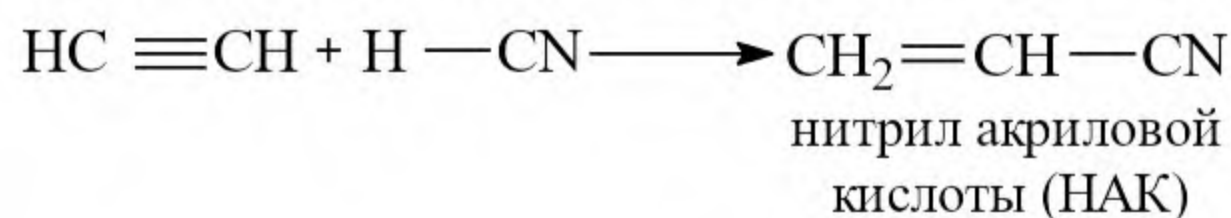
Цианистый водород присоединяется к ацетиленам по нуклеофильному механизму в присутствии солей меди в соответствии с правилом Марковникова:



Механизм реакции:

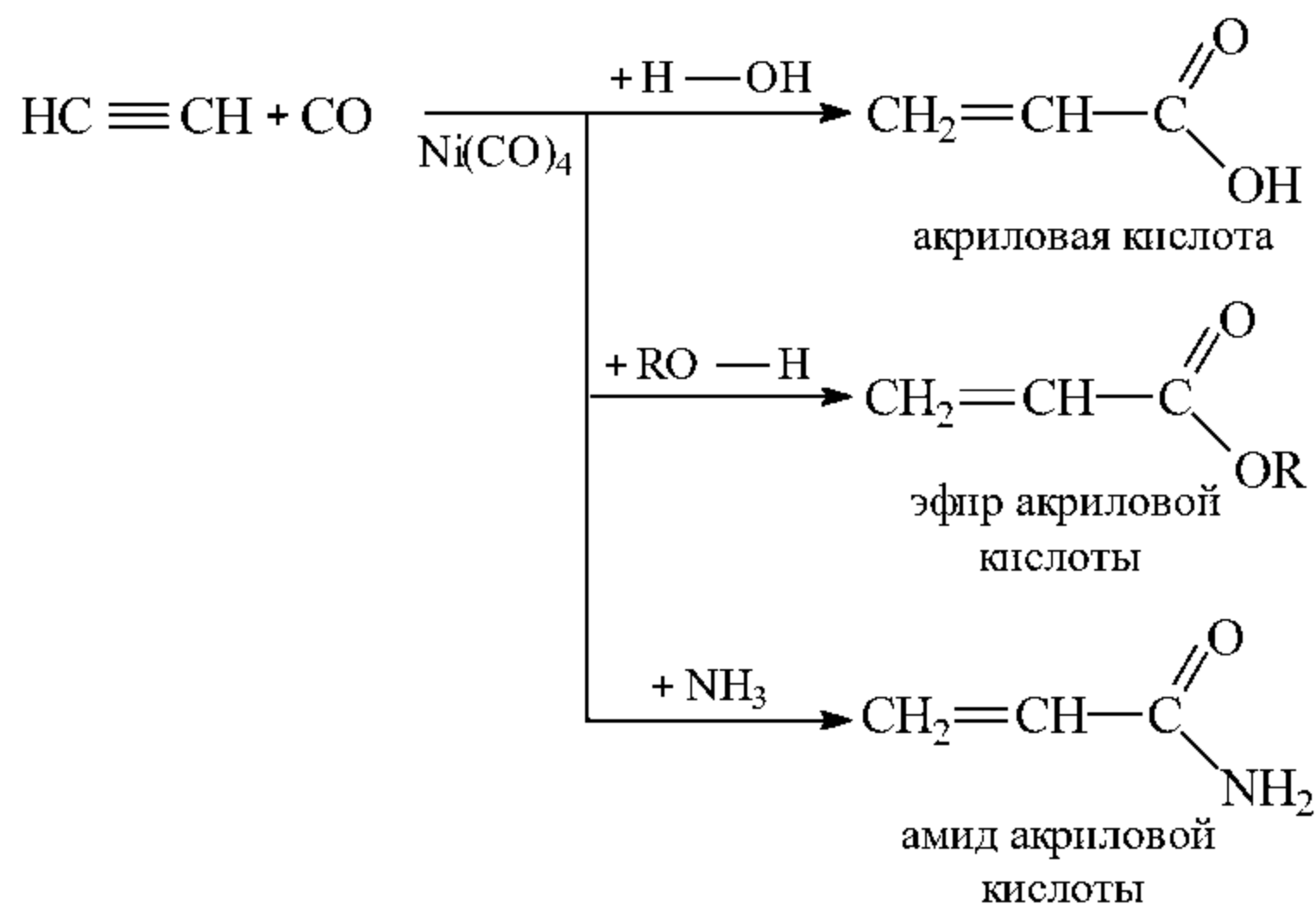


В промышленности при взаимодействии ацетилена с синильной кислотой получают важный мономер — акрилонитрил, используемый для производства маслостойких нитрильных каучуков и синтетического волокна «нитрон», являющегося заменителем шерсти:

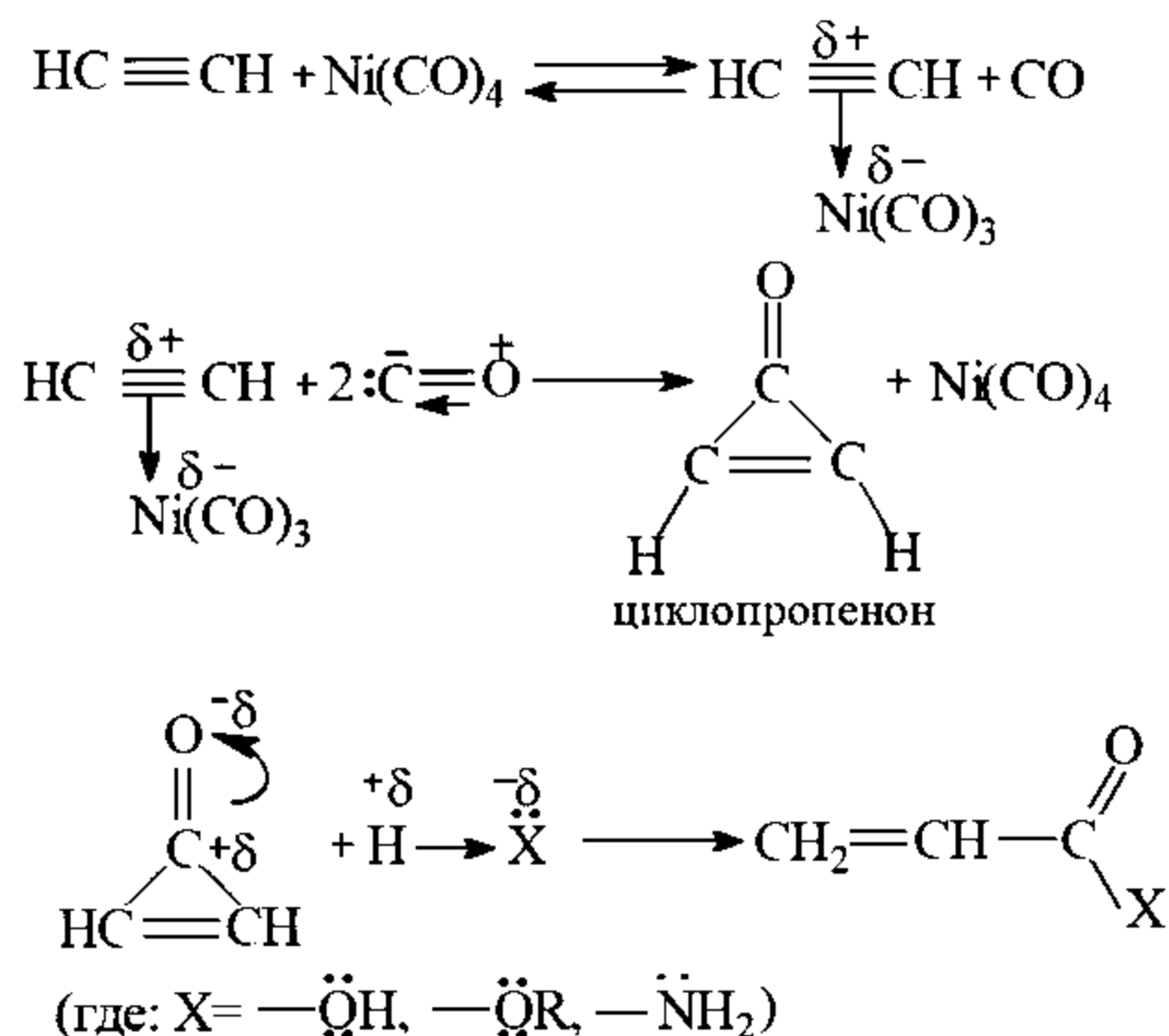


8. Карбонилирование.

В присутствии карбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ацетилен присоединяет окись углерода с последующим взаимодействием с присутствующими в реакционной массе водой, спиртом или аммиаком (реакция Реппе):



Механизм реакции:

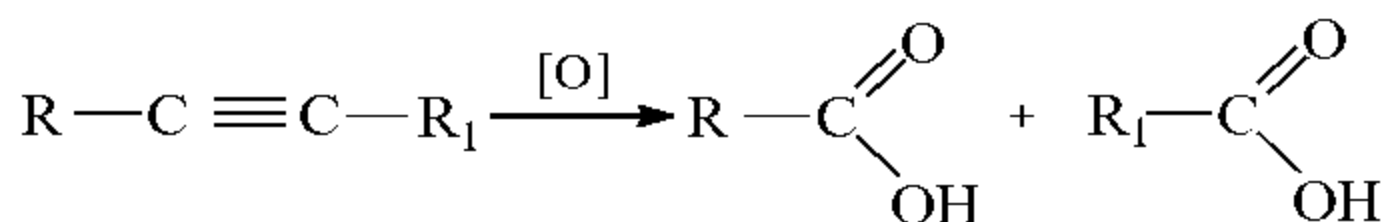


В промышленности эта реакция используется для получения эфиров акриловой кислоты.

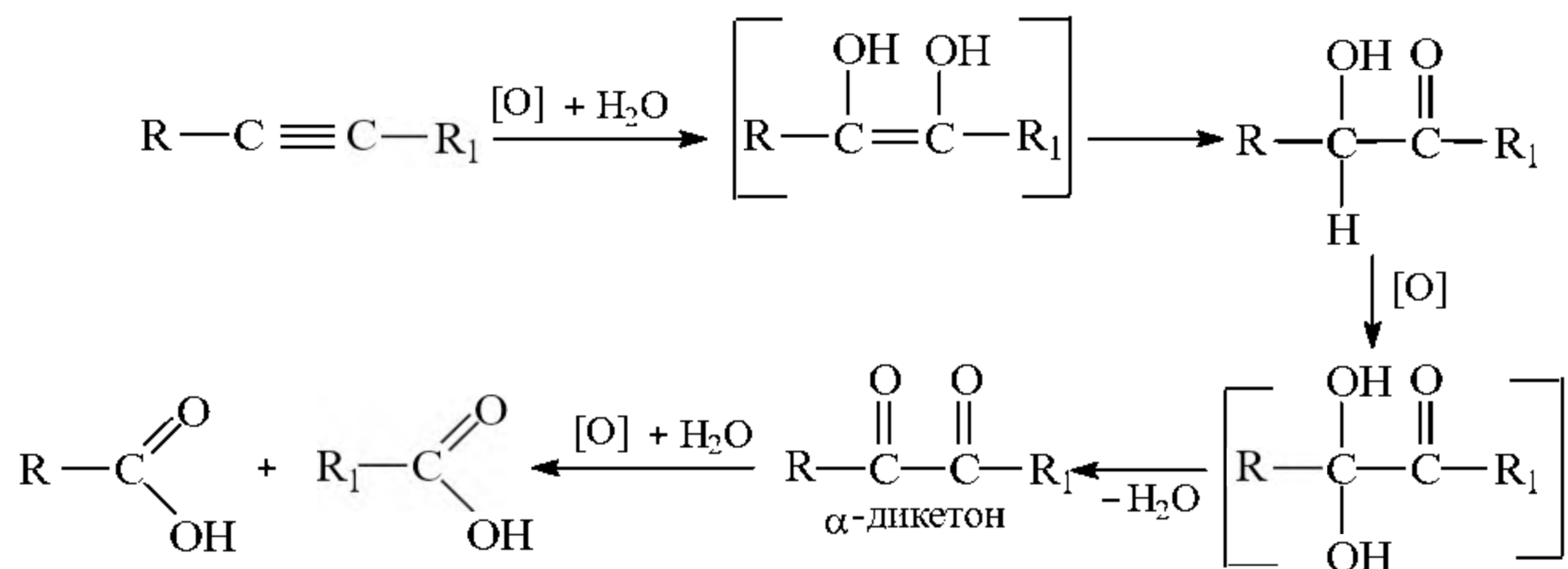
9. Окисление.

Из-за пониженных нуклеофильных свойств тройной углерод-углеродной связи алкины более стойки к действию окислителей по сравнению с алкенами (см. окисление алкенов).

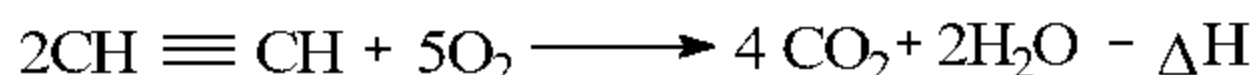
Однако в присутствии сильных окислителей (концентрированных растворов KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) тройная связь расщепляется с образованием органических кислот, содержащих меньшее количество атомов углерода:



Реакция протекает с промежуточным образованием α-дикетонов по схеме:



Особое значение в технике имеет процесс горения ацетилена в присутствии кислорода:

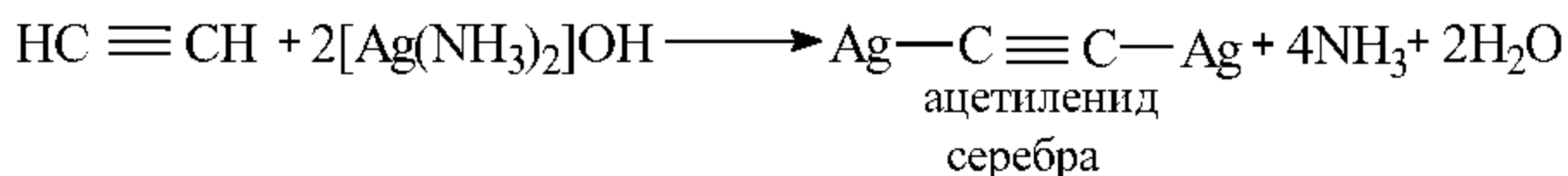


При окислении выделяется большое количество тепла, что позволяет создавать в ацетиленово-кислородном пламени температуру около 3000°C и использовать эту реакцию для резки и сварки металлов.

2.2.5.2. Реакции ацетиленового атома водорода

1. Образование ацетиленидов.

При пропускании газообразного ацетилена через аммиачный раствор нитрата или оксида серебра выпадает осадок серого цвета — ацетиленида серебра:

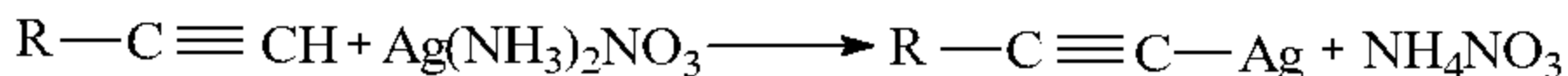


Аналогичным образом протекает реакция с аммиачным раствором окиси меди с образованием красновато-коричневого осадка — ацетиленида меди:

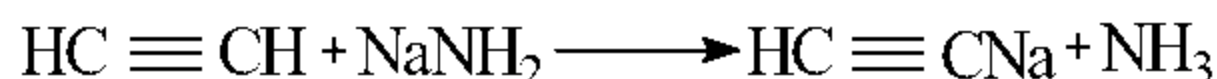


Ацетилениды меди и особенно серебра при нагревании разлагаются со взрывом. При разложении ацетиленида серебра образуется серебро и углерод.

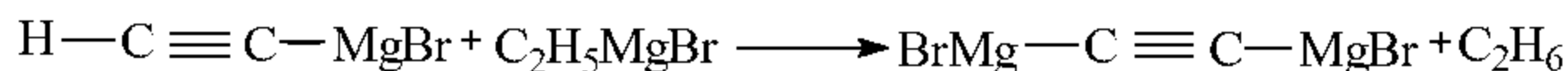
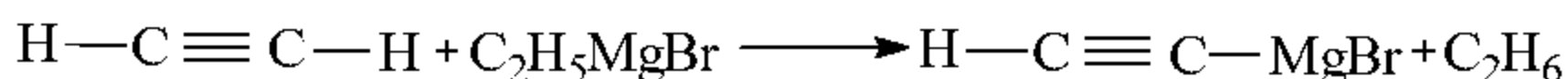
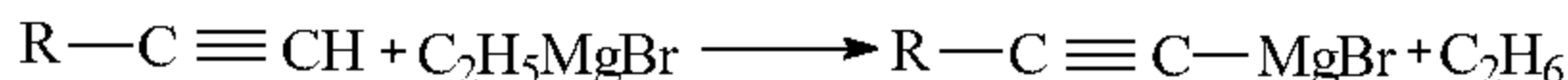
Высокая чувствительность реакции образования ацетиленидов серебра используется для качественного обнаружения ацетилена или алкил-ацетиленов:



Взаимодействие ацетилена с амидом натрия приводит к образованию ацетиленида натрия:



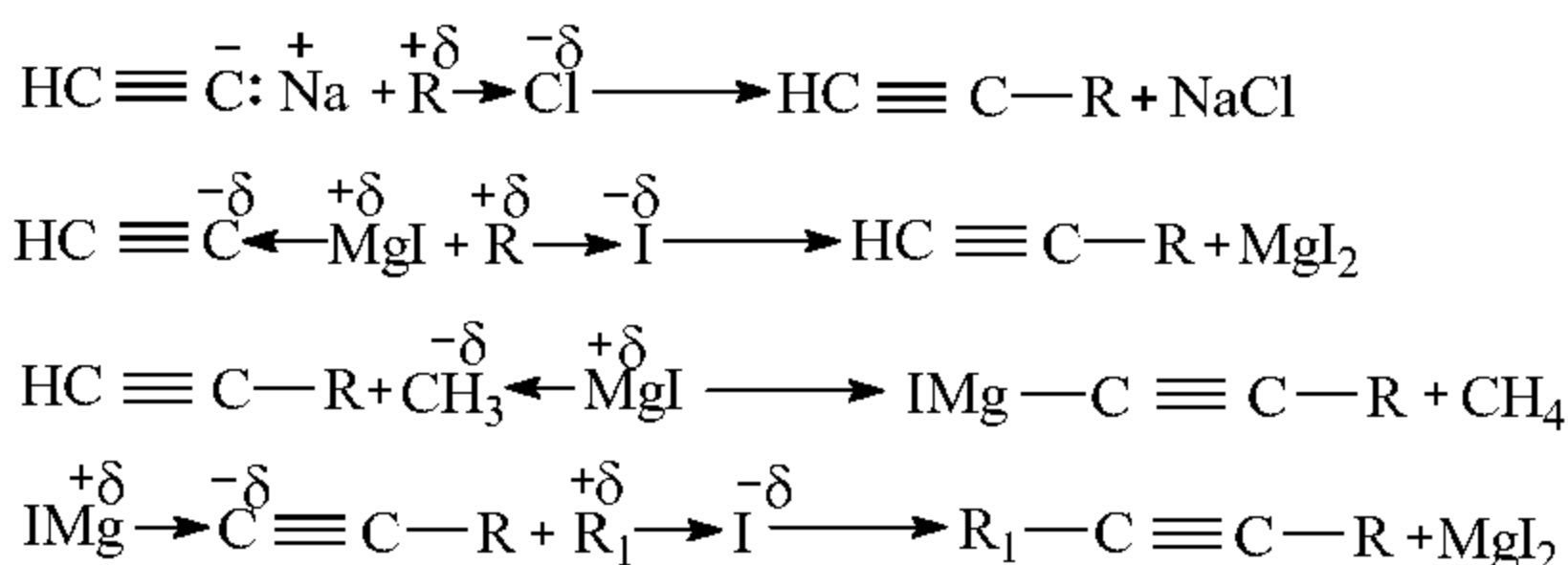
Алкины с ацетиленовым атомом водорода могут реагировать с алкилмагниггалогенидами (реактивами Гриньяра) с образованием алкана и ацетиленового гриньяровского производного (комплекс Июича):



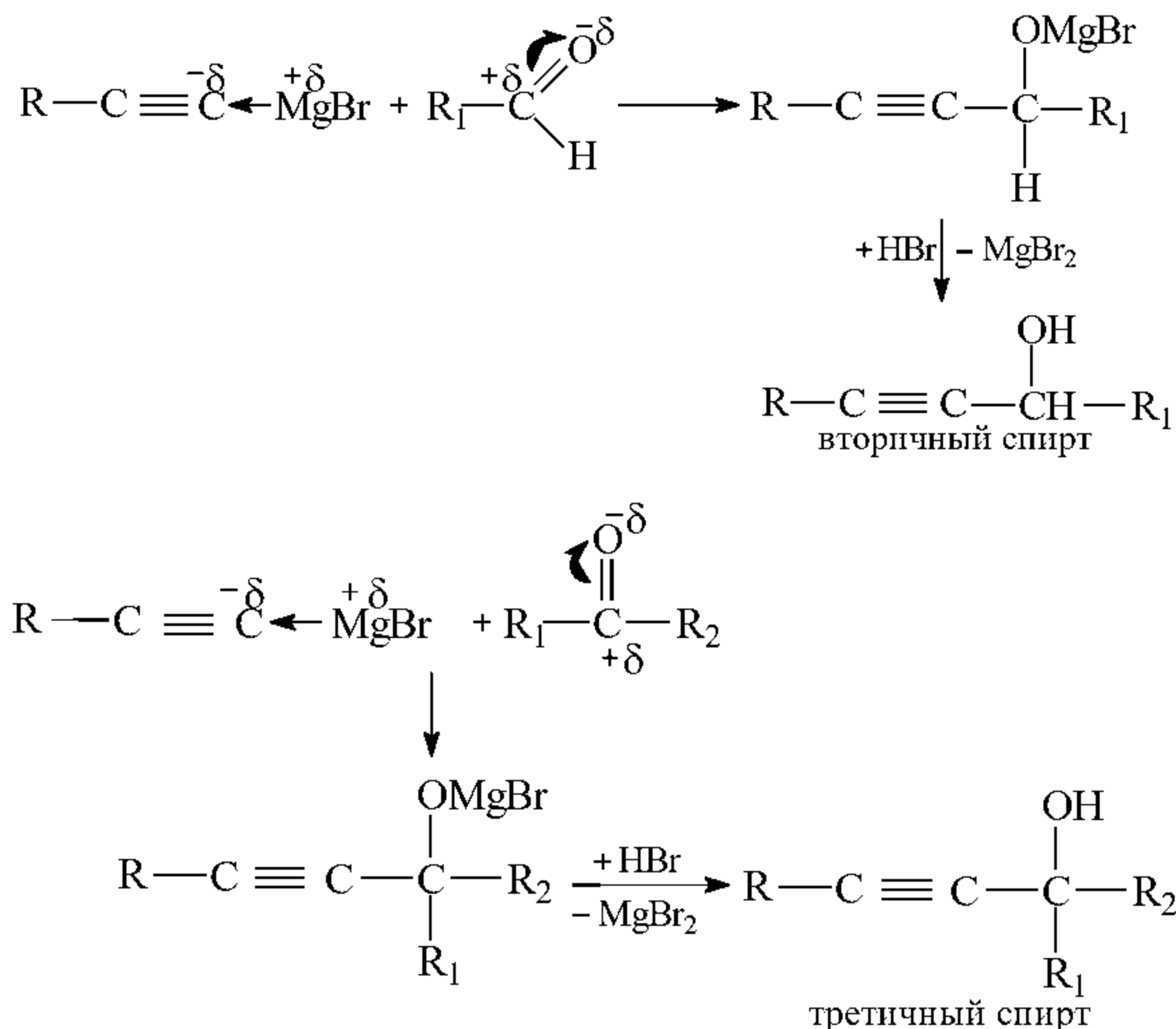
Ацетилениды металлов содержат полярную ковалентную связь «углерод — металл» со смещением максимума электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома углерода и поэтому вступают в реакции нуклеофильного замещения с галогенопроизводными или нуклеофильного присоединения к двуокиси углерода или оксосоединениям.

Нуклеофильные свойства определяются степенью поляризации связи и зависят от легкости ионизации атома металла; для наиболее легко ионизируемых щелочных металлов связь «углерод — металл» практически полностью смещена к углероду и по свойствам напоминает ионную связь, а для более электроотрицательных металлов (типа магния) связь является полярной ковалентной.

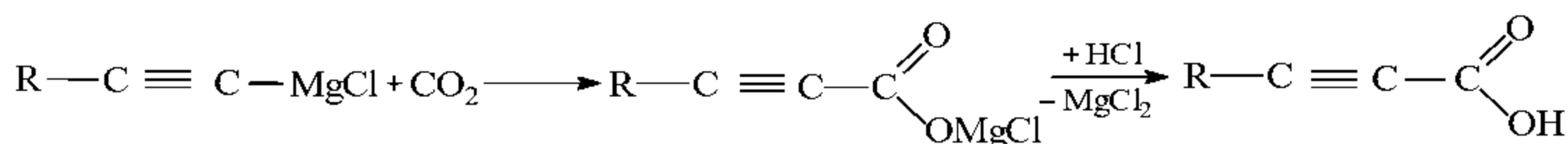
При взаимодействии ацетиленидов металлов с алкилгалогенидами получают алкил- и диалкилзамещенные ацетилены:



Для получения ацетиленсодержащих спиртов используют реакцию ацетиленидов магния с оксосоединениями:

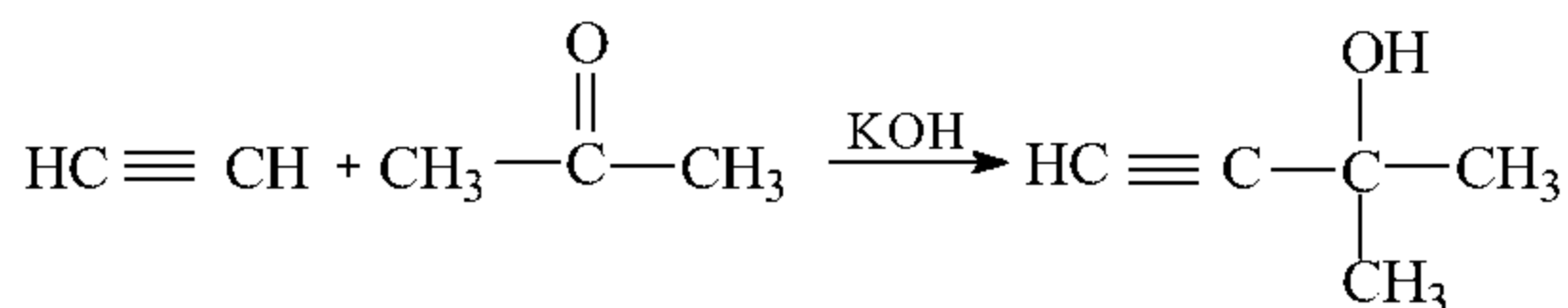


Органические кислоты с тройной углеродной связью получают по схеме:

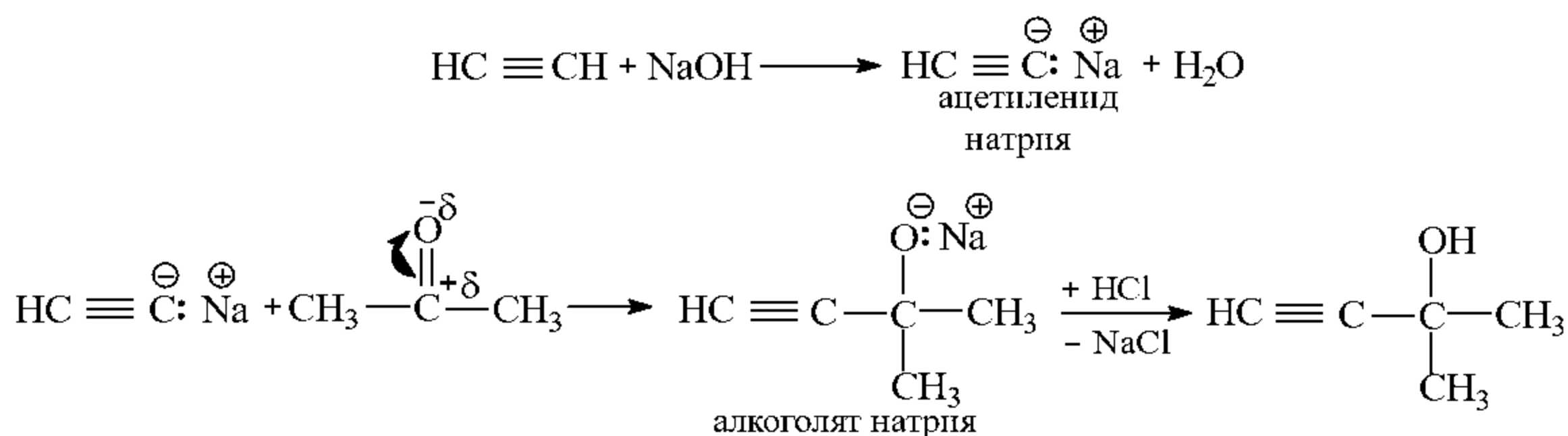


2. Взаимодействие с оксосоединениями.

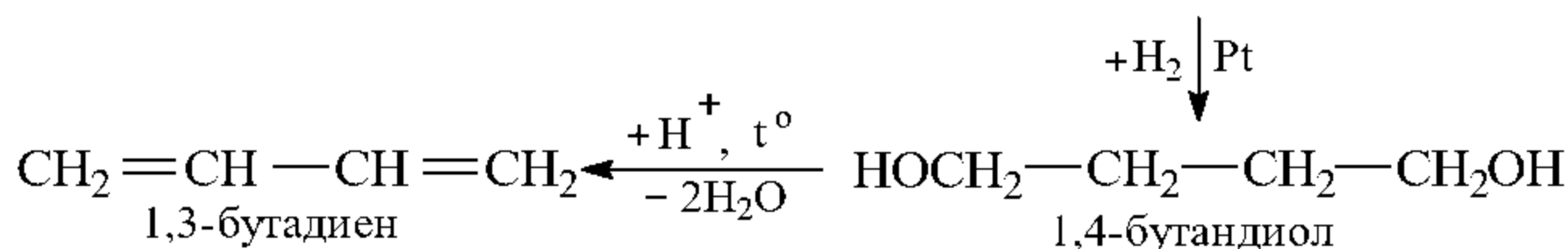
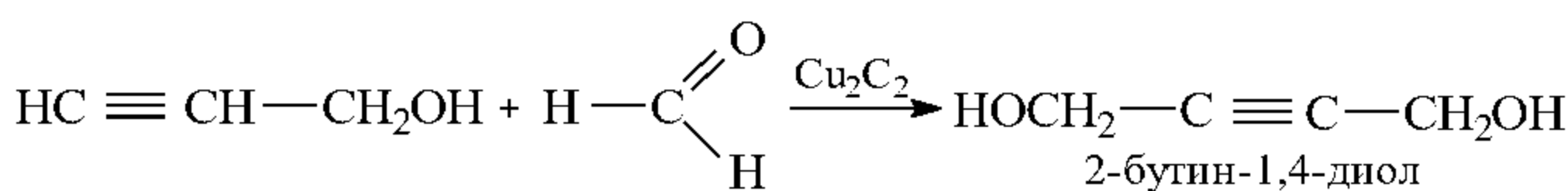
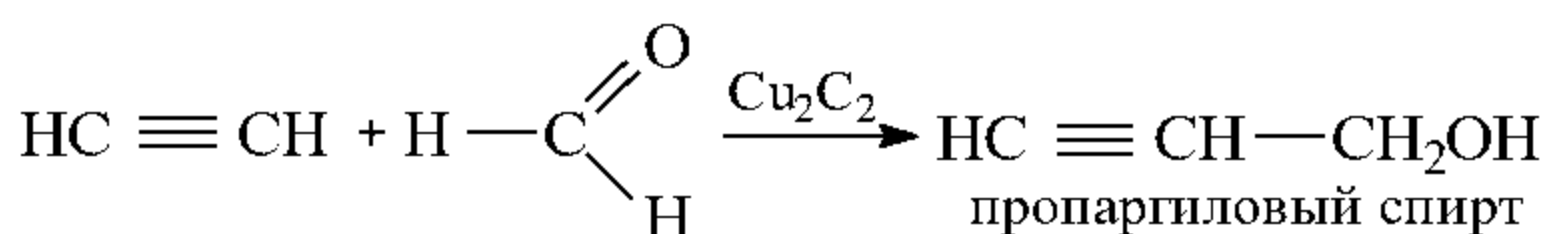
А. Е. Фаворский предложил получать третичные спирты с этинильным радикалом при взаимодействии ацетилена с кетонами в присутствии едкого калия:



Механизм реакции:



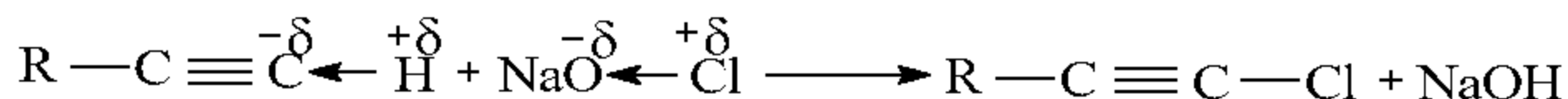
Необходимый для производства дивинила пропаргиловый спирт можно получать методом В. Реппе из ацетилена и муравьиного альдегида в присутствии ацетиленида меди:



Этим способом в Германии (не имеющей нефти) вырабатывали дивинил, используемый для производства каучука.

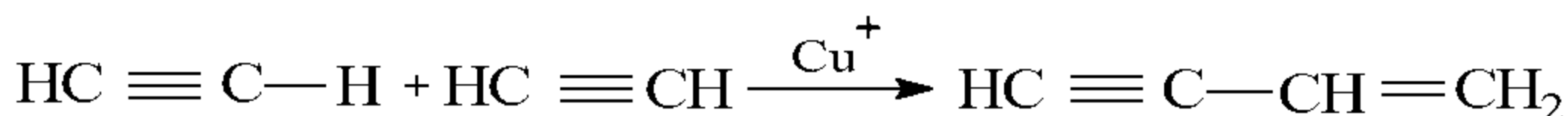
3. Галогенирование.

Протонизированный атом водорода ацетиленовой связи может замещаться на положительно поляризованный атом галогена при взаимодействии с гипогалогенидами:

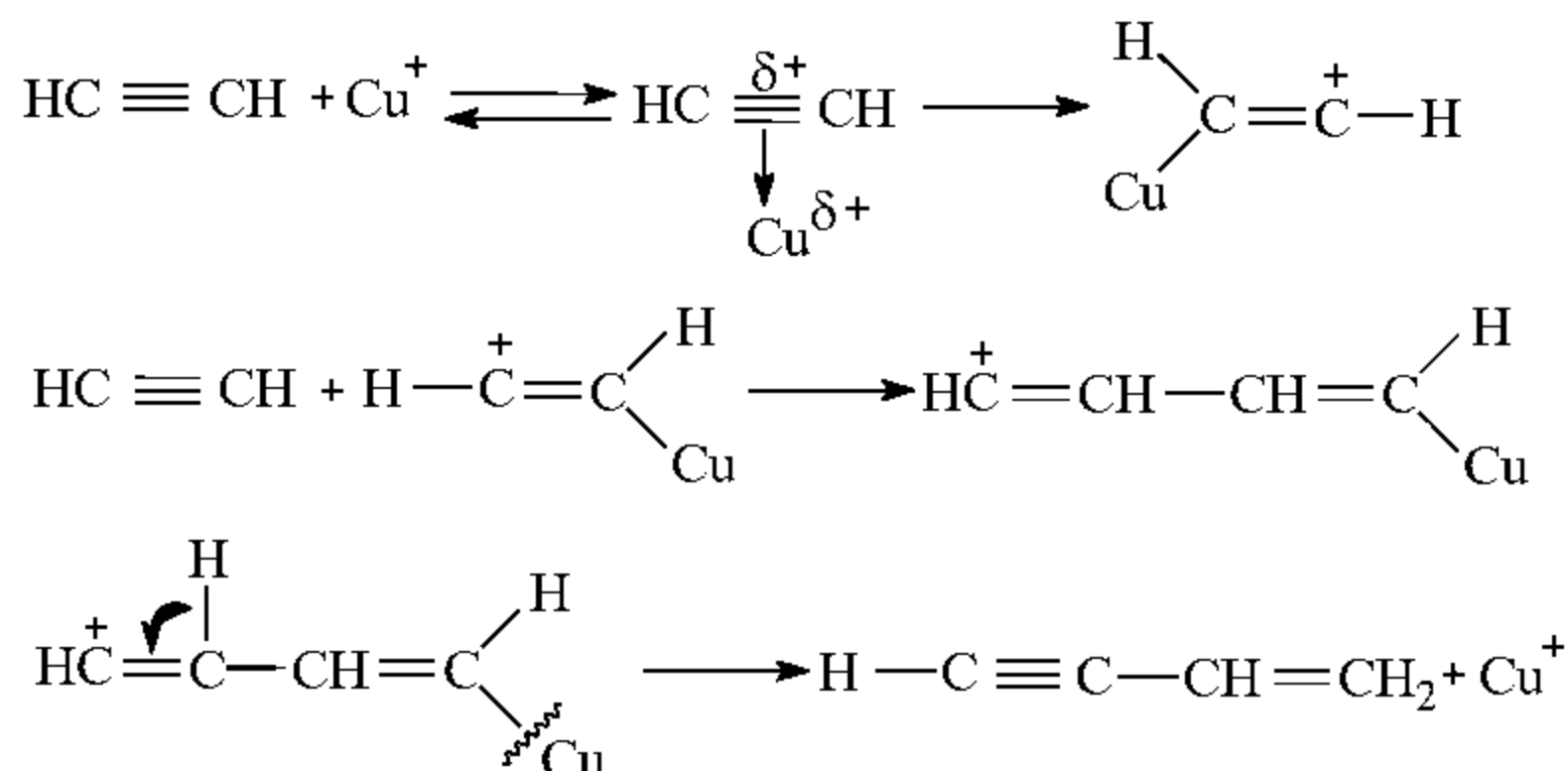


2.2.5.3. Олигомеризация и полимеризация

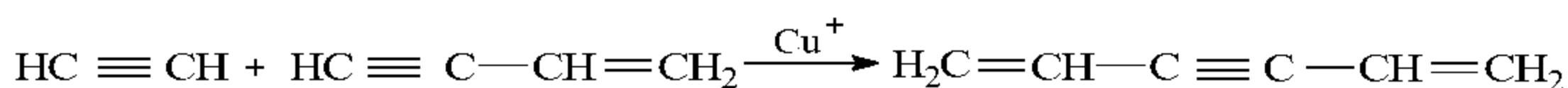
1. В присутствии водного раствора однохлористой меди и хлористого аммония одна молекула ацетилена нуклеофильно присоединяется к другой молекуле ацетилена с образованием винил- или дивинилацетилена:



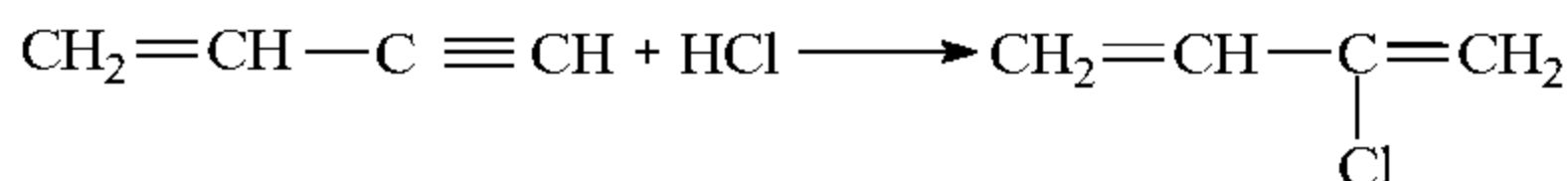
Механизм реакции:



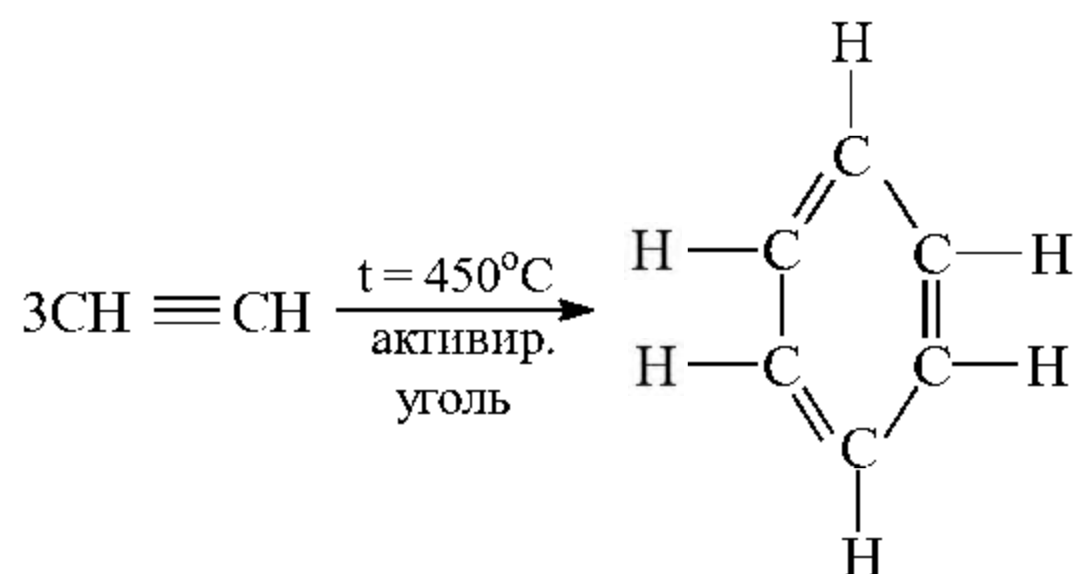
Присоединение третьей молекулы ацетилена приводит к образованию дивинилацетилена:



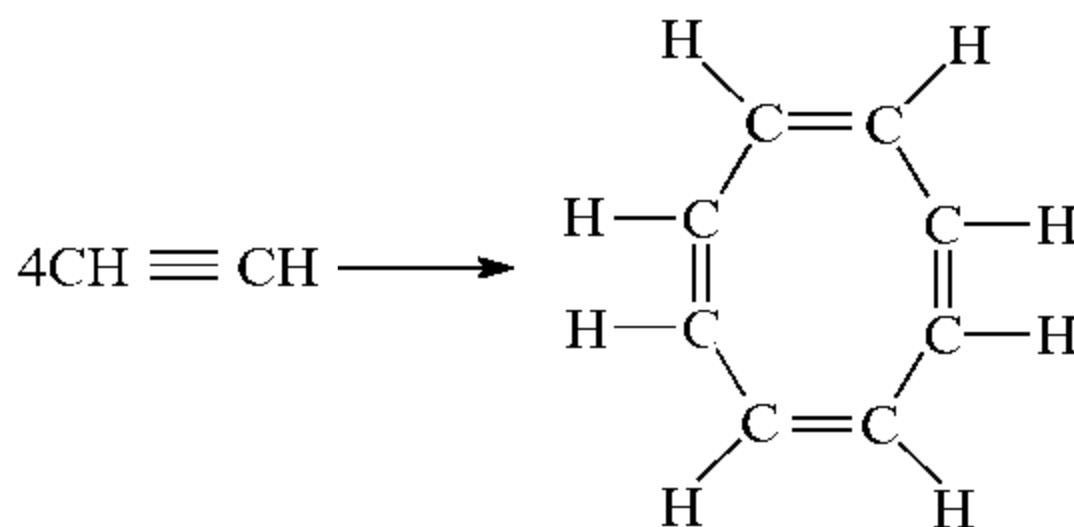
При присоединении к винилацетилену хлороводорода образуется хлоропрен — мономер, применяемый в производстве полихлоропрена:



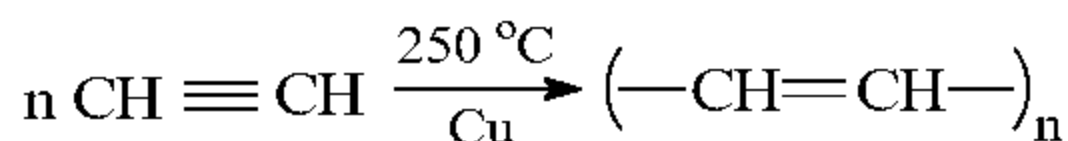
2. В присутствии активированного угля при температуре 450°C ацетилен образует циклический тример — бензол (Н. Д. Зелинский, Б. Д. Казанский, 1927 г.):



3. При использовании некоторых комплексных соединений никеля в качестве катализаторов ацетилен может образовывать в более мягких условиях бензол (В. Реппе) или циклооктатетраен:



4. Пропусканием ацетилена над медью при температуре около 250°C образуется полимер с малой теплопроводностью — купрен:



2.2.6. Отдельные представители и применение алкинов

Ацетилен $\text{CH} \equiv \text{CH}$. Из алкинов особое значение в промышленности имеет ацетилен. Простота получения, относительно низкая стоимость, химическая активность, разнообразие реакций, в которых он способен участвовать, сделали ацетилен важнейшим исходным соединением для получения хлоропрена, винилхлорида, уксусного альдегида, виниловых эфиров, изопрена, акрилонитрила и других продуктов промышленного синтеза. Ацетилен широко используется для резки и сварки металлов, так как при его сгорании выделяется большое количество теплоты, а температура ацетилено-кислородного пламени превышает 3000°C .

Ацетилен — бесцветный газ, без запаха, хорошо растворимый во многих органических растворителях. Смеси ацетилена с кислородом и воздухом, особенно при повышенном давлении, исключительно взрывоопасны, поэтому при работе с ними нужно проявлять крайнюю осторожность. Ацетилен хранят и транспортируют в специальных баллонах, заполненных пористыми материалами (активированный уголь, алюмосиликаты), пропитанными ацетоном.

Винилацетилен $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C} \equiv \text{CH}$. При обычных условиях газ, растворяется в большинстве органических растворителей, плохо — в воде. Легко окисляется и полимеризуется. Применяется для получения хлоропрена.

Дивинилацетилен $\text{CH} = \text{CH}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH} = \text{CH}_2$. Дивинилацетилен — жидкость, при нагревании до температуры выше 105°C разлагается со взрывом, не растворяется в воде, растворяется в большинстве органических растворителей. При контакте с кислородом воздуха образует взрывчатые перекисные соединения, легко полимеризуется. Применяется при получении лаков в качестве сиккатива — вещества, ускоряющего процесс полимеризации масляных лакокрасочных материалов при высыхании.

2.3. Алкадиены

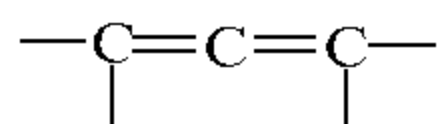
2.3.1. Строение. Номенклатура. Изомерия

К алкадиеновым или диеновым соединениям относятся углеводороды с двумя двойными связями, отвечающими общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

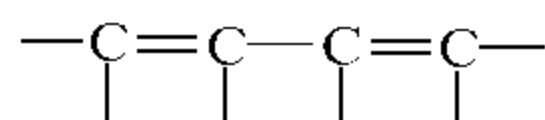
Алкадиены изомерны ацетиленовым углеводородам, имеющим ту же общую формулу и содержащим тройную углеродную связь.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены делятся на три группы.

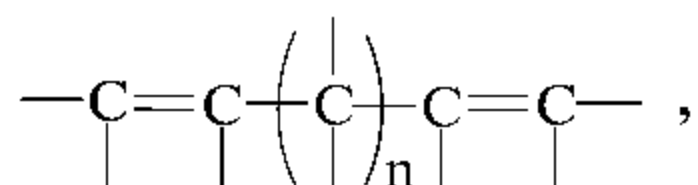
1. Кумулированные (или алленовые, по названию первого члена ряда — аллена) — две двойные связи соединены одним атомом углерода:



2. Сопряженные — две двойные связи разделены одной одинарной углерод-углеродной связью:



3. Изолированные — две двойные связи разделены более чем одной углерод-углеродной связью:



где $n \geq 1$.

Простейшие алкадиены называют по тривиальной номенклатуре: аллен, изопрен, дивинил.

По систематической номенклатуре ИЮПАК названия диенов строятся по тому же принципу, что и алкенов. Перед суффиксом -ен ставится приставка ди- (два), указывающая на количество двойных связей в молекуле. (Если в молекуле находятся три двойные связи, то перед окончанием -ен ставится приставка три- — (-триен); четыре — (-тетраен) и т. д.) Нумерация углеродной цепи начинается с того конца, ближе к которому расположены двойные связи. Локантами кратных связей являются наименьшие номера атомов углерода, после которых стоит кратная связь.

Названия и формулы наиболее важных диенов представлены в таблице 6.

Данные по теплотам гидрирования показывают, что стабильность диенов уменьшается в ряду: сопряженные диены > диены с изолированными π-связями > кумулированные диены.

2.3.2. Кумулированные диены

Алленовые углеводороды содержат в своем составе две рядом расположенные π-связи, находящиеся во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Таблица 6

Алкадиеновые углеводороды					
Формула	Название		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ, г/см³
	тривиальное, рациональное	ИЮПАК			
$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	Аллен	Пропадиен	-146,0	-32,0	0,662 (при т. кип.)
$\text{CH}_3\text{--CH} = \text{C} = \text{CH}_2$	Метилаллен	1,2-Бутадиен	-136,3	10,3	0,676 (при 0°С)
$\text{CH}_2 = \text{CH--CH} = \text{CH}_2$	Дивинил	1,3-Бутадиен	-108,9	-4,5	0,658 (при 0°С)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопрен	2-Метил-1,3-бутадиен	-145,9	34,0	0,6810
$\text{CH}_2 = \text{CH--CH}_2\text{--CH} = \text{CH}_2$	Дивинилметан	1,4-Пентадиен	-148,3	25,9	0,6608
$\text{CH}_2 = \text{CH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH} = \text{CH}_2$	Диаллил	1,5-Гексадиен	-140,7	59,9	0,6929

Средний атом углерода находится в *sp*-гибридизации, а концевые — в *sp*². Все три атома углерода располагаются на одной прямой.

Схематическое изображение пространственной структуры молекулы аллена представлено на рисунке 22.

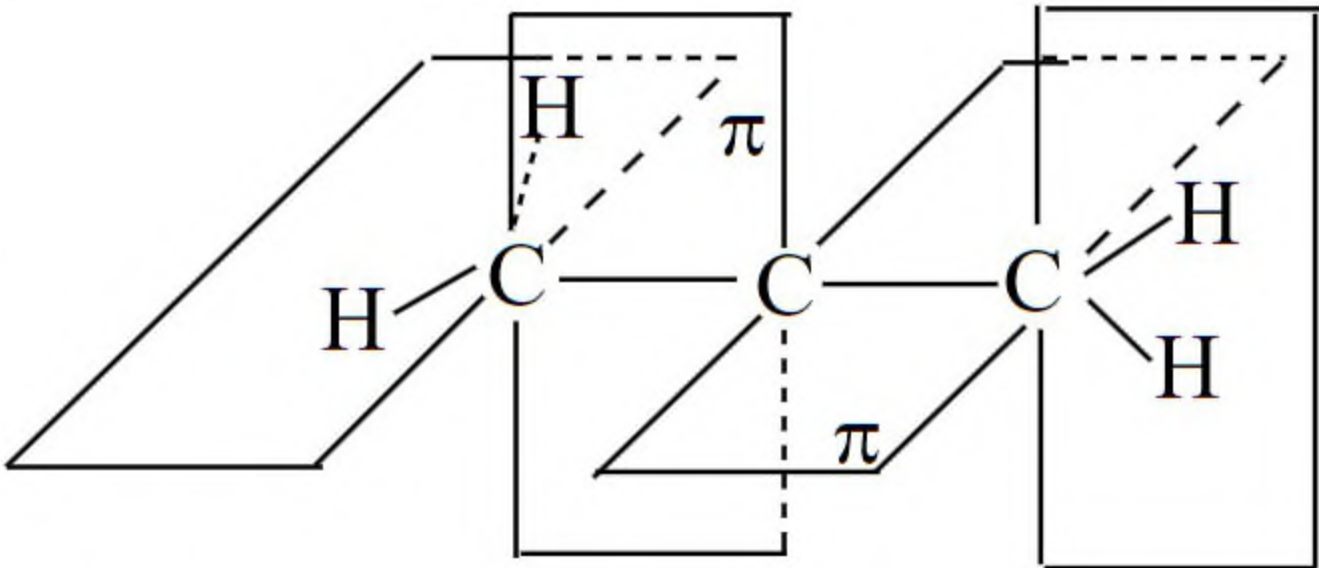
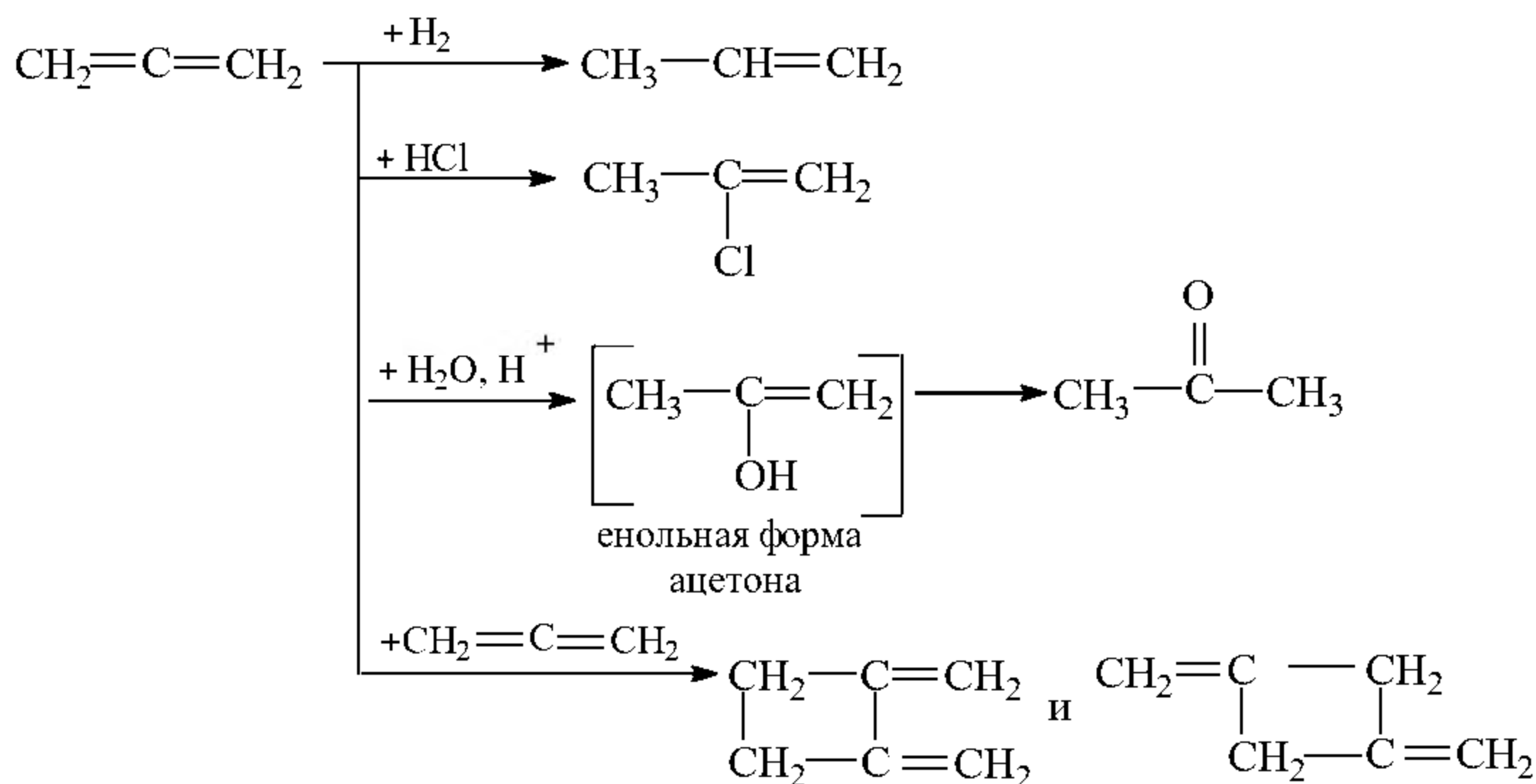


Рис. 22

Схематическое изображение пространственного строения аллена

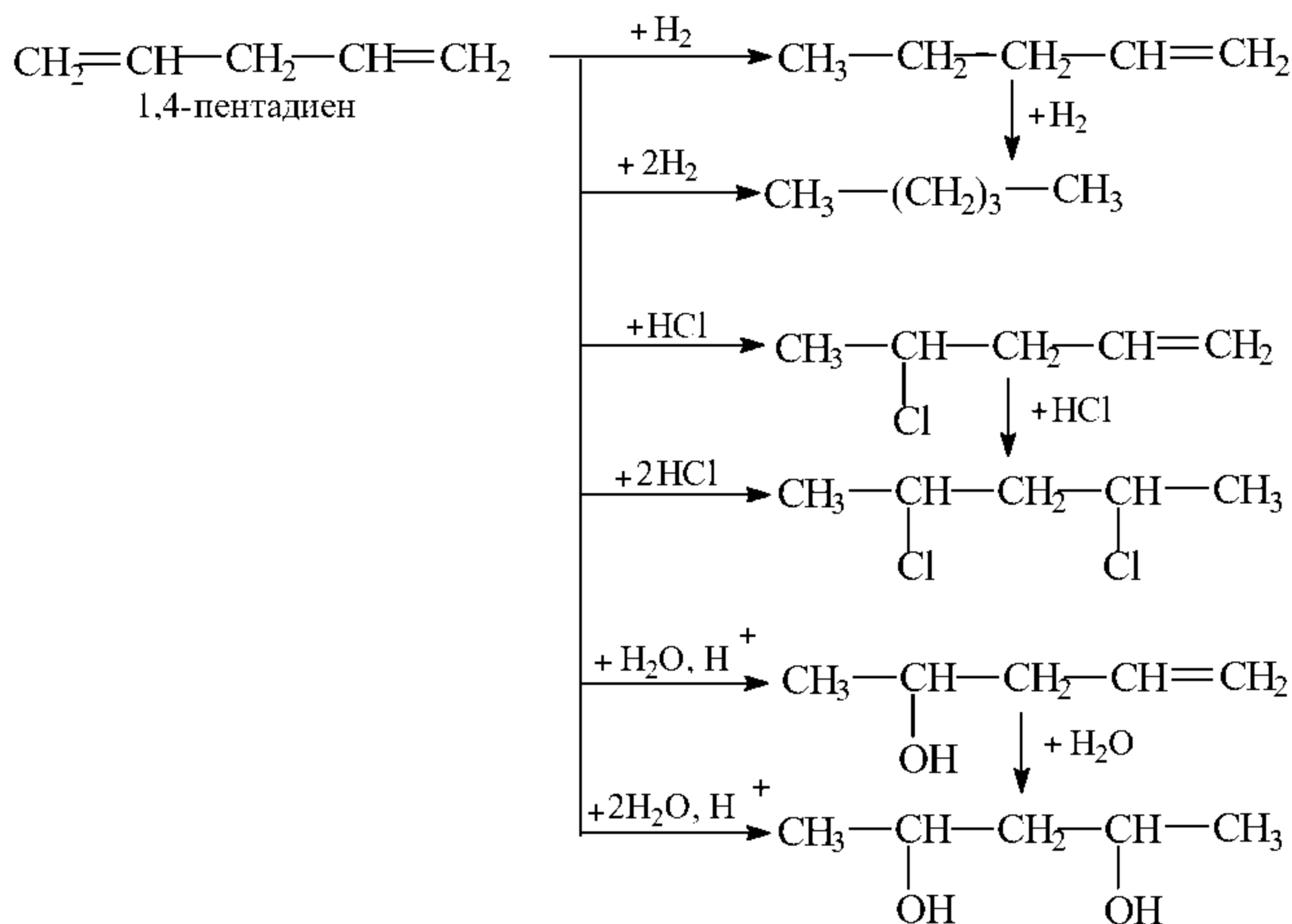
По химическим свойствам они аналогичны алкенам, вступают в реакции присоединения (гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация), димеризации, реагируют с раствором перманганата калия:



2.3.3. Изолированные диены

Изолированные диеновые углеводороды проявляют обычные химические свойства алкилзамещенных этилена, в реакции вступает одна или две двойные связи.

Некоторые из типичных реакций двойной связи представлены:



2.3.4. Сопряженные диены

Сопряженные диеновые углеводороды из-за своего строения и свойств имеют наибольшее значение в промышленности и являются модельной системой строения и свойств многих важных для человека природных соединений.

2.3.4.1. Электронное строение и основные закономерности химических реакций сопряженных диенов

Электронное строение 1,3-диеновых углеводородов обуславливает некоторые особые свойства этих соединений.

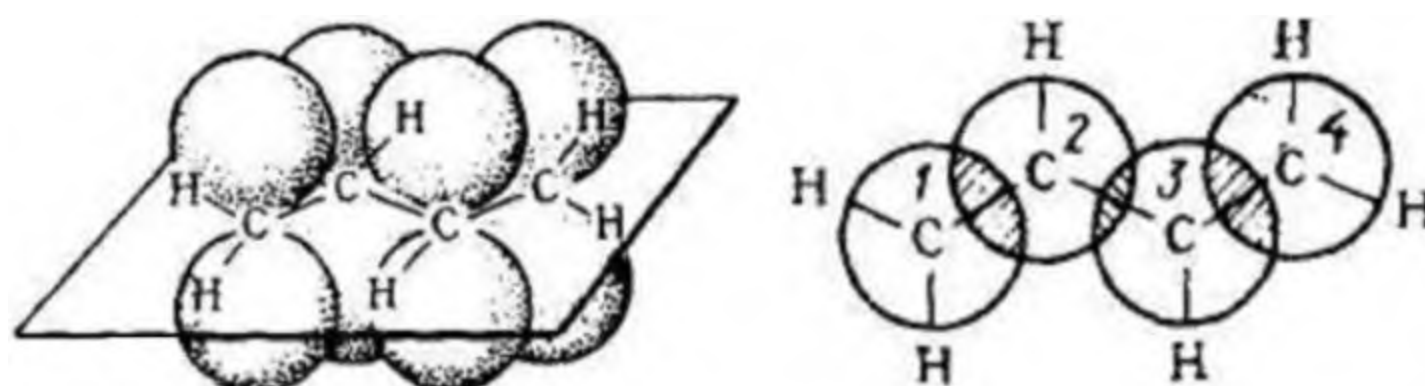


Рис. 23

Схематическое изображение строения молекулы дивинила

В молекуле 1,3-бутадиена все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и лежат в одной плоскости, а четыре параллельные друг другу орбитали p -электронов, расположенные перпендикулярно плоскости, в которой лежат ядра атомов углерода, объединены в одну молекулярную орбиталь (рис. 23). Образование общей молекулярной орбитали является следствием взаимодействия между собой двух сопряженных двойных связей. В этом случае отдельные пары π -электронов не закреплены за определенными связями, а до известной степени распределены (делокализованы) по всей электронной системе, т. е. по всем находящимся в сопряжении связям, с образованием общего электронного облака.

Максимальная электронная плотность возникает между C_1 и C_2 , C_3 и C_4 атомами углерода, меньшая — между C_2 и C_3 . Атомы C_2 и C_3 , кроме σ -связи, как бы дополнительно связаны между собой.

Вследствие этого расстояние между C_1-C_2 и C_3-C_4 больше, чем между ненасыщенными атомами углерода в алкенах, а между C_2-C_3 короче простой связи в алканах. Длина связей в первом случае равна (нм) 0,136 (длина обычной двойной связи 0,134); во втором 0,146 (длина обычной C-C-связи 0,154). Такое взаимодействие двух соседних π -связей называется статическим эффектом сопряжения.

Эффект сопряжения сказывается и на энергетическом состоянии молекулы: внутренняя энергия молекулы с сопряженными π -связями ниже, чем можно ожидать при отсутствии этого эффекта (рис. 24). Именно поэтому сопряженные диены характеризуются пониженной теплотой сгорания. Разность между внутренними энергиями молекул одинакового состава с изолированными и сопряженными π -связями называется энергией сопряжения, или энергией резонанса (в некоторых случаях энергией сопряжения считают разность между расчетной и фактической внутренней энергией молекулы).

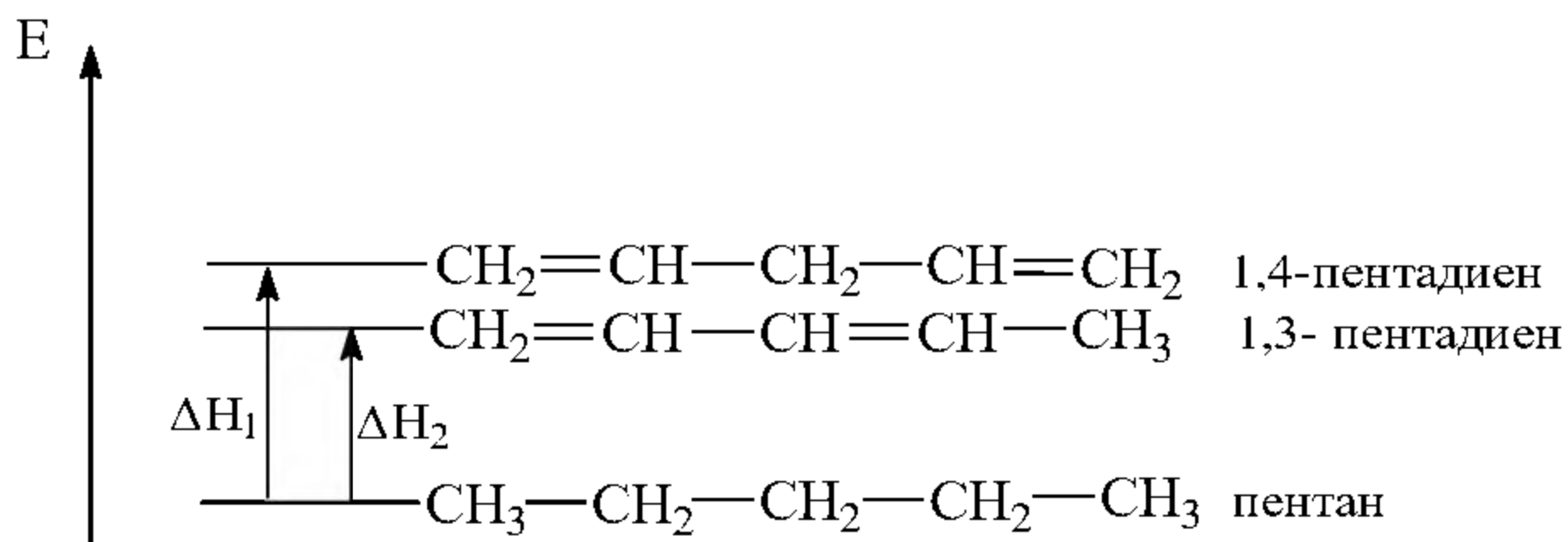
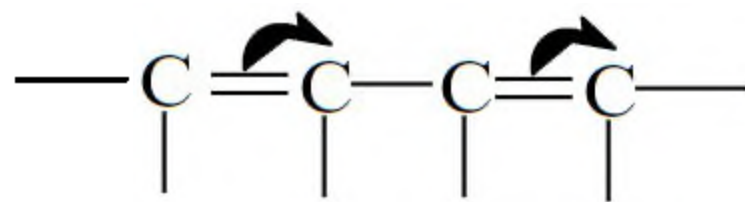


Рис. 24

Относительная внутренняя энергия (E) алкадиенов с изолированными (1,4-пентадиен) и сопряженными (1,3-пентадиен) π -связями (теплоты гидрирования $\Delta H_1 = 254,6$ кДж/моль (60,8 ккал/моль), $\Delta H_2 = 226,5$ кДж/моль (54,1 ккал/моль))

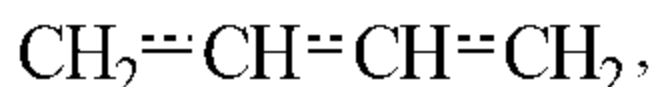
Электронное строение молекул с сопряженными π -связями трудно изобразить существующими классическими формулами.

Иногда для написания соединений с сопряженными двойными связями пользуются формулой



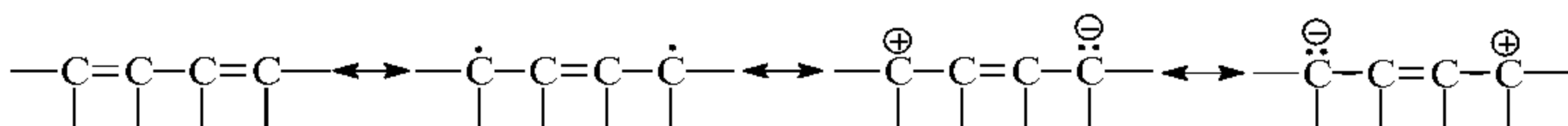
где две изогнутые стрелки означают одновременное смещение π -связей в молекуле под воздействием реагента (поляризация молекулы).

В некоторых случаях применяют формулу



где пунктир означает выравненность распределения электронной плотности π -связей между углеродными атомами.

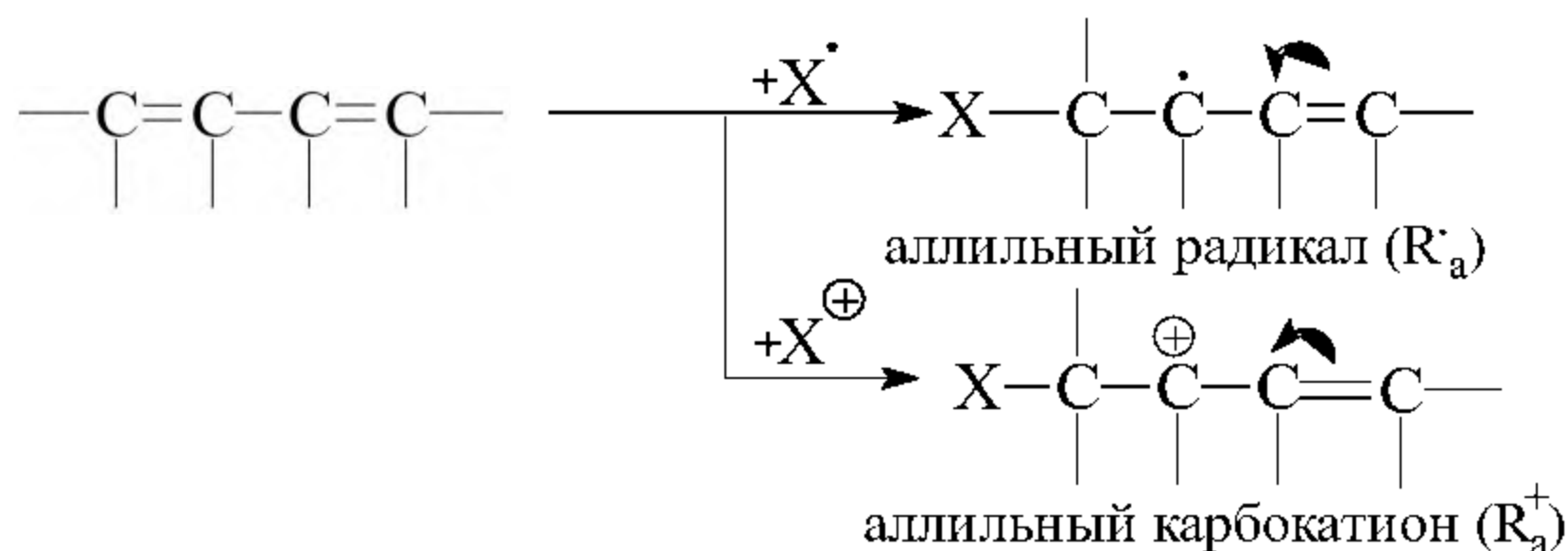
В соответствии с теорией резонанса электронное строение 1,3-диеновых углеводородов описывается следующими основными предельными структурами:



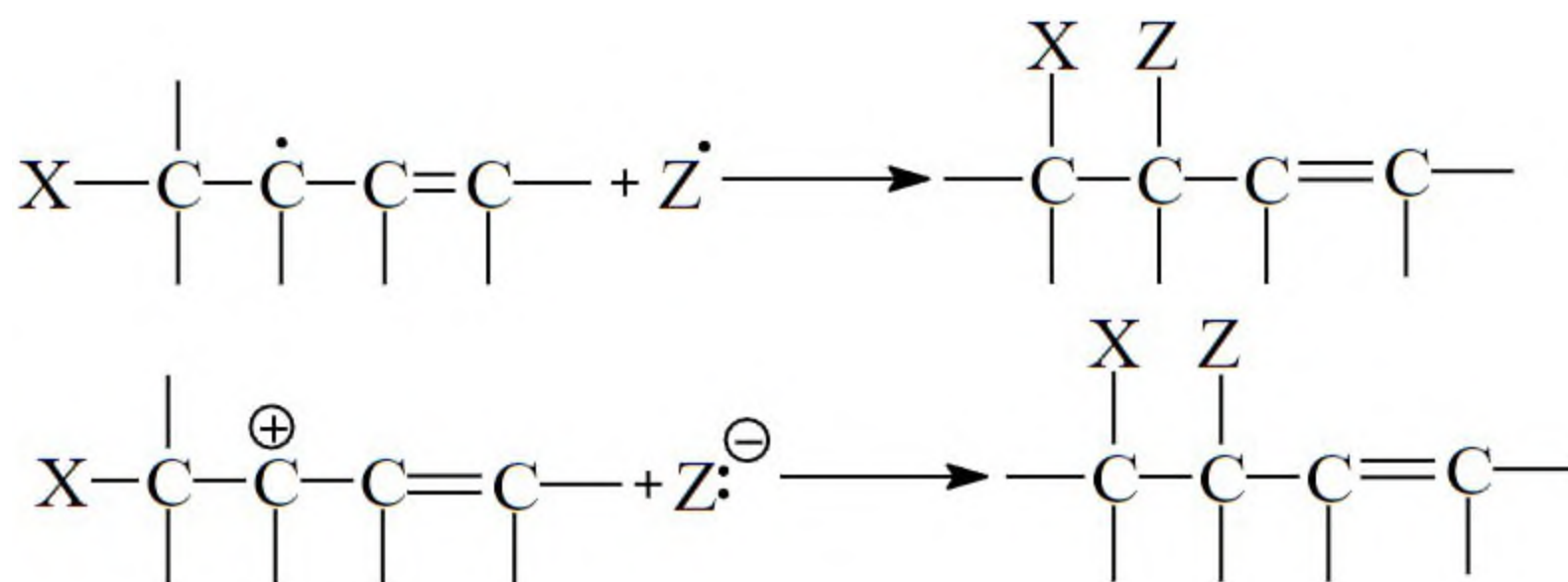
Исходя из представленных структур, видно, что концевые атомы углерода должны проявлять повышенную активность в радикальных и ионных реакциях присоединения.

Отличительной особенностью сопряженных диенов является возникновение динамического эффекта сопряжения — перераспределение электронного облака молекулы под влиянием атакующего реагента.

При присоединении к сопряженному диену реагента в виде радикала или катиона в качестве промежуточной частицы образуется относительно устойчивый аллильный радикал или карбокатион:



При низких температурах (наиболее результативно при отрицательных) образовавшиеся реакционноспособные частицы аллильного строения не перегруппировываются и при последующем взаимодействии с радикалом или нуклеофилом образуют продукт 1,2-присоединения:

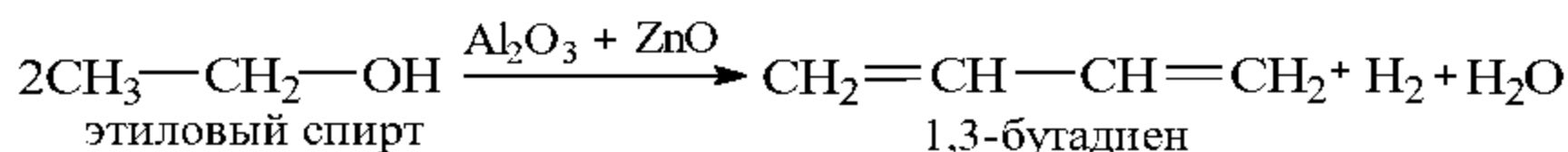


$$\begin{array}{c} \text{X}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{\cdot}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}=\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}- \\ \xrightarrow{t^{\circ}\text{C}} \text{X}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{C}=\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{\cdot}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}- + \text{Z}\cdot \longrightarrow \text{X}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{C}=\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{Z} \end{array}$$

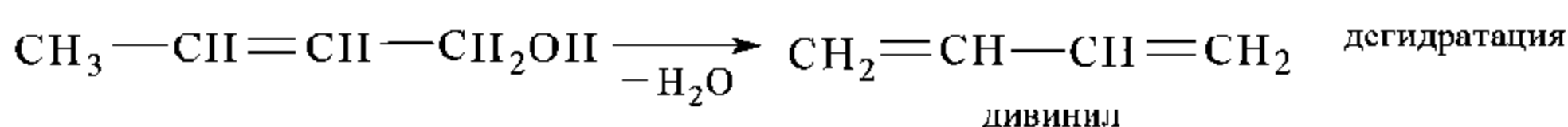
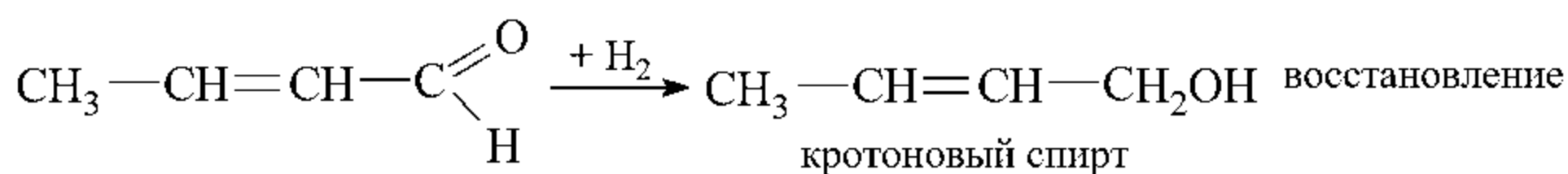
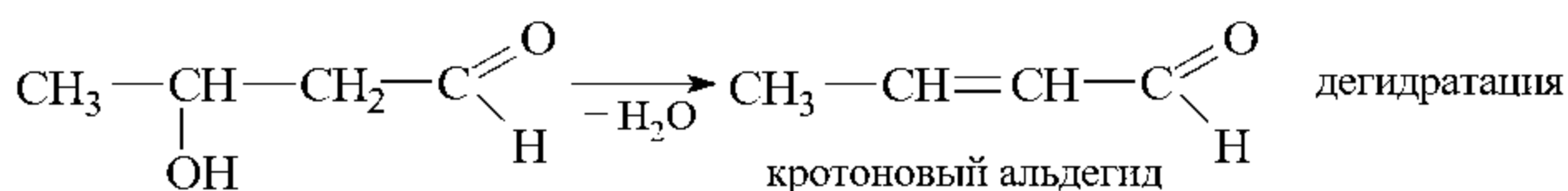
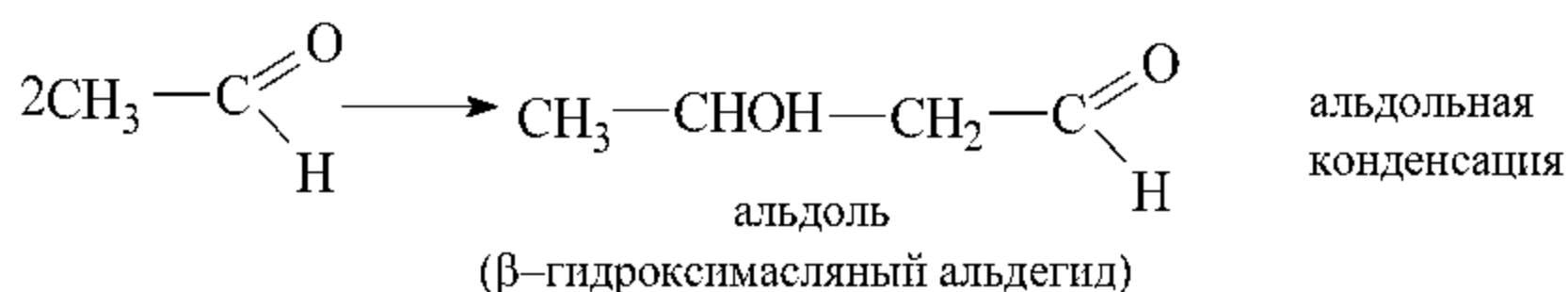
$$\begin{array}{c} \text{X}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{\oplus}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{C}=\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}- \\ \xrightarrow{t^{\circ}\text{C}} \text{X}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{C}=\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{\oplus}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}- + \text{Z}^{\ominus} \longrightarrow \text{X}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{C}=\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{Z} \end{array}$$

2.3.4.2. Способы получения сопряженных диенов

В 1910 г. С. В. Лебедев предложил синтез 1,3-бутадиена из этилового спирта в присутствии смешанных катализаторов. В 1928 г. руководимый им коллектив химиков стал победителем международного конкурса по разработке промышленного получения синтетического каучука, объявленного Высшим советом народного хозяйства СССР. В 1932 г. в нашей стране уже начали работать первые в мире заводы по производству синтетического каучука из 1,3-бутадиена. Синтез осуществляется по следующей схеме:


$$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \quad \text{дегидрирование}$$

уксусный альдегид



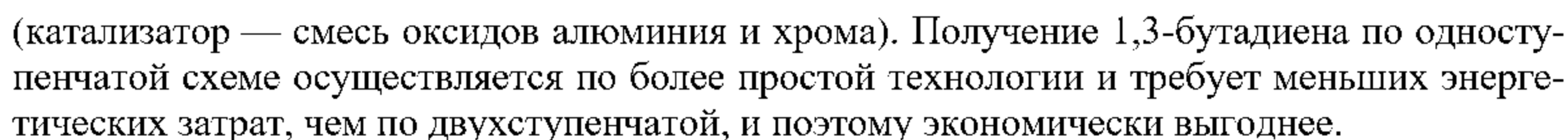
В настоящее время этот исторически важный способ имеет ограниченное применение, его целесообразно применять только при использовании в качестве сырья дешевого этилового спирта.

2. Получение 1,3-бутадиена из бутана и бутенов.

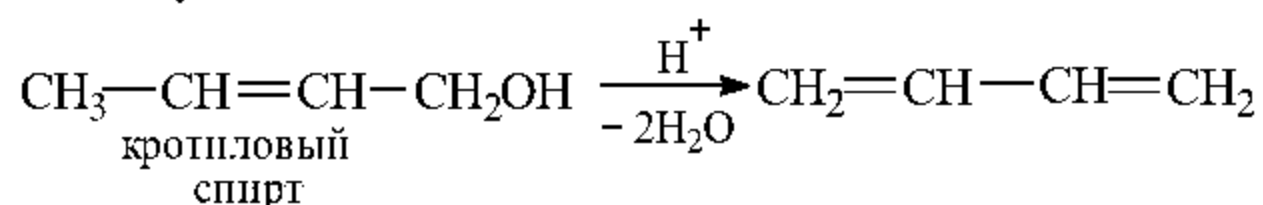
В промышленности осуществляется в двух видах: двухступенчатое дегидрирование *n*-бутана и одноступенчатое дегидрирование *n*-бутана и *n*-бутенов. Сырье — бутановая фракция, выделяемая из продуктов нефтепереработки или попутных газов; *n*-бутены — из газов деструктивной переработки нефтяного сырья.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2]{\text{кат. 1}} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{1-бутен} \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{2-бутен (66 \%)} \end{array} \right. \xrightarrow[\text{-H}_2]{\text{кат. 2}} \\ \text{н-бутан} \\ \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{1,3-бутадиен} \end{array}$$

б) Одноступенчатое дегидрирование н-бутана:



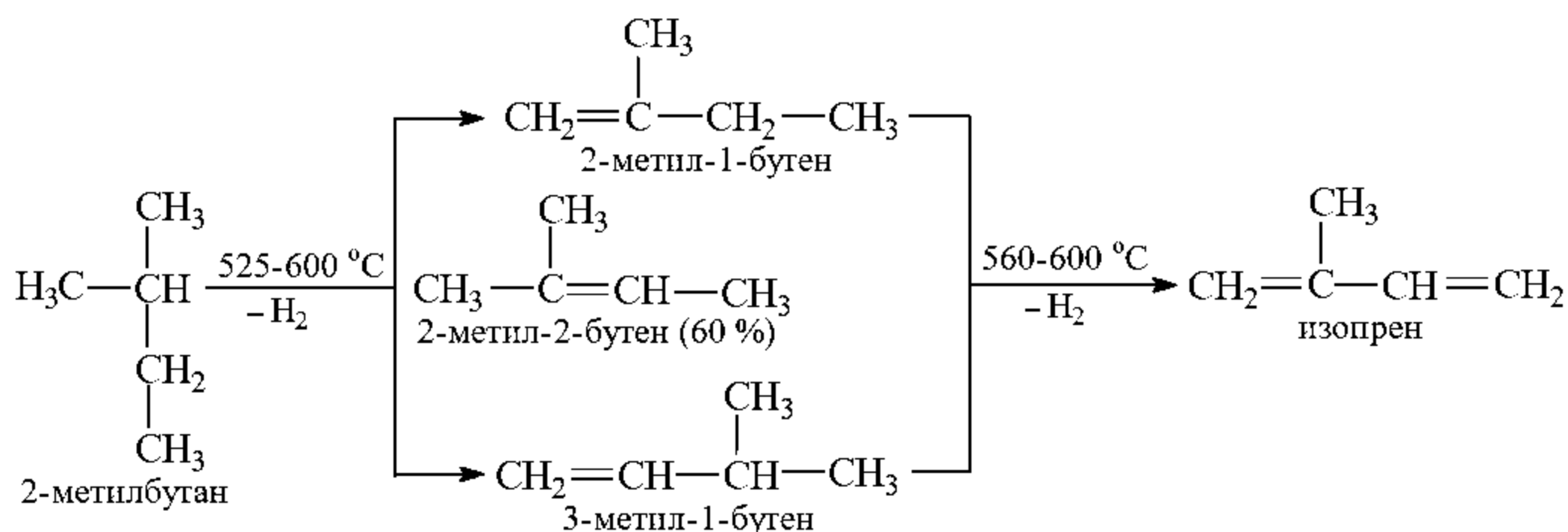
3. Получение 1,3-бутадиена дегидратацией гликолей и непредельных спиртов.


$$\begin{array}{l} \text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \xrightarrow[\text{KOH}]{t^\circ\text{C}} \text{HOCH}_2-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{Ni}]{+2\text{H}_2} \\ \text{ацетилен} \qquad \qquad \text{формаль-} \\ \qquad \qquad \qquad \text{дегид} \end{array}$$

$$\rightarrow \text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{Al}_2\text{O}_3]{t^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

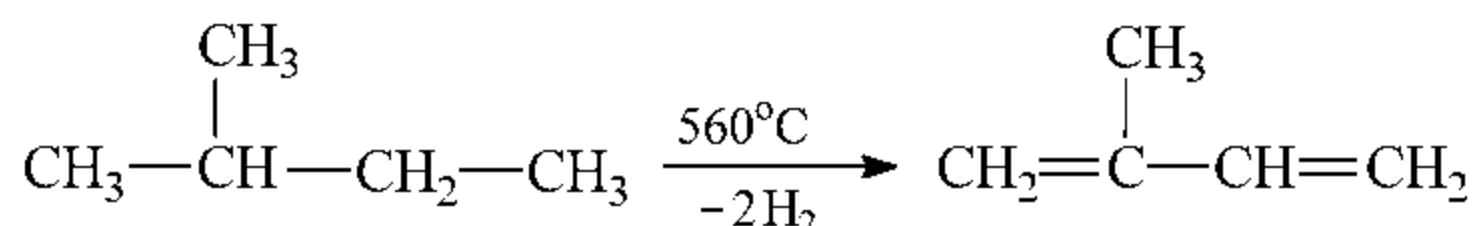
5. Получение изопрена дегидрированием изопентана и изопентенов.

Сырье: *n*-пентан, изомеризованный в изопентан, изопентан газового бензина, изоамилены, выделенные из продуктов деструкции бензина:



Дегидрирование протекает в присутствии (в качестве катализаторов) оксидов хрома, молибдена или вольфрама, нанесенных на оксид алюминия.

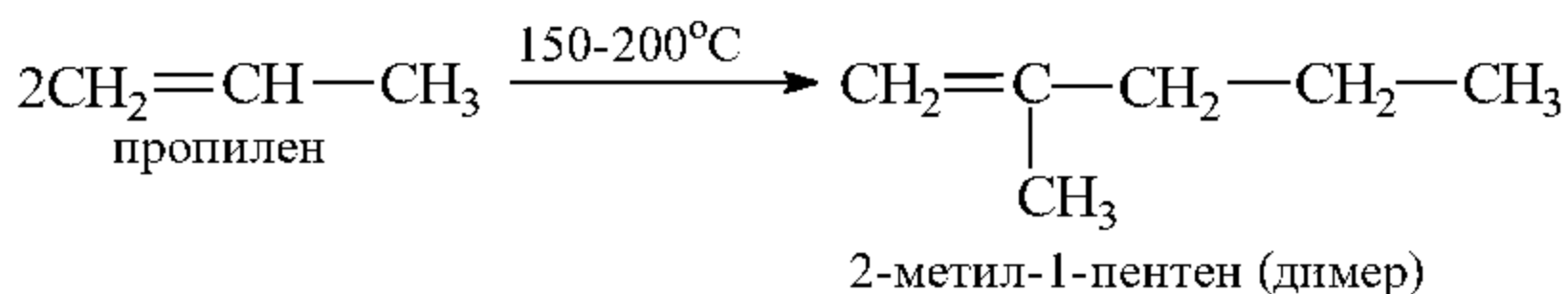
Возможно одностадийное дегидрирование изопентана в изопрен:



В настоящее время это наиболее экономичный способ получения изопрена.

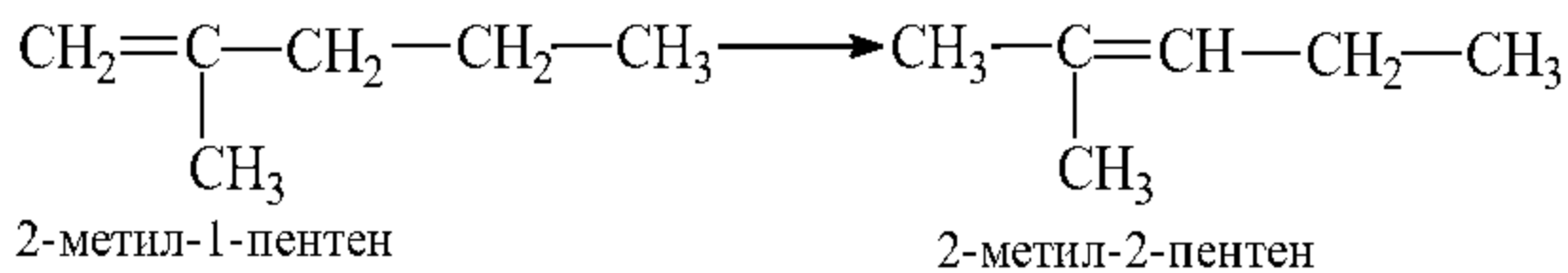
6. Получение изопрена из пропилена.

Первая стадия — образование димера:

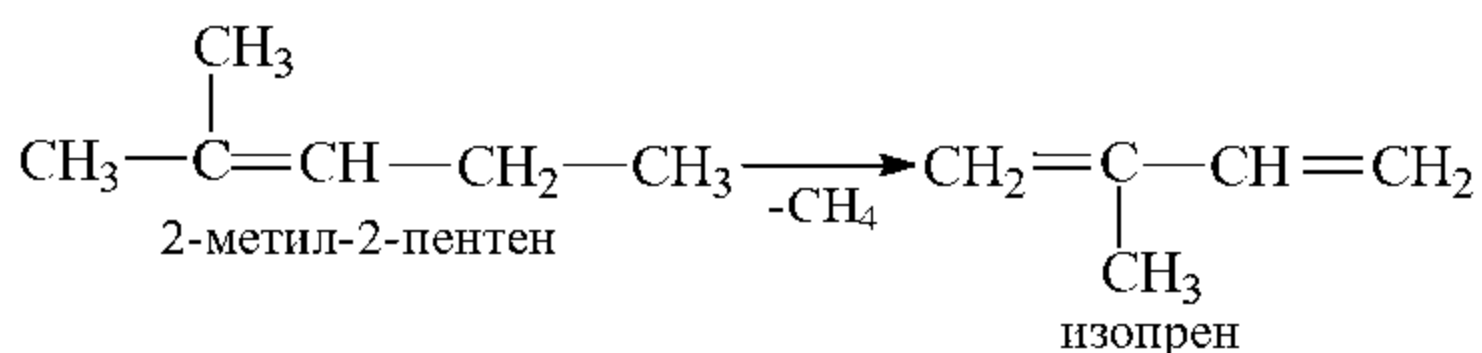


Димеризацию проводят при давлении $200 \cdot 10^5$ Па; катализатор — трипропилалюминий.

Изомеризация 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентен протекает при температуре $150-300^\circ\text{C}$ в присутствии фосфорной кислоты на алюмосиликате:

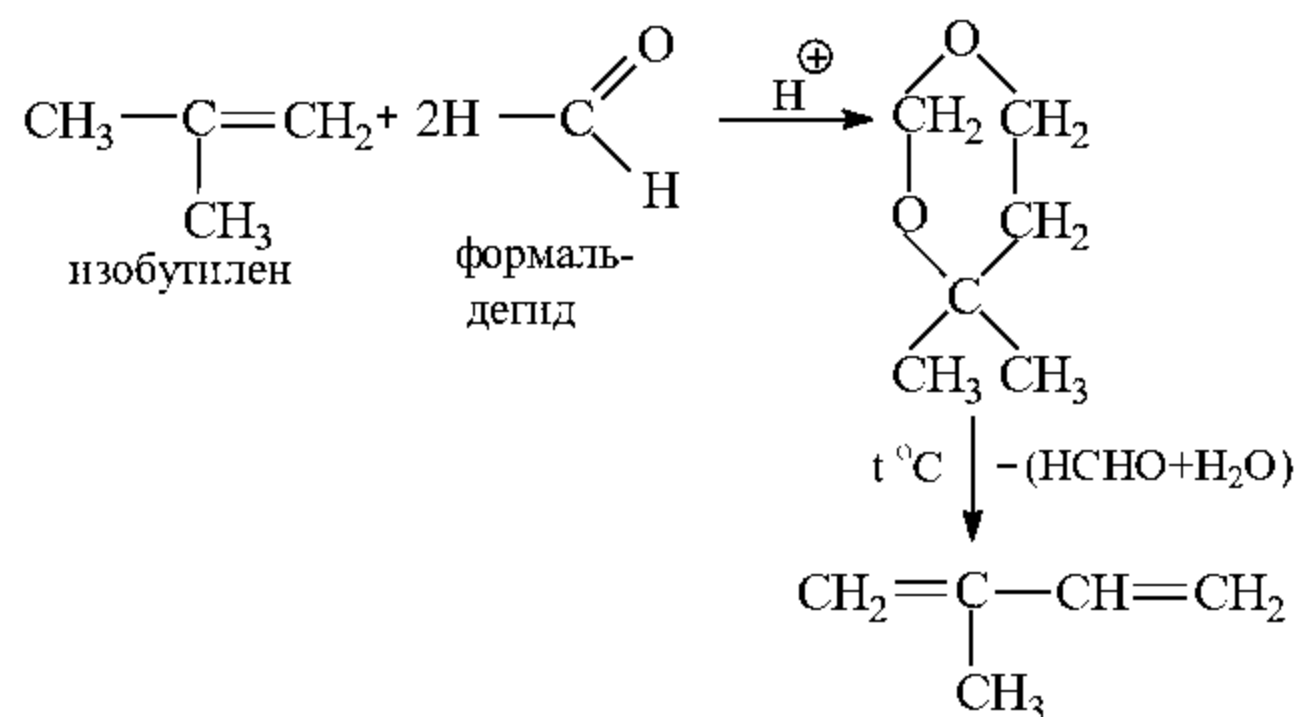


Заключительный этап — образование изопрена (температура $650-750^\circ\text{C}$, катализатор — бромид водорода):

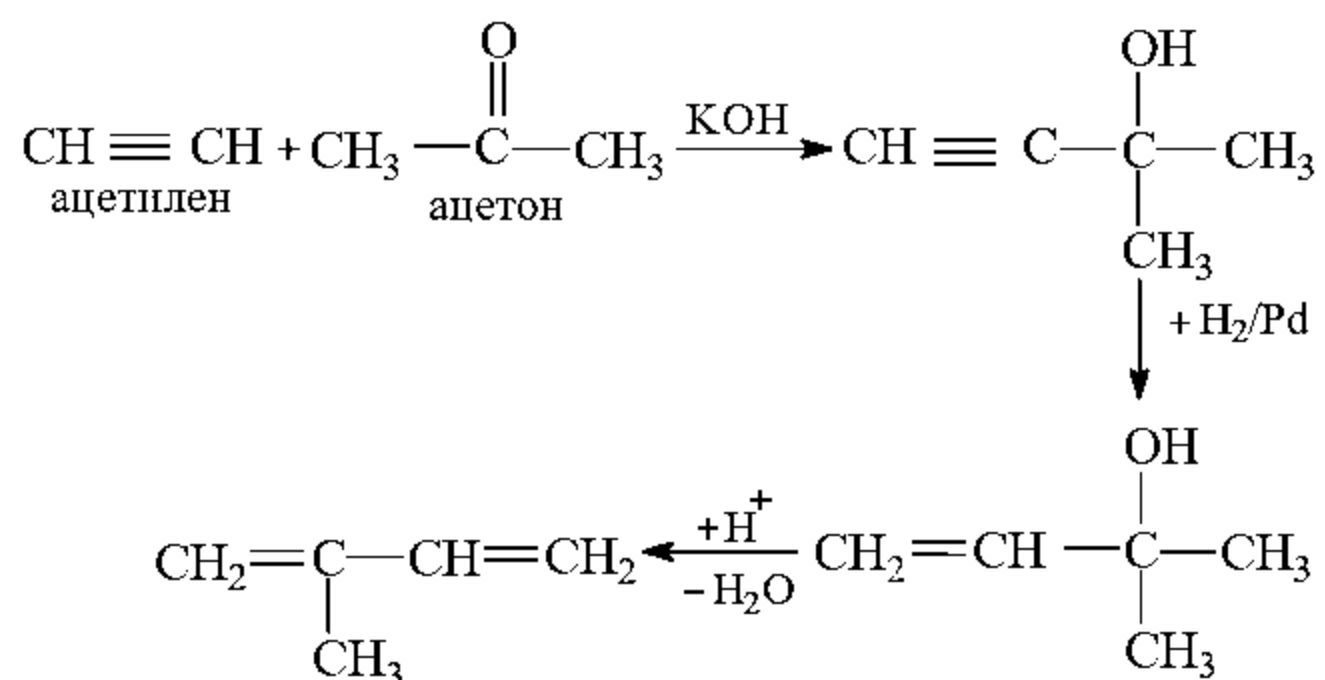


7. Получение изопрена методом Принса.

Метод основан на конденсации в кислой среде (H_2SO_4 , H_3PO_4) изобутилена с формальдегидом с промежуточным образованием 4,4-диметил-1,3-диоксана, расщепление которого приводит к образованию изопрена:



8. Получение изопрена методом Фаворского.



Основан на конденсации в щелочной среде ацетилена с кетоном с последующим неполным гидрированием тройной связи и дегидратацией в кислой среде ненасыщенного спирта.

2.3.4.3. Физические свойства сопряженных диенов

Простейшие 1,3-алкадиены представляют собой газ (дивинил) или низкокипящие жидкости (изопрен и др.) (табл. 6).

По сравнению с алкенами и диенами с изолированными двойными связями сопряженные диеновые углеводороды имеют большую величину показателя преломления (табл. 6) из-за увеличения взаимодействия электромагнитных волн света с более легко поляризуемыми сопряженными π -связями.

Из-за низкой полярности диены не растворяются в полярных растворителях, но хорошо растворяются в неполярных.

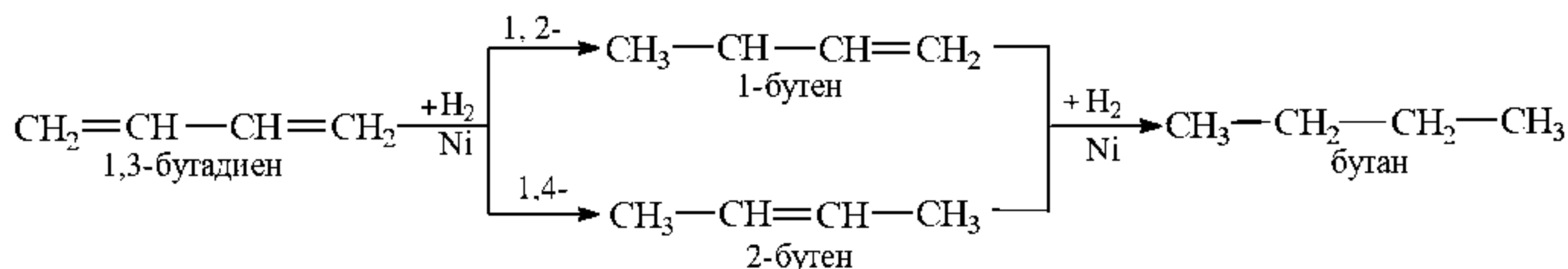
2.3.4.4. Химические свойства сопряженных диенов

Основной химической реакцией сопряженных диеновых углеводородов является реакция присоединения с образованием 1,2- или 1,4-продуктов.

Механизм реакции и соотношение изомерных продуктов присоединения определяются природой реагента, температурой реакции и полярностью растворителя.

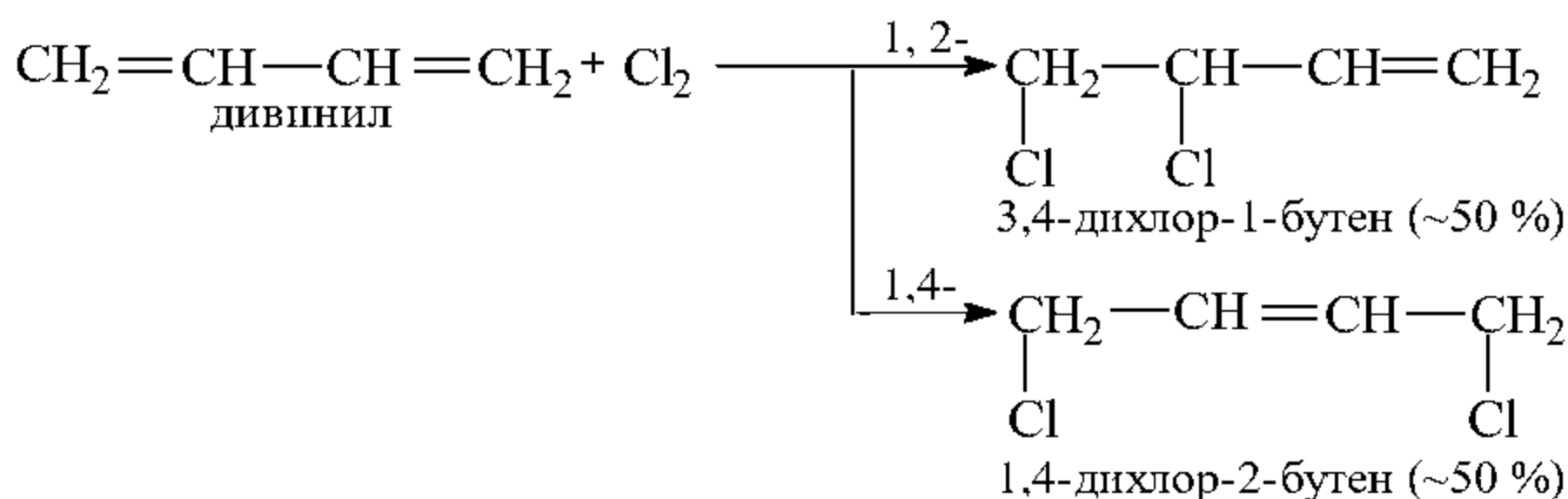
1. Гидрирование.

Алкадиены присоединяют молекулярный водород в присутствии катализаторов гидрирования (Pt, Ni и др.) с образованием алкенов или алканов и выделением энергии (теплота гидрирования):

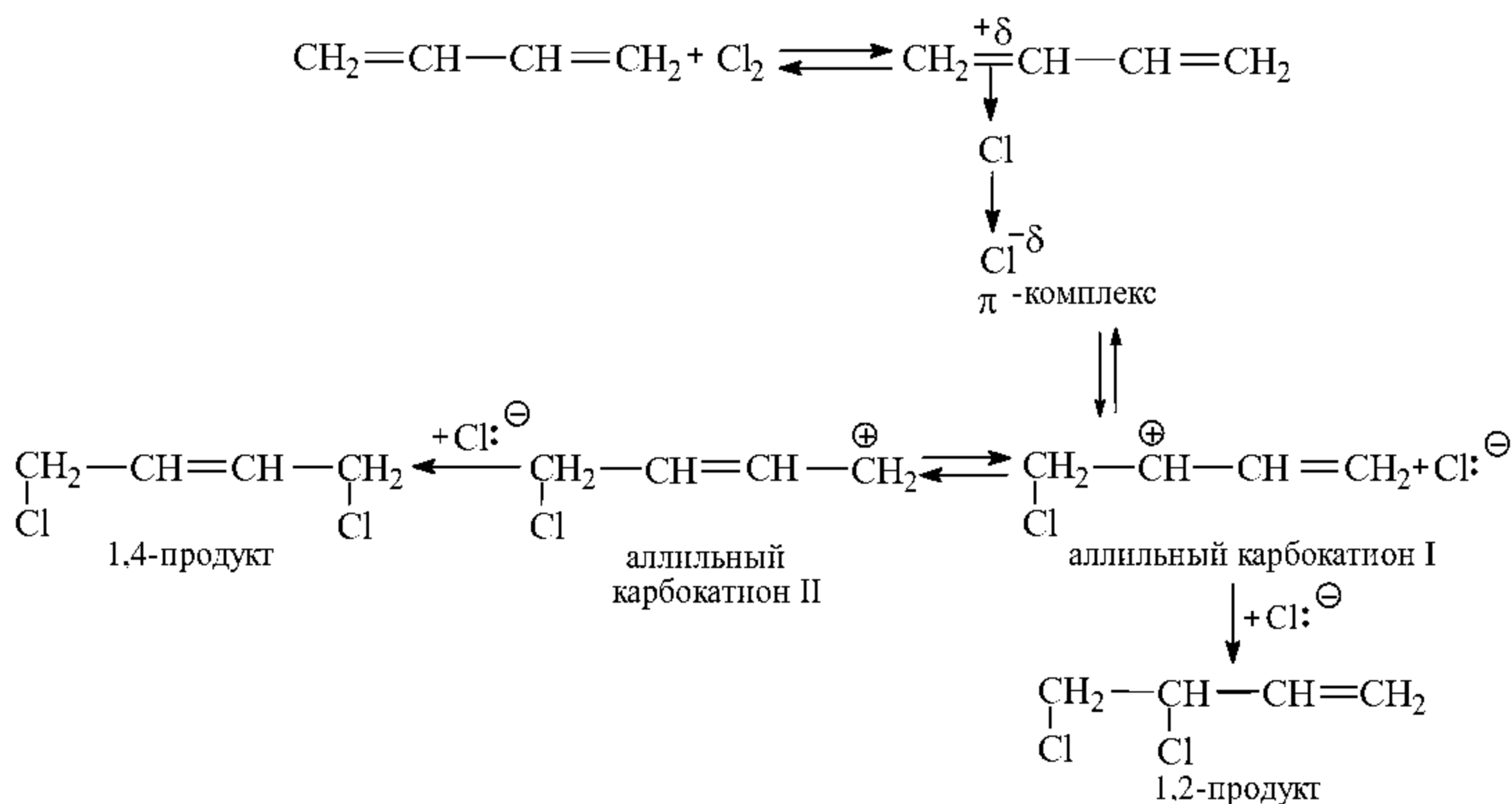


Присоединение атомарного водорода («водорода в момент выделения» при взаимодействии кислоты с металлом) идет в 1,4-положение.

2. Галогенирование.

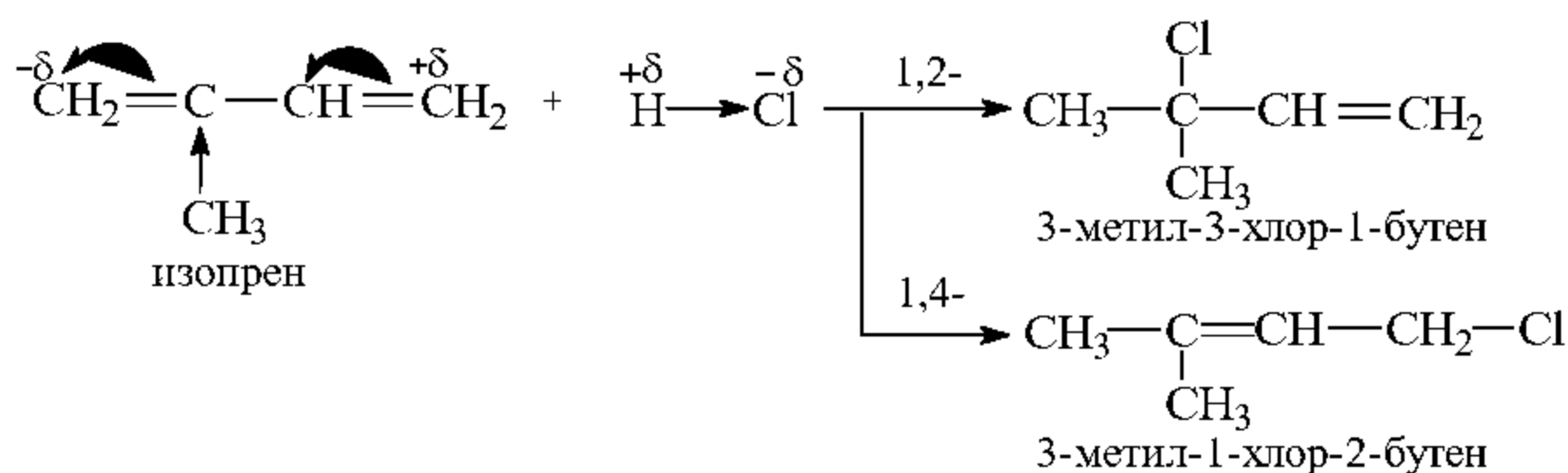


Механизм реакции:



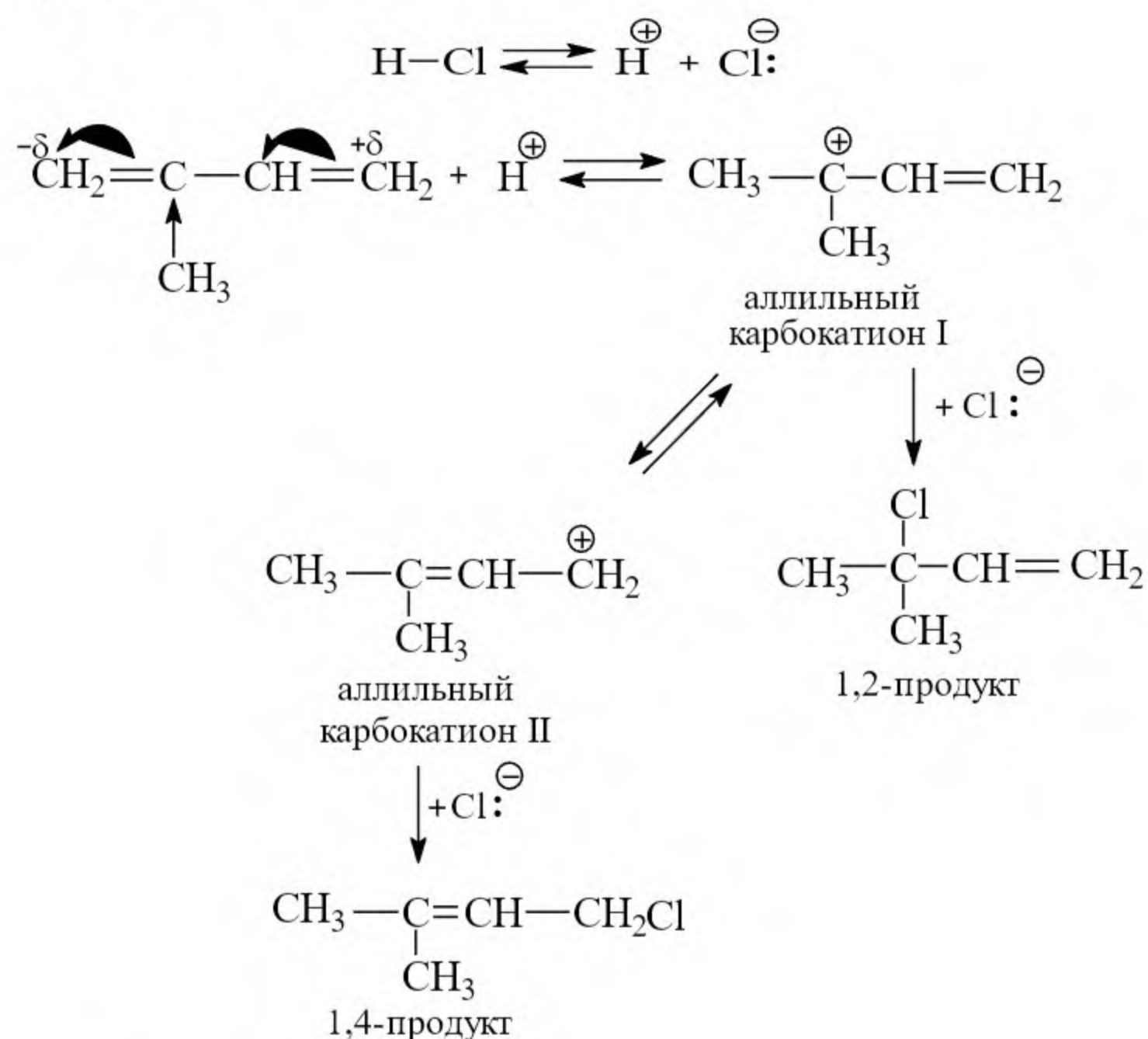
При взаимодействии менее реакционноспособного брома с дивинилом при комнатной температуре преимущественно образуется 1,4-продукт с меньшей внутренней энергией (термодинамический фактор реакции), понижение температуры увеличивает содержание в реакционной массе 1,2-продукта с большей внутренней энергией (кинетический фактор реакции).

3. Гидрогалоогенирование.

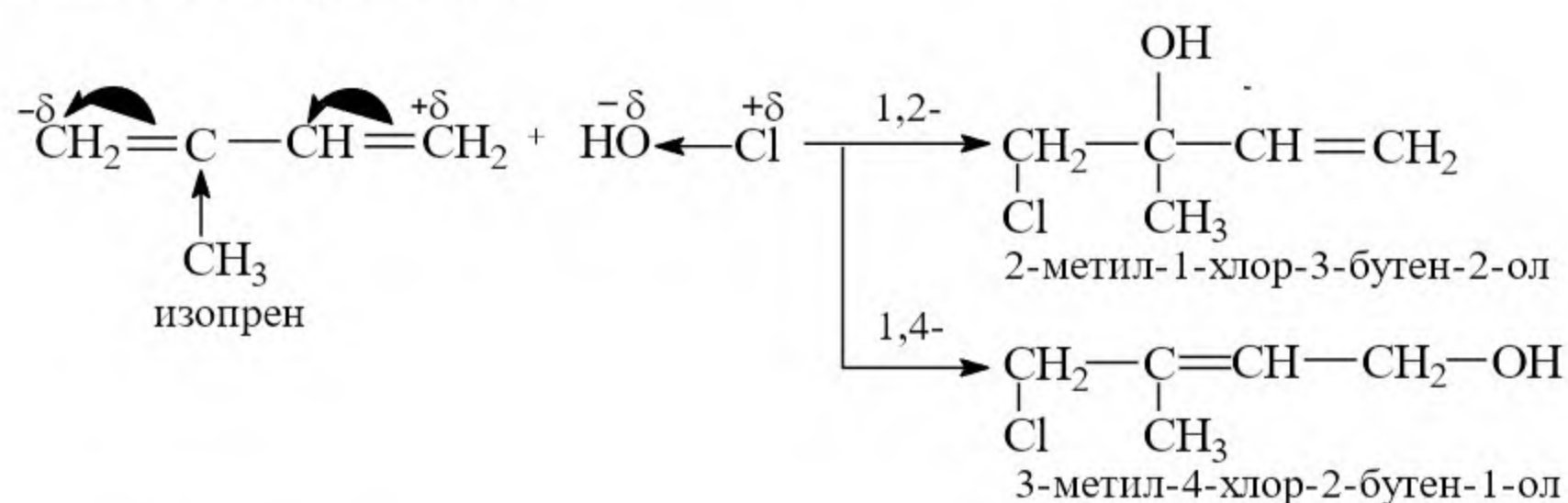


Молекула галогеноводорода присоединяется по ионному механизму к поляризованной молекуле изопрена (под действием положительного индукционного эффекта алкильной группы) в соответствии с распределением электронной плотности по правилу Марковникова.

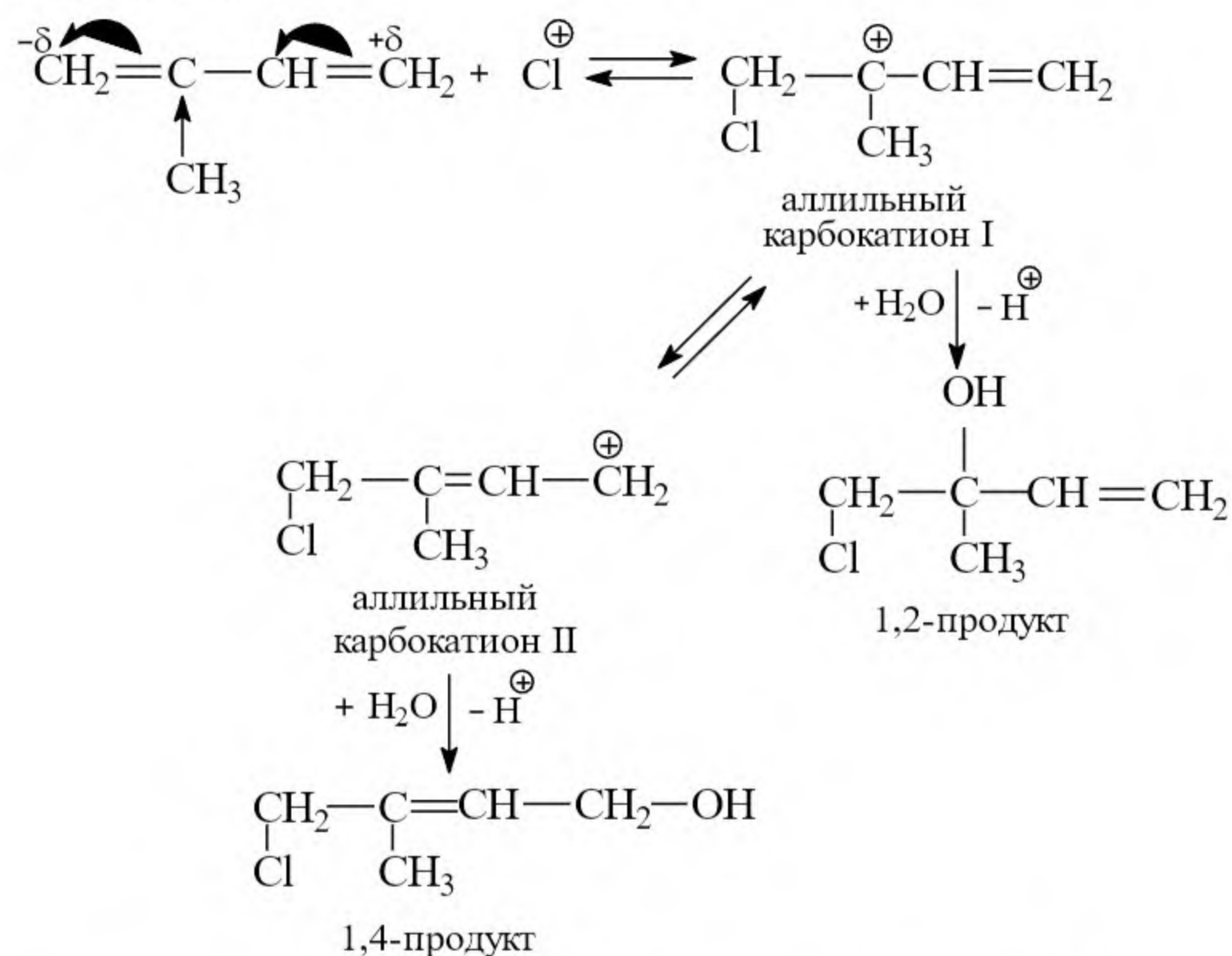
Механизм реакции:



4. Гипогалогенирование.

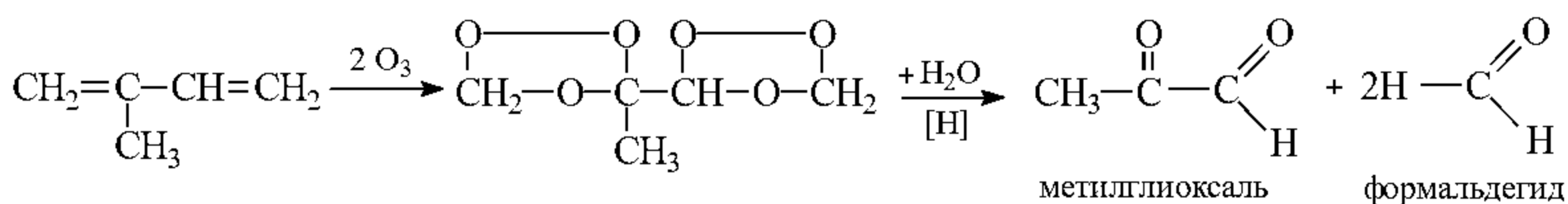


Механизм реакции:

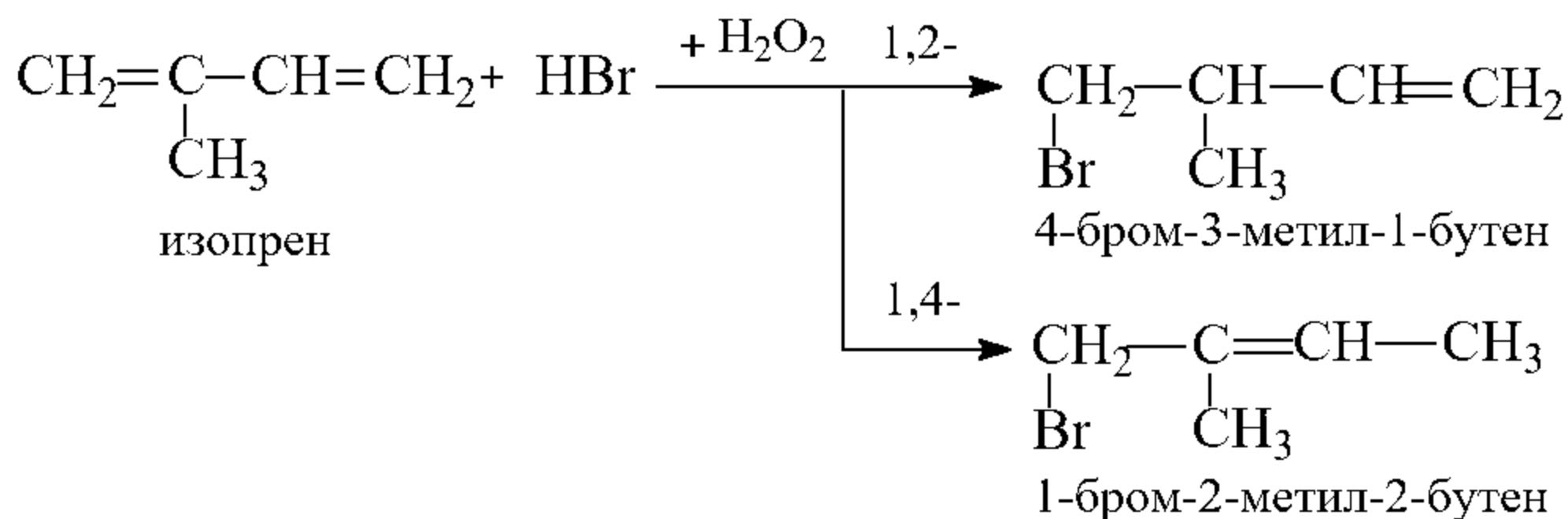


Основная реакция способствует образованию продукта 1,2-присоединения из-за высоких основных свойств атома кислорода.

5. Озонирование (реакция Гарриеса).

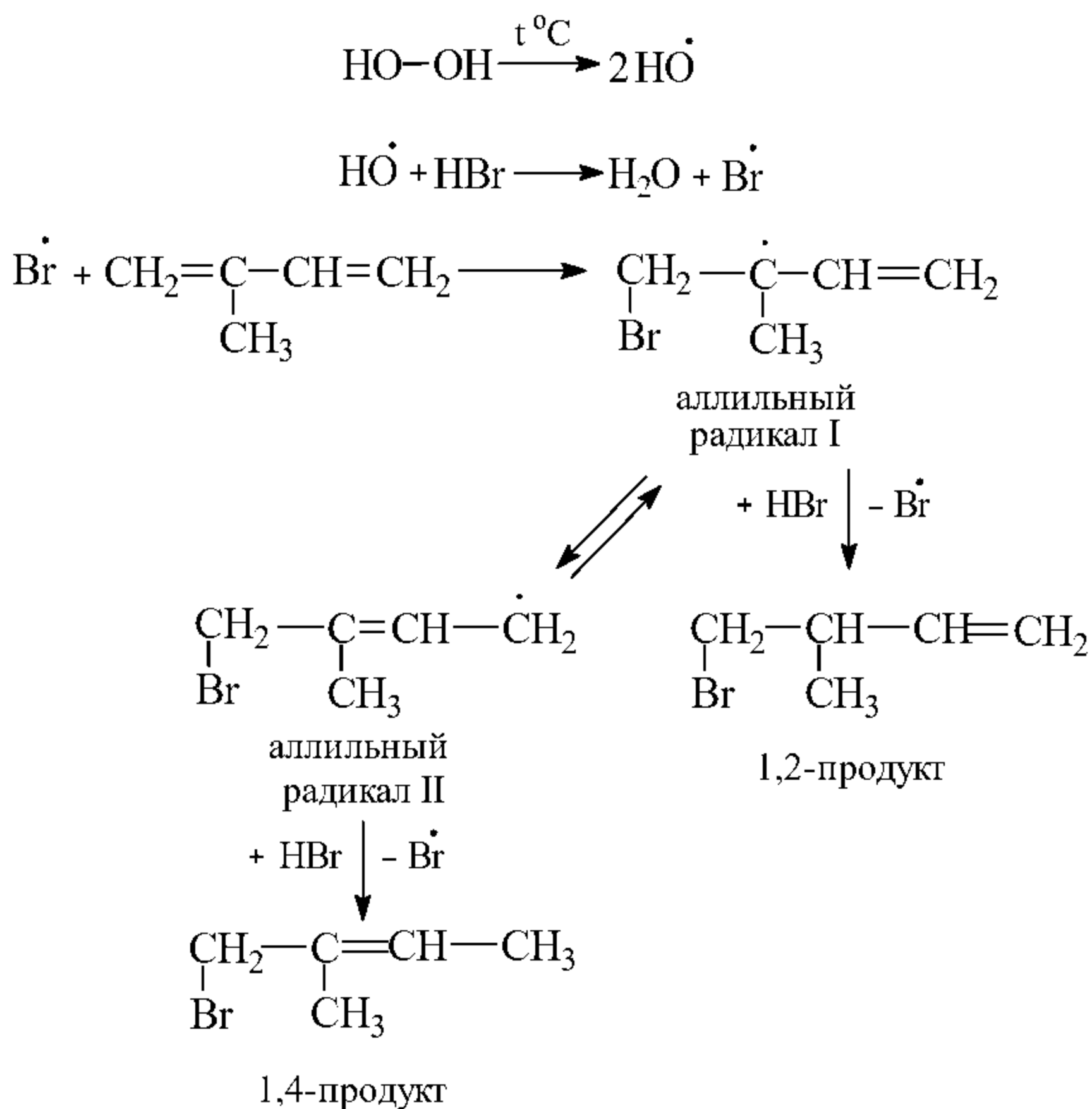


6. Присоединение бромистого водорода в присутствии перекисей.



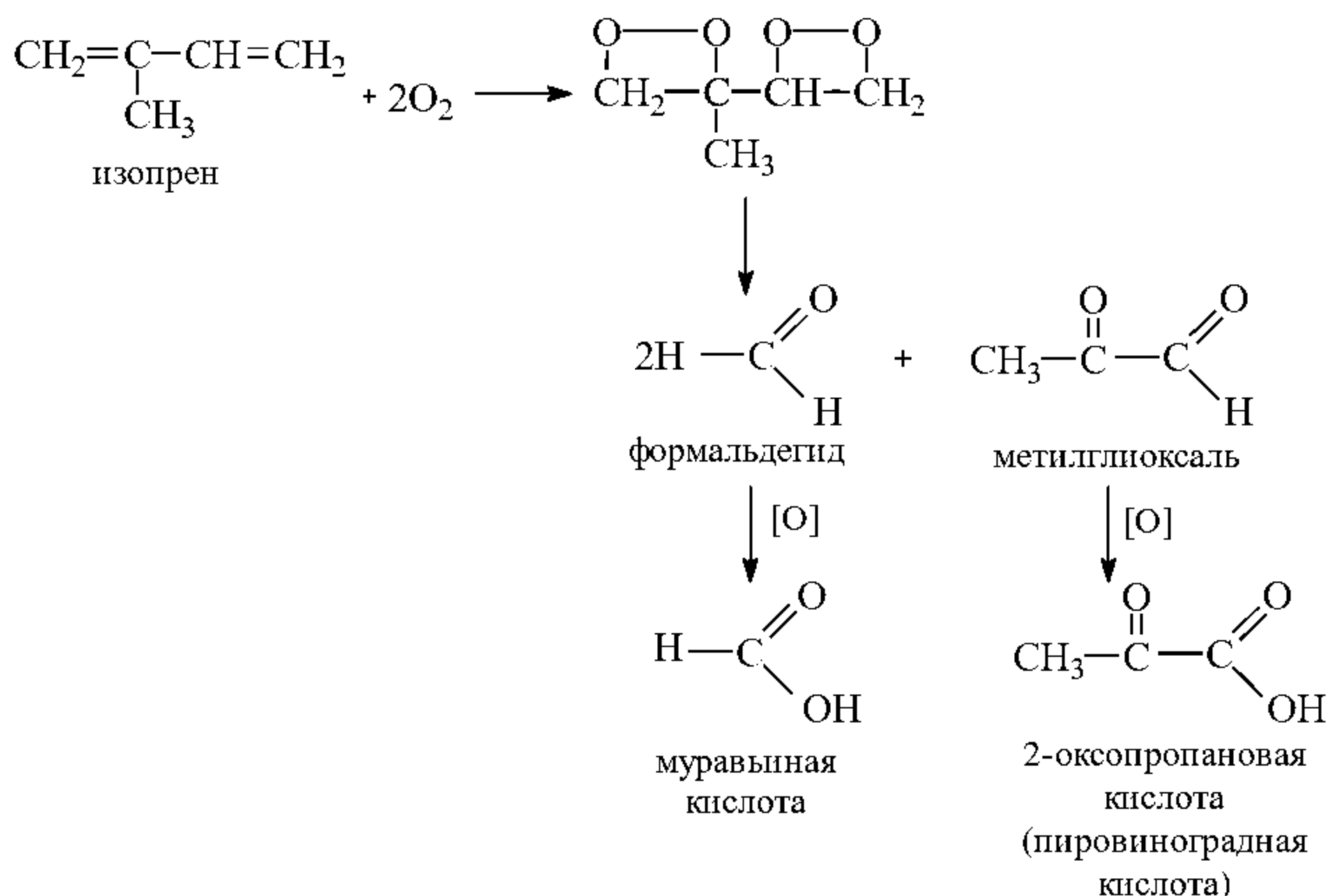
Реакция протекает по радикальному механизму в соответствии с эффектом Хара.

Механизм реакции:

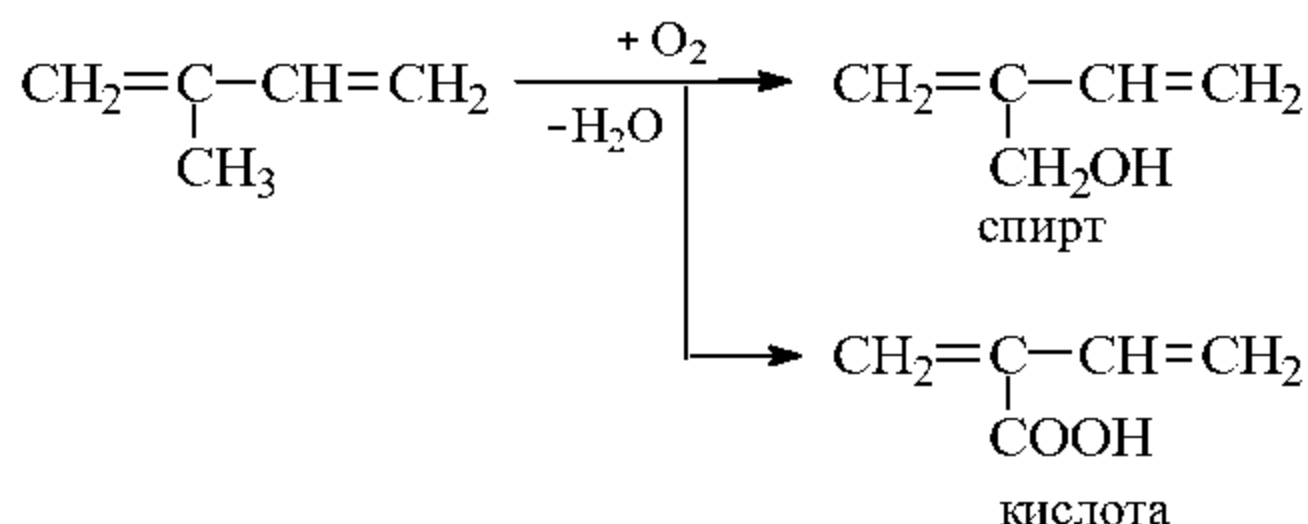


7. Окисление кислородом воздуха.

При окислении кислородом воздуха в качестве промежуточных продуктов образуются циклические перекисные соединения, распад которых приводит к оксосоединениям. Альдегиды в условиях реакции окисляются до кислот.



Наряду с окислением двойных связей возможно и аллильное окисление алкильных групп:

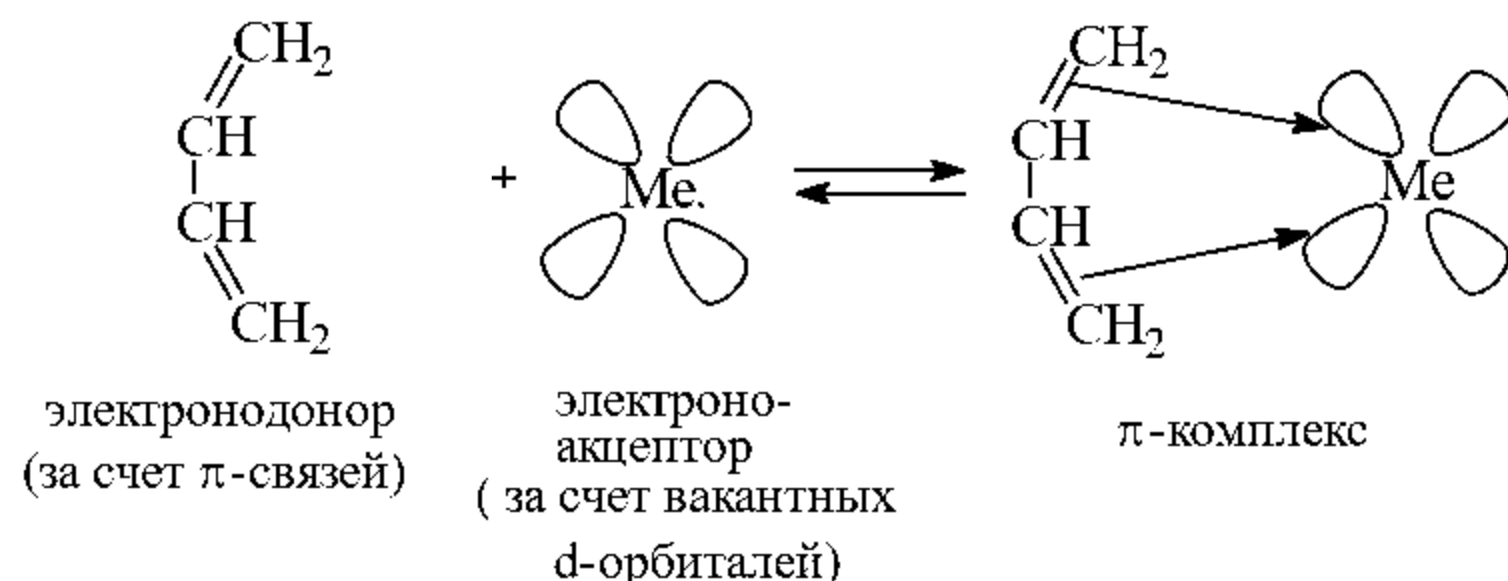


Процесс протекает по радикальному механизму с промежуточным образованием аллильной гидроперекиси, распад которой приводит к образованию спирта и кислоты.

В условиях окисления промежуточно образующиеся радикалы могут реагировать с π -связями с образованием ряда побочных продуктов.

8. Образование комплексов с солями *d*-металлов.

Сопряженные π -связи диеновых углеводородов способны реагировать в качестве оснований Льюиса с соединениями *d*-металлов (кислот Льюиса) с частичным переходом электронов π -связей на вакантные орбитали металлов:



В качестве переходных металлов могут реагировать соли платины (K_2PtCl_6), меди (Cu_2Cl_2), карбонилы железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) и некоторые другие соединения.

Как правило, π -комплексы диенов неустойчивы и разлагаются при нагревании или под воздействием более сильных электронодонорных соединений.

9. Реакции 1,4-циклоприсоединения.

C=CC=C + C=CC=O >> C1C=CC=CC1C=O

дие́н
(дивинил)
 +
 дие́нофил
(акролеин)
 →
 3-циклогексенкарбальдегид

малеиновый ангидрид $\left(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} = \text{O} \\ || \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{C} \diagup \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)$ и некоторые другие.

За разработку и широкое применение реакций диенового синтеза О. Дильс и К. Альдер в 1950 г. были награждены Нобелевской премией.

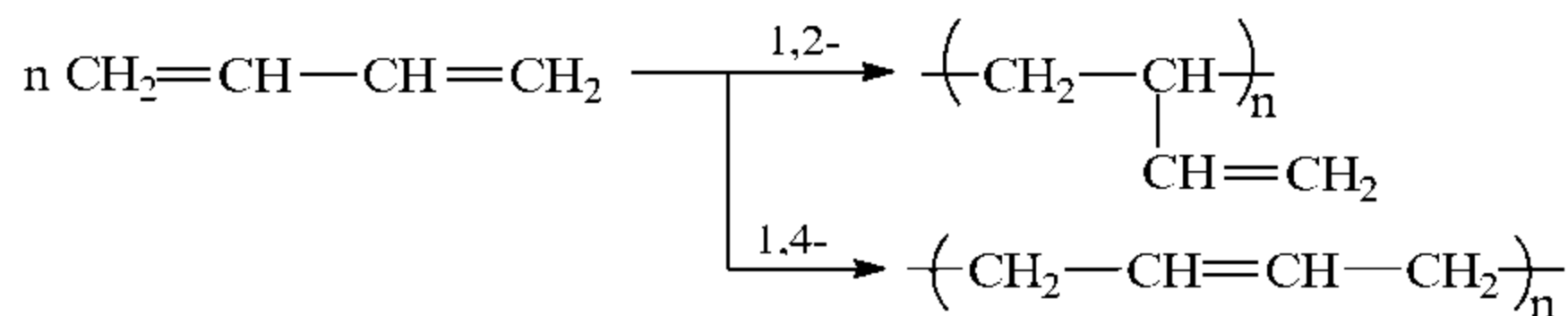
10. Димеризация.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ // \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \\ // \\ \text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ // \\ \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ // \quad | \\ \text{CH} \quad \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

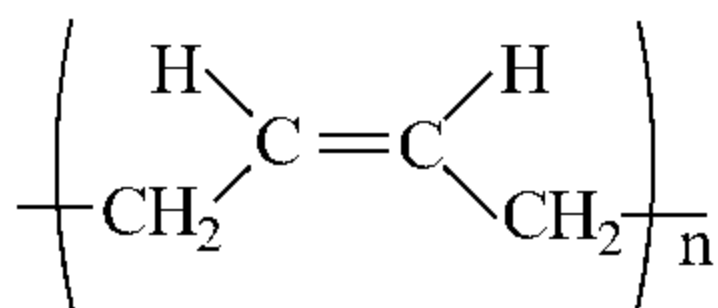
4-винилциклогексен

11. Полимеризация. Каучуки.

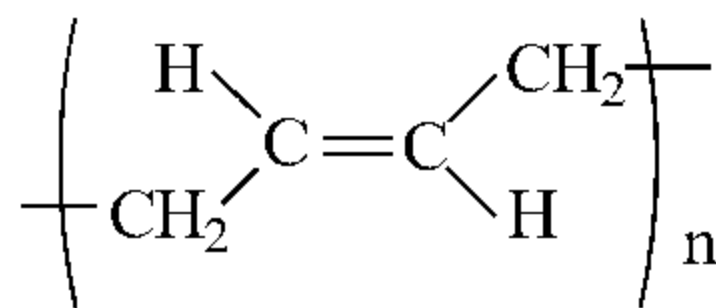
Полимеризация может идти по радикальному, катионному или анионному механизму (см. главу «Алкены») с образованием продуктов 1,2-, 1,4- или смешанного присоединения:



Обычно условия полимеризации подбирают для получения продуктов 1,4-присоединения с образованием цис- или транс-полимеров:



цис-полимер



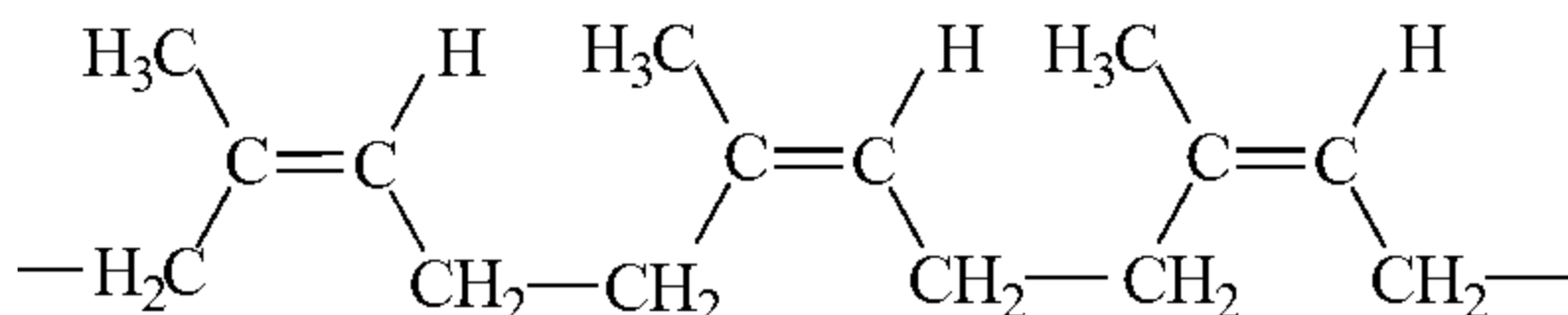
транс-полимер

При использовании в качестве катализаторов (инициаторов) перекисных соединений (типа гидроперекиси изопропилбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$) процесс протекает по радикальному механизму с образованием нестереорегулярного (атактического) каучука.

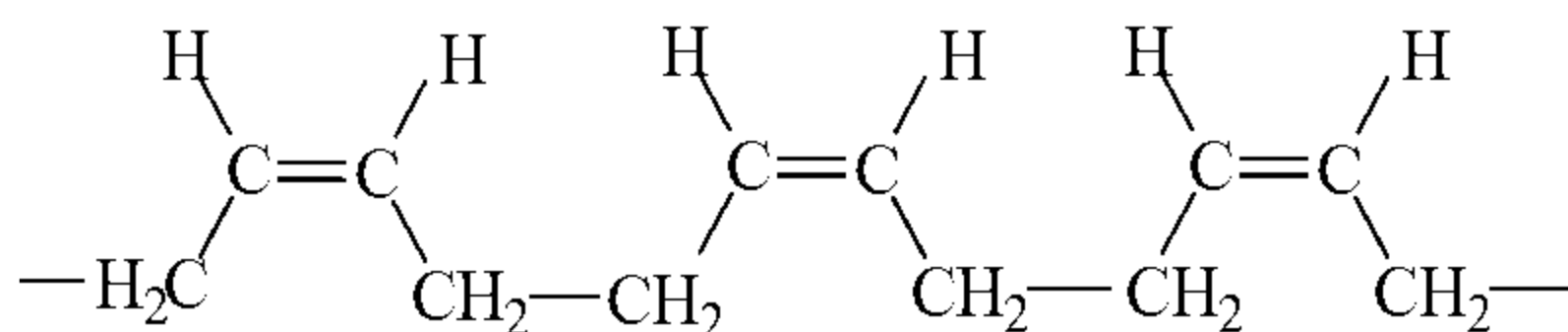
Применение катализаторов Циглера — Натта или алкиллитиевых соединений позволяет получить стереорегулярный цис-каучук, обладающий высокими эксплуатационными свойствами.

При полимеризации только одного мономера (сопряженного диена) получают гомополимер, если используется смесь мономеров (сопряженный диен и алкен) — сополимер.

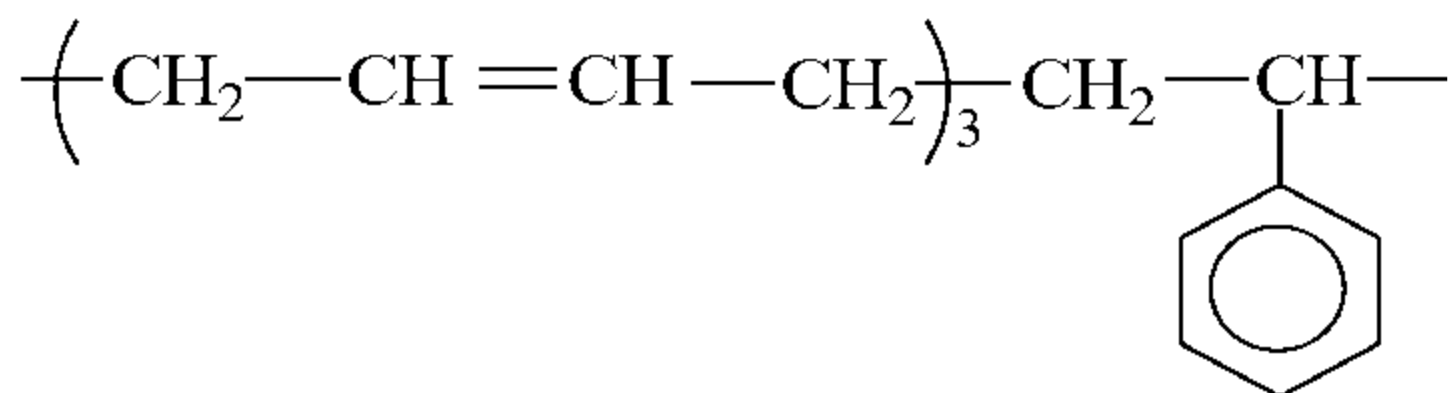
Координационной полимеризацией изопрена в присутствии катализаторов Циглера — Натта получают цис-полиизопрен (каучук СКИ), по строению и свойствам являющийся идентичным натуральному каучуку (цис-полиизопрен):



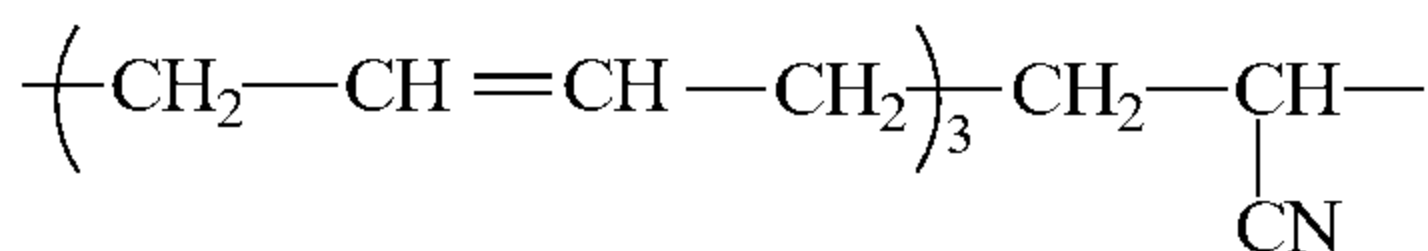
Полимеризация дивинила под действием катализатора Циглера — Натта позволяет получить цис-1,4-полибутадиен (каучук СКД), сопоставимый по свойствам с натуральным каучуком:



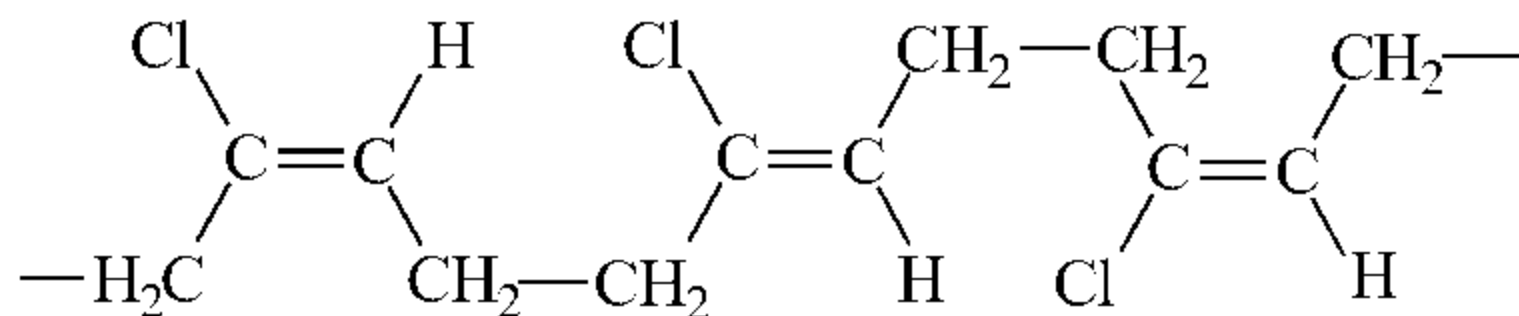
Сополимеризация дивинила (3 части) со стиролом (1 часть) дает самый распространенный нестереорегулярный дивинилстирольный каучук (каучук СКС), применяемый для изготовления автомобильных шин:



Масло- и бензостойкие нитрильные каучуки (каучук СКН) получают сополимеризацией дивинила и нитрила акриловой кислоты:



Для изготовления высокоэластичных хлоропреновых каучуков используют радикальную полимеризацию хлоропрена (2-хлор-1,3-бутадиен):

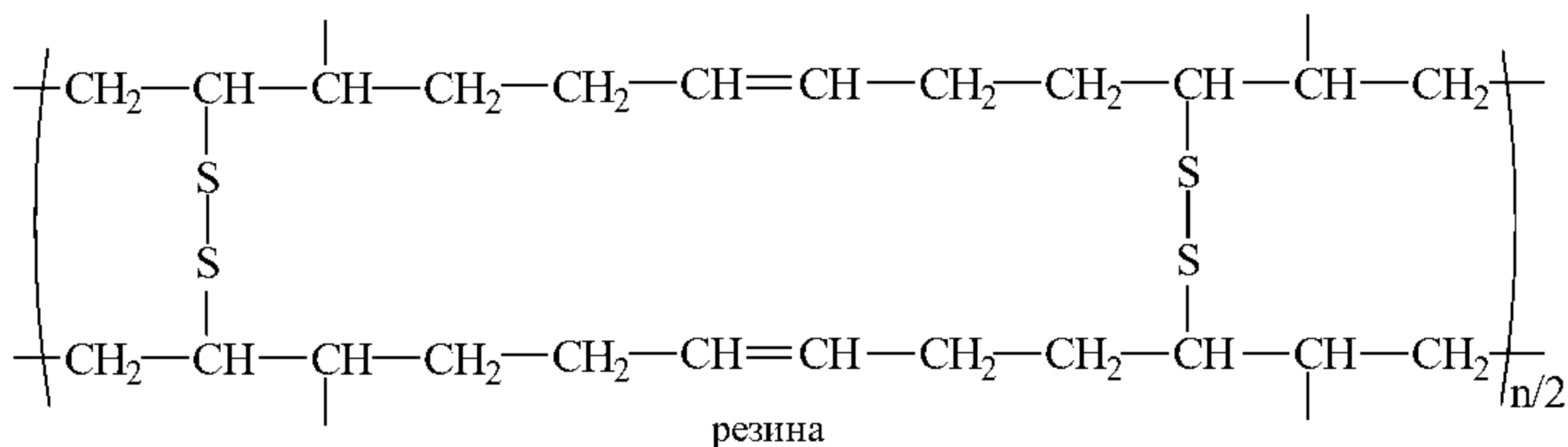
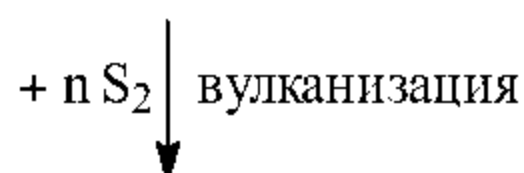
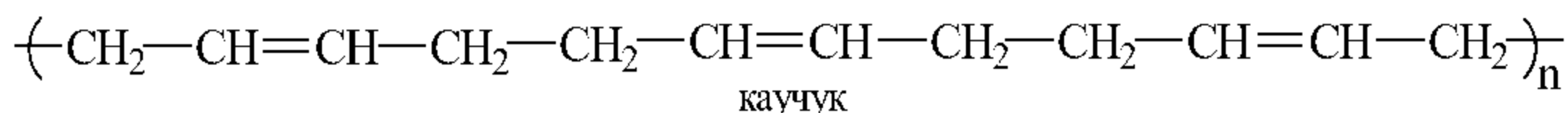


Каучуки являются полимерами с макромолекулами линейного строения, и из-за слабого межмолекулярного взаимодействия макромолекул их нельзя использовать для производства полимерных изделий определенной формы и других заданных свойств. Каучуки самопроизвольно изменяют форму и расплываются при нагревании, обладают высокой липкостью, хорошо растворяются в органических растворителях и т. д.

Каучук является промежуточным продуктом и используется для производства резины.

Резина представляет собой полимер, в котором линейные макромолекулы каучука сшиты поперечными ковалентными связями с использованием вулканизирующего агента (сера, серосодержащие соединения, перекиси, соединения металлов и т. д.).

При использовании в качестве вулканизирующего агента серы процесс происходит следующим образом:



Степень сшивки макромолекул каучука определяет свойства резины и регулируется количеством добавленного вулканизирующего агента и условиями процесса вулканизации.

Резина обладает высокой механической устойчивостью, термостойкостью, не растворяется в органических растворителях.

2.3.4.5. Отдельные представители и применение сопряженных диенов

1,3-Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — бесцветный газ с резким запахом. В промышленности получают из этилового спирта, *n*-бутана, бутиленов и ацетилена. Один из основных мономеров для получения каучука и латексов, применяется также для синтеза других промышленных продуктов, в том числе перхлордивинила — средства для борьбы с филлоксерой на виноградных плантациях.

Изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ — бесцветная жидкость. Является структурным компонентом большой группы важнейших природных соединений, природного каучука, терпенов, каротиноидов. Является одним из основных мономеров при получении синтетического каучука. Главные способы промышленного получения: дегидрирование изопентана и изопентенов, получение из пропилена, синтез из ацетилена.

РАЗДЕЛ 2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

ГЛАВА 3. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

К алициклическим углеводородам относятся алифатические соединения с углеродным скелетом циклического строения.

В зависимости от кратности углерод-углеродных связей цикла алициклические углеводороды делятся на насыщенные (циклоалканы) и ненасыщенные, с одной и большим количеством двойных связей (циклоалкены, циклодиены, циклотриены и т. д.), с тройной связью (циклоалкины).

По количеству циклов в составе молекулы алициклические углеводороды подразделяются на моноциклические, ди-, три-, а в общем случае — полициклические соединения.

3.1. Циклоалканы

К циклоалканам (циклопарафинам, цикланам, полиметиленам) относятся насыщенные алициклические углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} ($n \geq 3$). Название «полиметилены» связано с наличием трех, четырех и большего количества метиленовых CH_2 -групп в составе цикла.

3.1.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

По количеству атомов углерода в цикле различают следующие циклоалканы:

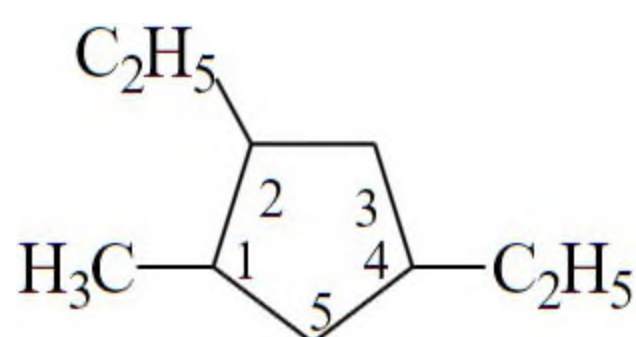
- а) малые (3–4 атома);
- б) нормальные (от 5 до 7 атомов);
- в) средние (от 8 до 11 атомов);
- г) большие или макро (от 12 атомов и более).

В таблице 8 приведены формулы и названия наиболее важных циклоалканов, а также применяющиеся упрощенные формулы, в которых углеродные кольца изображаются геометрическими фигурами: циклопропановое кольцо — треугольником, циклобутановое — квадратом, циклопентановое — пятиугольником, циклогексановое — шестиугольником. При этом подразумевается, что атомы углерода находятся в вершинах многоугольника и с ними связаны по два атома водорода (если не указаны заместители).

По рациональной номенклатуре цикланы рассматриваются как замкнутые цепочки, построенные из метиленовых групп.

Номенклатура ИЮПАК для циклических соединений сохраняет принципы построения названий ациклических соединений, хотя и включает некоторые дополнения.

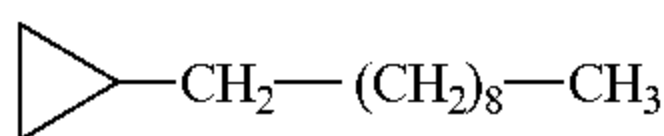
Циклоалканы имеют те же названия, что и алканы с соответствующим числом атомов углерода, но с прибавлением префикса цикло-. При наличии в цикле заместителей указываются номера атомов углерода кольца, у которых они расположены. Нумерация проводится таким образом, чтобы атомы цикла с заместителями получили наименьшие значения:



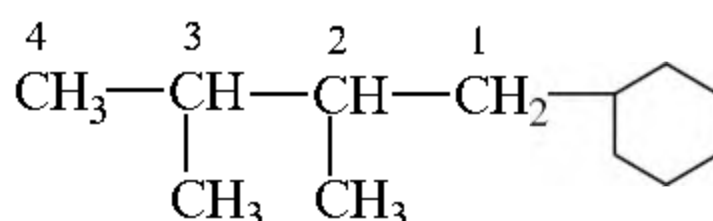
1-метил-2,4-диэтилциклопентан

Если циклические соединения содержат сложные по строению алифатические цепи и простой цикл, то название строится в виде производного ациклического углеводорода, содержащего в качестве заместителей циклоалкильные группы. При этом циклические радикалы называют по аналогии с ациклическими заменой окончания -ан на -ил.

Например:



1-циклопропилдекан



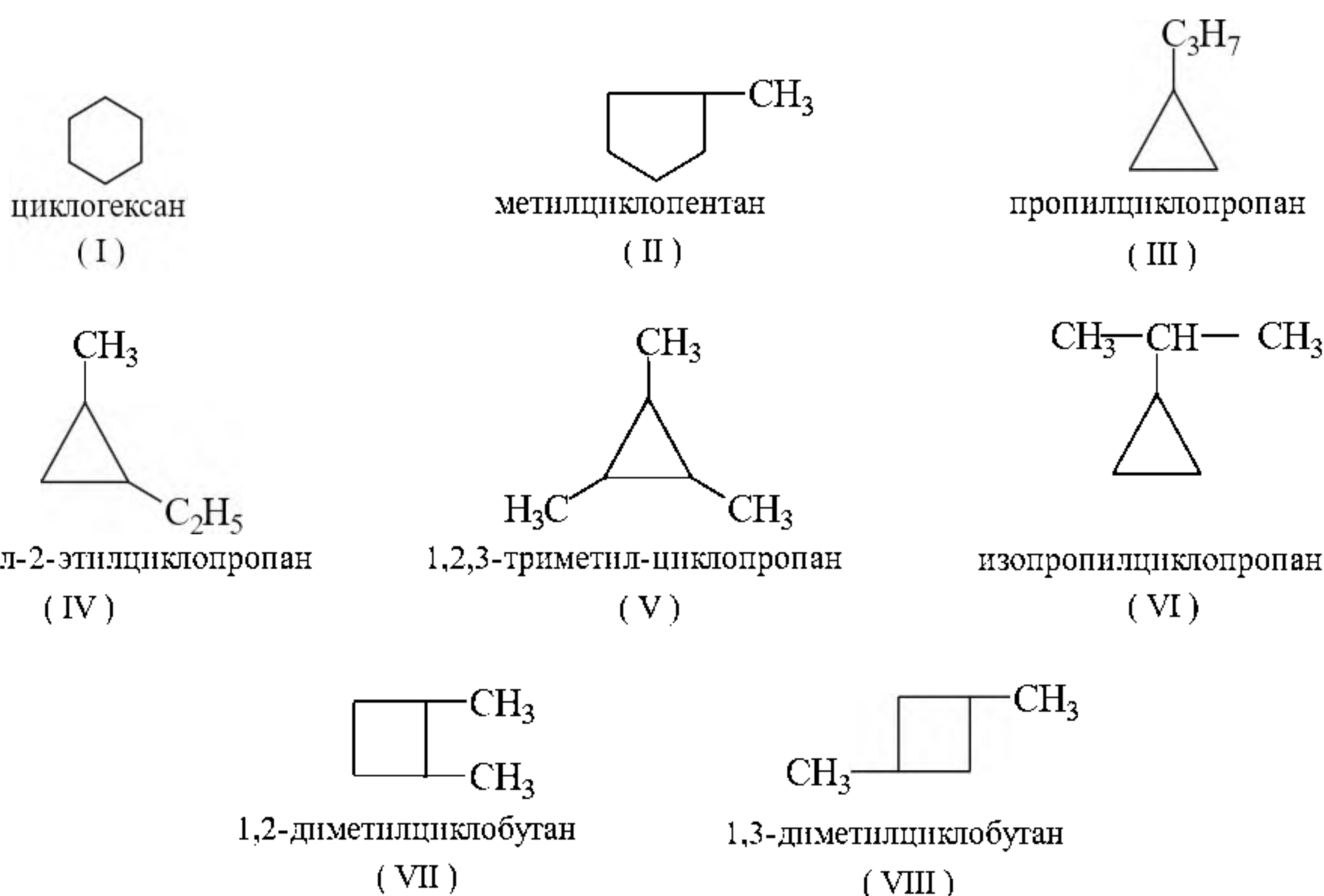
2,3-диметил-1-циклогексилбутан

Таблица 7

Основные физические свойства циклоалканов

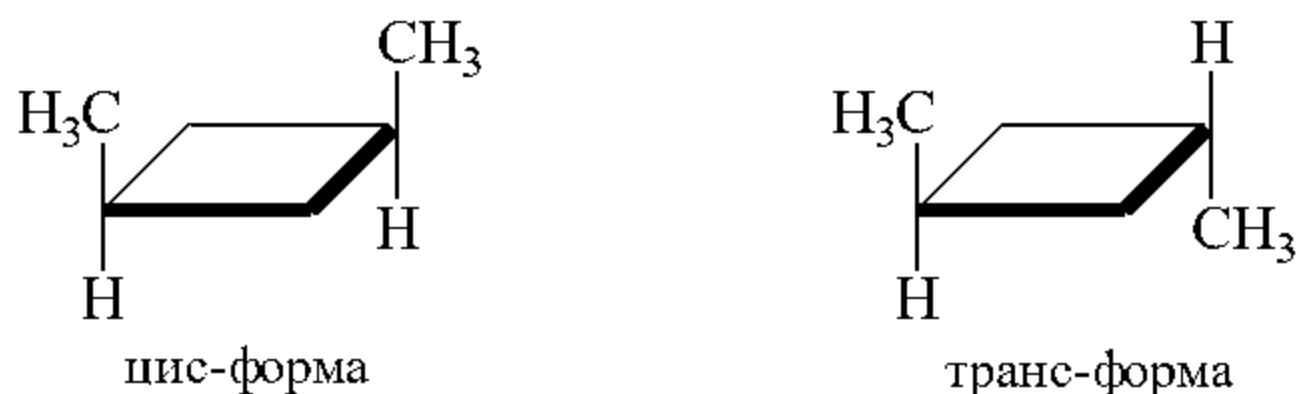
Формула	Название	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность ρ , г/см ³
C_3H_6 ;	Циклопропан, триметилен	-126,6	-32,8	0,720 (при -79°C)
C_4H_8 ;	Циклобутан, тетраметилен	-90,0	12,9	0,700
C_5H_{10} ;	Циклопентан, пентаметилен	-93,3	49,5	0,745
C_6H_{12} ;	Циклогексан, гексаметилен	6,5	81,4	0,778
C_8H_{16} ;	Циклооктан, октаметилен	14,3	148 (при $464,17 \cdot 10^2$ Па)	0,830

Структурная изомерия циклоалканов связана с различной величиной циклов (I, II), видом и строением заместителей (изомерия радикалов (III, IV, V, VI) и их расположением (VII, VIII)):



Для цикланов характерны различные виды стереоизомерии: геометрическая, конформационная (поворотная), оптическая.

Геометрическая изомерия возникает при наличии в цикле нескольких заместителей, расположенных у различных атомов углерода. Если заместители находятся по одну сторону кольца, то такие стереоизомеры называются *цис*-изомерами, по разные стороны — *транс*-изомерами:

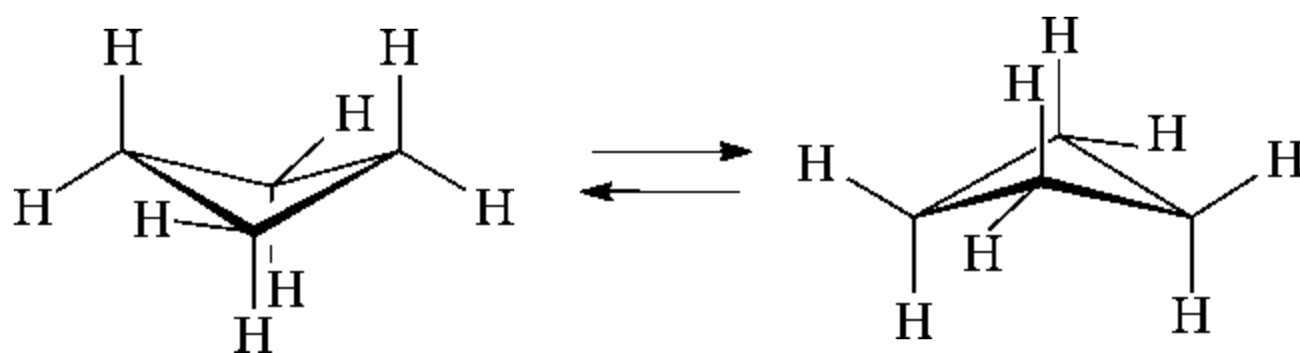


Конформационная (поворотная) изомерия алициклических соединений возникает из-за ограничений вращения углеродных атомов вокруг простых связей, образующих цикл.

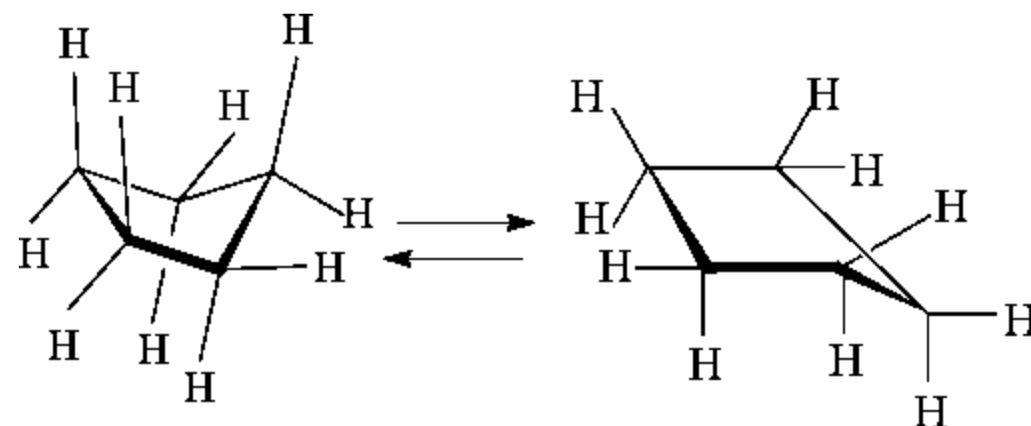
В процессе образования различных поворотных изомеров образуются молекулы, различающиеся внутренней энергией по следующим основным причинам: отклонения валентных углов атомов углеродного скелета от валентного угла sp^3 -гибридизированного атома углерода (угловое или байеровское напряжение); отклонения пространственной ориентации атомов углерода кольца от наиболее выгодной заторможенной конформации по Ньюмену (с минимальной внутренней энергией) и образование наиболее энергоемкой заслоненной конформации (торсионное напряжение).

В зависимости от количества атомов углерода циклоалканы могут иметь плоское углеродное кольцо (циклопропан) или изогнутые циклы.

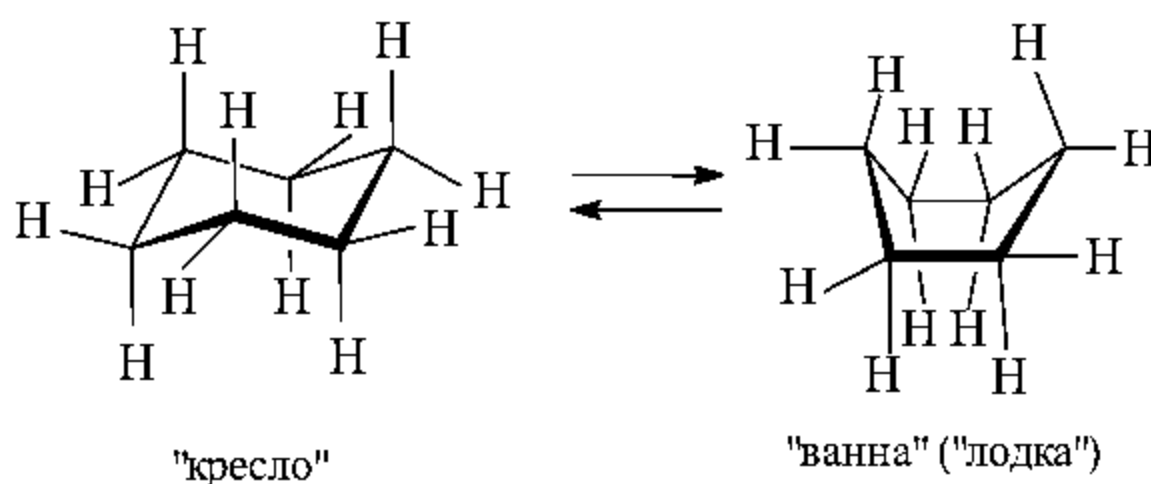
Молекула циклобутана не имеет плоскостного строения, а слегка изгибается, образуя двугранный угол приблизительно 170° , что позволяет частично уменьшить внутреннюю энергию заслоненной конформации и имеет два конформационных изомера:



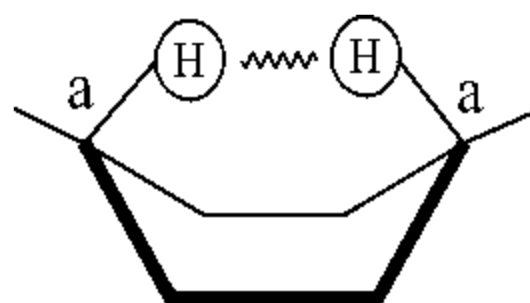
Циклопентан, в основном для уменьшения энергии заслоненных СН-взаимодействий, принимает изогнутую структуру «открытого конверта»:



Молекула циклогексана для сохранения валентных углов атомов углерода в sp^3 -гибридизации ($109^\circ28'$) принимает конформации «кресла» и «ванны» без углового напряжения:

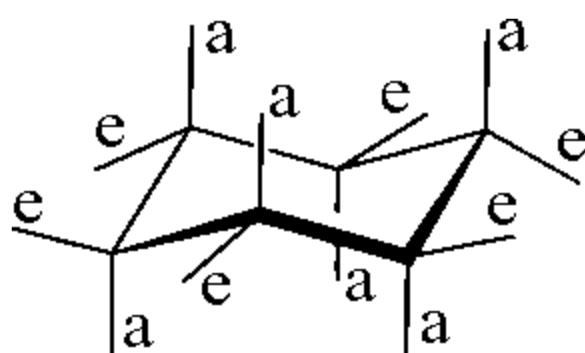


Равновесие смещено в сторону конформации «кресло» из-за ее меньшей внутренней энергии. Смещению равновесия в сторону «кресло» способствует и эффект пространственного отталкивания «флажштоковых» атомов водорода конформации «ванна» («лодка»):



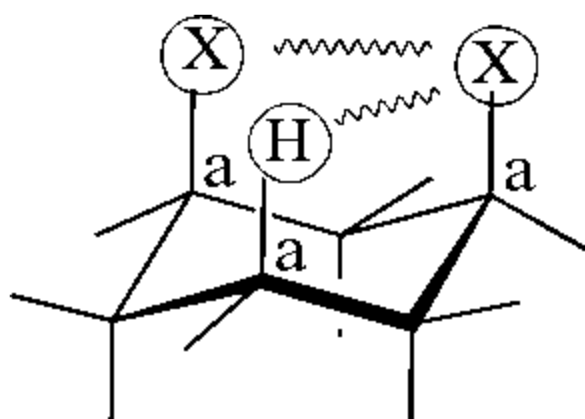
Исходя из изложенного, видно, что в обычных условиях молекулы циклогексана находятся преимущественно в конформации «кресло», что подтверждается строением многих природных соединений.

В конформации «кресло» С–Н-связи по ориентации в пространстве разделяются на две группы: шесть С–Н-связей располагаются параллельно оси с чередованием «вверх-вниз» и называются аксиальными (а-связями), шесть других С–Н-связей направлены радиально в сторону от кольца — экваториальные (е-связи):



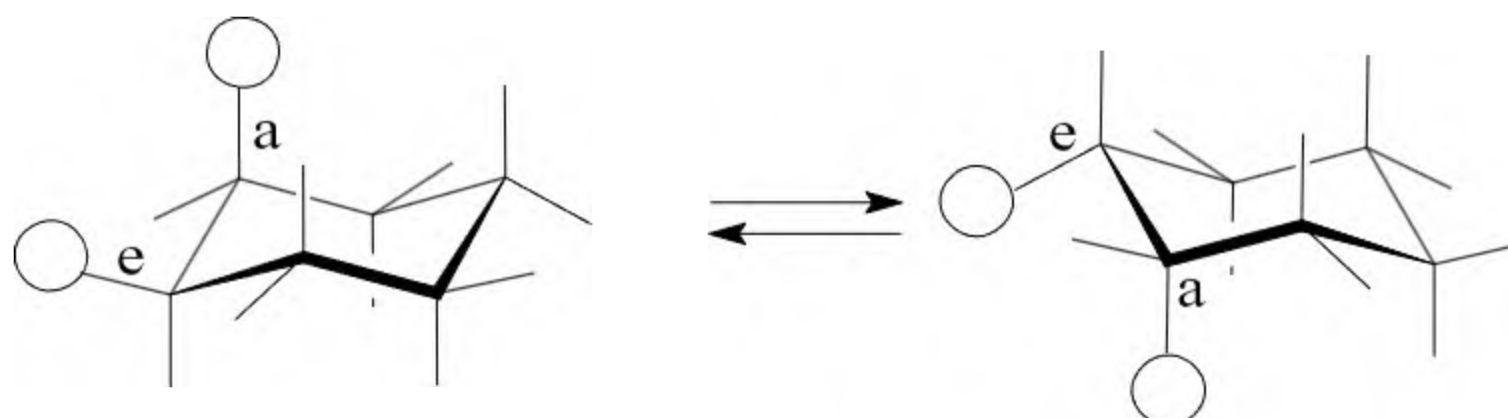
Для замещенных циклогексана заместители предпочтительно занимают более энергетически выгодное экваториальное положение.

Если заместитель занял аксиальное положение, то из-за пространственного взаимодействия с другим аксиальным заместителем или атомом водорода происходит отталкивающее перекрывание электронных орбиталей и внутренняя энергия конформационного изомера повышается:



Экваториальные заместители более удалены друг от друга, и поэтому отталкивание между ними минимально.

Как и для других поворотных изомеров, для конформации «кресло» существуют две формы, находящиеся в равновесии друг с другом и отличающиеся только аксиальным и экваториальным положением заместителей:



Процесс перехода заместителя из аксиального положения в экваториальное и наоборот называется инверсией цикла.

Оптическая изомерия возникает только в некоторых циклоалканах, молекулы которых не имеют плоскости симметрии (см. раздел «Оптическая изомерия»).

3.1.2. Строение и основные закономерности химических реакций циклоалканов. Внутренняя энергия и реакционная способность молекул

Свойства и направления химических реакций циклоалкановых соединений во многом зависят от размера углеродного цикла: наиболее реакционноспособны циклоалканы с малым циклом C_3 и C_4 , а наименее — с величиной цикла C_6 и более.

Результаты экспериментальных исследований относительной стабильности различных циклоалканов по величинам теплоты сгорания молекул (количеству тепла, выделяющегося при сгорании 1 моля соединения до двуокиси углерода и воды) в расчете на CH_2 -группу (рис. 25) показывают, что малые циклы (C_3 и C_4) обладают высокой внутренней энергией и поэтому обладают повышенной реакционной способностью.

Циклоалканы с C_5 и большим числом атомов углерода выделяют энергию сгорания (следовательно, и содержат ее) в количествах, сравнимых с ациклическими насыщенными углеводородами (659,03 кДж/моль) из-за неплоскостного строения углеродного скелета молекул, и поэтому являются устойчивыми соединениями с типичными химическими свойствами алканов.

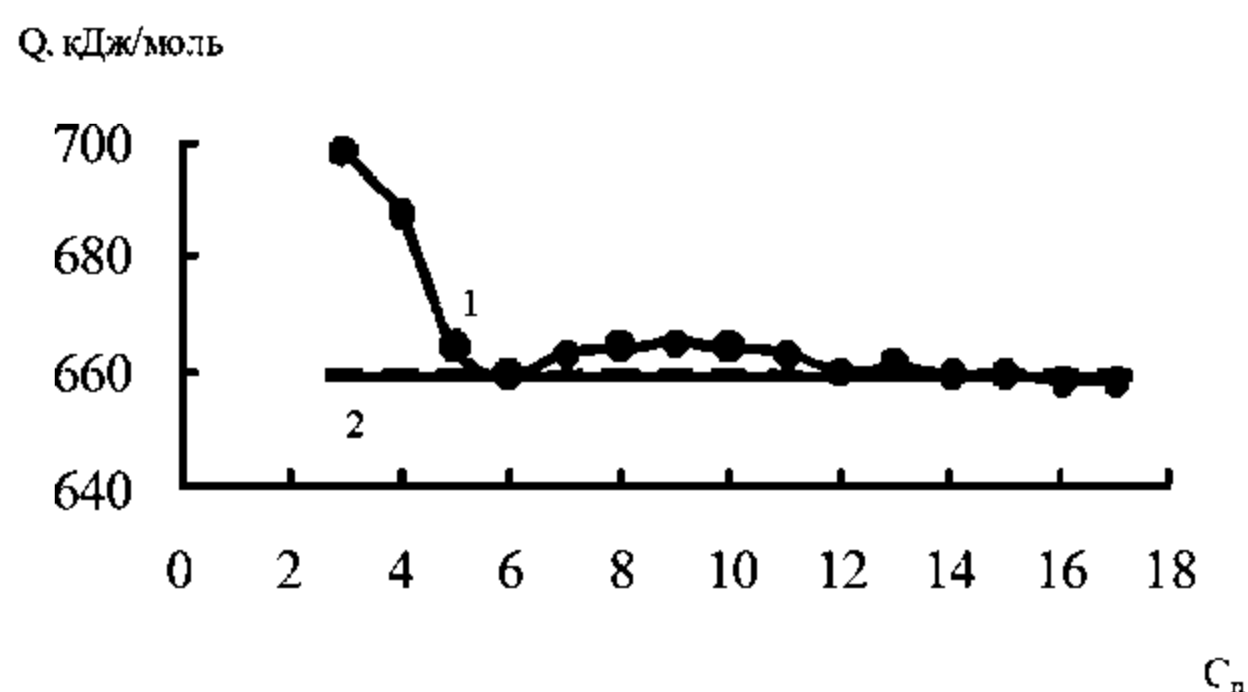
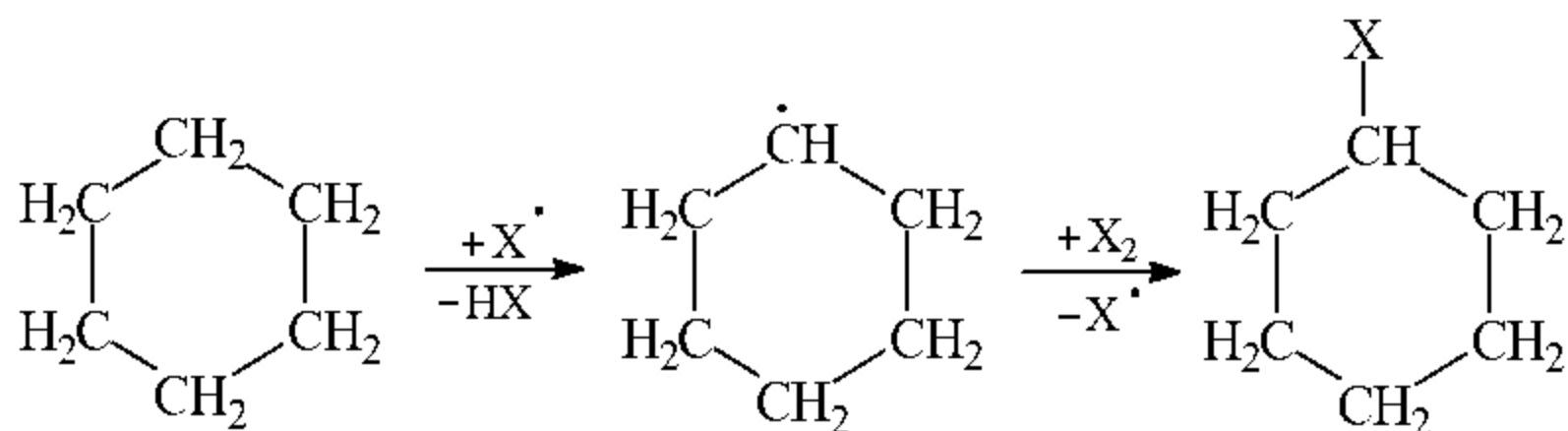


Рис. 25

Теплоты сгорания циклоалканов (1) и алканов (2) в расчете на CH_2 -группу (Q, кДж/моль):
C_n — число атомов углерода

Минимальная теплота сгорания циклогексана обусловлена высокой стабильностью из-за низкой внутренней энергии конформационных структур молекулы. В неплоскостных конформациях циклогексана отсутствует угловое напряжение валентных углов атомов углерода, а в конформации типа «кресло» в минимальной степени проявляются и стерические взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Ковалентные связи атомов углерода кольца образуются по σ -типу за счет перекрывания sp^3 -гибридизированных орбиталей углерода вдоль линии, соединяющей ядра атомов.

Поскольку природа химических связей аналогична алканам, то и типичными реакциями циклогексана, циклопентана и других цикланов с большим числом атомов углерода в цикле являются реакции радикального замещения:



В молекуле циклопропана σ -связи отличаются от обычных, характерных для атомов углерода, находящихся в состоянии sp^3 -гибридизации. Это связано с тем, что максимумы перекрывания электронных орбиталей атомов углерода циклопропанового кольца находятся не на прямой, соединяющей ядра, а расположены снаружи (изогнутые связи) — см. рисунок 26.

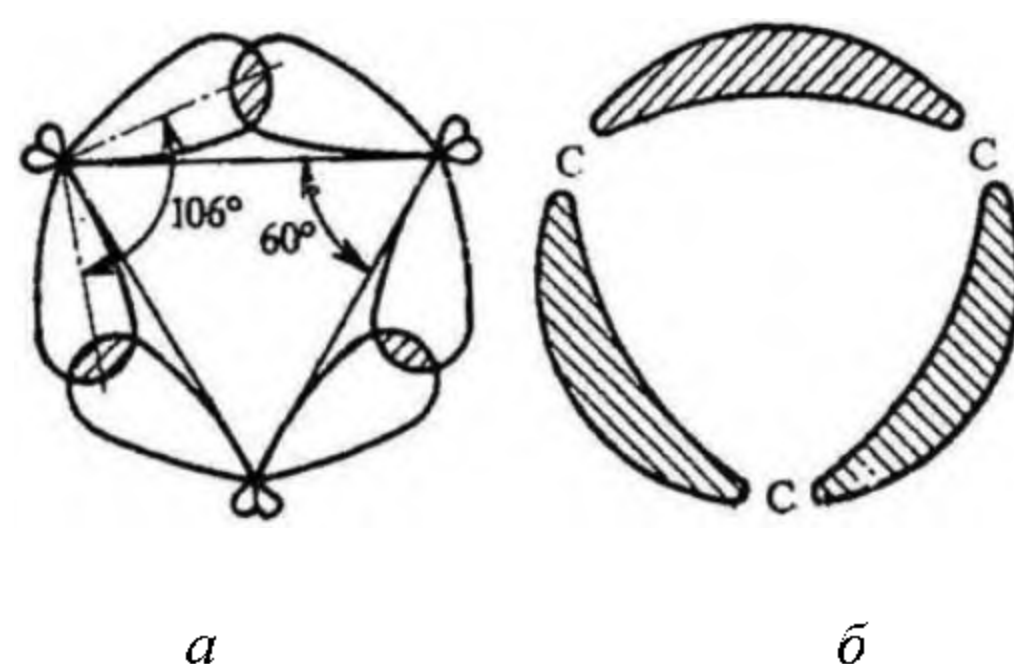


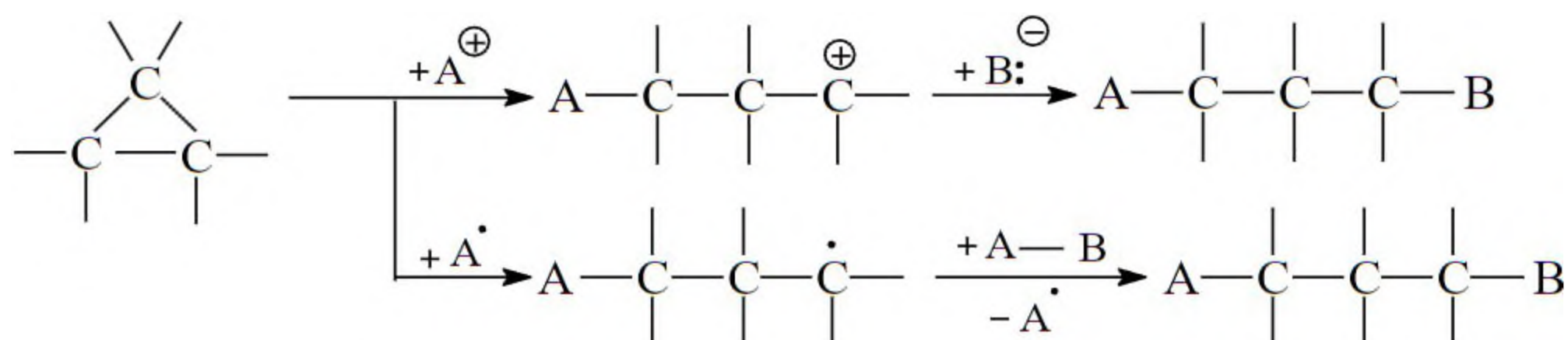
Рис. 26

Строение циклопропана (а); «банановые связи» (б)

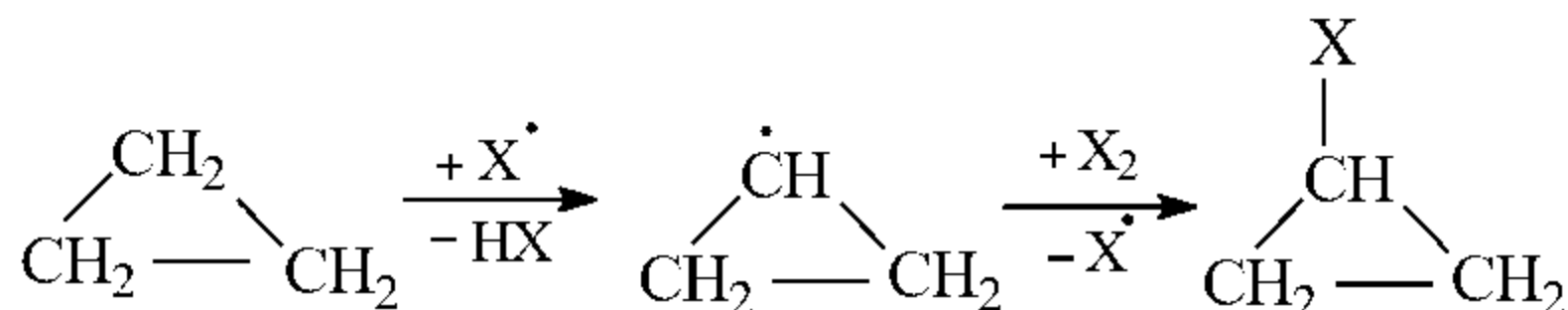
Такое явление приводит к уменьшению напряжения, так как угол между связями увеличивается от 60 до 106°, а сами связи приобретают частично ненасыщенный характер.

Образующиеся С–С-связи циклопропана называют «банановыми», по прочности они занимают промежуточное положение между π - и σ -связями.

Неполное перекрывание sp^3 -орбиталей атомов углерода обуславливает пониженную устойчивость цикла (рис. 25, 26) и способность протекания реакций присоединения по электрофильному механизму, а в условиях образования радикалов — по радикальному:



В присутствии радикалов с высокой реакционной способностью возможны и реакции радикального замещения:



Наибольшая стабилизация промежуточно образующихся карбокатионов или радикалов, природа реагента и условия процесса определяют путь реакции и состав основных продуктов.

Молекула циклобутана по электронному строению углерод-углеродных связей кольца напоминает молекулу циклопропана, но из-за меньшего углового напряжения (вследствие неплоскостного строения) степень перекрывания sp^3 -орбиталей атомов углерода больше, и поэтому ненасыщенность молекулы проявляется в меньшей степени, а усиливаются свойства σ -связей.

3.1.3. Способы получения циклоалканов

1. Из природных источников.

Циклоалканы и их производные широко представлены в природе. Они входят в состав нефти, эфирных масел и некоторых других природных соединений.

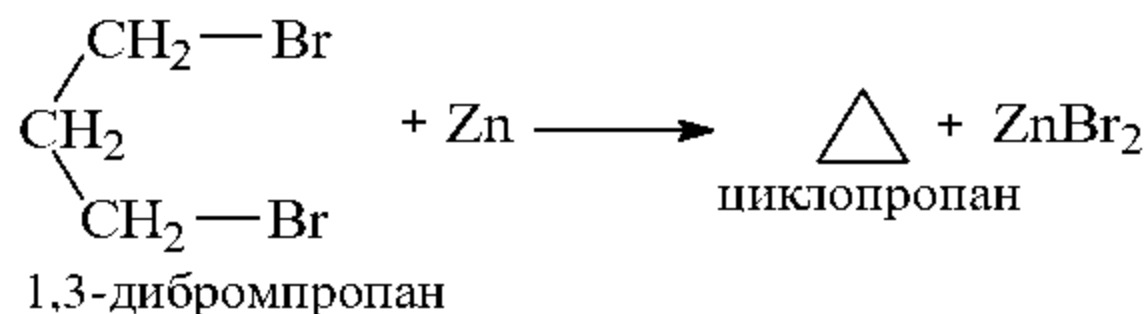
Нефть является основным природным источником цикланов с пятью и шестью атомами углерода в цикле, содержание которых в нефти отдельных месторождений превышает 50%. Это дало основание В. В. Марковникову назвать этот класс соединений нафтенами (от *греч.* нефта — нефть).

В эфирных маслах циклоалканы присутствуют в виде терпеновых углеводородов и их производных.

В растительных и животных тканях широко распространены кислородсодержащие циклические соединения в виде производных гексагидроксициклогексана (инозиты).

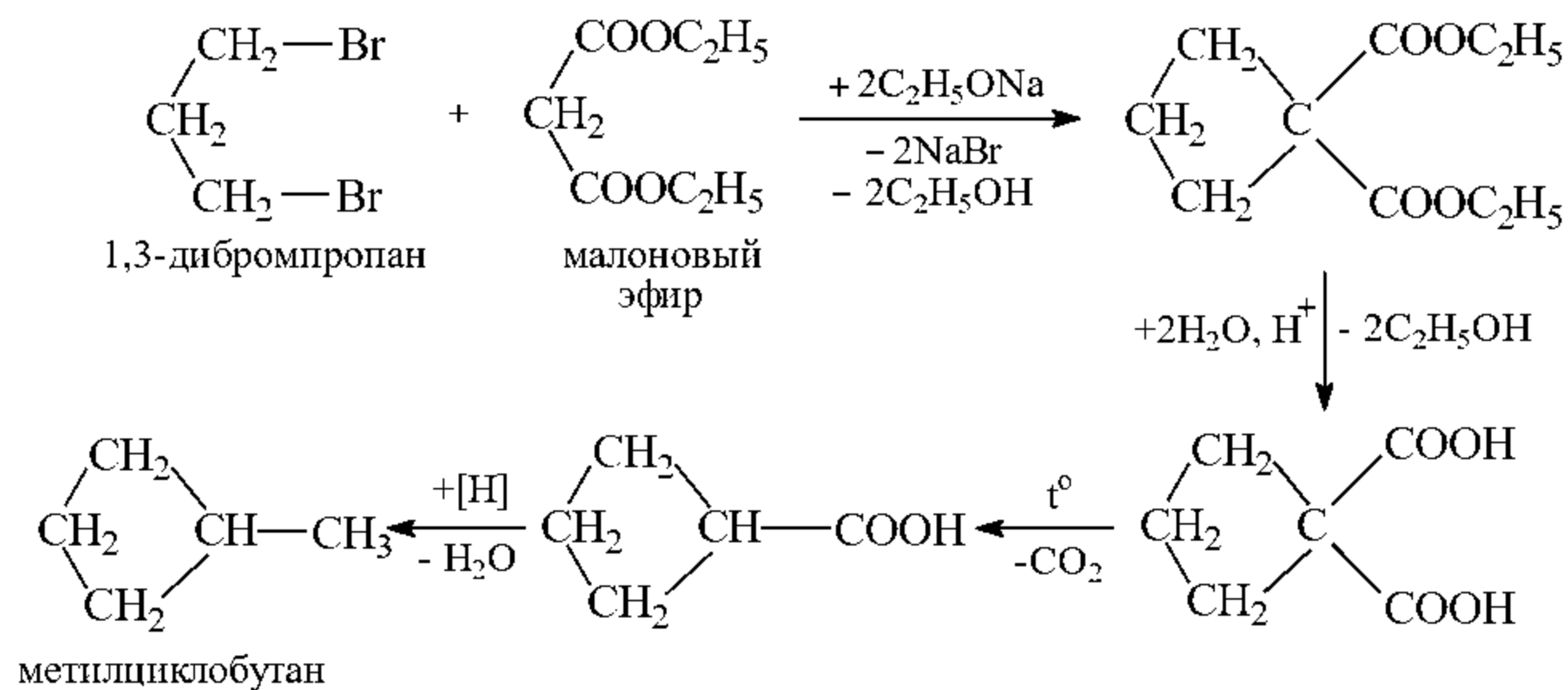
2. Из дигалогенопроизводных алканов.

Этот и другие аналогичные способы получения циклоалканов основаны на стандартных методах образования углерод-углеродных связей, но только с проведением циклизации.



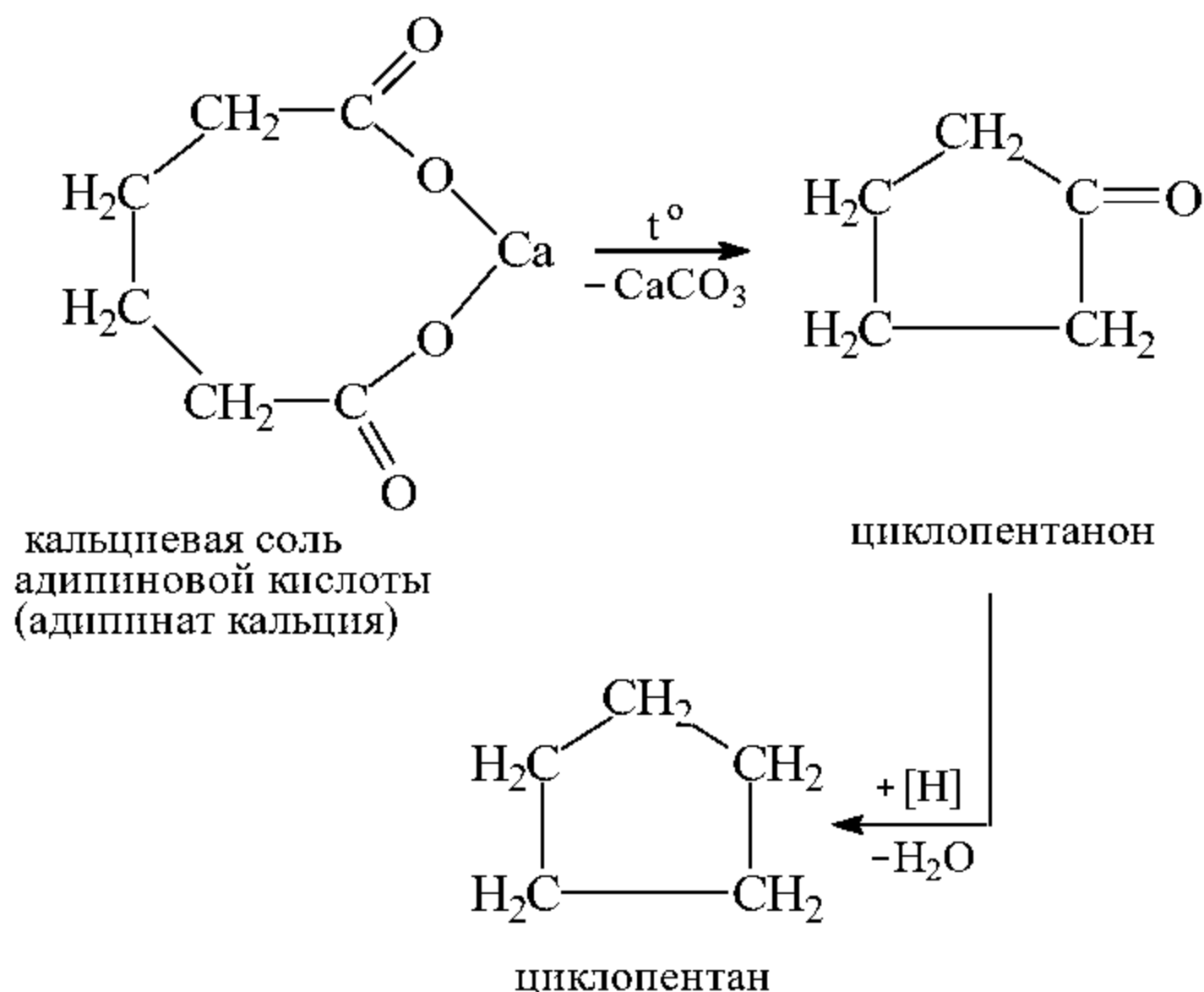
Для отнятия галогенов используются металлический натрий или цинковая пыль в спиртовом растворе. Способ особенно удобен для получения трех- и четырехчленных циклов; циклы, содержащие пять и более атомов углерода, этим методом синтезируются с трудом.

3. Взаимодействие дигалогенопроизводных алканов с малоновым эфиром.



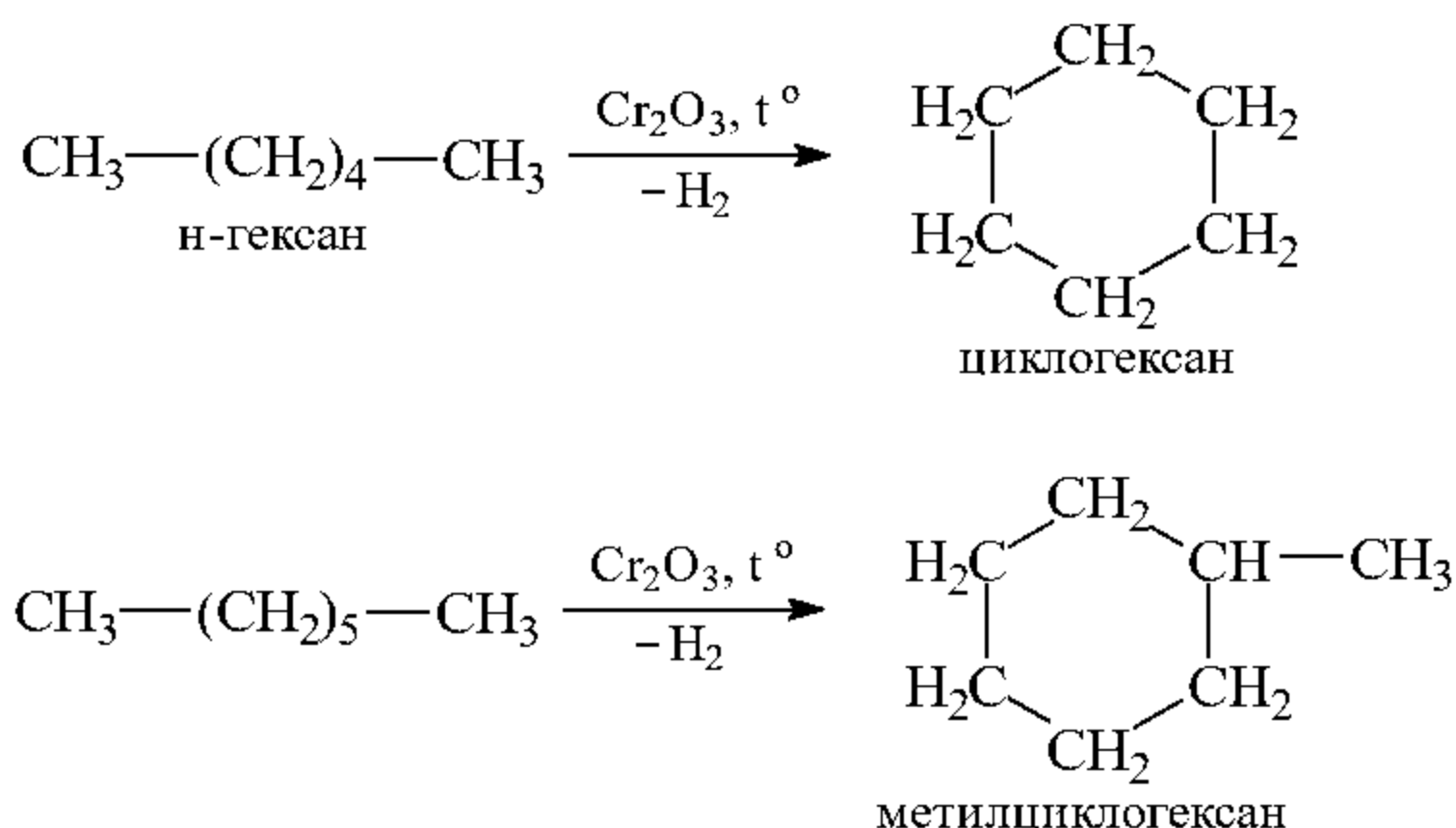
Этим методом можно получать циклоалканы с размером цикла от трех до шести, используя соответствующие дигалогенопроизводные (см. синтезы с малоновым эфиром в главе «Двухосновные кислоты»).

4. Декарбоксилирование солей двухосновных кислот.



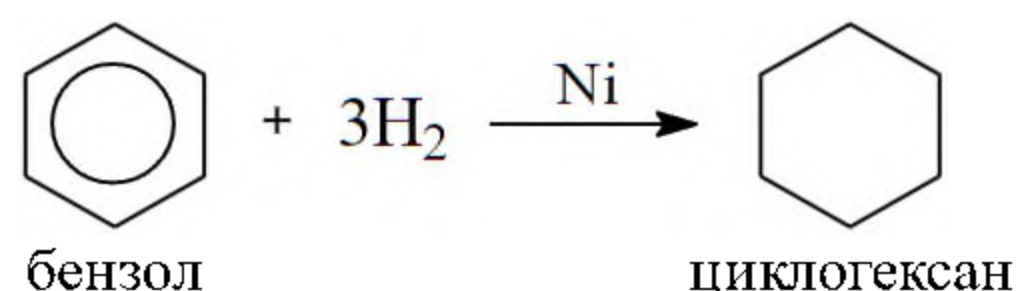
Для декарбоксилирования используют кальциевые или бариевые соли двухосновных кислот, содержащие шесть или больше атомов углерода, а также сами кислоты в присутствии оксидов этих металлов.

5. Дегидроциклизация алканов.



(см. главу «Алканы»).

6. Гидрирование ароматических углеводородов.



Каталитическое гидрирование бензола и его гомологов — наиболее важный способ получения циклогексана и его производных.

В качестве катализаторов применяют никель, платину, палладий. Температура гидрирования зависит от строения ароматического углеводорода, природы катализатора и других условий процесса.

3.1.4. Физические свойства циклоалканов

Физические свойства алициклических углеводородов сходны со свойствами соответствующих ациклических соединений.

Ограниченность вращений углерод-углеродных связей увеличивает симметричность и компактность молекул циклоалканов, усиливает и взаимодействие сил Ван-дер-Ваальса. Указанные факторы повышают температуры плавления и кипения по сравнению с соответствующими алканами, увеличивают плотность этих соединений.

Циклопропан — газ, циклобутан — жидкость, легко переходящая в пар, циклопентан, циклогексан и другие простейшие цикланы — жидкости.

Из-за низкой полярности молекул циклоалканы растворяются только в неполярных или малополярных органических растворителях и не растворяются в полярных растворителях типа воды.

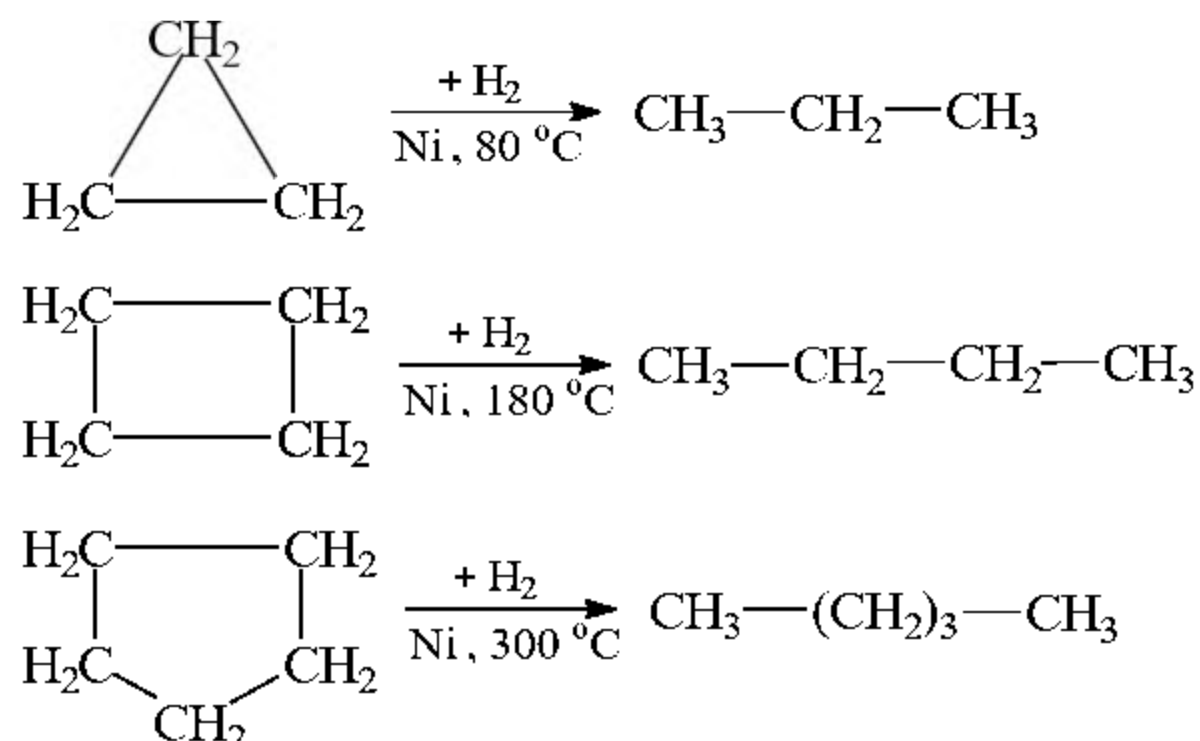
3.1.5. Химические свойства циклоалканов

В зависимости от размера цикла циклоалканы вступают в реакции присоединения (для малых циклов), реакции замещения (для циклов больших размеров) и изомеризации.

1. Гидрирование (гидрогенолиз).

В присутствии катализаторов гидрирования (платина, палладий, никель) водород разрывает трех-, четырех- и пятичленные циклы с образованием соответствующих алканов.

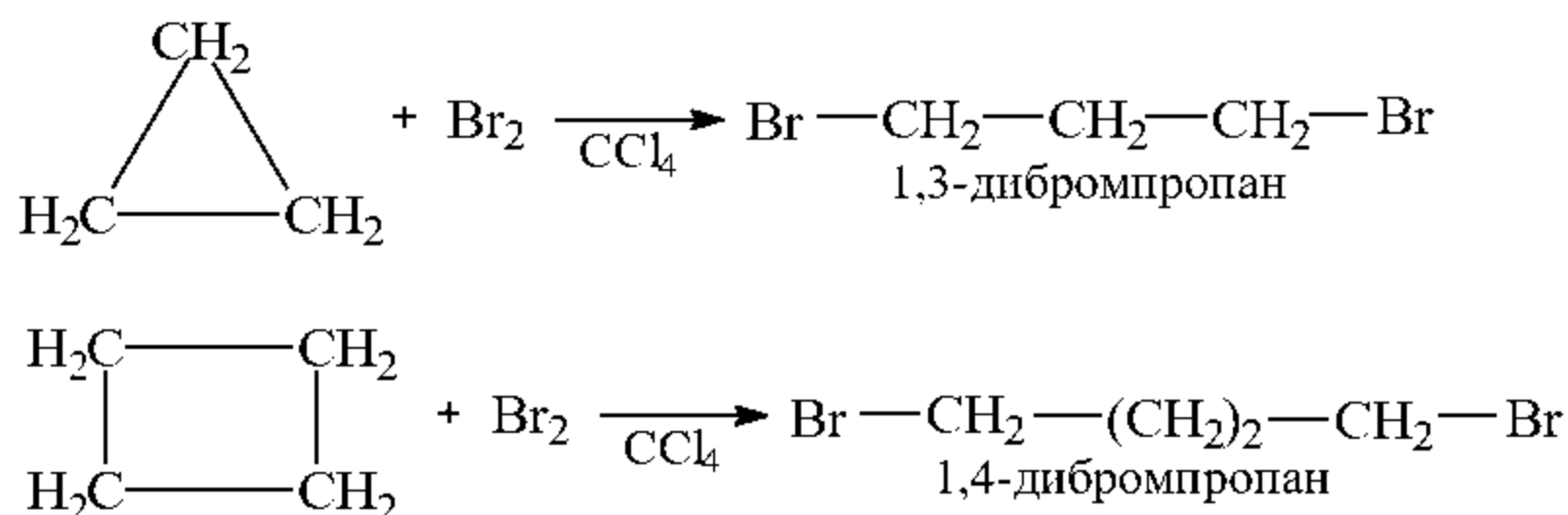
С увеличением размеров цикла его устойчивость возрастает, и для проведения гидрогенолиза требуются все более высокие температуры:



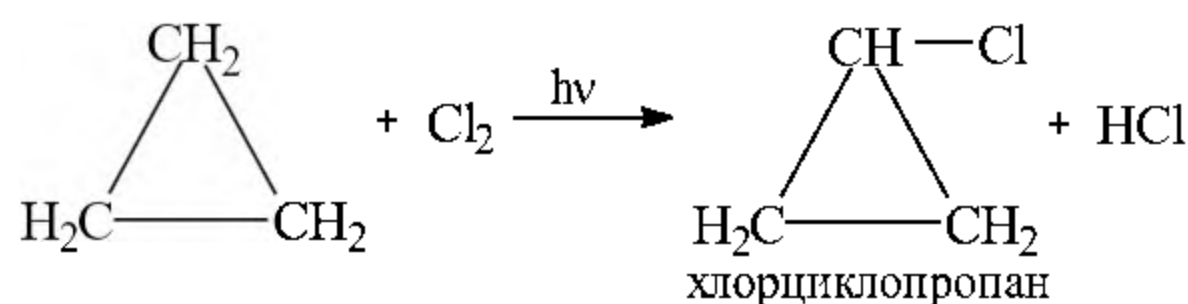
Циклоалканы с шестью и большим числом атомов углерода в цикле в реакцию гидрирования не вступают.

2. Галогенирование.

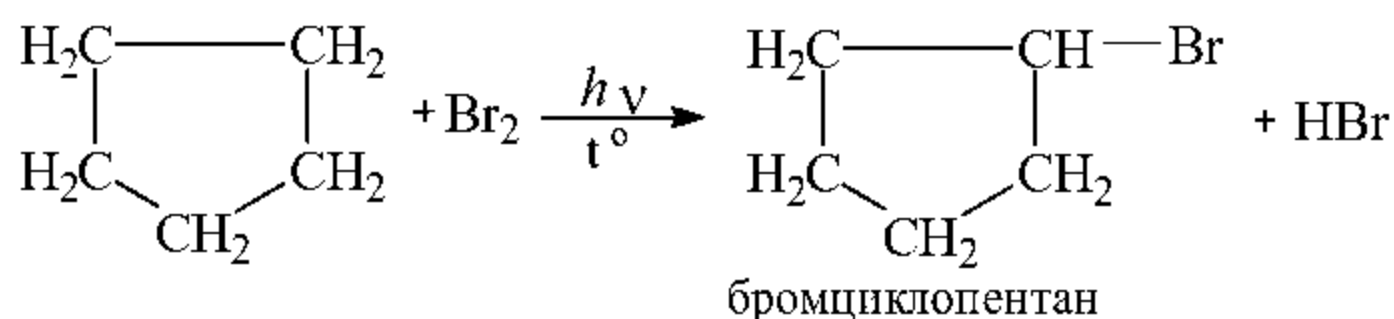
Малые (трех- и четырехчленные) циклы с галогенами вступают в реакцию присоединения с разрывом цикла в основном по электрофильному механизму (A_E):



Скорость присоединения уменьшается в ряду $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$ из-за повышения реакционной способности галогена к отрыву атома водорода от молекулы циклоалкана и протеканию конкурирующей реакции замещения по радикальному механизму (S_R):



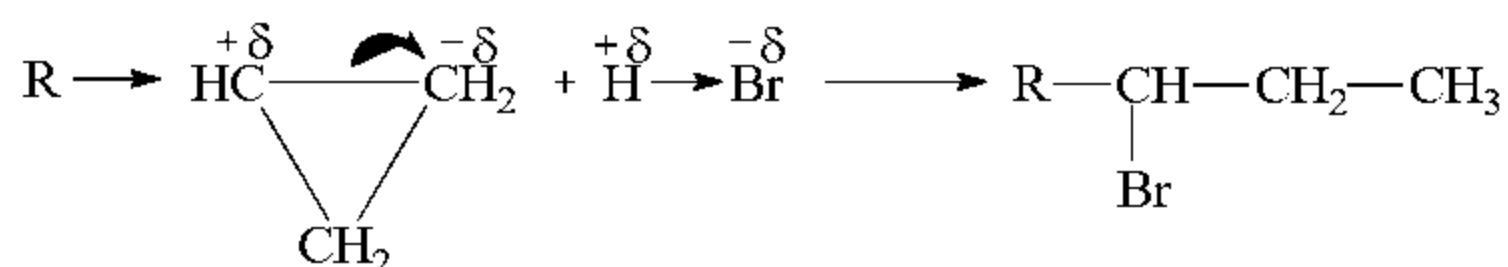
Увеличение стабильности цикла C_5 и более также способствует реакции замещения S_R :



В общем случае менее реакционноспособный и соответственно более селективный атом галогена преимущественно реагирует с наиболее ослабленной С–С или С–Н-связью.

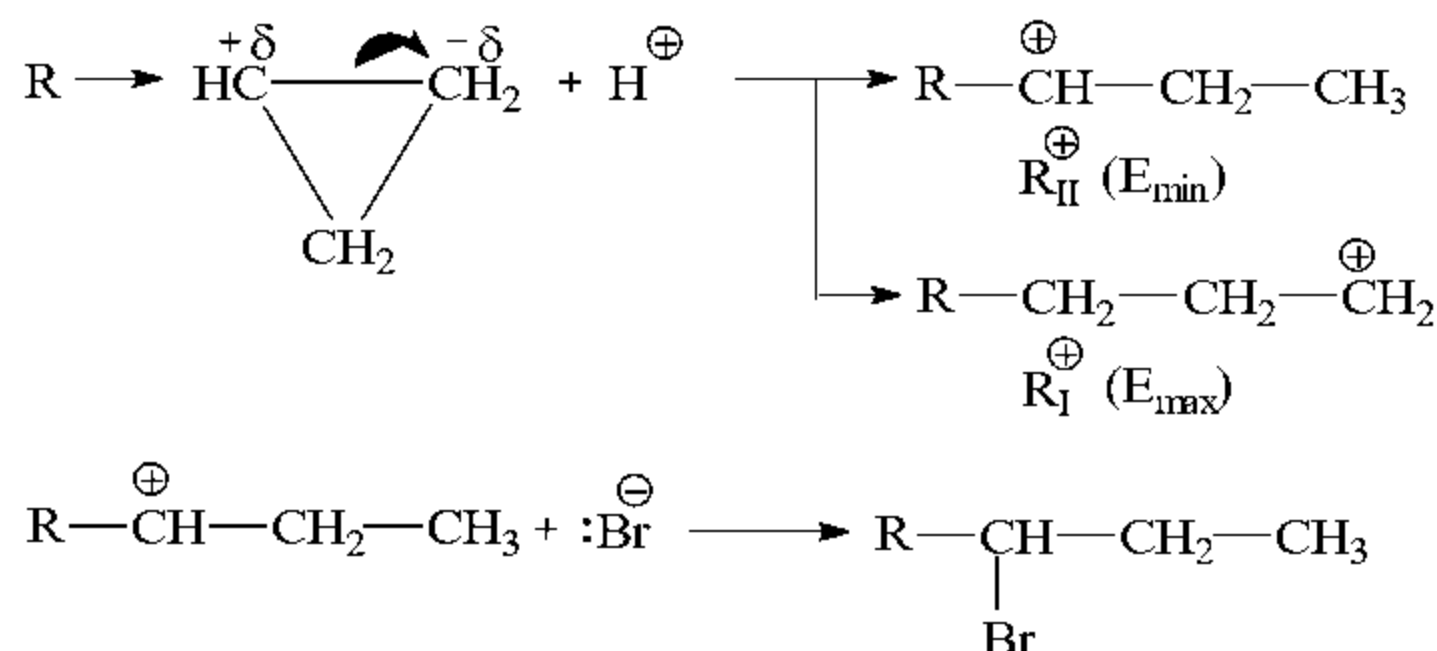
3. Гидрогалогенирование.

В реакцию вступают только циклоалканы с напряженным циклом (циклопропан и циклобутан):



Реакция протекает по электрофильному механизму (A_E) в соответствии с поляризацией молекулы по правилу Марковникова.

В процессе реакции преимущественно образуются наиболее стабильные карбокатионы, последующее взаимодействие которых с анионом галогена определяет состав продуктов реакции:

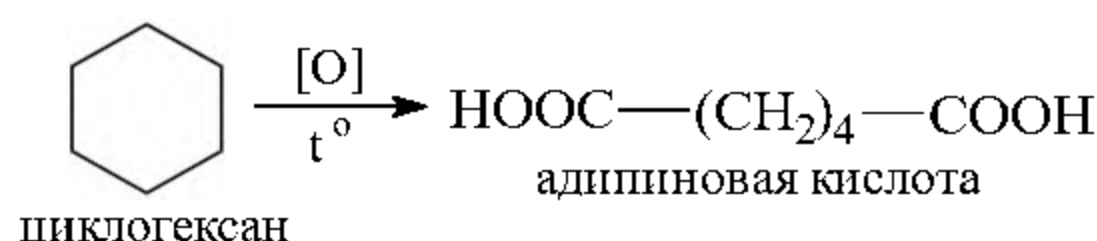


Циклопентан, циклогексан и другие цикланы с большим числом атомов углерода в реакцию не вступают.

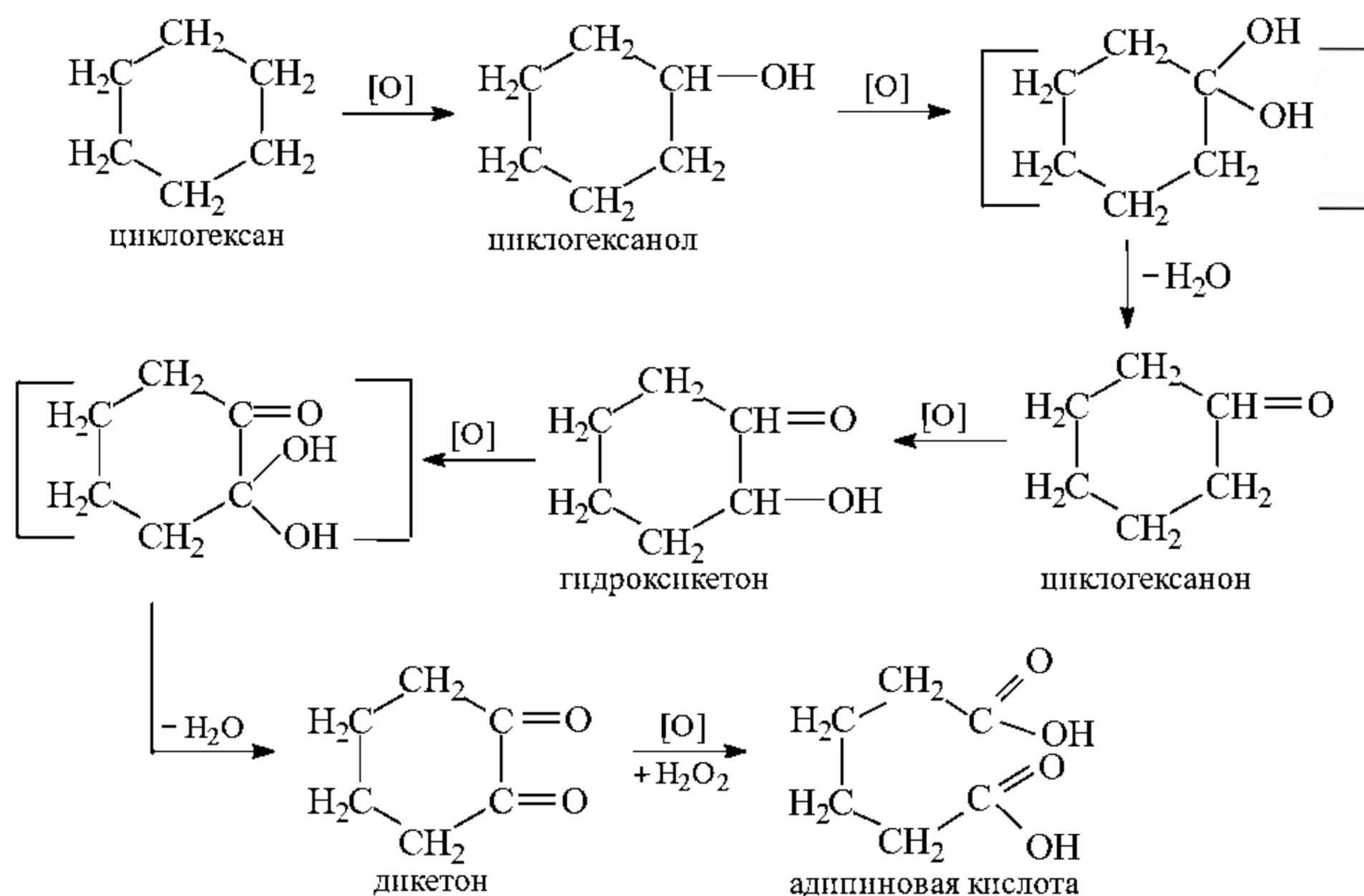
4. Окисление.

Циклоалканы с малыми циклами устойчивы к действию окислителей. В отличие от алкенов, циклопропан и циклобутан не вступают в реакцию окисления по Вагнеру (разбавленный водный раствор KMnO_4), и этим пользуются для идентификации алкенов и цикланов типа C_3 и C_4 .

Сильные окислители при повышенных температурах окисляют циклоалканы с разрывом цикла и образованием двухосновных кислот с тем же числом атомов углерода в молекуле:



Процесс окисления аналогичен алканам и протекает по следующей схеме:

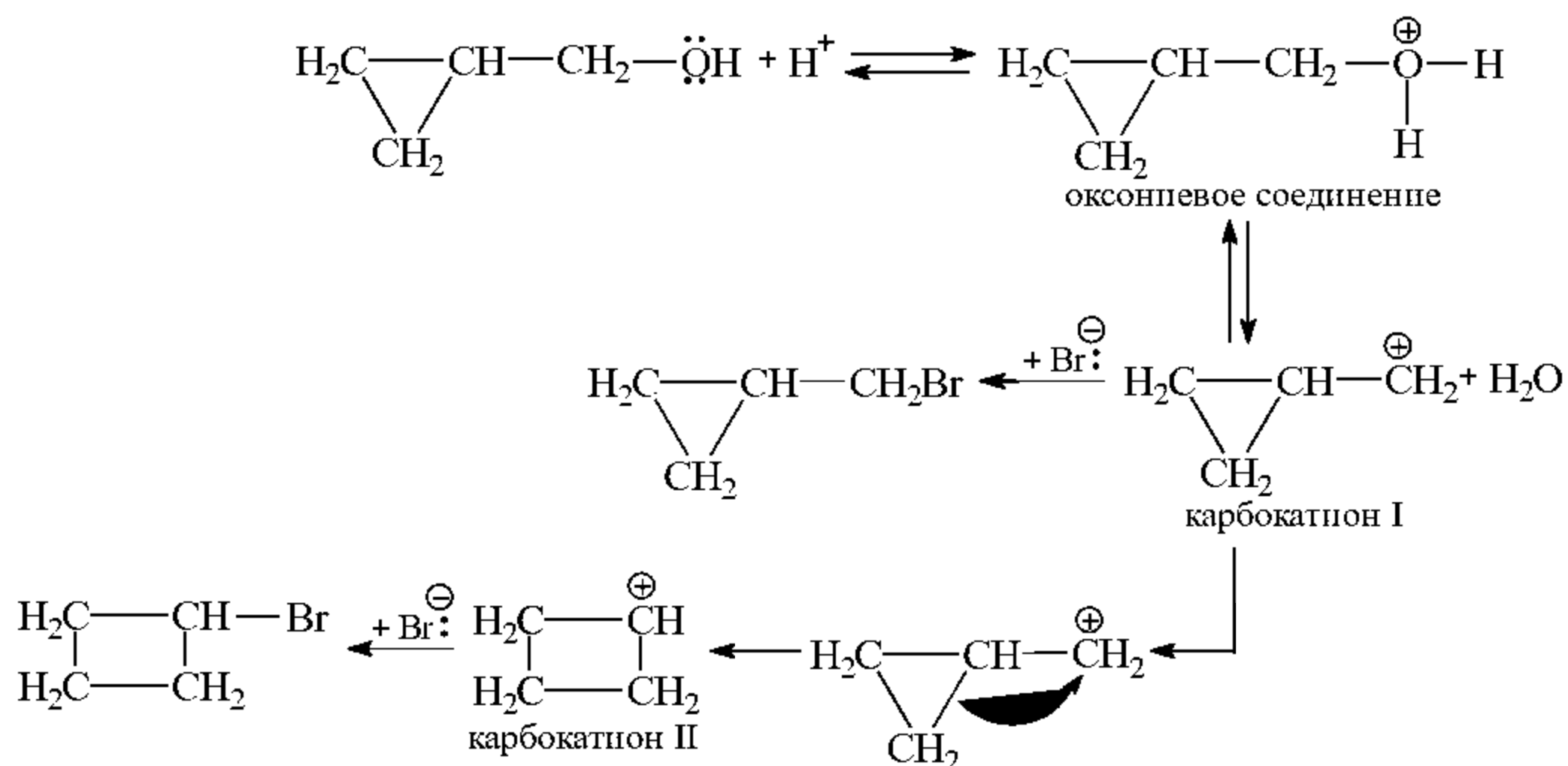


5. Превращения циклов.

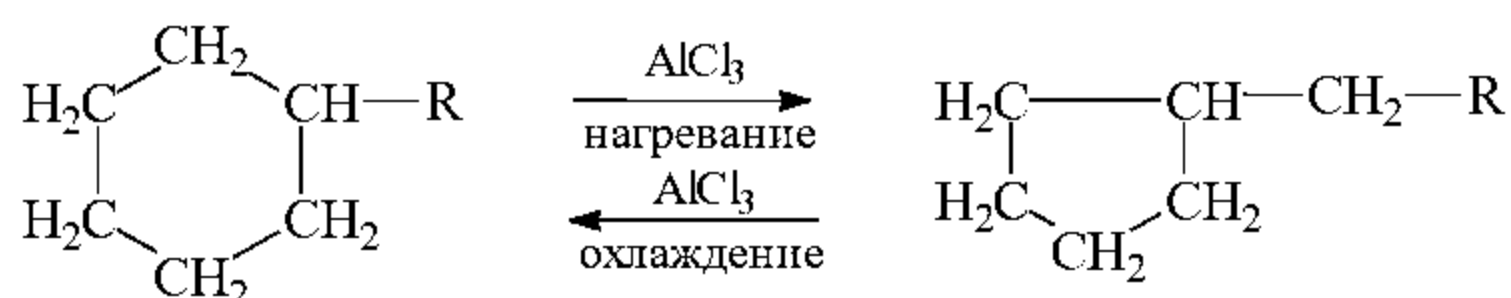
В присутствии кислотных катализаторов (сильные кислоты, кислоты Льюиса) проходят реакции взаимного превращения циклов (расширение или сужение). При расширении

циклов атомы углерода боковой цепи переходят в состав углеродного скелета цикла; при сужении, наоборот, атомы углерода цикла переходят в боковую цепь. В процессе реакций образуются карбокатионы и чаще всего используют не углеводороды, а их производные.

Например, циклосодержащие спирты в присутствии сильных минеральных кислот изомеризуются (Н. Я. Демьянов, Н. М. Кижнер) из-за образования промежуточного карбокатиона II:



При нагревании алкилциклогексана в присутствии хлорида алюминия образуется алкилциклопентан, который при низких температурах в присутствии хлорида алюминия изомеризуется в исходное соединение (Н. Д. Зелинский):



3.1.6. Отдельные представители и применение циклоалканов

Циклопропан C_3H_6 — газ, обладает наркотическим действием, применяется в медицине в качестве анестезирующего вещества.

Циклопентан C_5H_{10} — жидкость, используется в качестве добавки к моторному топливу. Циклопентановое кольцо входит в состав природных веществ с биологической активностью — простагландинов, содержащихся в живых организмах и обладающих гормональной активностью. Простагландины используются в качестве лекарственных препаратов.

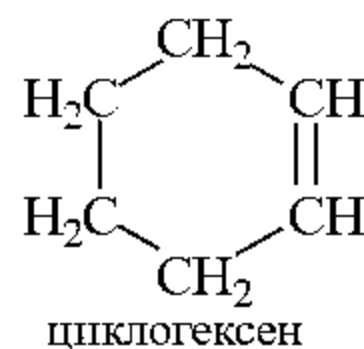
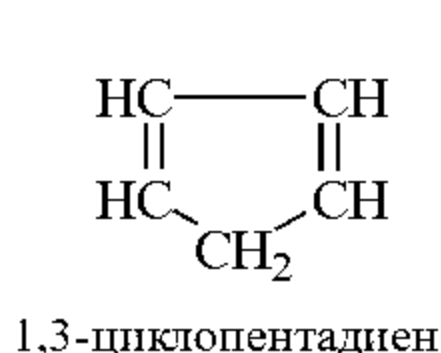
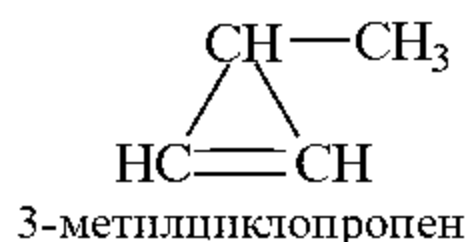
Циклогексан C_6H_{12} — жидкость, используется в качестве растворителя, для получения адипиновой кислоты, циклогексанона и вырабатываемого из него капролактама.

3.2. Циклоалкены и циклоалкадиены

3.2.1. Номенклатура. Изомерия

Ненасыщенные алициклические соединения (циклоолефины, циклены) по систематической номенклатуре ИЮПАК получают названия аналогично алкенам и диенам: суффикс -ан соответствующего циклоалкана заменяют на -ен при наличии одной двойной связи в цикле, -диен — двух π -связей и т. д., а перед названием углеводорода (как и в циклоалканах) добавляется приставка цикло-.

Местоположение кратных связей указывают наименьшими порядковыми номерами атомов углерода, соединенных с π -связями.

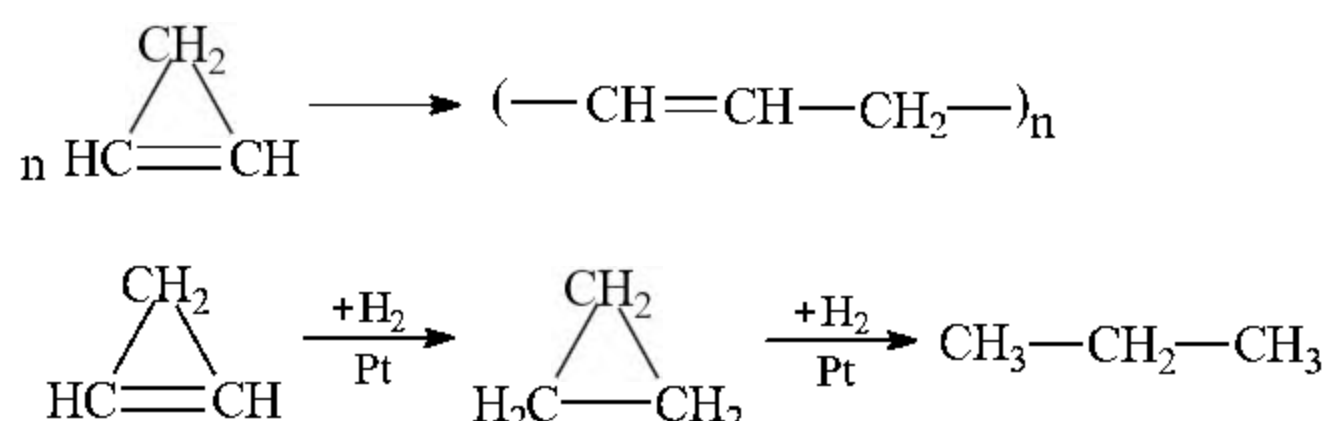


Изомерия цикленов обусловлена изомерией углеродных циклов, расположением кратных связей и заместителей.

3.2.2. Строение и основные химические свойства циклоалкенов и циклоалкадиенов

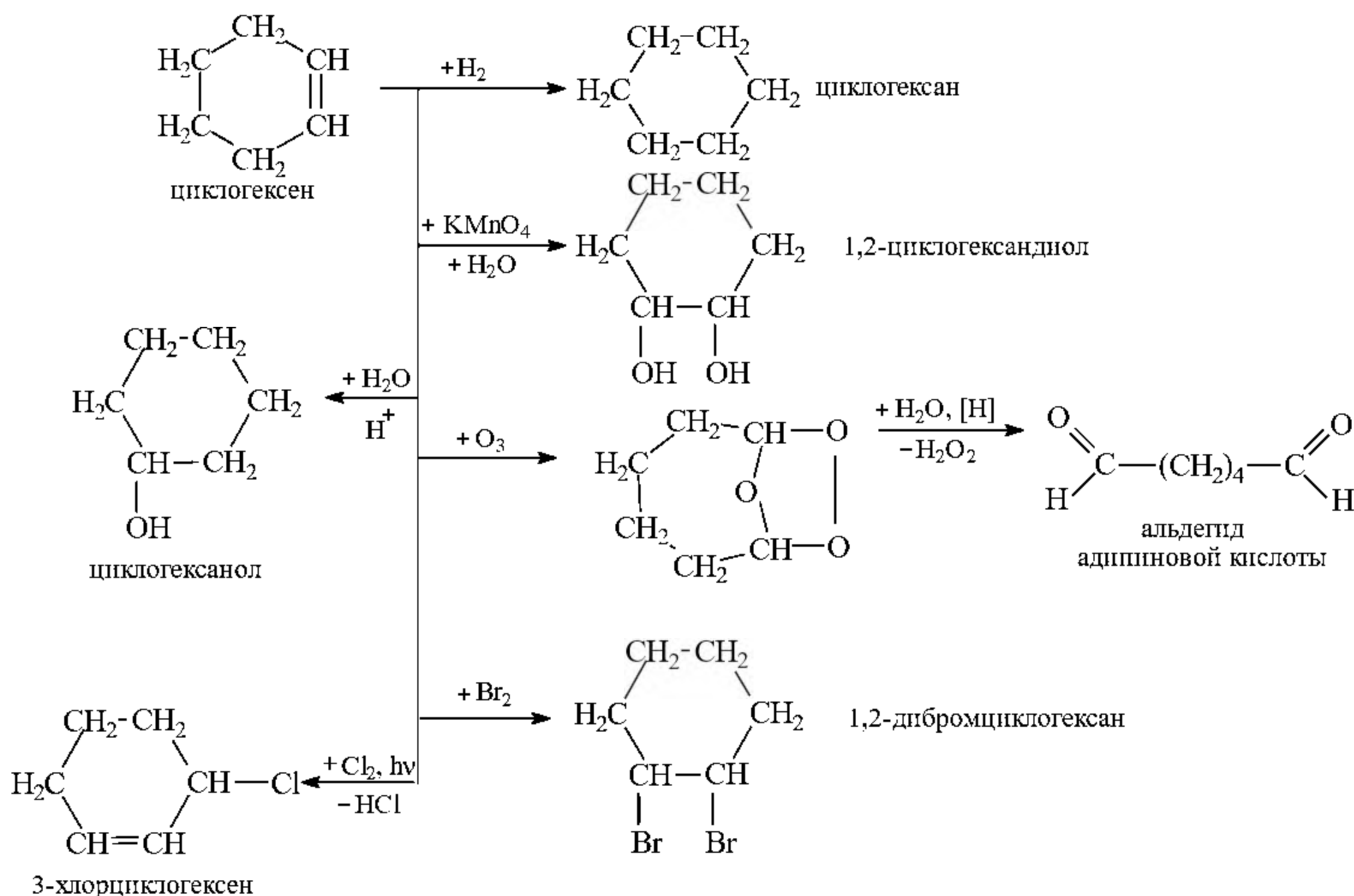
Ненасыщенные циклические соединения малых циклов (циклопропен, циклобутен) являются нестабильными соединениями из-за ослабленных напряжением углерод-углеродных связей цикла.

Циклопропен легко полимеризуется и вступает в реакции с раскрытием цикла:



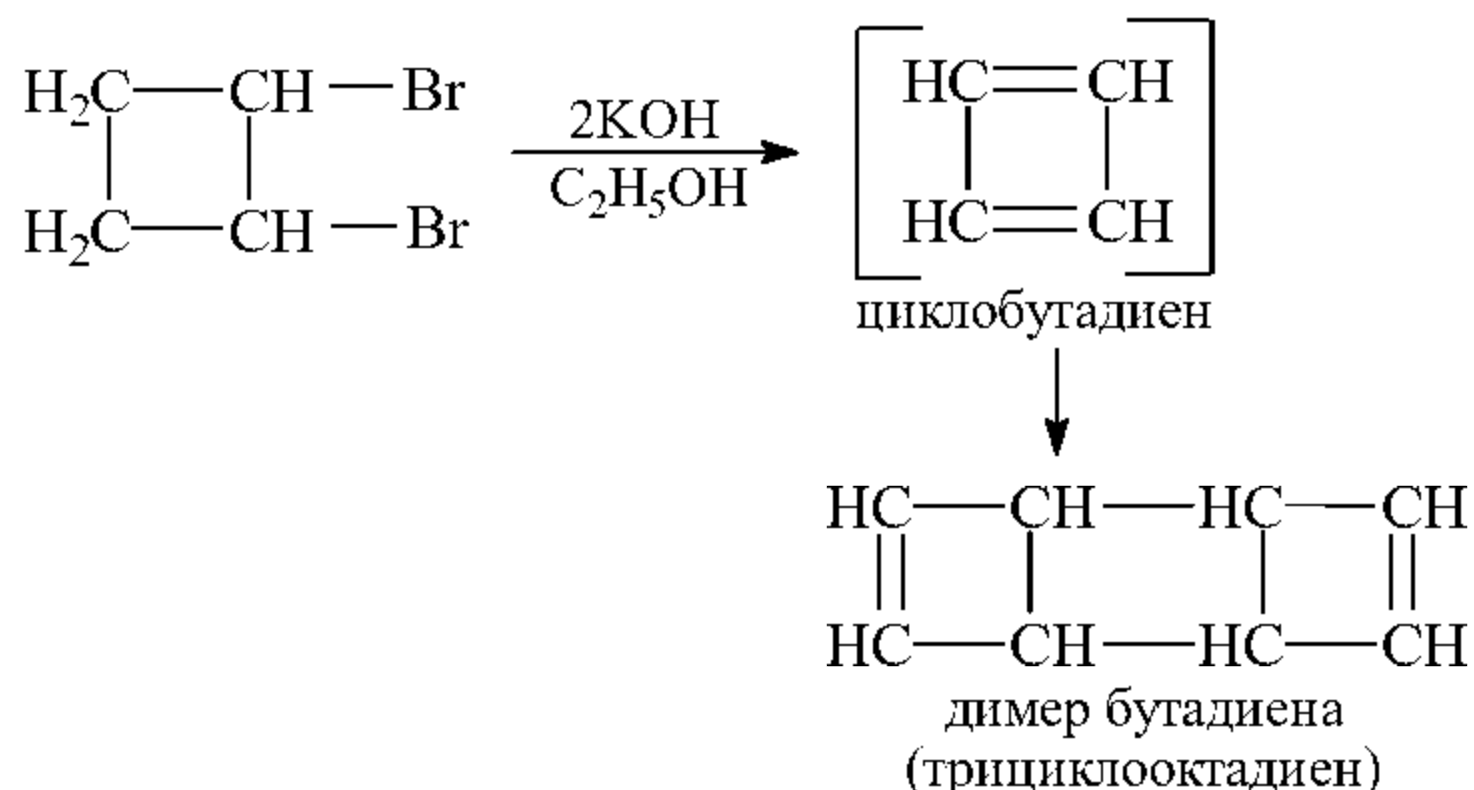
Устойчивость циклов с C₃ до C₆ возрастает, а затем немного уменьшается.

Циклопентен и циклогексен являются ненапряженными циклами и проявляют свойства обычных алкенов:

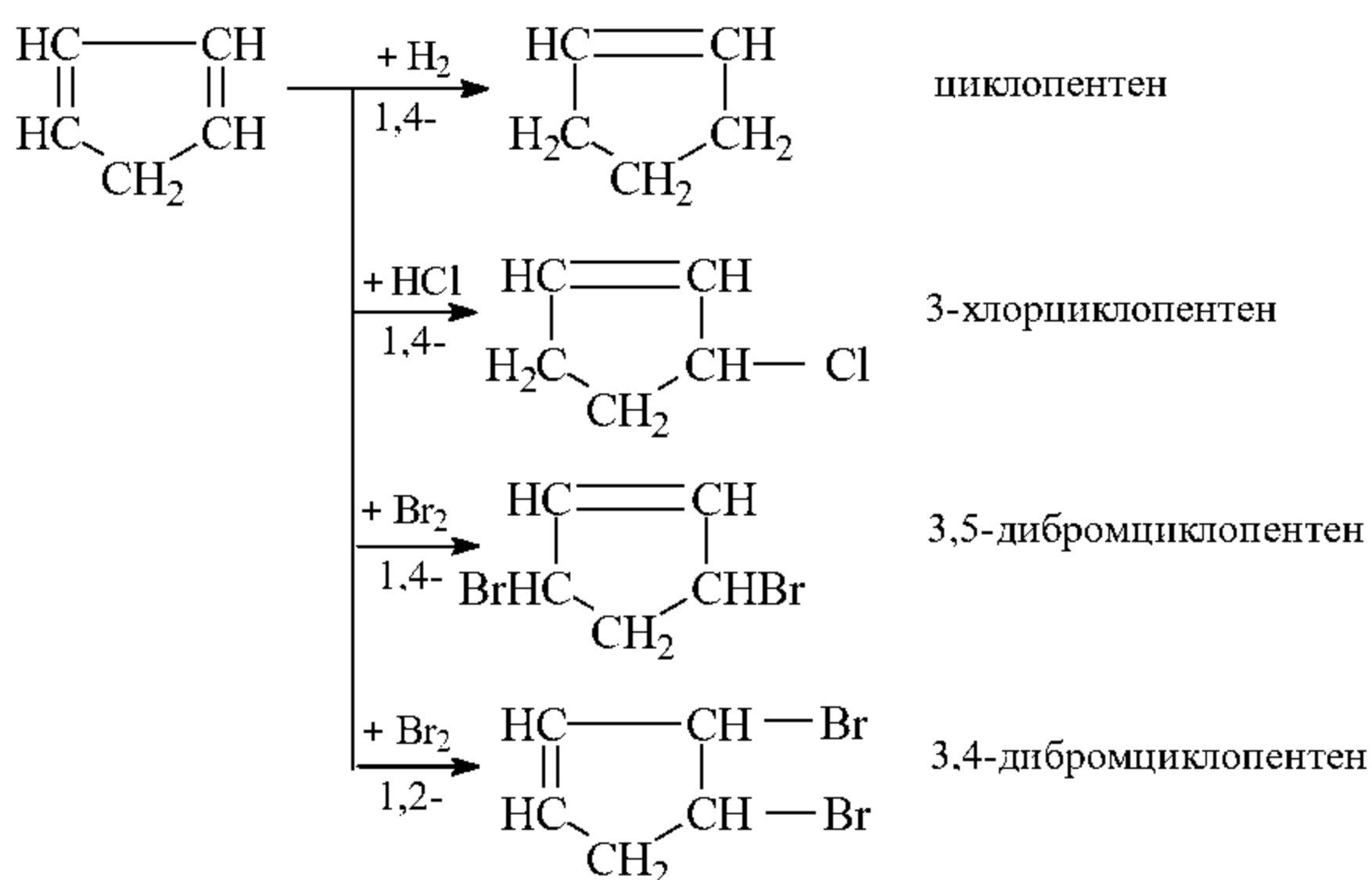
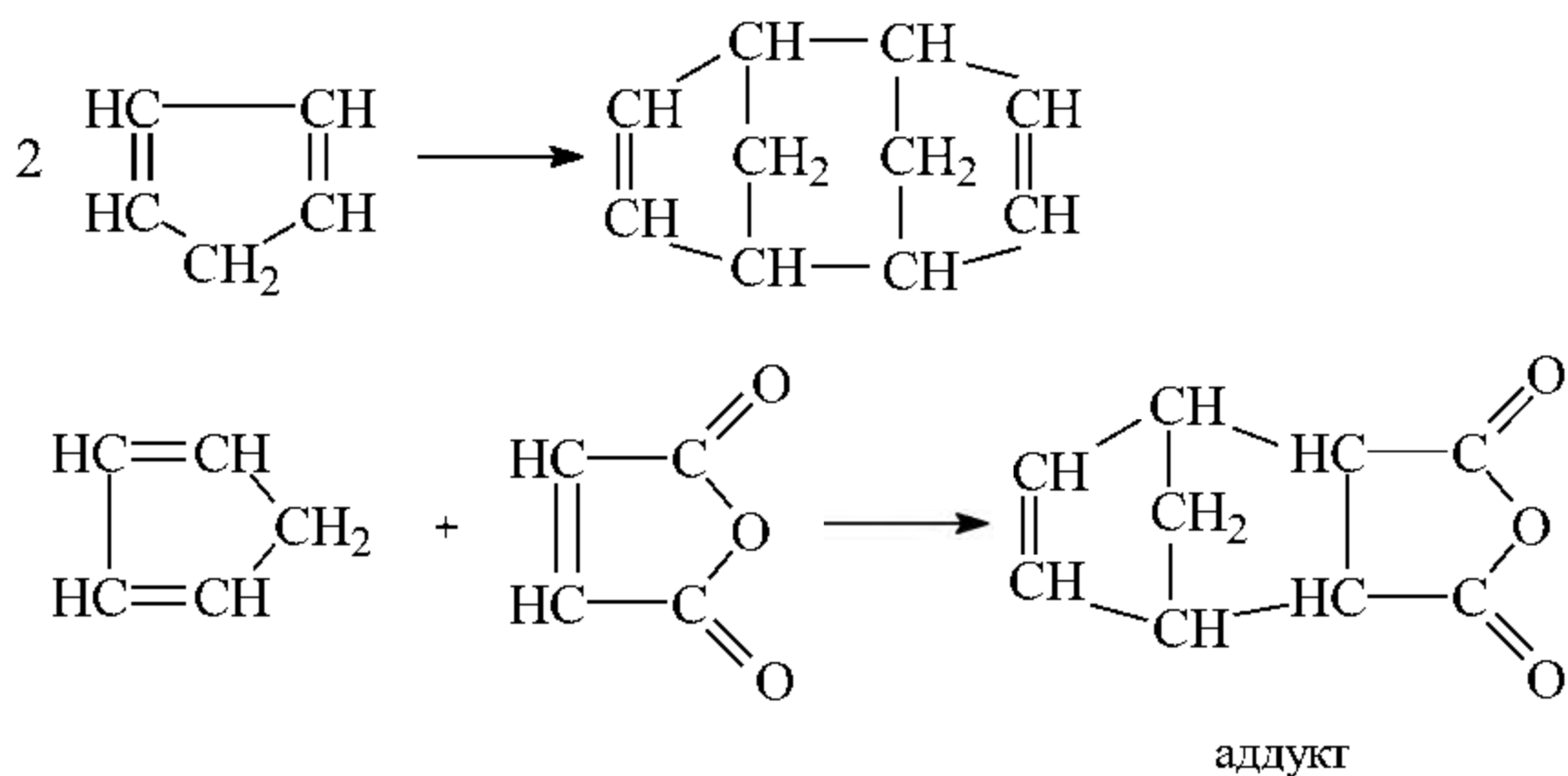


Увеличение количества двойных связей в цикле повышает химическую активность циклоалкадиенов.

Циклобутадиен является соединением с высокой реакционной способностью и поэтому сразу же после образования вступает в реакцию димеризации:

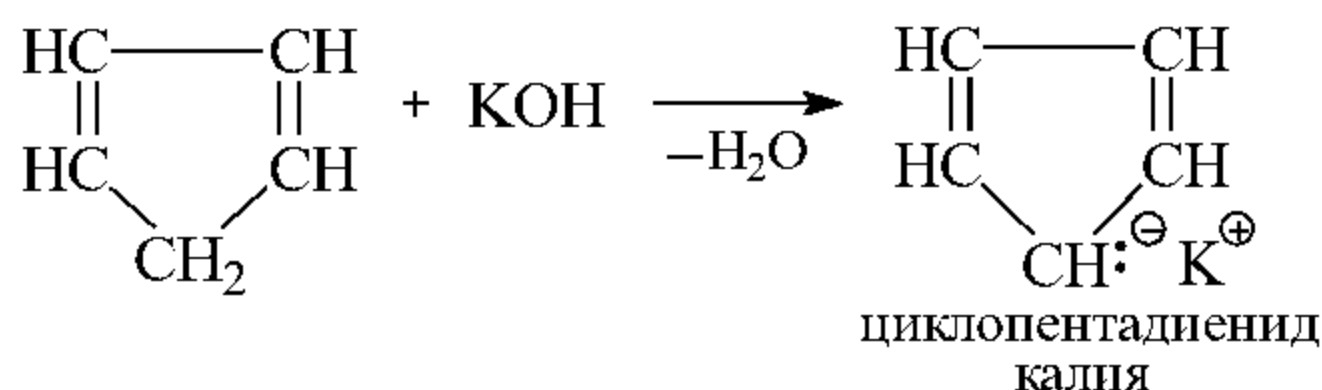


1,3-Циклопентадиен является активным диеновым соединением и легко вступает в реакции димеризации, Дильса — Альдера и другие реакции сопряженных диенов с образованием 1,2- или 1,4-продуктов присоединения:

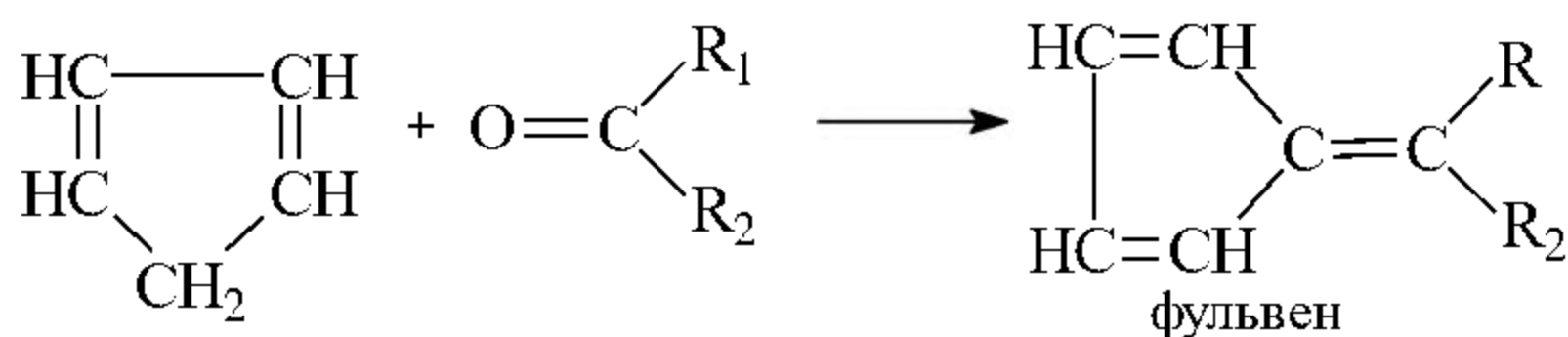
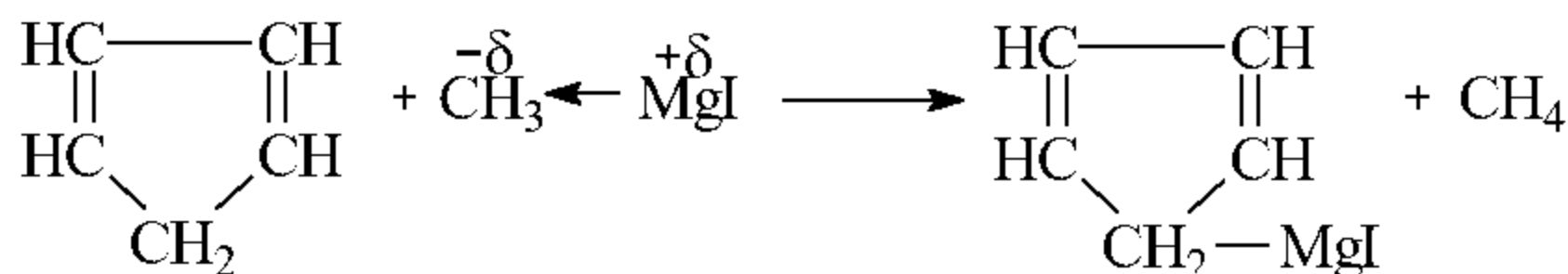


Особым свойством 1,3-циклопентадиена является повышенная кислотность С—Н-связей метиленовой группы.

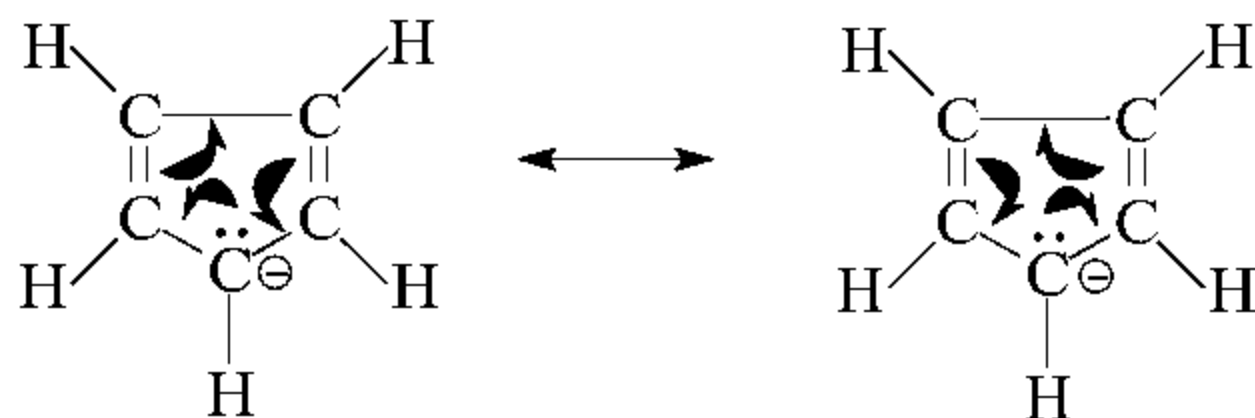
При взаимодействии цикlopentadiена со щелочными металлами, гидроокисями и алкоhoлятами щелочных металлов замещается атом водорода CH_2 группы с образованием карбаниона — цикlopentadiенида:



Легкость гетероциклического расщепления C-H -связей обуславливает реакции с реактивом Гриньяра и оксосоединениями:



Легкое кислотное расщепление C-H -связи метиленовой группы связано с активирующим влиянием двух π -связей (статический фактор) и высокой стабильностью образующегося карбаниона из-за рассредоточения (делокализации) отрицательного заряда на атомах углерода вдоль всего кольца:



Карбанион имеет плоское строение углеродного цикла, содержит шесть делокализованных по кольцу p -электронов и поэтому является электронным аналогом очень устойчивой ароматической молекулы бензола (см. главу «Ароматические углеводороды»).

ГЛАВА 4. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ). АРОМАТИЧНОСТЬ И ПРАВИЛО ХЮККЕЛЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ АРЕНОВ

К ароматическим углеводородам, или аренам, относят циклические соединения с плоским строением углеродного цикла, имеющие замкнутую π -электронную систему с содержанием электронов $4n + 2$, где n имеет значения 0, 1, 2, 3 и т. д. (правило Э. Хюккеля, 1931 г.).

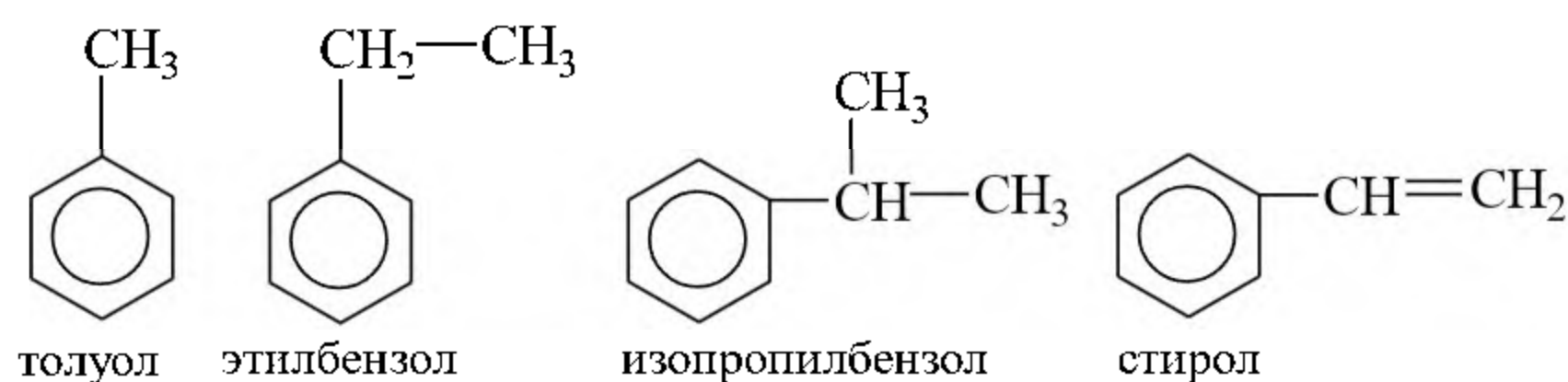
Основным структурным фрагментом молекул этого класса соединений является бензольное кольцо, имеющее строение плоского шестиугольника и содержащего циклическую систему взаимно перекрывающихся p -орбиталей с шестью p -электронами ($4 \cdot 1 + 2$).

Отличительное свойство ароматических углеводородов — высокая термодинамическая стабильность бензольного кольца, ввиду чего во всех химических превращениях оно стремится сохранить свое строение, и типичными реакциями ароматических соединений являются реакции замещения атомов водорода.

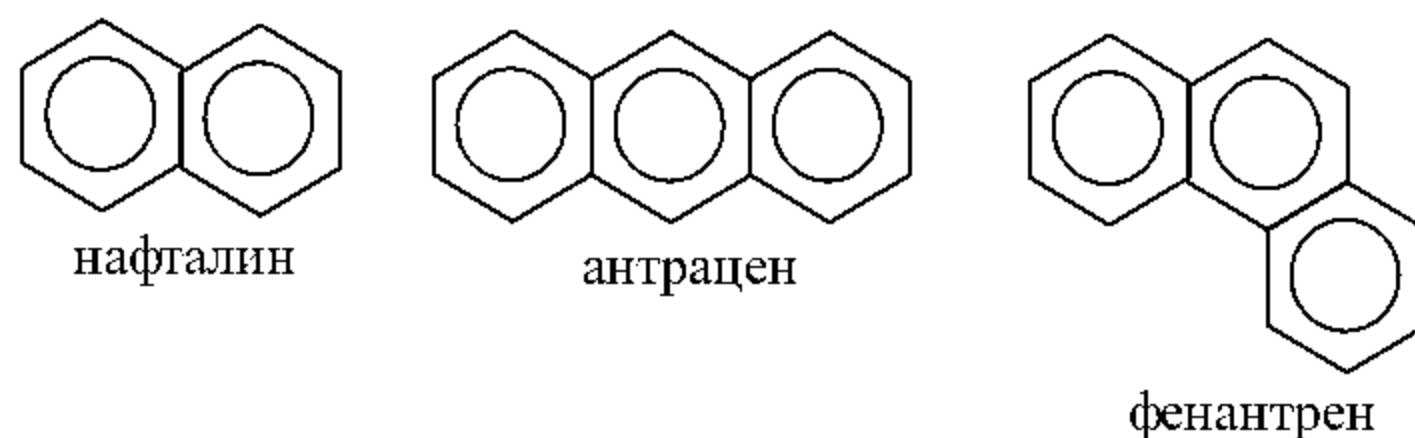
Название «ароматические углеводороды» исторически закрепилось из-за своеобразного ароматного запаха большинства представителей этого класса соединений и особых физико-химических свойств.

В зависимости от числа бензольных колец и характера связи между ними ароматические соединения классифицируются на одноядерные (одна бензольная группировка в молекуле) и многоядерные с конденсированными и неконденсированными бензольными ядрами.

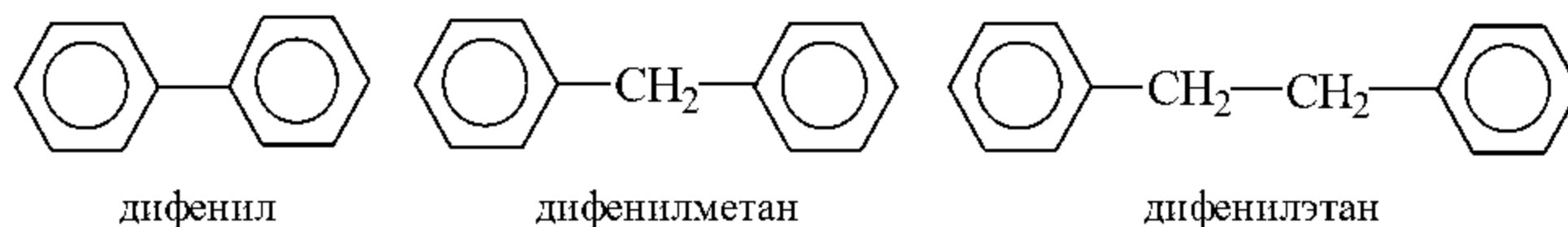
Представителями одноядерных углеводородов являются бензол и его производные:



Многоядерными ароматическими углеводородами с конденсированными ядрами считаются соединения, содержащие общие атомы углеродов бензольных колец:



К многоядерным ароматическим углеводородам с неконденсированными ядрами относятся соединения, у которых бензольные кольца соединены между собой одинарными связями непосредственно или через несколько насыщенных атомов углерода. Примерами таких соединений являются дифенил и его производные, а также арилзамещенные алканы:



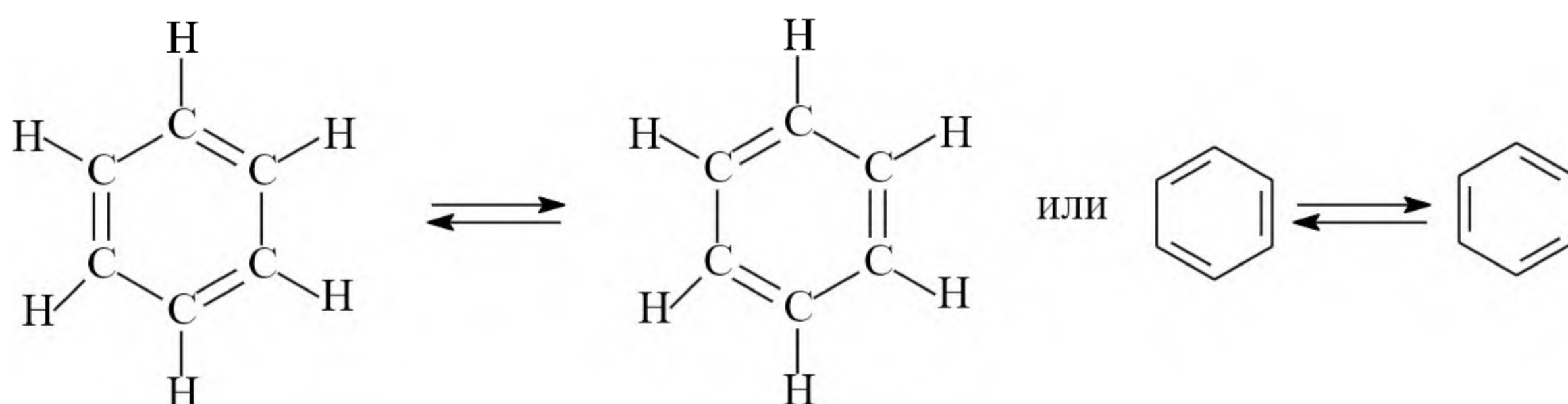
4.1. Одноядерные ароматические углеводороды

4.1.1. Бензол и его гомологи. Строение. Номенклатура. Изомерия

Бензол (C_6H_6) открыт в 1825 г. М. Фарадеем в конденсате сжатого светильного газа, вырабатываемого из каменного угля.

Необычные химические свойства этого соединения — инертность в реакциях присоединения и окисления, склонность к реакциям замещения — не могли быть представлены существующими классическими формулами. Для описания свойств бензола предлагались различные способы графического изображения молекулы, но наибольшее распространение получила формула А. Кекуле, предложенная им в 1865 г.

По мнению Кекуле, молекула бензола представляет собой плоское циклическое соединение в виде правильного шестиугольника с угловыми атомами углерода, соединенными между собой чередующимися одинарными и двойными связями, непрерывно перемещающимися (осциллирующими) внутри кольца. Каждый атом углерода дополнительно связан с одним атомом водорода, т. е. бензол по строению является 1, 3, 5-циклогексатриеном:



Предложенная формула объясняла равноценность всех атомов углерода и водорода, возможность протекания реакций окисления и присоединения, максимального присоединения трех молей водорода, галогенов, озона, отсутствия изомерии для монозамещенных.

Однако формула Кекуле не могла объяснить преимущественное протекание реакций замещения, а не присоединения, большую устойчивость бензольного ядра к действию окислителей и высоких температур.

Дополнительное применение к химическим физическим методов исследований для определения строения молекулы бензола, результатов расчетов квантовой химии позволило в 1930-х гг. определить структуру бензольного кольца. В соответствии с современными представлениями, углеродный скелет молекулы бензола представляет собой плоский правильный шестиугольник, образованный σ -связями за счет перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей атомов углерода. Перекрывание sp^2 -орбитали углерода с $1s$ -орбиталью водорода приводит к образованию σ -C—H-связи. Согласно геометрии sp^2 -гибридизации все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости, а валентные C—C—C и H—C—C узлы равны 120° , что совпадает со значениями соответствующих углов шестиугольника. Исходя из этого, следует, что в углеродном скелете молекулы бензола отсутствуют валентные напряжения по Байеру и ряд других пространственных взаимодействий между атомами, уменьшающих стабильность молекулы.

Не участвующие в гибридизации одноэлектронные p -орбитали атомов углерода кольца вступают в боковое перекрывание друг с другом с образованием кольцевой системы π -связи из шести электронов между шестью атомами, расположенной над и под плоскостью углеродного скелета молекулы (рис. 27).

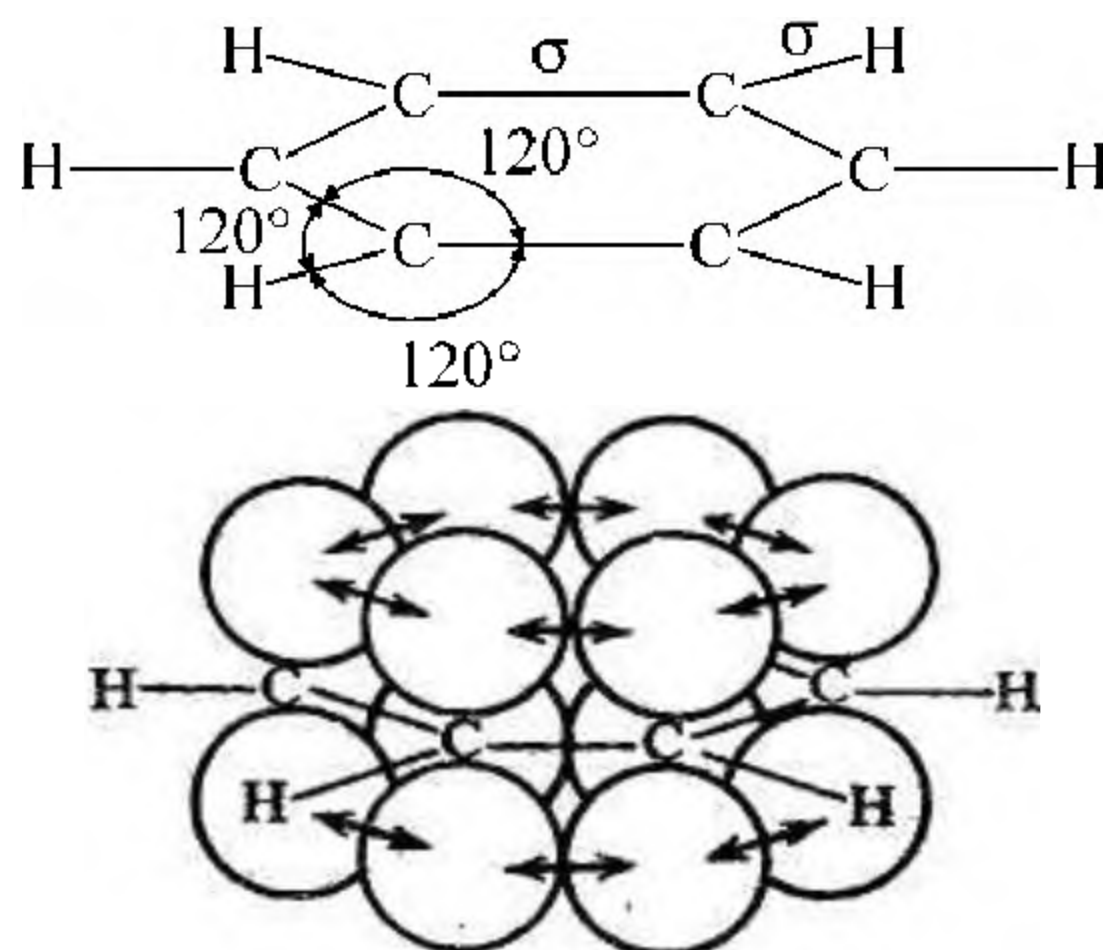


Рис. 27

Молекула бензола

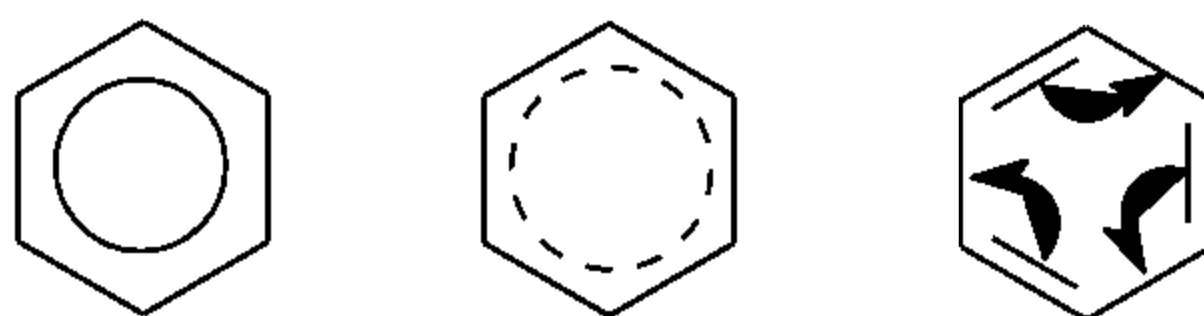
Образовавшаяся кольцевая π -связь способствует дополнительному притяжению атомов углерода друг к другу с образованием С–С-связей бензольного кольца длиной 0,140 нм, что является средней величиной между длиной одинарных углеродных связей в алканах (0,154 нм) и двойных углеродных связей алкенов (0,133 нм).

Из величин длин связей и того факта, что два атома углерода удерживаются вместе тремя электронами (в алканах — двумя, в алкенах — четырьмя) следует, что связи С–С в молекуле бензола являются полуторными и поэтому отличаются по свойствам от углеродных связей других углеводородов.

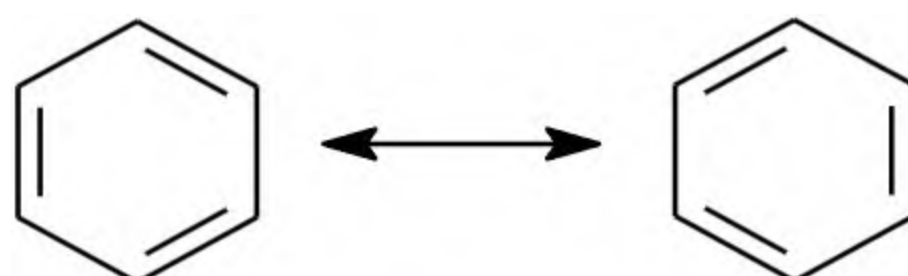
Равномерная делокализация электронов π -связи вдоль всего кольца обеспечивает равномерное распределение электронной плотности на каждом атоме углерода.

Указанные особенности строения бензола затрудняют написание его структурной формулы с использованием классических способов изображения молекул.

Для обозначения бензола используют формулы, в которых с помощью стрелок, пунктирных линий или окружности, вписанной в шестиугольник, стремятся показать выравнивание электронных плотностей между атомами углерода:



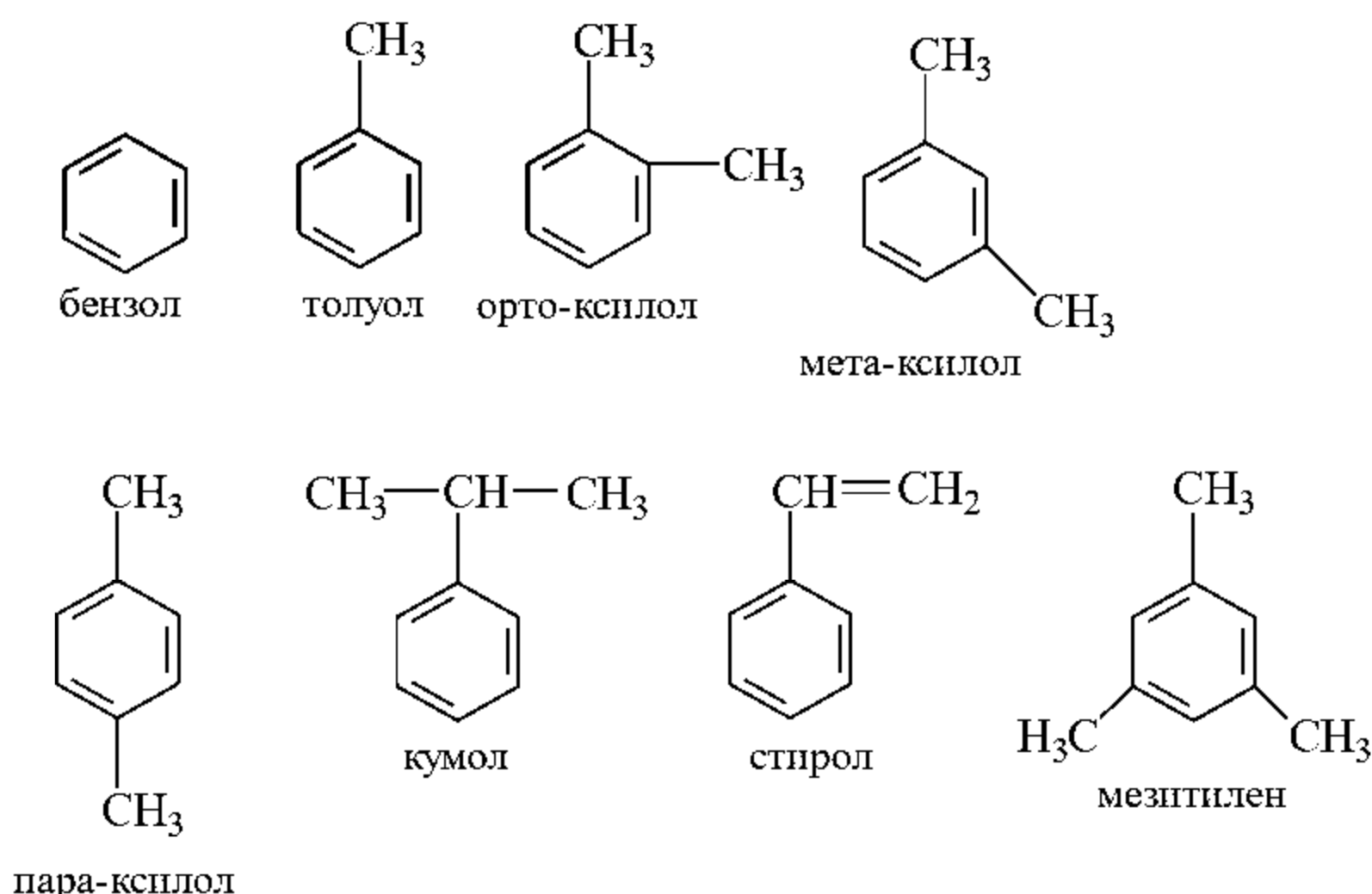
В соответствии с теорией резонанса структура молекулы бензола является средней между основными предельными резонирующими структурами Кекуле (реально не существующими):



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

Для наименования ароматических соединений часто используется тривиальная номенклатура и применяются исторические названия: бензол, толуол, стирол, кумол и т. д.

Согласно номенклатуре ИЮПАК допускаются тривиальные названия для следующих соединений:



Все другие ароматические углеводороды рассматриваются как производные бензола или одного из вышеперечисленных соединений.

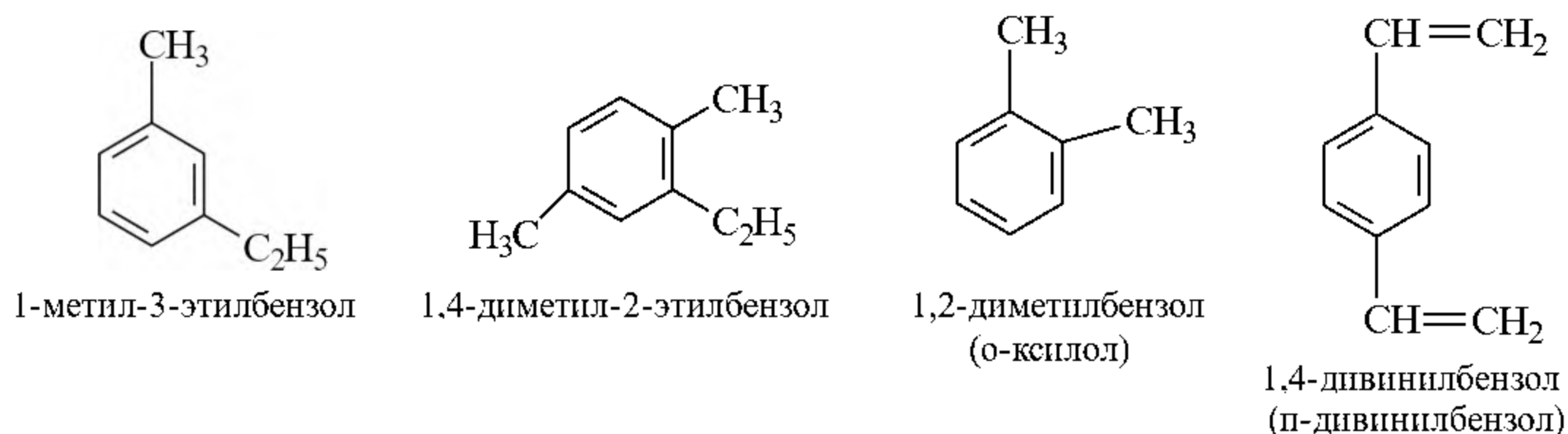
Положение заместителей указывают цифрами, учитывая, что номера атомов углерода, соединенных с заместителями, должны быть наименьшими.

Если название производится от одного из вышеприведенных тривиальных названий, то наименьшие номера получают присутствующие в них заместители.

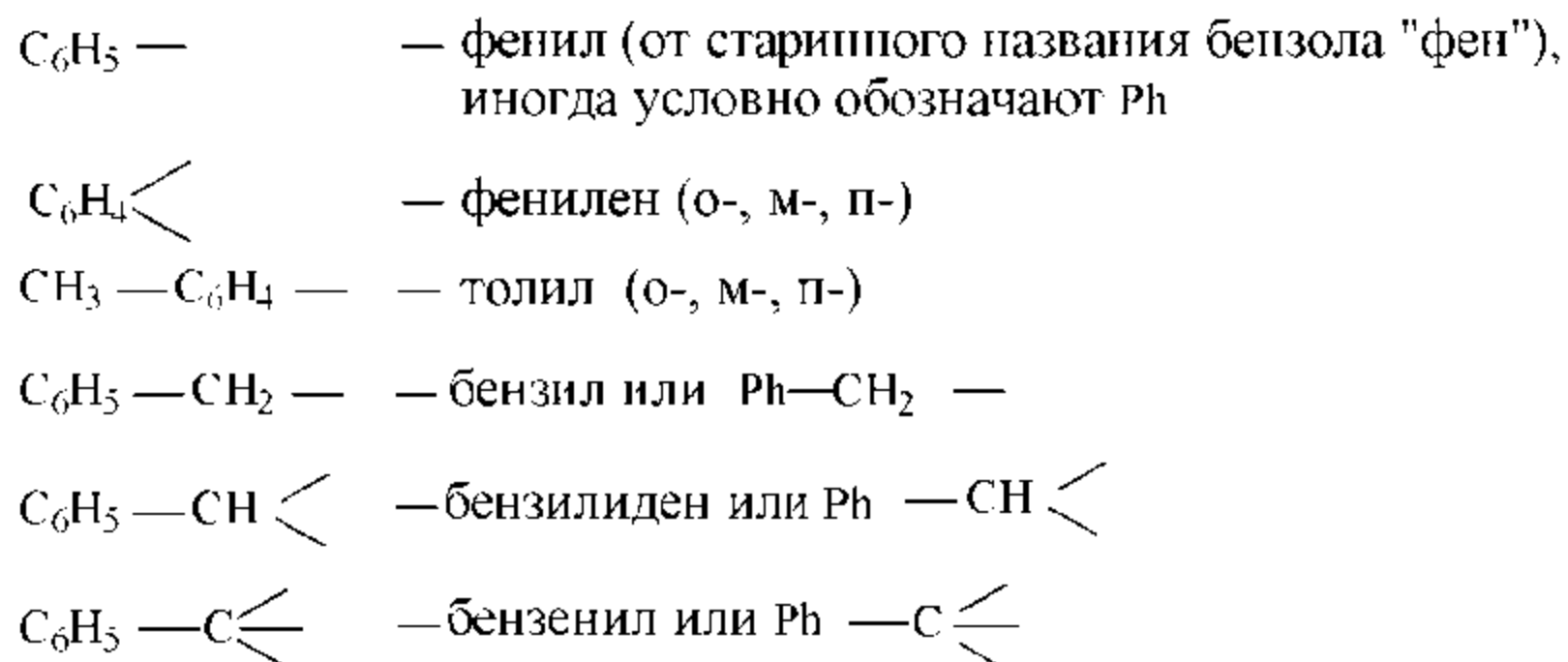
При наличии нескольких вариантов нумерации выбирают тот, где группа, идущая по алфавиту впереди, получает наименьший номер.

Из-за делокализации π -связей нумерация атомов углерода бензольного кольца проводится без учета присутствия кратных связей, даже если они обозначены в формуле.

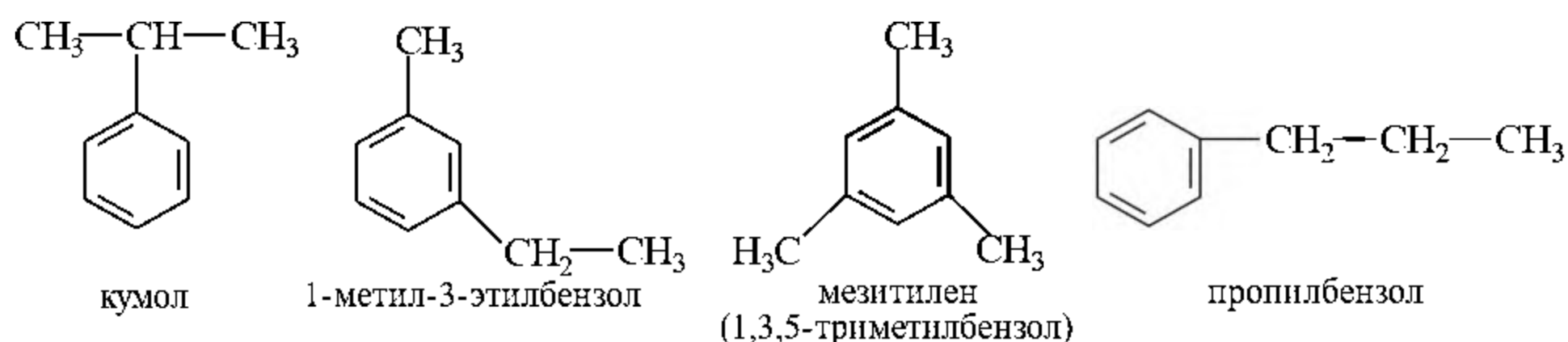
При наличии в бензольном кольце двух заместителей вместо цифр можно пользоваться приставками: орто (о-)—1,2; мета (м-)—1,3; пара (п-)—1,4.



Для наименования ароматических углеводородов, имеющих сложную боковую цепь или несколько бензольных ядер, их рассматривают как производные алифатических углеводородов, содержащих ароматический радикал — арил (Ar). Наиболее распространенные арилы имеют следующие названия:



Изомерия гомологов бензола связана с изомерией самих заместителей и их расположением в бензольном кольце:



Наиболее важные гомологи бензола, их названия и некоторые характеристики приведены в таблице 8.

Таблица 8

Арены (гомологический ряд бензола)

Формула	Название		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ , г/см ³
	тривиальное	ИЮПАК			
C_6H_6	Бензол	Бензол	5,4	80,1	0,878
$C_6H_5CH_3$	Толуол	Метилбензол	-95,0	110,6	0,867
$C_6H_4(CH_3)_2$	Ксилолы: <i>орто</i> -Ксилол	1,2-Диметилбензол	-25,2	144,4	0,880
	<i>мета</i> -Ксилол	1,3-Диметилбензол	-47,9	139,1	0,864
	<i>пара</i> -Ксилол	1,4-Диметилбензол	13,3	138,4	0,861
$C_6H_5C_2H_5$	Этилбензол	Этилбензол	-95,0	136,2	0,8670
$C_6H_5C_3H_7$	Пропил-бензол	<i>n</i> -Пропилбензол	-99,5	159,2	0,8620
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	Кумол	Изопропил-бензол	-96,0	152,4	0,8618
$C_6H_4(CH_3)-(C_3H_7)$	<i>пара</i> -Цимол	1-Изопропил-4-метилбензол	-67,2	177,1	0,8573

4.1.2. Энергия сопряжения бензола.

Основные закономерности химических реакций

Стремление ненасыщенной молекулы бензола преимущественно вступать в реакции замещения (а не присоединения) обусловлено ее высокой термодинамической стабильностью из-за низкой потенциальной энергии.

Поскольку экспериментально о содержании внутренней энергии судят по теплоте гидрирования (или теплоте окисления), то необходимо рассмотреть теплоты гидрирования бензола и некоторых ненасыщенных соединений циклогексана, являющихся исходными веществами при получении бензола реакцией дегидрирования (рис. 28).

Очевидно, что чем меньше энергии содержится в молекуле, тем меньше ее выделяется при гидрировании и окислении.

Введение в молекулу циклогексана (рис. 28) с внутренней энергией E_1 двойной связи (циклогексен) повышает энергоемкость соединения на 119,7 кДж/моль (теплота гидрирования) до величины E_2 .

Наличие в молекуле циклогексана двух π -связей (1,3-циклогексадиен) должно повысить внутреннюю энергию на величину 239,4 кДж/моль ($119,7 \times 2$) до значения E_3^P , но из-за эффекта сопряжения двойных связей фактическое значение энергии E_3^P меньше на 7,5 кДж/моль (энергия сопряжения или энергия резонанса двух сопряженных π -связей).

При введении в молекулу циклогексана трех двойных связей (1,3,5-циклогексатриен) внутренняя энергия должна повыситься на 359,1 кДж/моль ($119,7 \times 3$) до значения E_4^P , однако наличие эффекта кольцевого сопряжения π -связей уменьшает внутреннюю энергию на 150,6 кДж/моль (энергия сопряжения или резонанса бензола) до значения E_4^P .

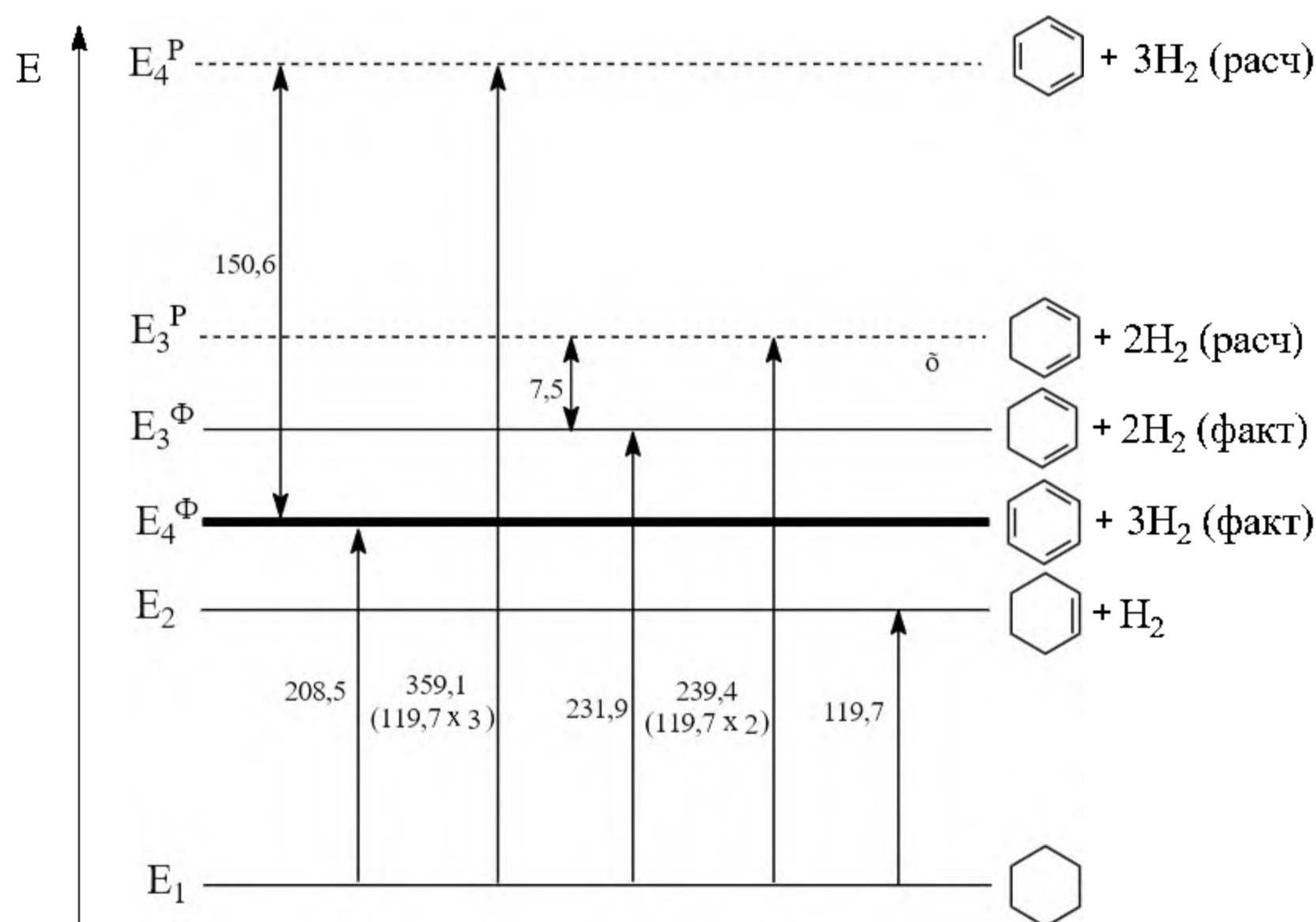
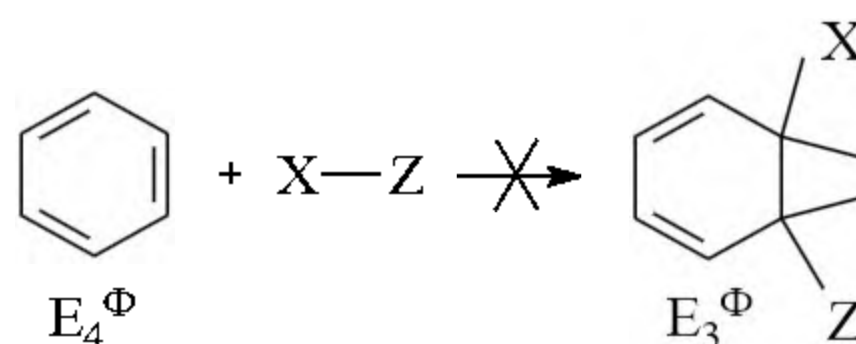


Рис. 28

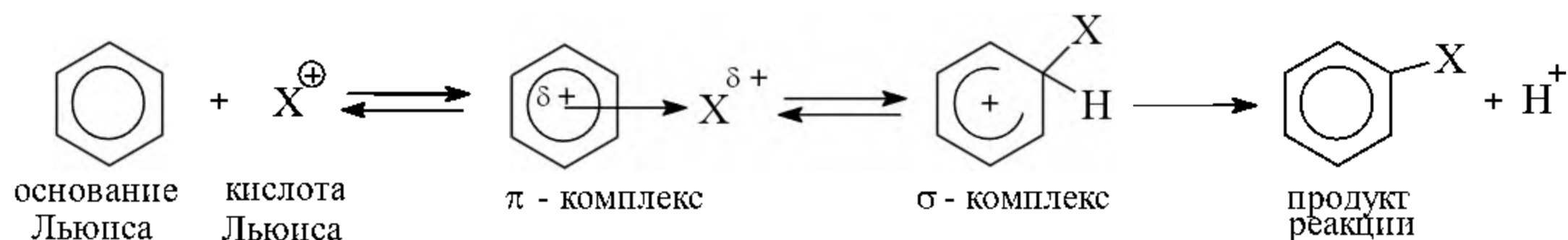
Относительная внутренняя энергия (E) и теплоты гидрирования (кДж/моль) бензола и некоторых ненасыщенных соединений циклогексана

Поскольку величина $E_4^\Phi < E_3^\Phi$, то при присоединении одной молекулы реагента к бензолу должен образоваться более энергоемкий продукт, что не соответствует действительности:

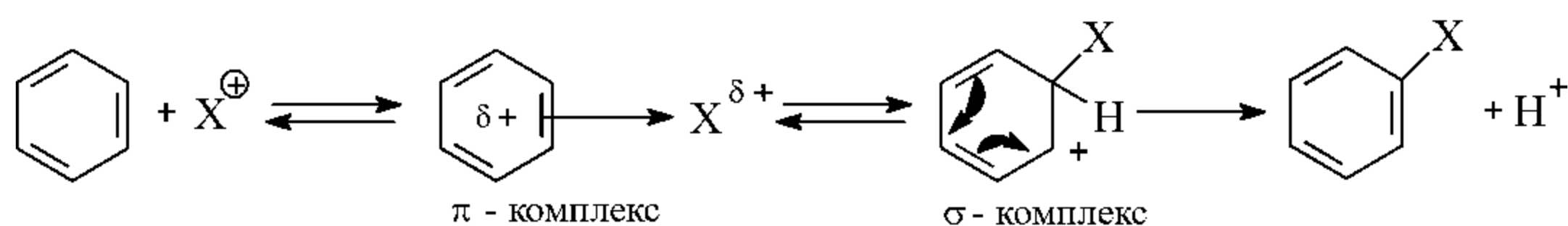


Именно поэтому молекула бензола с одним молем реагента преимущественно вступает в реакции замещения атома водорода с сохранением ароматической структуры цикла.

Наличие в структуре бензола доступной для химических реакций системы π -связей обуславливает электронодонорные свойства молекулы и способность реагировать в качестве основания Льюиса с электрофильными реагентами (кислотами Льюиса) по S_E -механизму:



С использованием формул Кекуле этот механизм замещения записывается следующим образом:



Положительный заряд на атоме углерода σ -комплекса делокализуется (рассредотачивается) сопряжением вакантной p -орбитали с π -связями кольца.

Образующийся на первом этапе реакции путем перекрывания электронодонорных π -орбиталей бензола и вакантных орбиталей реагента π -комплекс является неустойчивым промежуточным соединением с высокой внутренней энергией, способным к диссоциации с образованием исходных веществ или превращению в σ -комплекс (бензониевый карбокатион) с закреплением реагента у одного из атомов углерода бензольного кольца за счет образования σ -связи.

В σ -комплексе изменяется гибридизация вступившего в реакцию атома углерода с sp^2 на sp^3 . Оставшиеся четыре p -электрона компенсируют образовавшийся положительный заряд делокализацией среди пяти атомов углерода.

Из-за нарушения структуры ароматического ядра внутренняя энергия σ -комплекса повышается. Уменьшение энергии положительно заряженного комплекса возможно за счет восстановления ароматической системы гетеролитическим расщеплением C–H-связи атомом углерода, присоединившим электрофил (рис. 29).

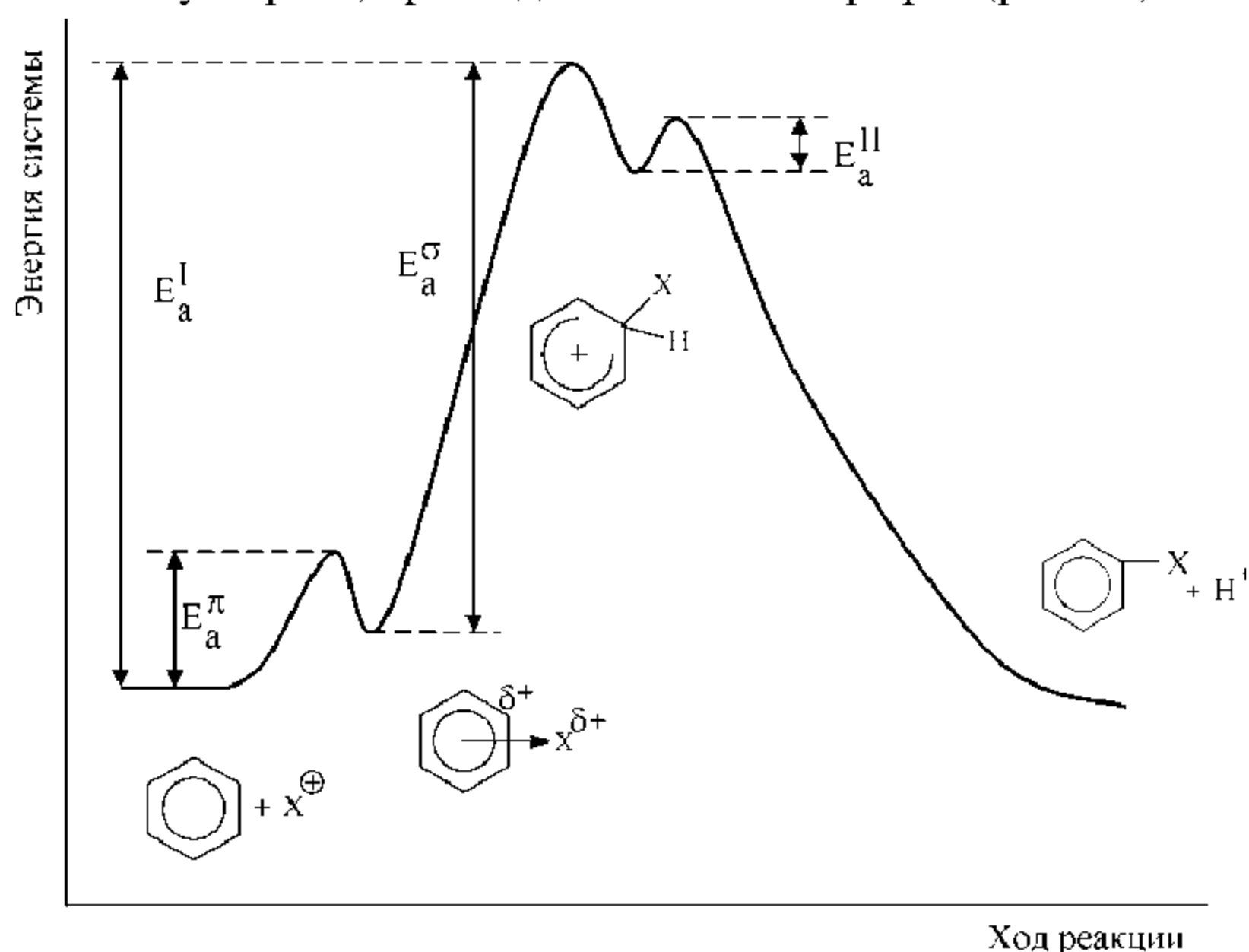


Рис. 29

Энергетическая диаграмма реакции электрофильного замещения в бензольном ядре

Энергетическая диаграмма реакции электрофильного замещения в бензоле, приведенная на рисунке 29, показывает, что первая стадия процесса (образование π - и σ -комплексов) требует более высокой энергии активации (E_a^I), чем вторая стадия — гетеролитическое расщепление C–H-связи (E_a^{II}), и поэтому первый этап является наиболее медленным (лимитирующим), определяющим скорость всего процесса замещения.

Следует отметить, что на первой стадии реакции замещения процесс образования π -комплекса происходит с сохранением стабильной ароматической системы, в связи с чем имеет меньшее значение энергии активации (E_a^π) и более высокую скорость по сравнению с процессом образования σ -комплекса, требующим повышенной энергии активации (E_a^σ) из-за необходимости нарушения кольцевого сопряжения p -электронов бензола.

4.1.3. Реакции замещения производных бензола. Классификация заместителей

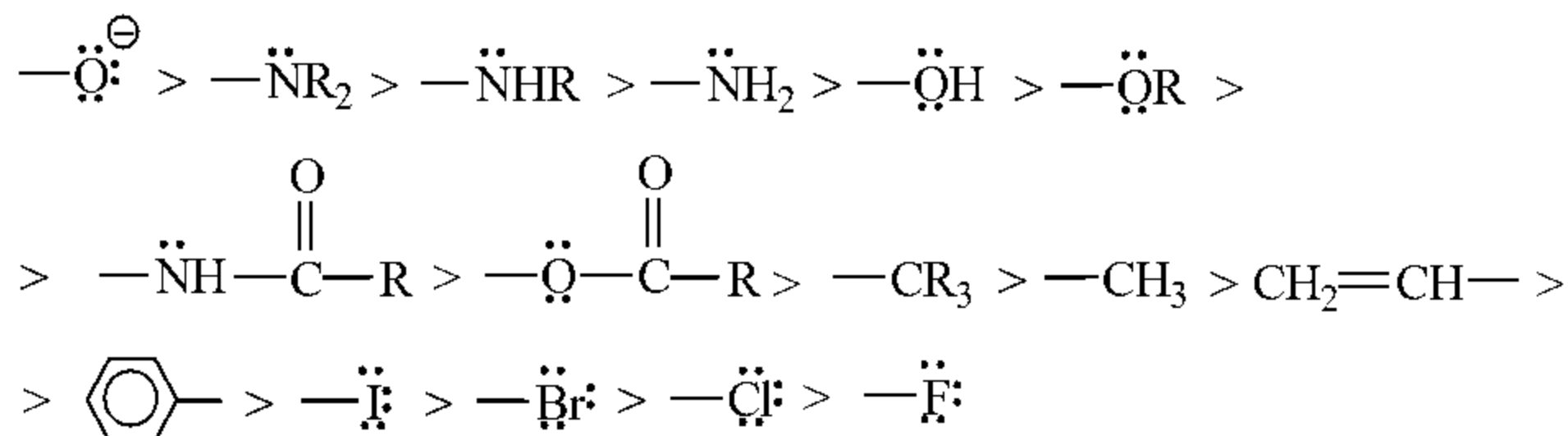
Введение в молекулу бензола заместителей нарушает равномерное распределение электронной плотности бензольного кольца.

По влиянию заместителей на распределение электронной плотности бензольного ядра они делятся на два типа: заместители I рода и заместители II рода.

К заместителям I рода относят атомы или группы атомов с электронодонорными свойствами, увеличивающих скорость реакции электрофильного замещения по отношению к бензолу и способствующих образованию в качестве основных продуктов реакции орто- и пара-изомеров.

Электронодонорные свойства заместителей связаны с проявлением ими положительного индукционного (+I) эффекта за счет меньшей электроотрицательности примыкающего к бензольному кольцу атома и (или) положительного мезомерного (+M) эффекта из-за π - π -сопряжения заместителя.

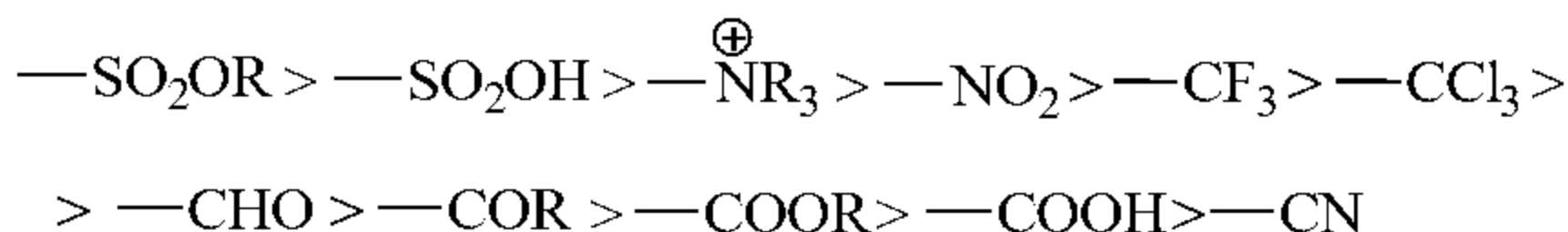
К заместителям I рода относятся (в порядке убывания ориентирующего влияния):



К заместителям II рода причисляют группы атомов с электроноакцепторными свойствами, уменьшающих скорость реакции электрофильного замещения по отношению к бензолу и способствующих образованию в качестве основных продуктов реакции мета-изомеров.

Электроноакцепторные свойства заместителей связаны с проявлением ими отрицательного индукционного (-I) эффекта за счет большей электроотрицательности примыкающего к бензольному кольцу атома и отрицательного мезомерного (-M) эффекта из-за π - π -сопряжения заместителя.

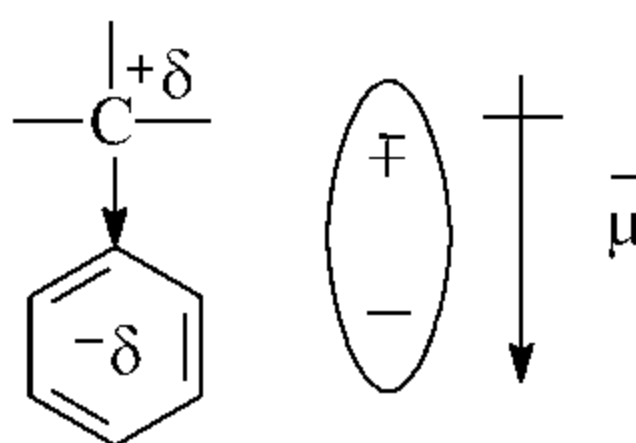
К заместителям II рода относятся (в порядке убывания ориентирующего влияния):



4.1.3.1. Влияние заместителей I рода на реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре

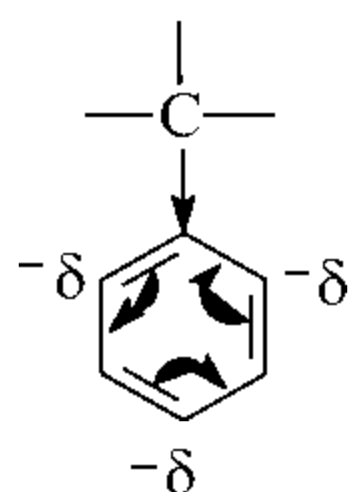
1. Влияние алкильных групп.

Замена атома водорода бензольного кольца на насыщенную алкильную группу приводит к образованию положительного индукционного (+I) эффекта заместителя из-за различий в гибридизации рядом стоящих атомов углерода: атом углерода алкила находится в состоянии sp^3 -гибридизации, а атом углерода бензольного кольца — в sp^2 , а поэтому максимум электронной плотности углеродной связи смещен в сторону бензольного кольца с образованием на нем частичного отрицательного заряда и возникновением дипольного момента:



Чем больше индукционный эффект, тем выше электронная плотность на бензольном кольце и выше скорость реакций электрофильного замещения.

Однако неравномерность распределения p -электронов в производных бензола вызывает и дополнительный эффект поляризации сопряженных π -связей с чередованием повышенной и пониженной электронной плотности на атомах углерода кольца:



Поляризация π -связей приводит к повышенной электронной плотности в орто- и пара-положениях бензольного кольца.

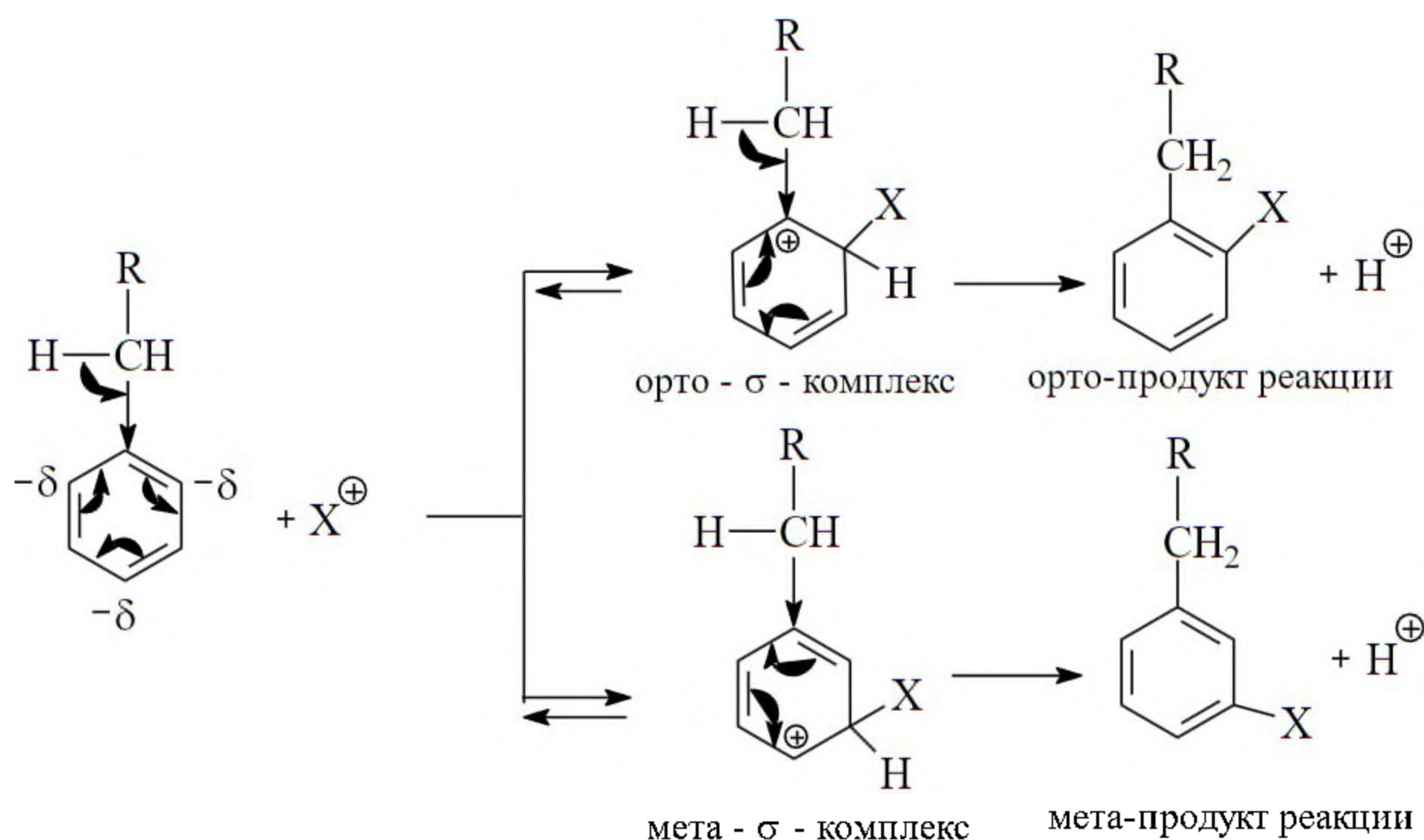
Эффект поляризации π -связей усиливается при наличии в α -положении алкильной группы С–Н-связей из-за проявления эффекта гиперконъюгации (эффекта сверхсопряжения, +М-эффекта) за счет перекрывания орбиталей α -С–Н-связей алкила и π -связей кольца.

Чем больше α -С–Н-связей содержит алкильная группа, тем в большей степени проявляется эффект сверхсопряжения, увеличивающий электронную плотность в орто- и пара-положениях.

Проявляемые электронные эффекты алкильных групп увеличивают общую электронную плотность бензольного кольца особенно в орто- и пара-положениях, а поэтому электрофильные реагенты стремятся атаковать o - и p -положения с большей скоростью по отношению к бензолу.

Указанный фактор распределения электронной плотности в молекуле до начала реакции называется статическим; он проявляется на начальном этапе при ориентации молекулы и реагента по отношению друг к другу.

В процессе реакции электрофильного замещения в качестве промежуточных частиц образуются положительно заряженные σ -комплексы (бензониевые карбокатионы) различного строения, стабильность которого оказывает решающее влияние на скорость всего процесса и состав продуктов реакции (динамический фактор):



Из анализа структур σ -комплексов следует, что в структурах орто- и пара- σ -комплексов положительный заряд атома углерода рассредотачивается не только среди ароматического ядра, но и среди атомов заместителей, а в структуре мета- σ -комплекса — только среди ароматического ядра.

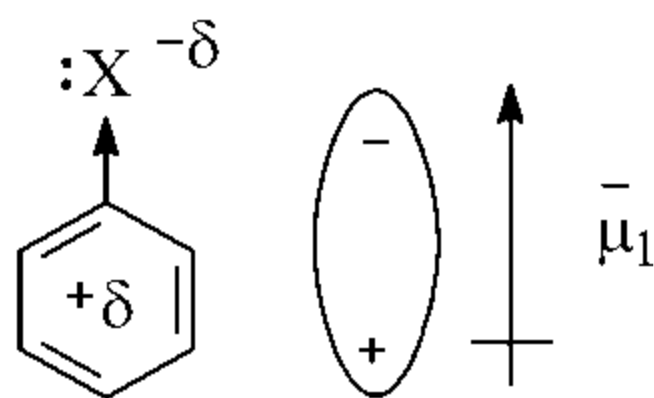
Следовательно, орто- и пара- σ -комплексы имеют меньшую внутреннюю энергию, и их образование способствует получению орто- и пара-изомеров продуктов реакции.

В алкилпроизводных бензола статический и динамический факторы реакции действуют согласованно, поэтому скорость реакций электрофильного замещения больше, чем у бензола с преимущественным образованием орто- и пара-изомеров.

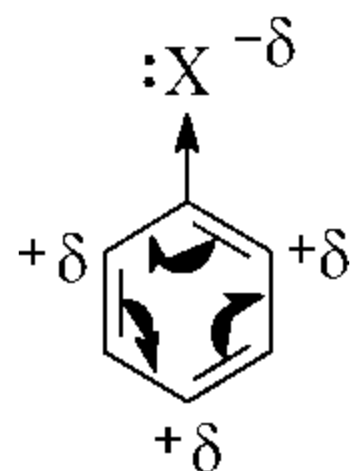
2. Влияние заместителей с неподеленной парой электронов.

Заместители с неподеленной парой электронов расположены в конце периодов периодической таблицы Д. И. Менделеева, и поэтому они все более электроотрицательны по отношению к атому углерода.

Замена атома водорода бензольного кольца электроотрицательным заместителем вызывает появление отрицательного индукционного ($-I$) эффекта и способствует обеднению электронной плотности бензольного кольца: с образованием отрицательного конца диполя на заместителе, а положительного — на бензольном ядре (μ_1):

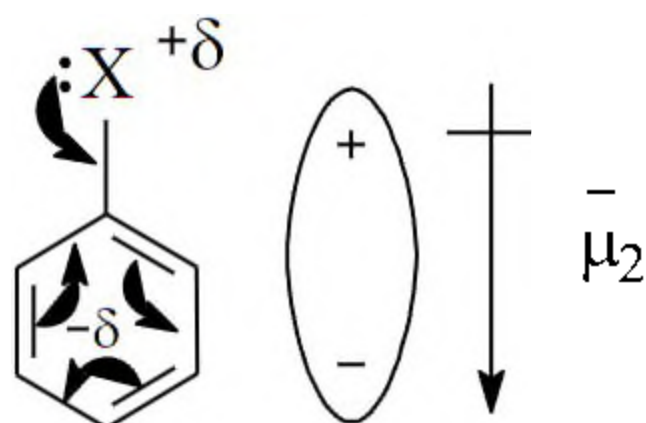


Отрицательный индукционный эффект заместителя вызывает поляризацию π -связей бензольного кольца с увеличением положительного заряда в орто- и пара-положениях, что препятствует протеканию реакций электрофильного замещения с образованием орто- и пара-изомеров:



Однако сопряжение неподеленной пары электронов заместителя с бензольным кольцом приводит к противоположному эффекту смещения электронов от заместителя к кольцу ($+M$ -эффект), который может перекрывать предыдущий $-I$ -эффект и увеличивать электронную плотность бензольного кольца с образованием дипольного момента μ_2 , положительный конец которого находится на заместителе, а отрицательный — на бензольном ядре.

Одновременно в орто- и пара-положениях происходит дополнительное увеличение электронной плотности за счет поляризации π -связей кольца:



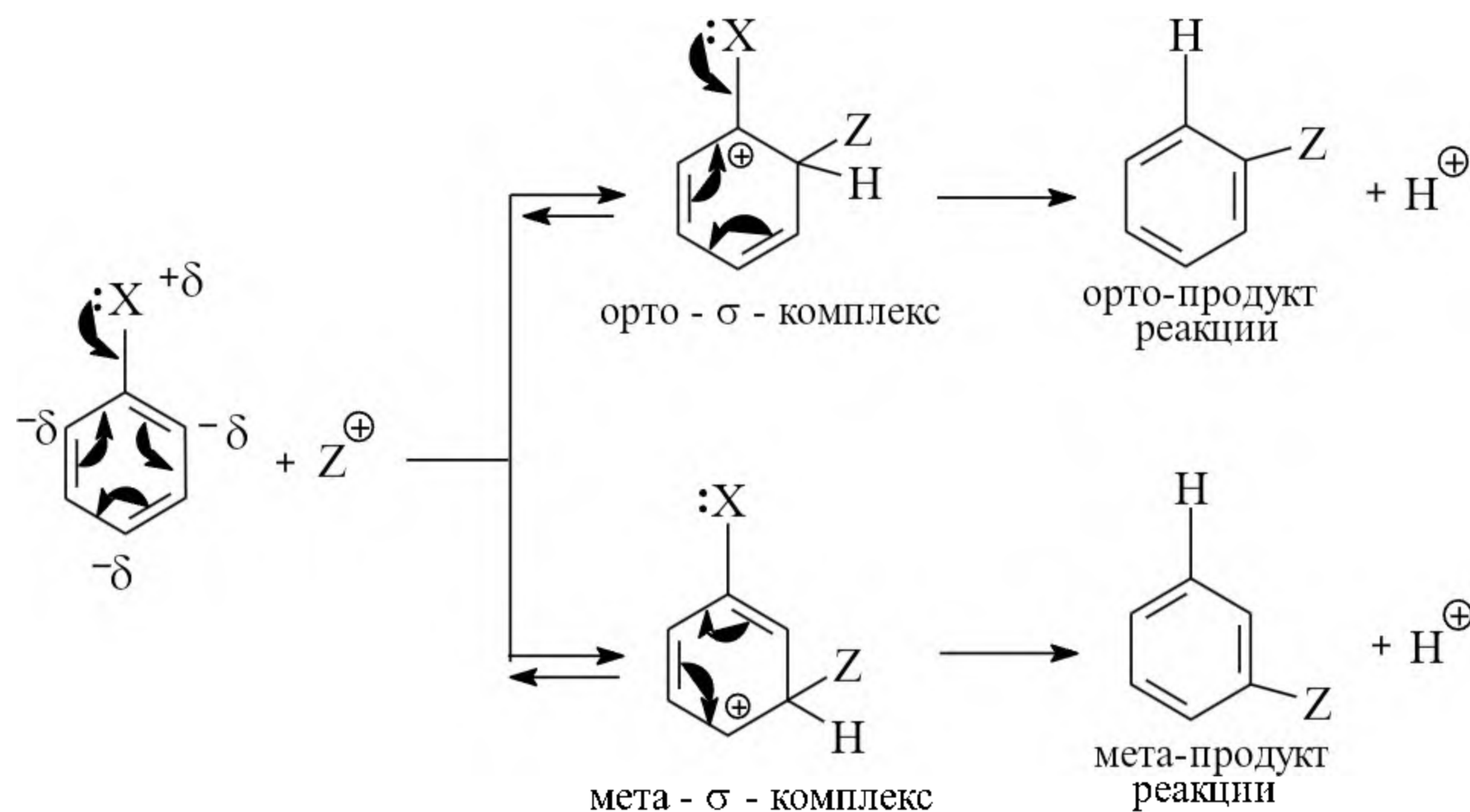
Указанный фактор поляризации молекулы благоприятствует протеканию реакций электрофильного замещения с преимущественным образованием орто- и пара-изомеров.

Для всех заместителей I рода с неподеленной парой электронов (кроме галогенов) $+M$ -эффект преобладает над $-I$ -эффектом, и поэтому статический фактор поляризации

молекулы способствует повышению скорости реакций электрофильного замещения по сравнению с бензолом с преимущественным образованием орто- и пара-изомеров.

В галогенбензолах из-за высокой электроотрицательности атомов галогенов $-I$ -эффект преобладает над $+M$ -эффектом, и поэтому статическая поляризация молекулы препятствует реакциям электрофильного замещения.

Следует отметить, что $-I$ -эффект заместителя во время реакции существенно не изменяется, а $+M$ -эффект может в значительной степени возрасти за счет увеличения степени сопряжения n -электронов заместителя с образующимися при реакции вакантными орбиталями бензониевых карбокатионов (динамический фактор реакции):

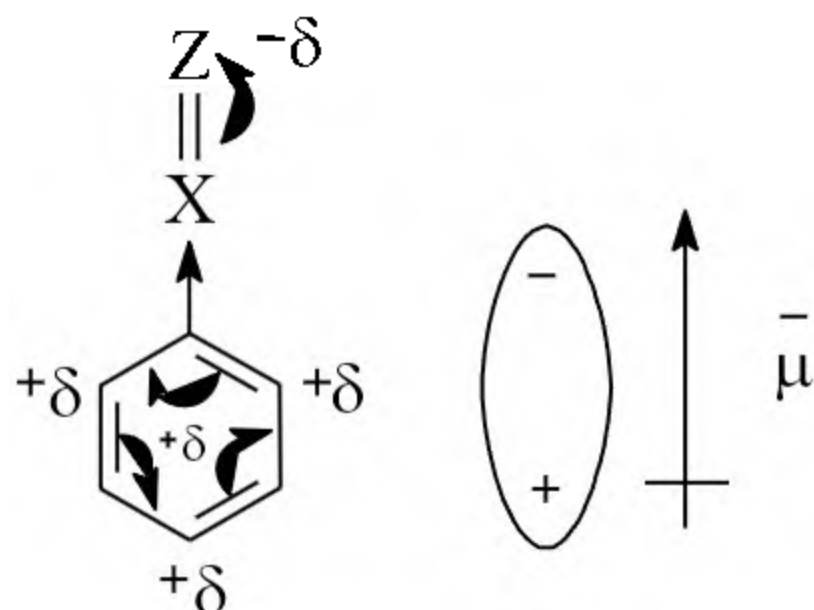


Динамический фактор способствует усилению $+M$ -эффекта атомов галогенов и преимущественному образованию орто- и пара-изомеров, но из-за сильного $-I$ -эффекта скорость реакции электрофильного замещения меньше по сравнению с бензолом.

4.1.3.2. Влияние заместителей II рода на реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматическом ядре

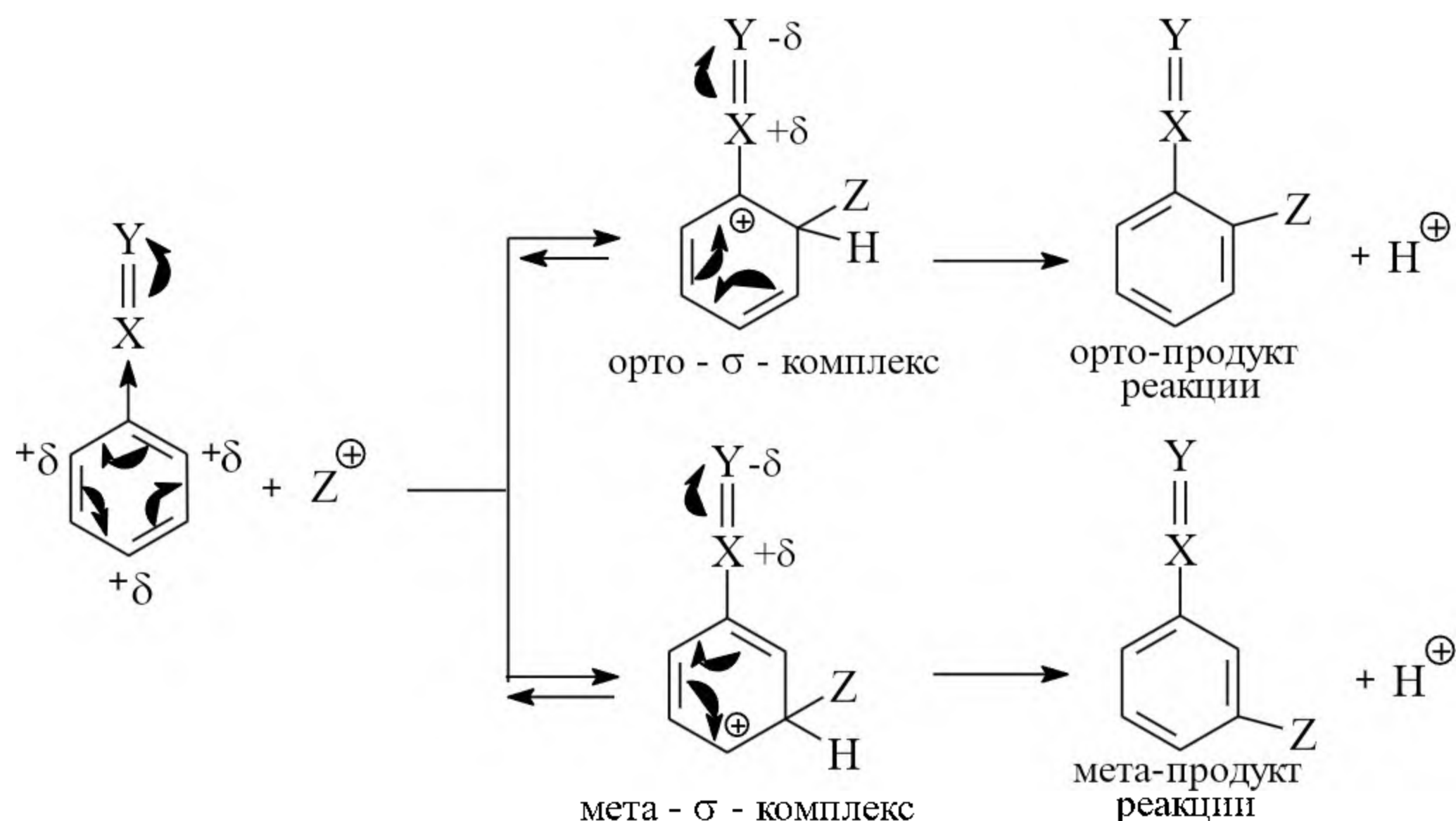
1. Реакции электрофильного замещения.

Все заместители II рода содержат в своем составе более электроотрицательные по отношению к углероду атомы и поэтому за счет $-I$ -эффекта создают частичный положительный заряд на бензольном ядре. Одновременное присутствие в заместителях поляризованных кратных связей вызывает смещение π -электронной плотности бензольного кольца в сторону заместителей и создание в орто- и пара-положениях наиболее высокого положительного заряда:



Таким образом, статическое распределение электронной плотности в молекуле затрудняет реакции электрофильного замещения в бензольном кольце, и особенно в орто- и пара-положениях.

Оценка влияния динамического фактора на общую скорость и состав продуктов реакции может быть оценена исходя из относительных внутренних энергий промежуточно образующихся σ -комплексов:

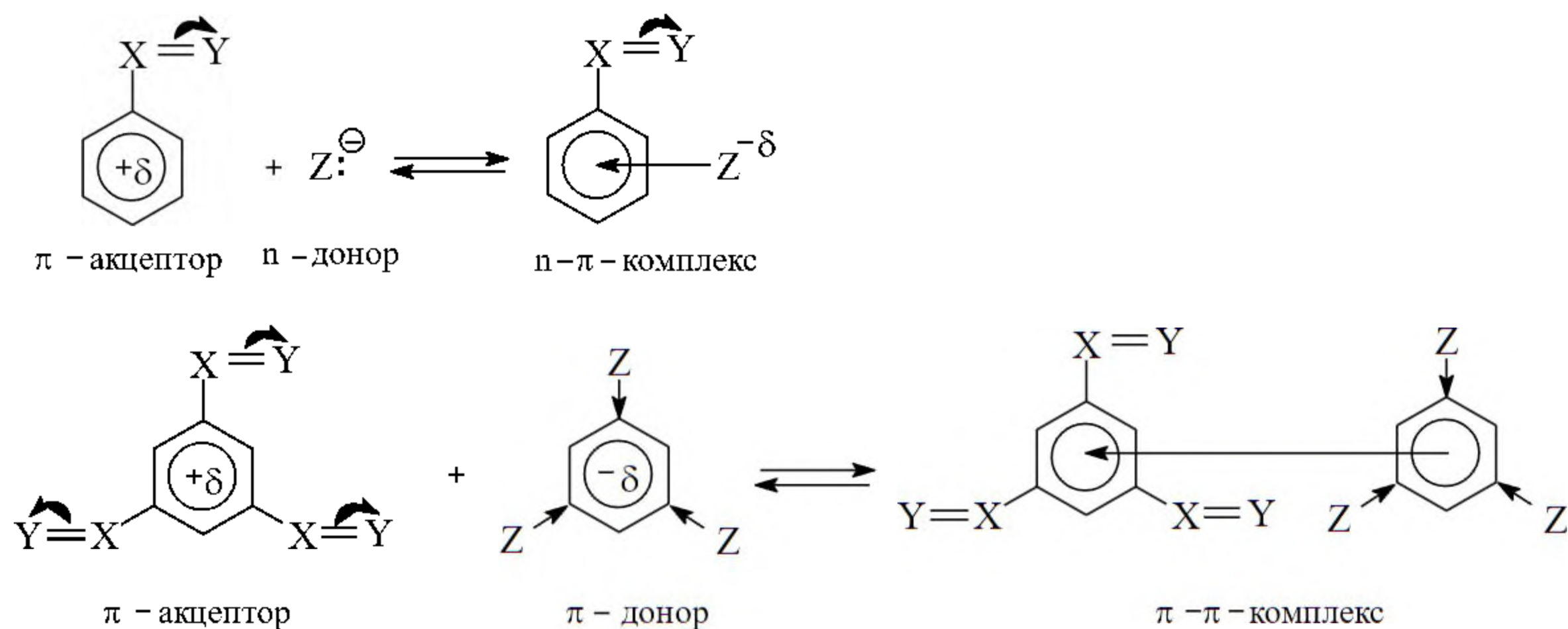


Рассмотрение структуры промежуточно образующихся частиц показывает, что орто- и пара- σ -комплексы имеют более высокую энергию из-за наличия в их структурах рядом расположенных положительно заряженного углерода бензольного кольца и электрофильного атома заместителя, что является дестабилизирующим фактором для реакций электрофильного замещения.

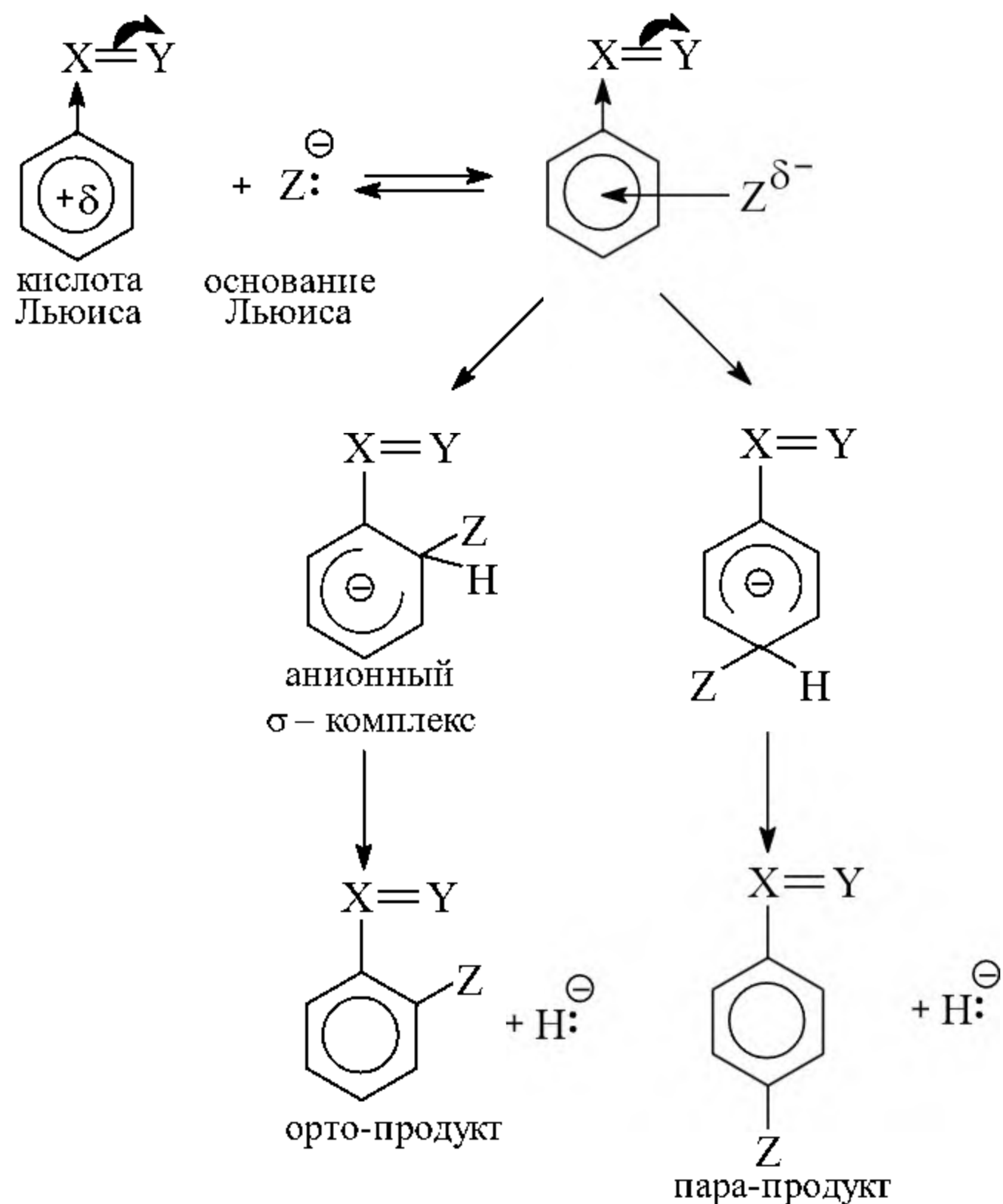
Из рассмотренного материала следует, что реакции электрофильного замещения в ароматических соединениях с заместителями II рода протекают с меньшей скоростью по отношению к бензолу с преимущественным образованием метапродуктов.

2. Реакции нуклеофильного замещения.

Присутствие в ароматическом соединении сильных электроотрицательных заместителей II рода ослабляет нуклеофильные, усиливает электроноакцепторные свойства бензольного кольца и при наличии в растворе электронодонорных соединений способствует образованию π -комплексов n - π - или π - π -типа:



Образующиеся в присутствии нуклеофильных реагентов n - π -комплексы способствуют протеканию реакций нуклеофильного замещения в бензольном кольце с преимущественным образованием орто- и пара-продуктов реакции:



С использованием структур Кекуле видно, что в промежуточно образующихся σ -комплексах орто- и пара-структуры по сравнению с мета- σ -комплексом имеют меньшую внутреннюю энергию из-за большей делокализации образующегося отрицательного заряда на атоме углерода не только среди ароматического кольца, но и среди атомов заместителя:



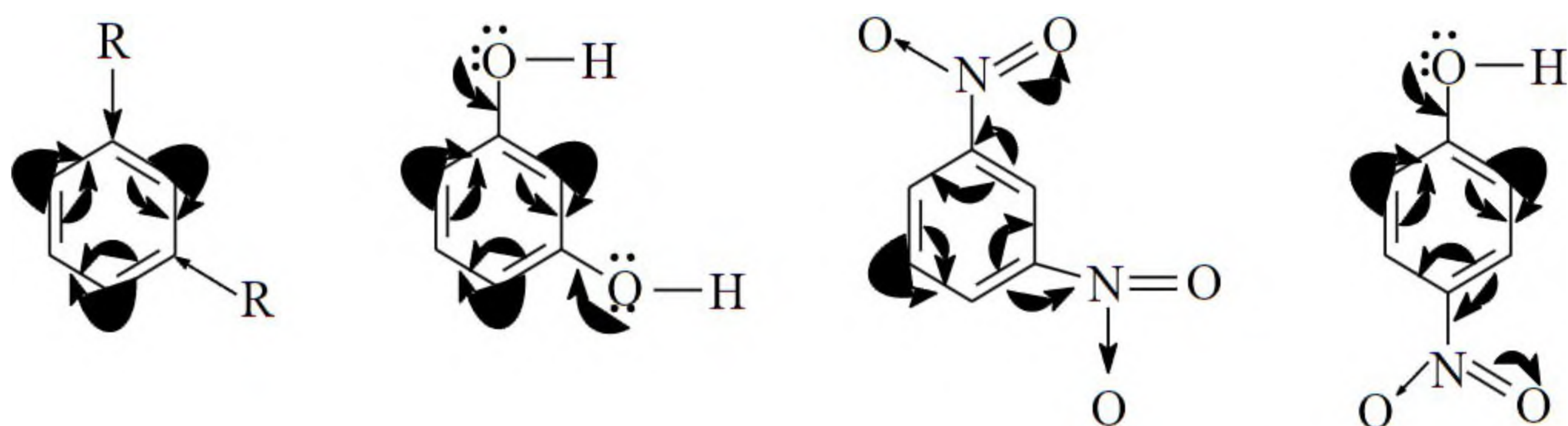
Промежуточно образующиеся σ -комплексы анионного типа достаточно стабильны при наличии в бензольном кольце двух-трех сильных электроноакцепторных заместителей (типа NO_2 -группы), при меньшем количестве $-M$ -заместителей σ -комплексы не стабильны и реакции нуклеофильного замещения протекают с низкой скоростью.

4.1.3.3. Ориентация у дизамещенных бензолов

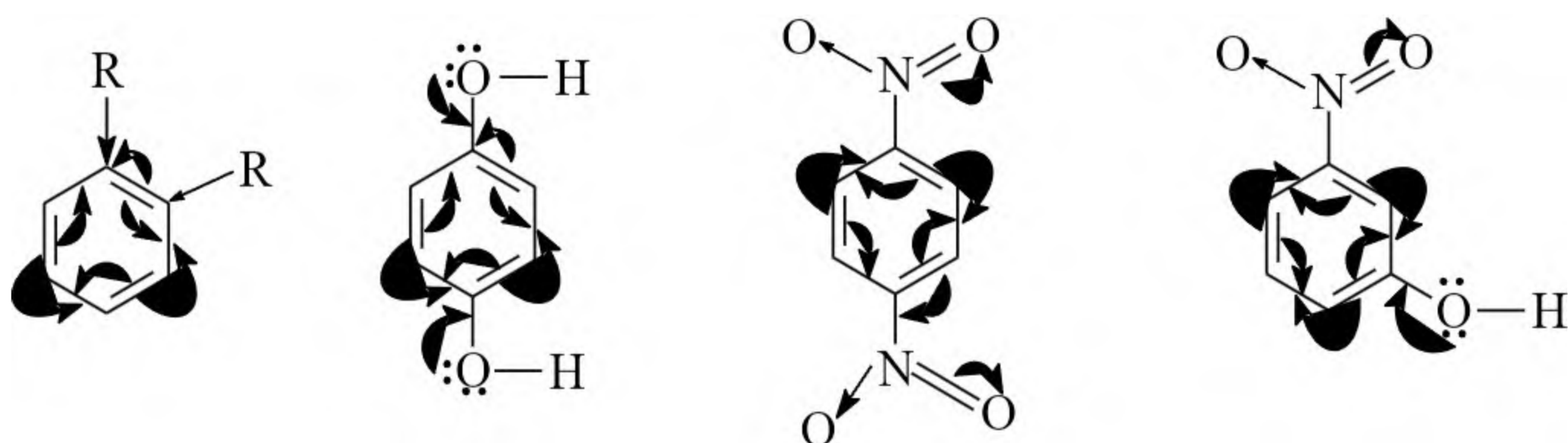
При наличии в молекуле бензола двух заместителей возможно одинаковое влияние ориентантов на распределение электронной плотности бензольного кольца (согласованная ориентация) или противоположное влияние заместителей (несогласованная ориентация).

В случае несогласованной ориентации состав продуктов электрофильного замещения определяет заместитель в наибольшей степени стабилизирующий промежуточный σ -карбокатион.

Примеры согласованной ориентации заместителей:

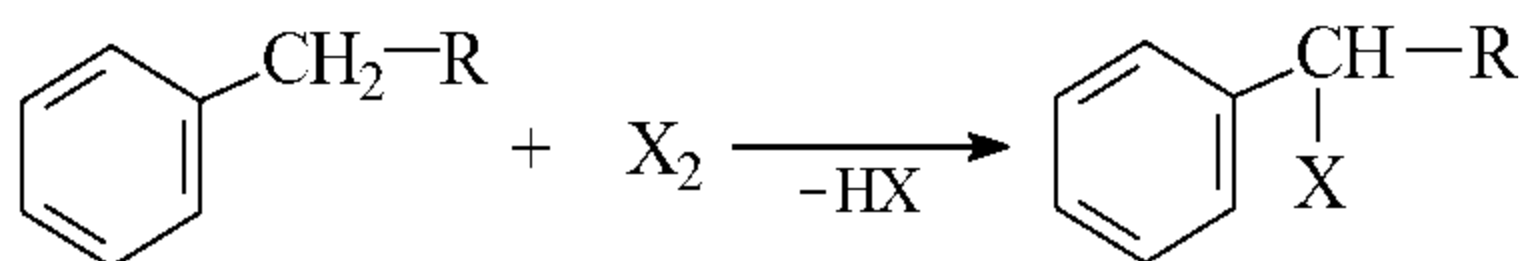


Примеры несогласованной ориентации заместителей:



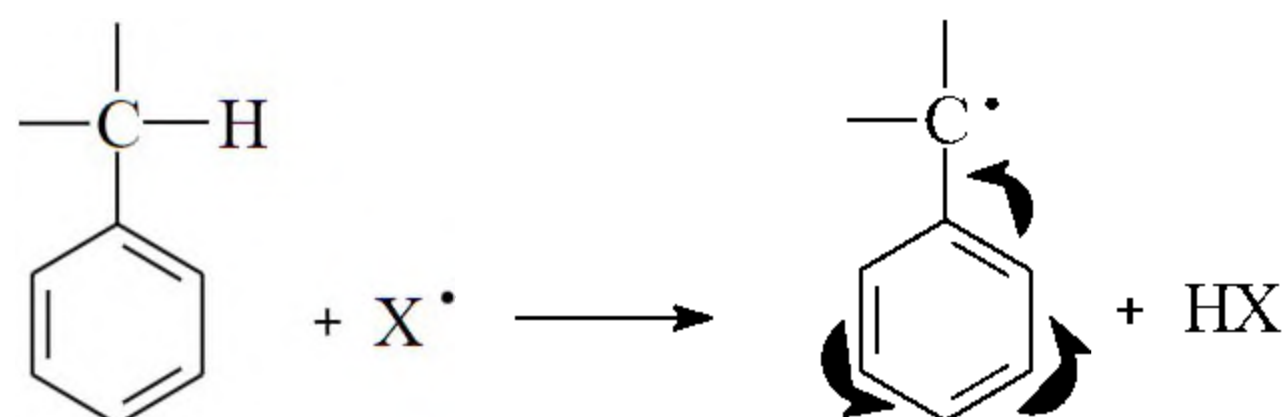
4.1.3.4. Реакции замещения в алифатическом радикале арилалканов

В присутствии реагентов радикального типа α -СН-связь алифатического радикала арилалканов гомолитически расщепляется с образованием продукта замещения:

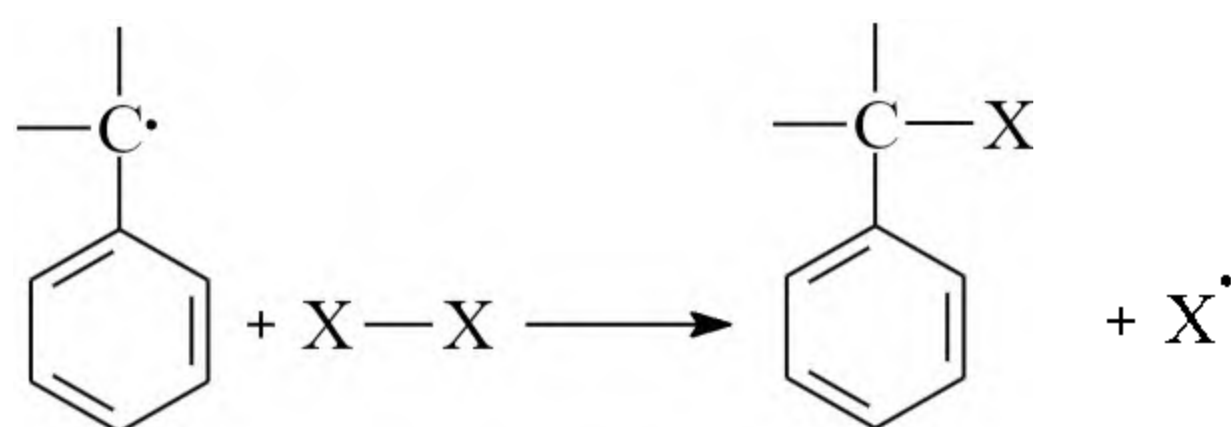


Протеканию реакции радикального замещения атома водорода в α -положении насыщенного углеводородного алкила способствует легкость разрыва α -СН-связи.

Активированная эффектом сверхсопряжения α -СН-связь алкильной группы (статический фактор реакции) гомолитически расщепляется при взаимодействии с реагентом радикального типа с образованием устойчивого бензильного радикала (динамический фактор реакции):



Взаимодействие фенилалканового радикала с реагентом приводит к продукту замещения в алкильной группе в α -положении:



4.1.4. Способы получения бензола и его гомологов

4.1.4.1. Из природных источников

1. Из продуктов коксования каменного угля.

При нагревании каменного угля до температуры ~1000°С без доступа воздуха он разлагается с глубокими химическими превращениями, образуя твердые (кокс), жидкие (каменноугольная смола, аммиачная вода) и газообразные (газы коксования) продукты.

Образовавшиеся при коксовании ароматические соединения находятся преимущественно в каменноугольной смоле и в меньшем количестве в газах коксования.

В газах коксования содержатся преимущественно простейшие и наиболее летучие ароматические углеводороды (бензол, толуол), откуда и выделяются специальными методами. В 1 м³ газа может быть примерно 30 г бензола и 10 г толуола.

В каменноугольной смоле присутствует основное количество ароматических и других органических соединений. Выход смолы составляет около 3% по отношению к сухому углю. На первом этапе переработки каменноугольную смолу перегоняют, собирая четыре основные фракции (табл. 9). Остаток от перегонки (пек) составляет ~60%. Из перечисленных фракций разнообразными приемами выделяются индивидуальные органические соединения. Процесс коксования каменного угля является одним из основных источников промышленного получения ароматических углеводородов.

Таблица 9

Основные фракции каменноугольной смолы

Фракции	Температура, °С	Выход, %	Состав
Легкое масло	До 180	0,5–2,0	Бензол, толуол, ксилолы, циклопентадиен, гетероциклы
Среднее масло	180–240	12	Фенол, нафталин, крезолы
Тяжелое масло	240–270	10	Нафталин и его производные
Антраценовое масло	270–360	20	Антрацен, фенантрен

2. Из нефти и продуктов ее переработки.

Нефть состоит главным образом из парафиновых, алициклических (нафтенowych) и ароматических углеводородов с большей или меньшей примесью кислородсодержащих и сернистых соединений. В зависимости от месторождения соотношение углеводородов в нефти значительно меняется.

В наиболее распространенной нефти содержится 50–65% циклопарафинов, 20–30% углеводородов с открытой цепью и 15–30% ароматических соединений. Реже встречается нефть с содержанием ароматических углеводородов до 60%.

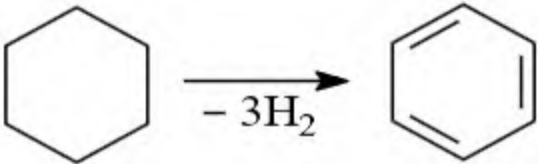
Простейший способ выделения аренов — фракционная перегонка. Однако основное количество ароматических углеводородов в промышленности получают при химической переработке (ароматизации) нефти, главным образом при пиролизе остатков перегонки нефти и каталитическом риформинге фракций нефтепродуктов.

При пиролизе ароматизация углеводородного сырья происходит за счет реакций диенового синтеза.

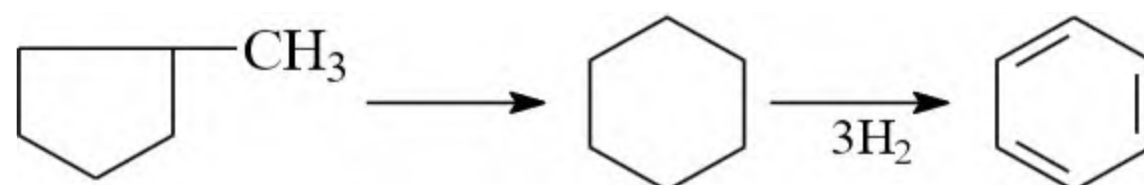
При каталитическом риформинге применяют дегидро-гидрирующие катализаторы (окись молибдена MoO₃, окись хрома Cr₂O₃). При использовании платины на высокопористом носителе из окиси алюминия процесс называют платформингом.

В процессе риформинга протекают следующие реакции:

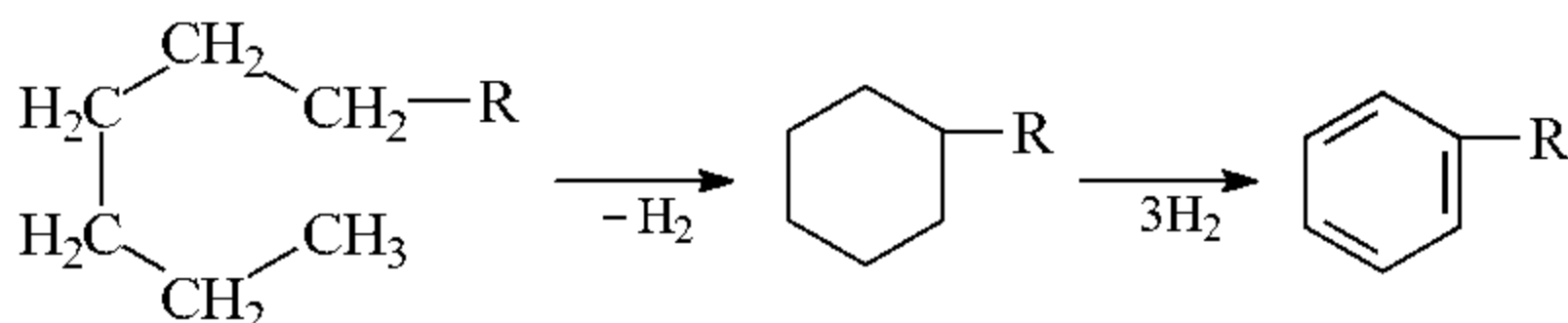
– дегидрирование шестичленных циклопарафинов в ароматические углеводороды (Н. Д. Зелинский);



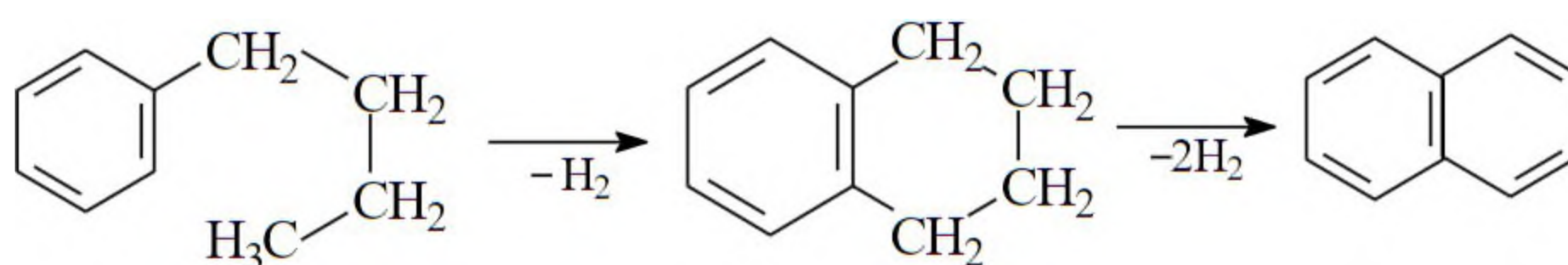
– изомеризация метилциклопентанов в циклогексан и его последующее дегидрирование;



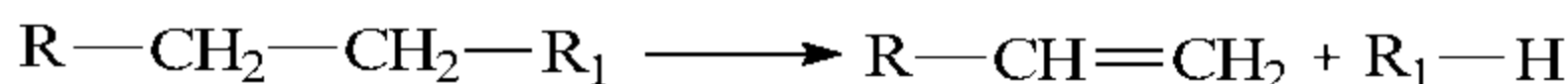
– дегидроциклизация парафиновых углеводородов (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Плате, Б. Л. Молдавский и др., 1936 г.);



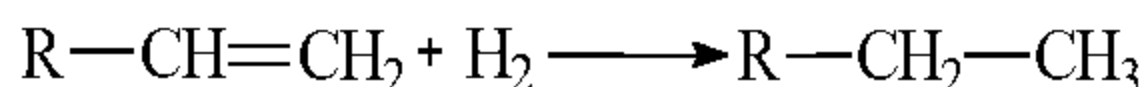
– дегидроциклизация алкилароматических углеводородов приводит к образованию конденсированных ароматических систем:



В процессе риформинга образуются промежуточные частицы радикального типа и наряду с основными реакциями ароматизации протекают побочные процессы расщепления высших углеводородов с образованием низших газообразных олефинов и парафинов (см. главу «Алканы»):



В присутствии гидрирующих катализаторов (Pt) олефины превращаются в парафины:

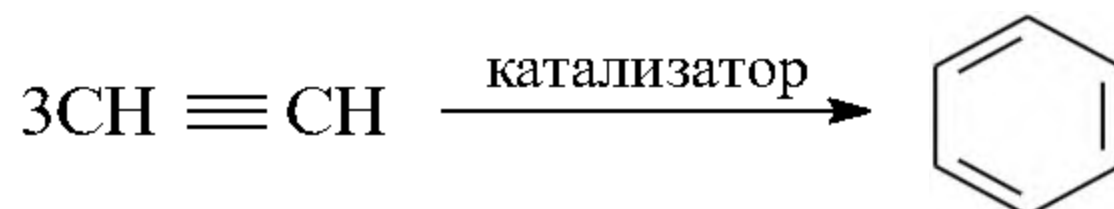


Поэтому, в отличие от газов крекинга, газы риформинга состоят почти исключительно из парафинов и водорода.

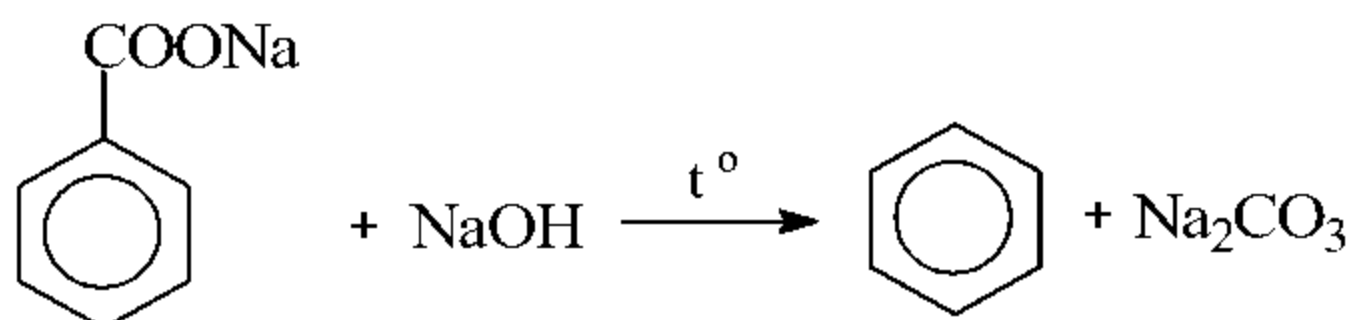
4.1.4.2. Синтетические способы получения

1. Полимеризация (тримеризация) ацетилена и его гомологов (реакция Зелинского).

Проводится при нагревании алкинов до 450°C над активированным углем.



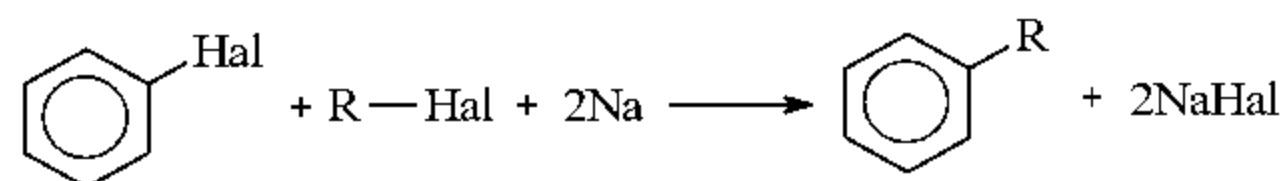
2. Сплавление солей бензойной кислоты со щелочами (реакция декарбоксилирования).



(см. главу «Алканы»).

3. Алкилирование галогенопроизводных бензола (реакция Вюрца — Фиттига).

При взаимодействии галогенопроизводных ароматических и насыщенных алифатических углеводородов в присутствии металлического натрия образуются алкилароматические углеводороды:



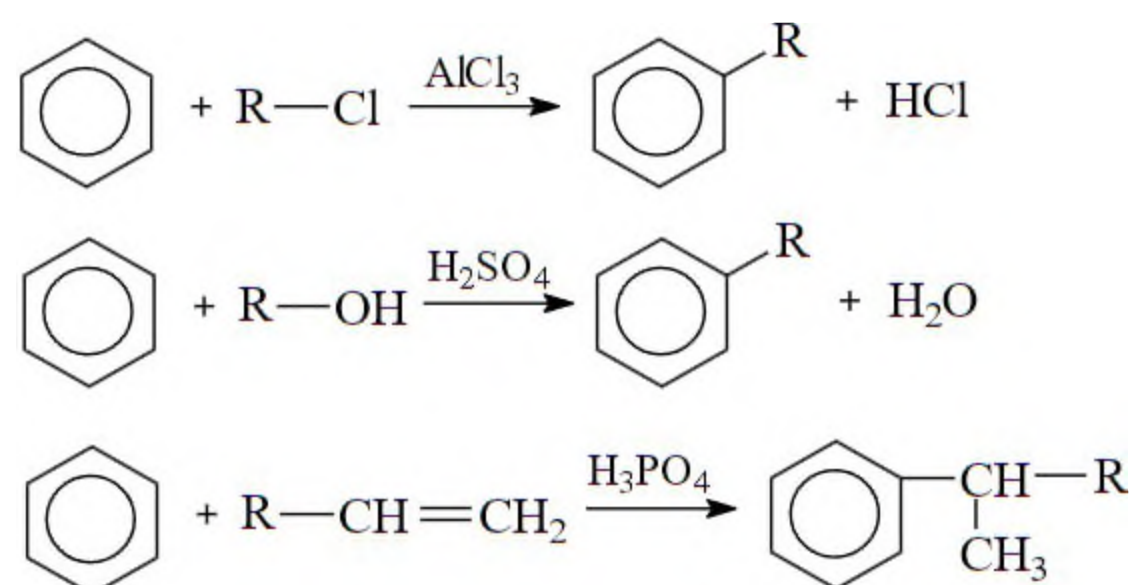
(где Hal: Cl, Br).

Побочные продукты реакции ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$, R—R) отделяются перегонкой из-за большой разницы в температурах кипения (подробнее см. главу «Алканы»).

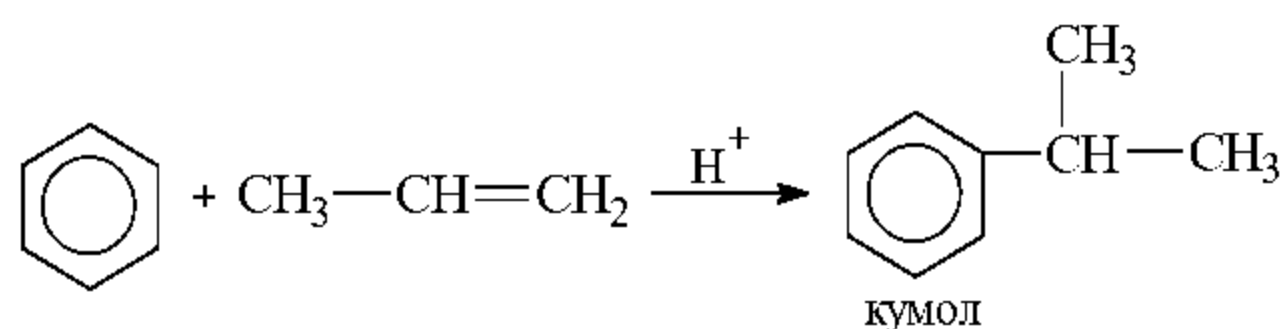
4. Алкилирование ароматических углеводородов (реакция Фриделя — Крафтса).

Реакция применяется в промышленности и в лабораторных условиях для получения различных гомологов бензола.

В качестве алкилирующих реагентов можно использовать галогенопроизводные алканов, алифатические спирты или алкены. Катализаторами реакции являются кислоты Льюиса (для галогенопроизводных AlCl_3 и другие галогениды, для спиртов и алкенов — H_2SO_4 , H_3PO_4).



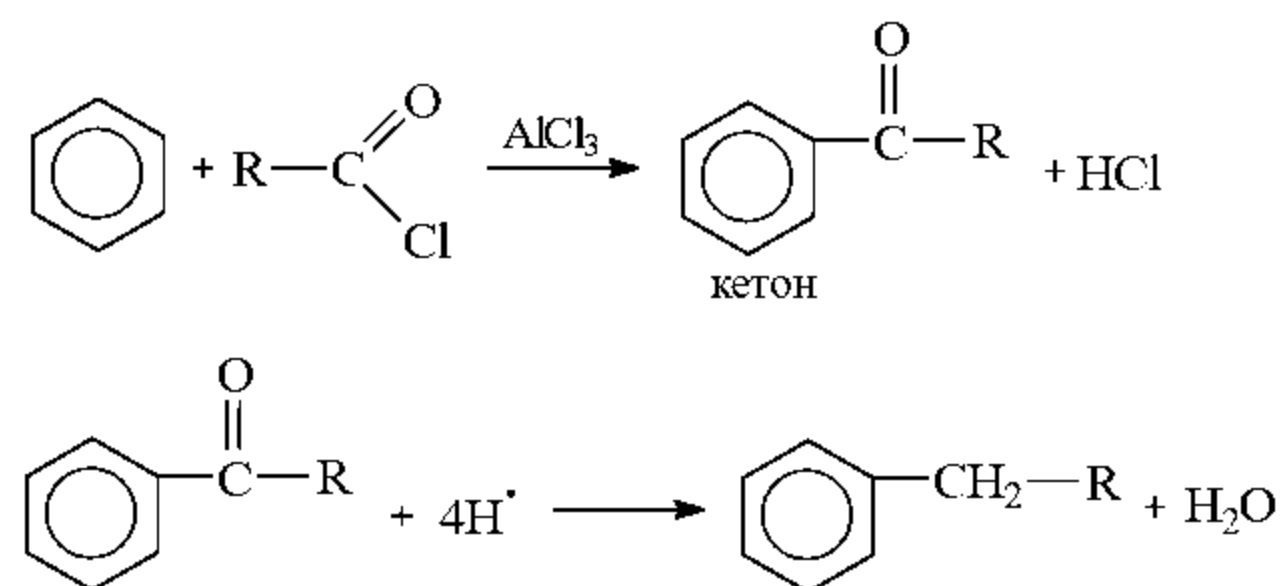
Для получения изопропилбензола (кумола) в промышленности используется реакция взаимодействия пропилена с бензолом:



(подробно условия проведения и механизм реакции Фриделя — Крафтса изложены в описании химических свойств ароматических углеводородов).

5. Ацилирование ароматических углеводородов (реакция Фриделя — Крафтса).

При взаимодействии ароматических углеводородов с ацилирующими реагентами (ангидриды или галогенангидриды алифатических органических кислот) в присутствии кислотных катализаторов Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2 и др.) образуются ароматические кетоны. Последующее восстановление оксосоединений приводит к образованию алкилпроизводных аренов:



Восстановление кетонов проводят в кислой среде (по Е. Клеменсену) при взаимодействии амальгамированного цинка (раствор цинка в ртути) с соляной кислотой.

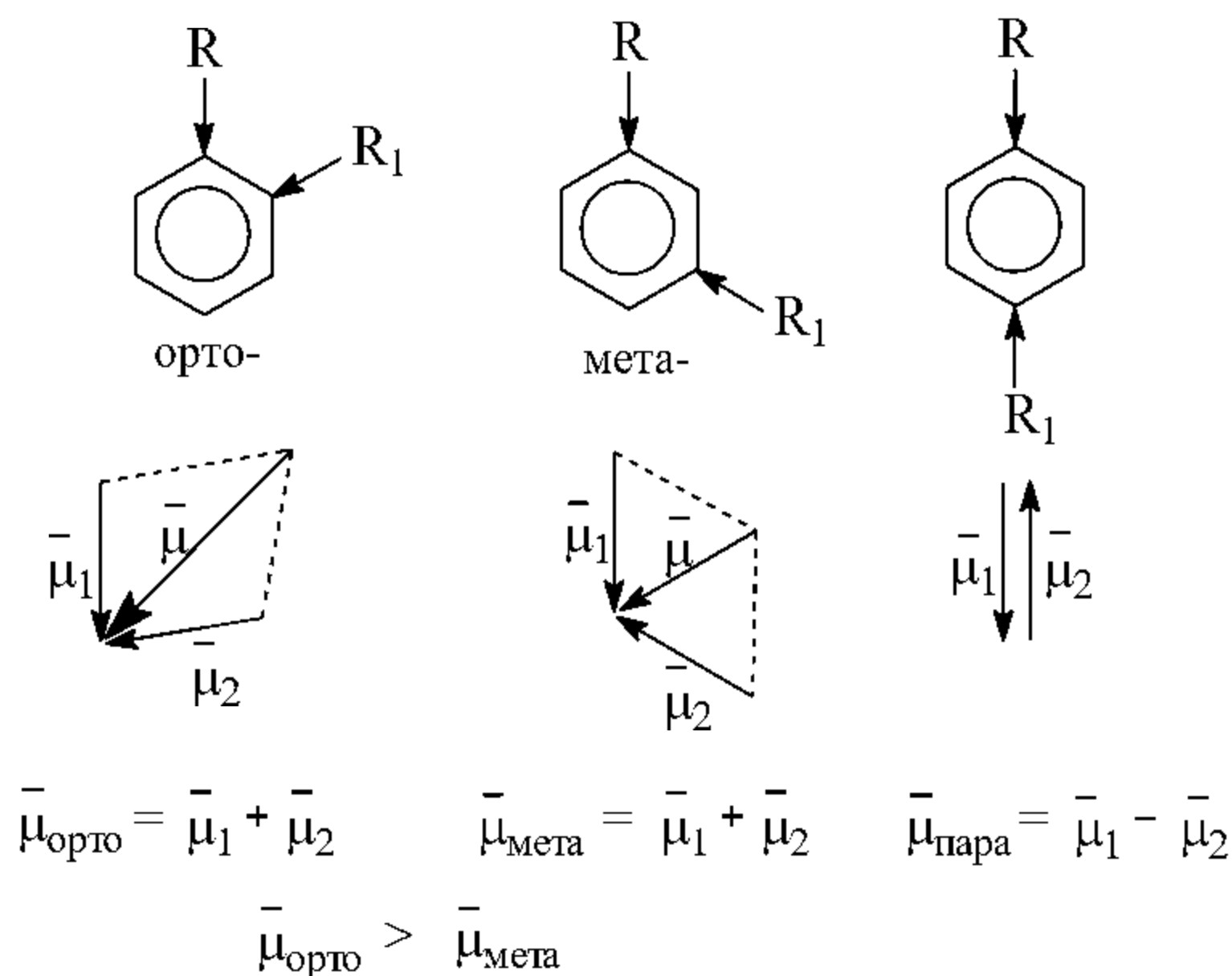
4.1.5. Физические свойства бензола и его гомологов

Ароматические углеводороды — жидкости или твердые вещества с более высокими температурами плавления и кипения, плотностью и показателями преломления (табл. 9), чем алканы и циклоалканы, из-за наличия в молекуле с жестким углеродным скелетом легко поляризующейся циклической π -связи.

Легкость поляризации связей способствует образованию мгновенных диполей, что приводит к увеличению притяжения молекул и повышению температур кипения. Более высокие значения показателей преломления связаны с усилением взаимодействий электромагнитных полей бензольного кольца и света.

Межмолекулярные взаимодействия и соответственно температуры кипения и плавления алкилбензолов с двумя и большим числом заместителей зависят от взаимного расположения алкильных групп, влияющего на симметричность и дипольный момент молекулы.

Изомеры орто- и мета-строения обладают дипольными моментами, а пара-изомер не имеет суммарного дипольного момента из-за противоположной направленности поляризованных связей:



Ароматические углеводороды (особенно первые представители гомологического ряда) имеют высокую летучесть и своеобразный ароматный запах, практически не растворяются в воде и хорошо растворяются в неполярных и малополярных органических растворителях, сами являются растворителями гидрофобных органических соединений (например, жиров и масел).

При работе с аренами необходимо учитывать их токсичность, уменьшающуюся с увеличением легкости окисления молекул.

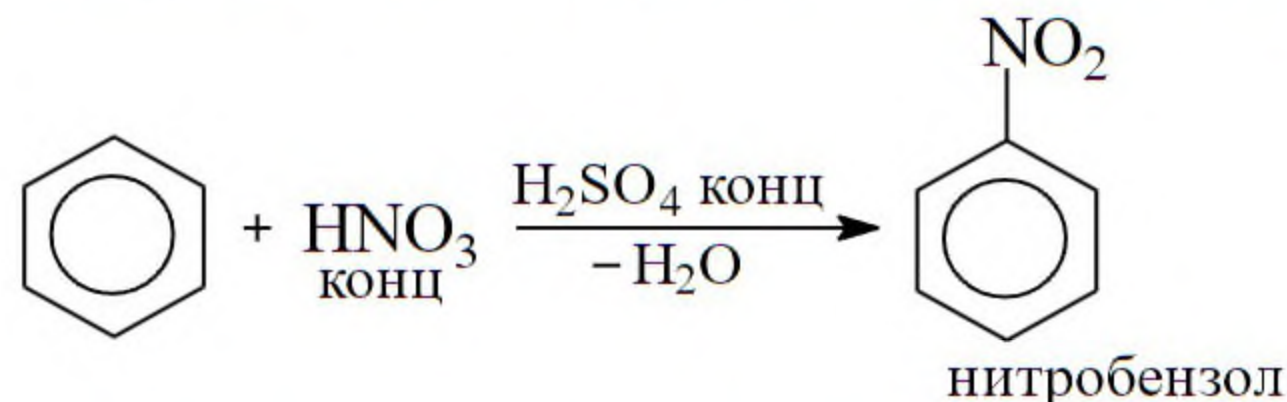
4.1.6. Химические свойства бензола и его гомологов

Химические свойства бензола обусловлены присутствием в структуре молекулы стабильного ароматического кольца с протеканием в основном реакций электрофильного замещения, а гомологов — дополнительно реакциями радикального замещения или присоединения (в зависимости от природы связей алифатического радикала).

4.1.6.1. Реакции замещения

1. Нитрование.

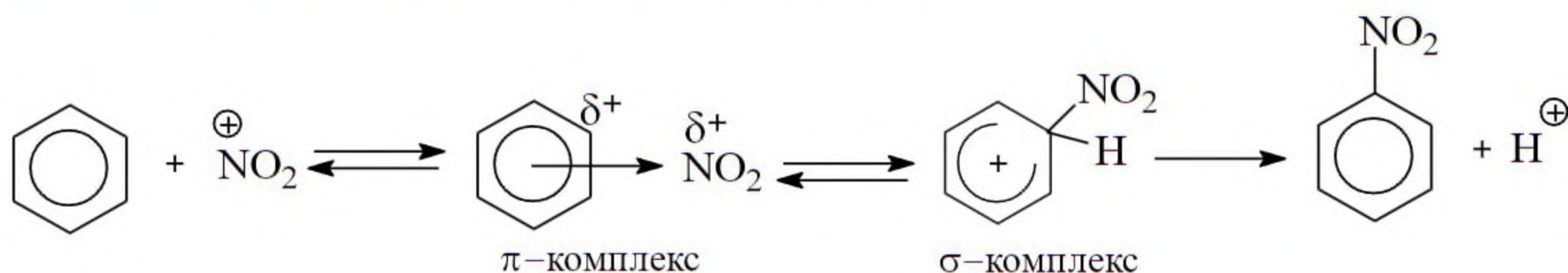
Бензол и его гомологи при взаимодействии со смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующей смесью) образуют нитросоединения:



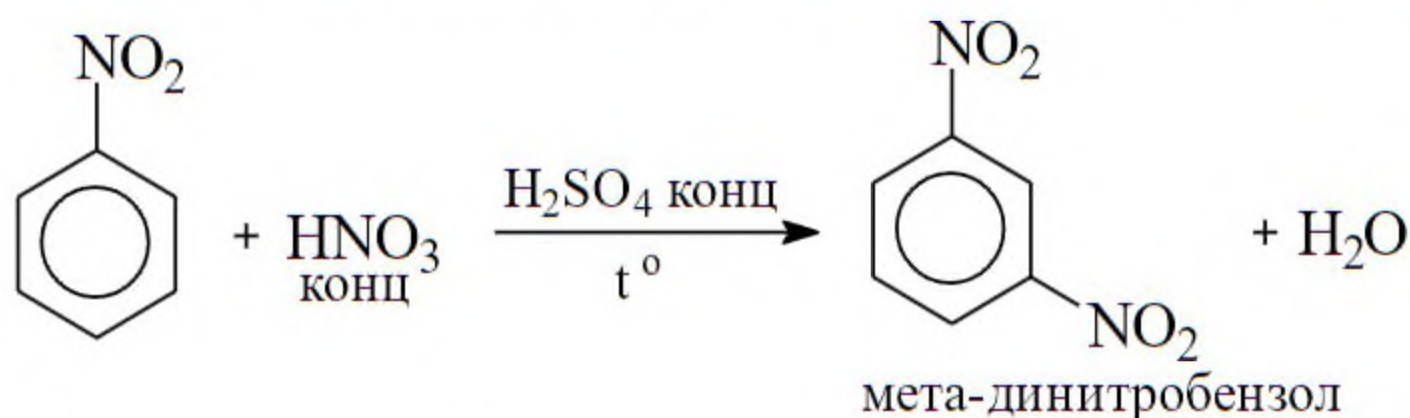
При смешении концентрированных азотной и серной кислот азотная кислота образует электрофильный катион нитрония:



Для смещения равновесия в сторону образования электрофильного катиона нитрония выделяющуюся воду связывают избытком H_2SO_4 :

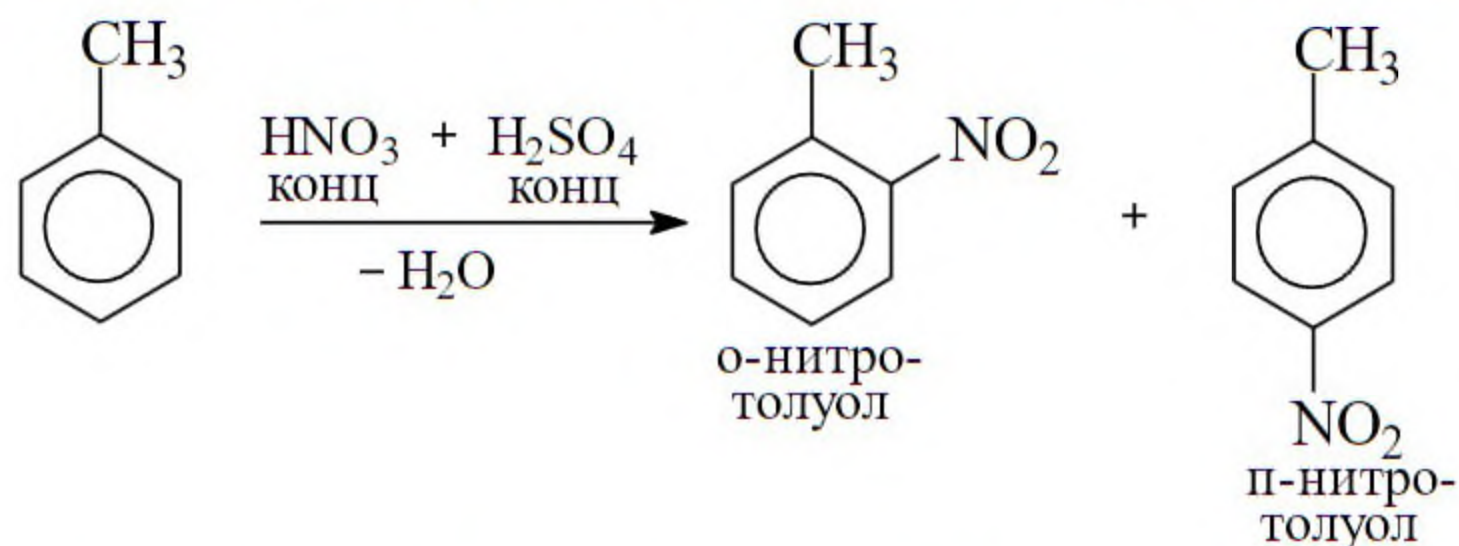


Введение второй нитрогруппы в нитробензол проходит при более высокой температуре из-за дезактивирующего действия электроноакцепторного заместителя:



Тринитропроизводные не образуются.

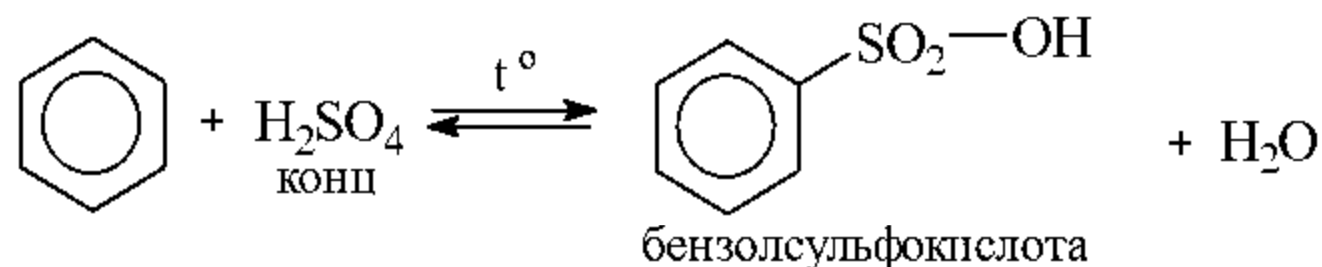
Алкилбензолы нитруются легче с образованием не только моно-, но и динитро- и тринитропроизводных из-за активирующего действия электронодонорных заместителей:



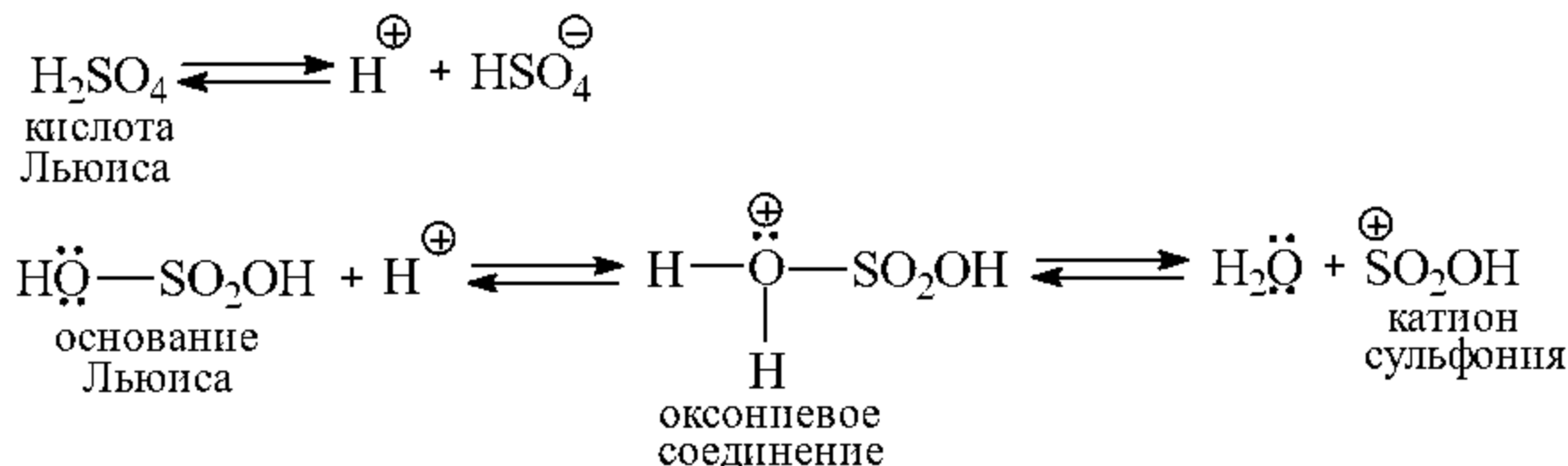
Образующийся при нитровании толуола 2,4,6-тринитротолуол (тротил, тол) способен взрываться и используется для снаряжения боеприпасов и для взрывных работ.

2. Сульфирование.

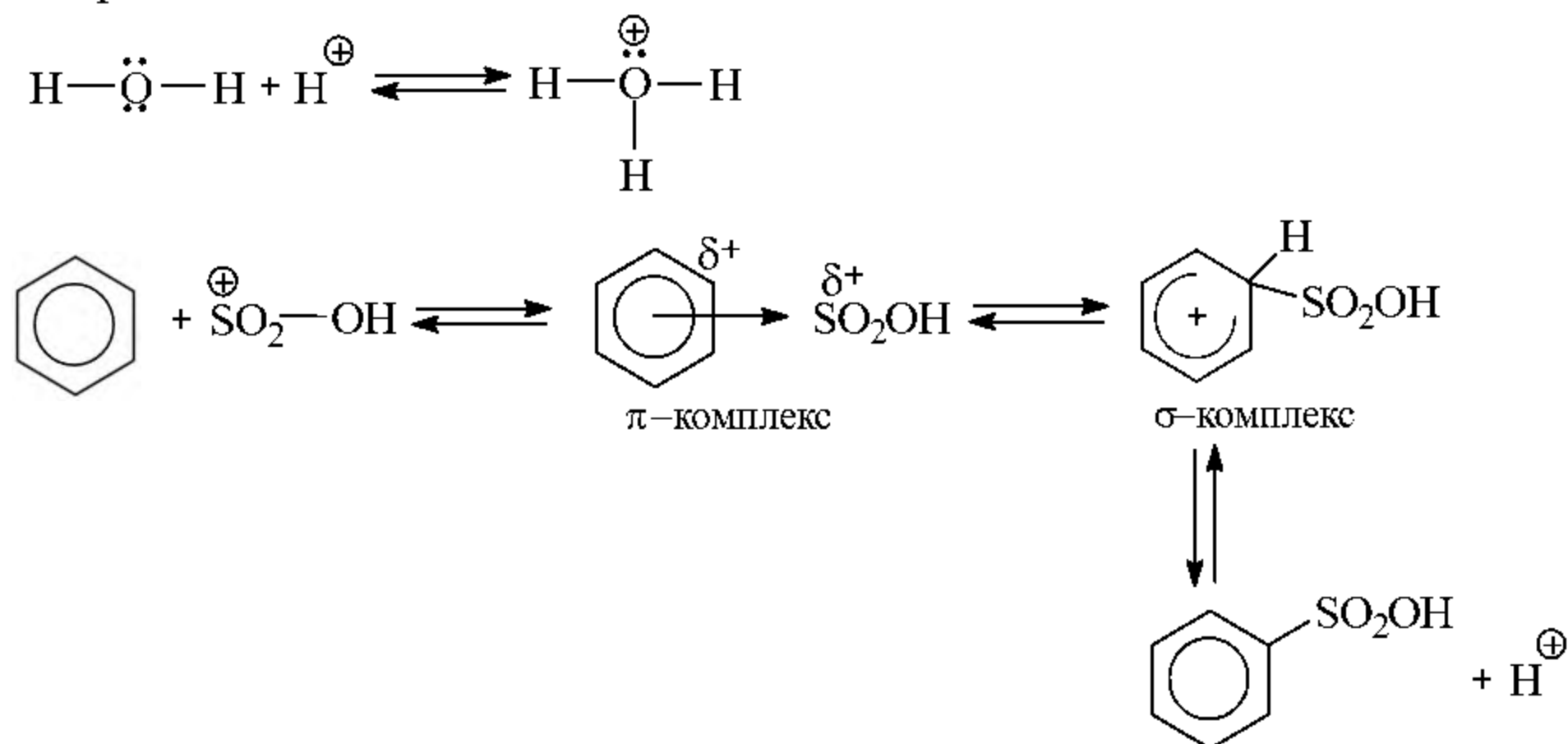
При действии на бензол и его гомологи концентрированной серной кислоты или олеума атомы водорода в бензольном ядре замещаются на сульфогруппу. Реакция сульфирования является обратимой:



В условиях реакции серная кислота образует электрофильный катион сульфония, который вступает в реакцию с бензольным кольцом:

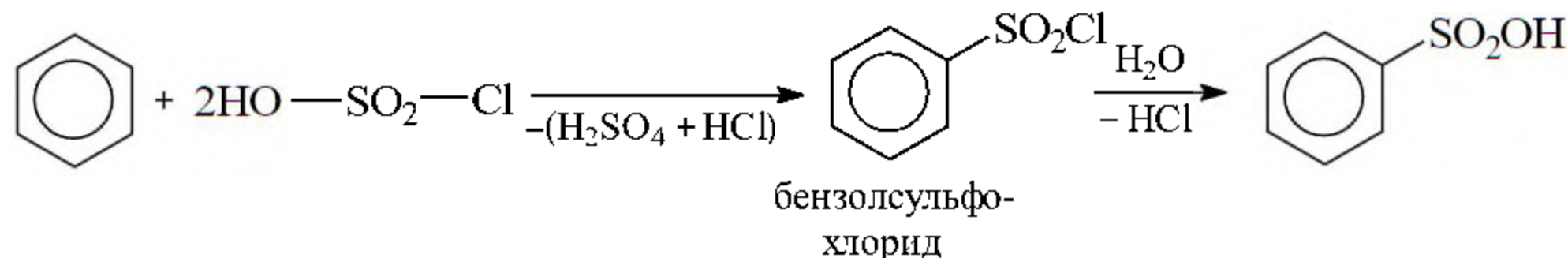


Для смещения равновесия в сторону образования бензолсульфокислоты подавляют нуклеофильные свойства воды добавлением избытка кислоты:

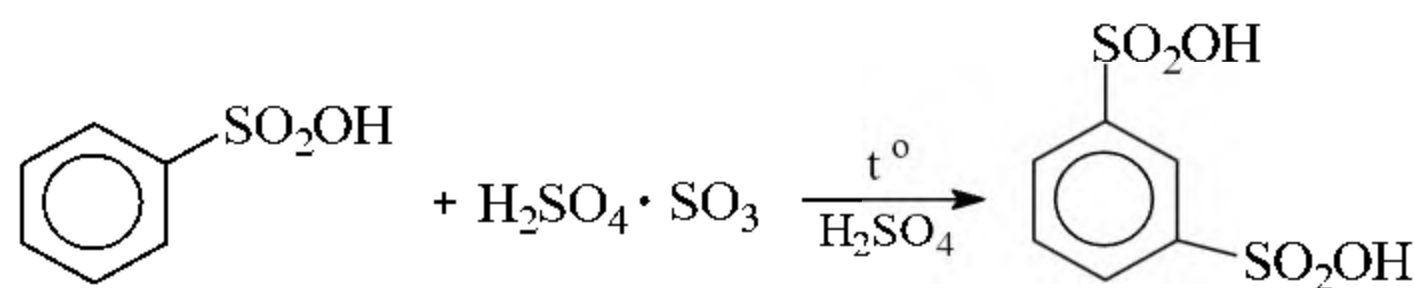


Еще более активным электрофильным реагентом является триоксид серы, в котором имеется дефицит электронной плотности на атоме серы.

Бензолсульфокислоту можно получать и реакцией сульфохлорирования с последующим гидролизом промежуточно образующегося бензолсульфохлорида:

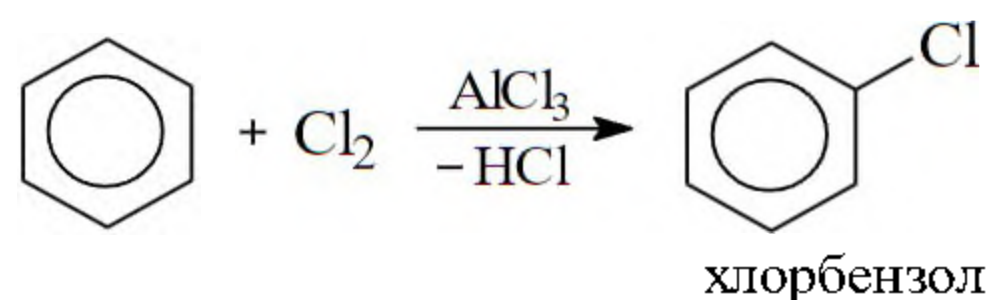


Сульфирование бензолсульфокислоты в более жестких условиях (обработка олеумом при нагревании) приводит к образованию *м*-бензолдисульфокислоты:

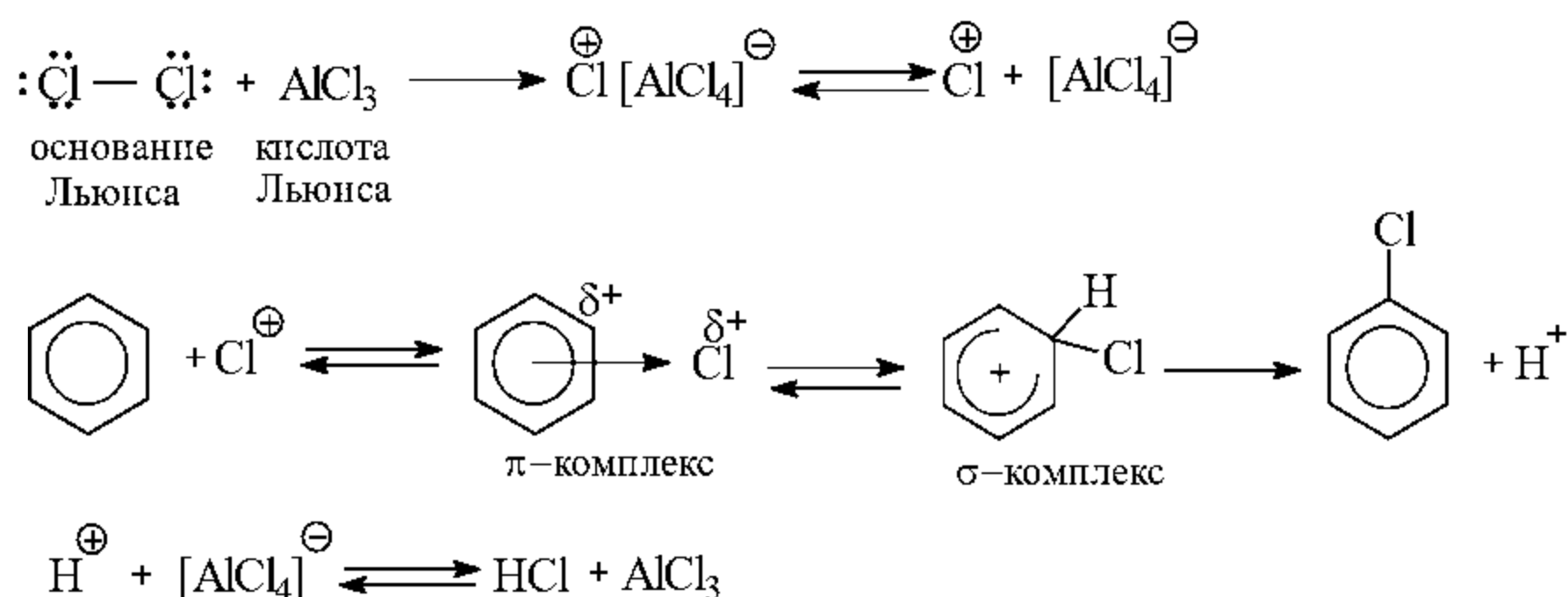


3. Галогенирование.

При взаимодействии бензола и его гомологов с хлором или бромом в присутствии кислотных катализаторов Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2) образуются катионы галогенов и происходит замещение атомов водорода бензольного ядра на атомы галогена:

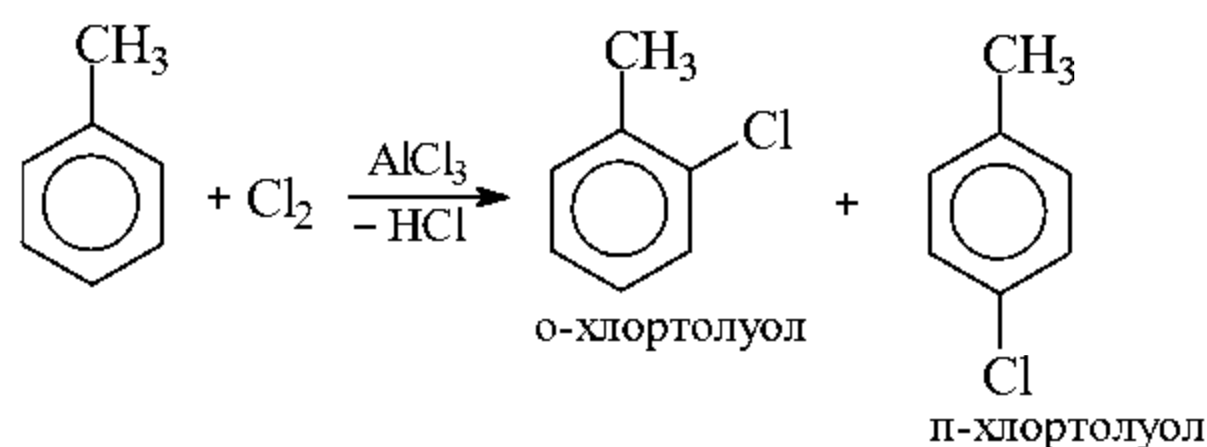


Механизм реакции:



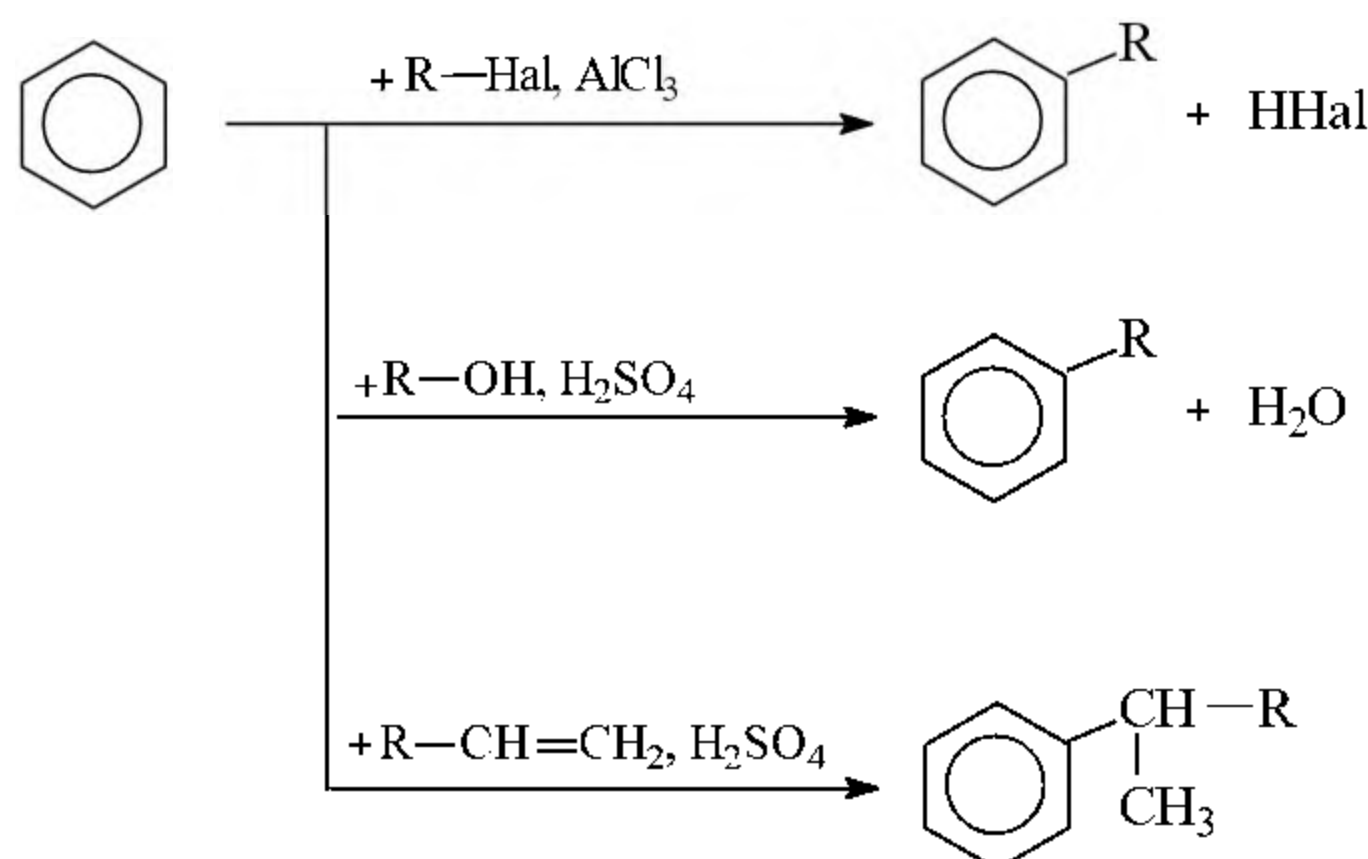
Хлор замещает водород в ароматическом ядре активнее брома, осуществить йодирование и фторирование практически не удастся, в первом случае из-за недостаточной активности йода, во втором — наоборот, из-за чрезмерной активности фтора.

При галогенировании гомологов бензола преимущественно образуются орто- и пара-изомеры:

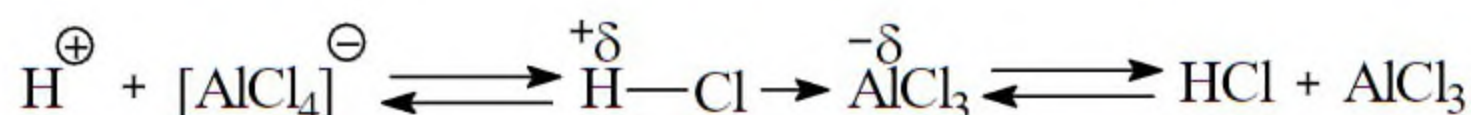
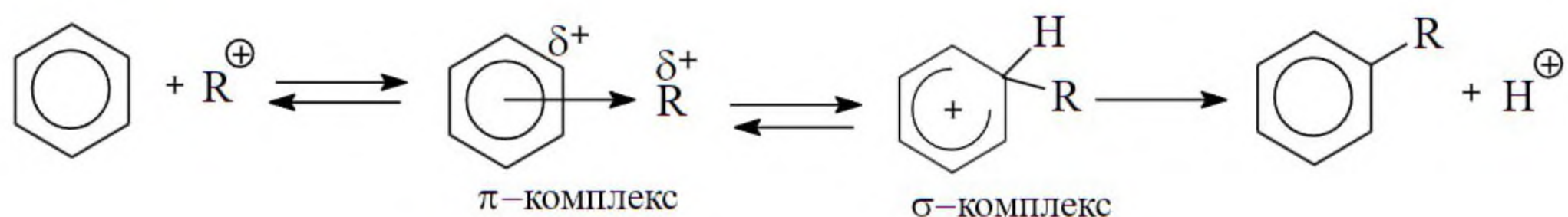
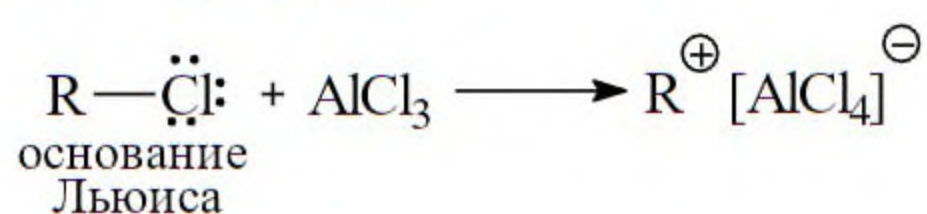


4. Алкилирование.

Замену атомов водорода бензольного кольца на алкильную группу проводят при обработке бензола алкилгалогенидами, алифатическими спиртами или алкенами в присутствии кислотных катализаторов с промежуточным образованием наиболее стабильных алифатических карбокатионов:



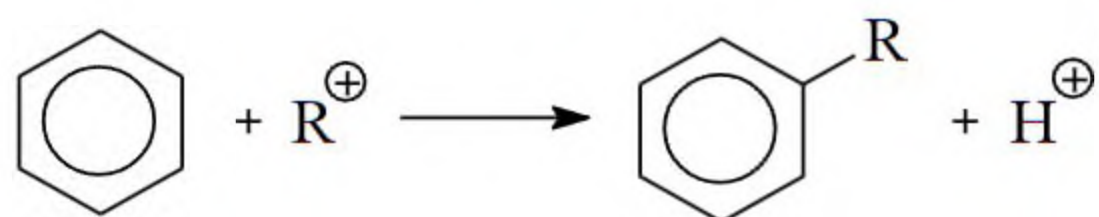
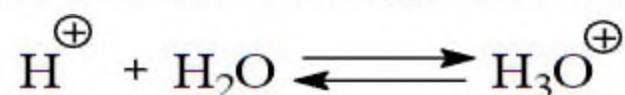
По предложению Ш. Фриделя и Дж. Крафтса (1877) алкилирование галогеналканами осуществляют в присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 и др.) (реакция Фриделя — Крафтса):



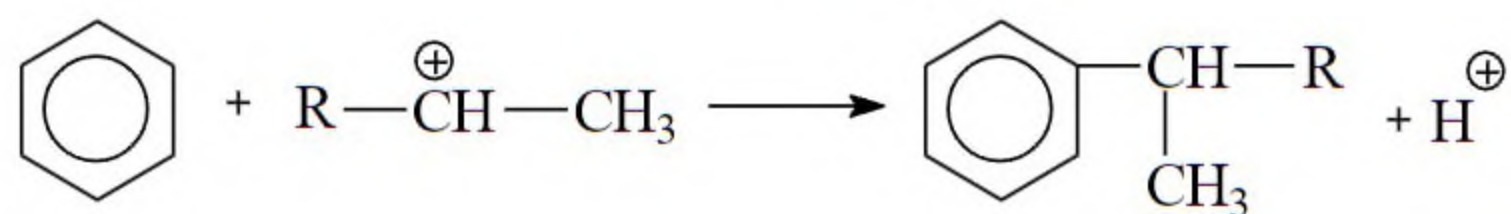
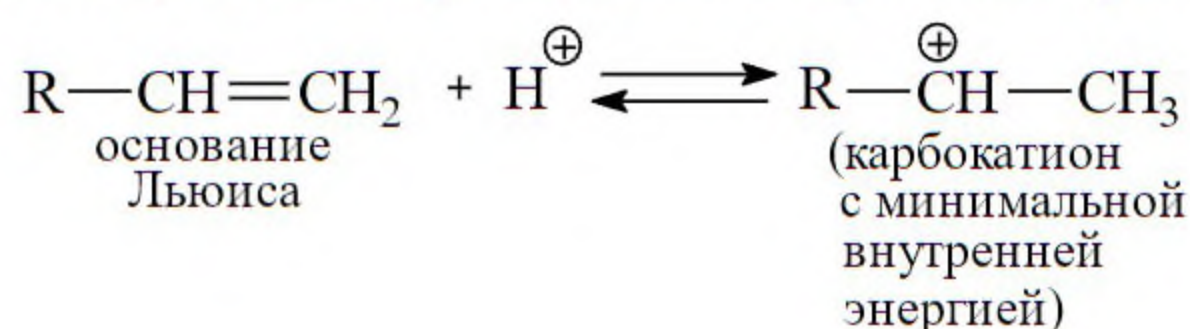
Алкилирование алифатическими спиртами или алкенами проводят в присутствии водородсодержащих кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF) или кислот Льюиса с сокатализаторами (HCl , HF , следовые количества воды):



Для подавления нуклеофильных свойств воды используют избыток кислоты:



Аналогично проводится реакция алкилирования аренов алкенами:



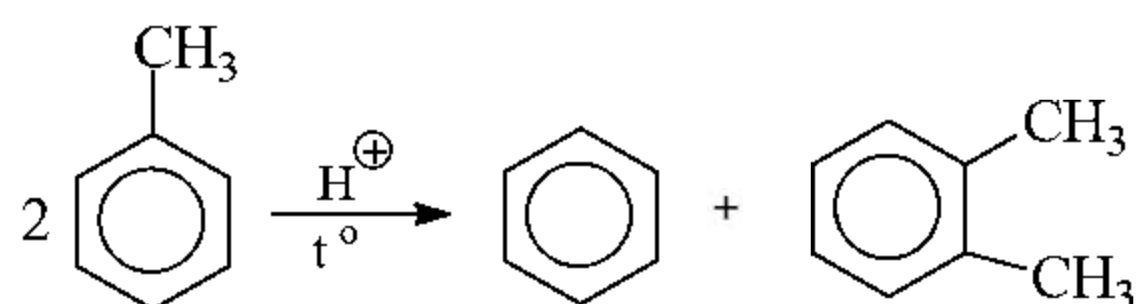
Участие в реакции замещения карбокатионов с наибольшей стабильностью (наименьшей внутренней энергией) вызывает изомеризацию промежуточно образующихся менее стабильных карбокатионов в более стабильные (например, первичных — во вторичные, вторичных — в третичные), что не позволяет получать алкилбензолы с неразветвленным углеводородным радикалом.

Реакция алкилирования не останавливается на стадии получения моноалкилпроизводного из-за нарастающего ускорения скорости процесса в результате активирующего действия на электрофильное замещение электронодонорных алкильных групп.


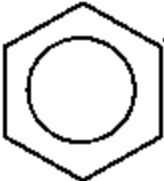
Для получения моноалкилпроизводных используют избыток ароматического углеводорода.


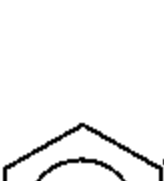
Из-за низких электрофильных свойств карбокатионов реакции алкилирования аренов с дезактивирующими заместителями II рода не идут.

В промышленности реакция деалкилирования применяется для получения бензола из толуола:



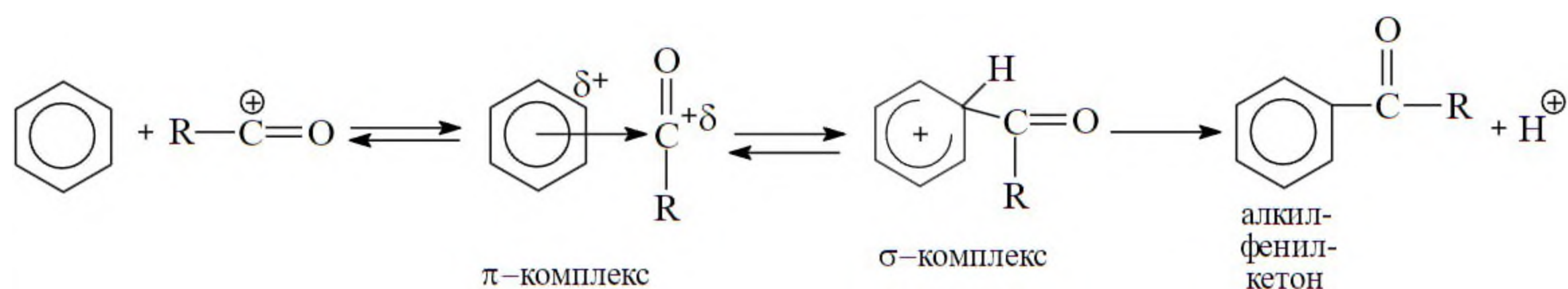
В присутствии ацилирующих реагентов (ангидридов и галогенангидридов органических кислот) и кислотного катализатора Льюиса (AlCl_3 и др.) атом водорода бензольного кольца замещается на ацильную группу (реакция Фриделя — Крафтса).


 $\xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}, \text{AlCl}_3}$



 $\xrightarrow[\text{-RCOOH}]{\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}, \text{AlCl}_3}$


$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{Cl}}: + \text{AlCl}_3 \longrightarrow [\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}][\text{AlCl}_4]^\ominus$$

ацил - катон



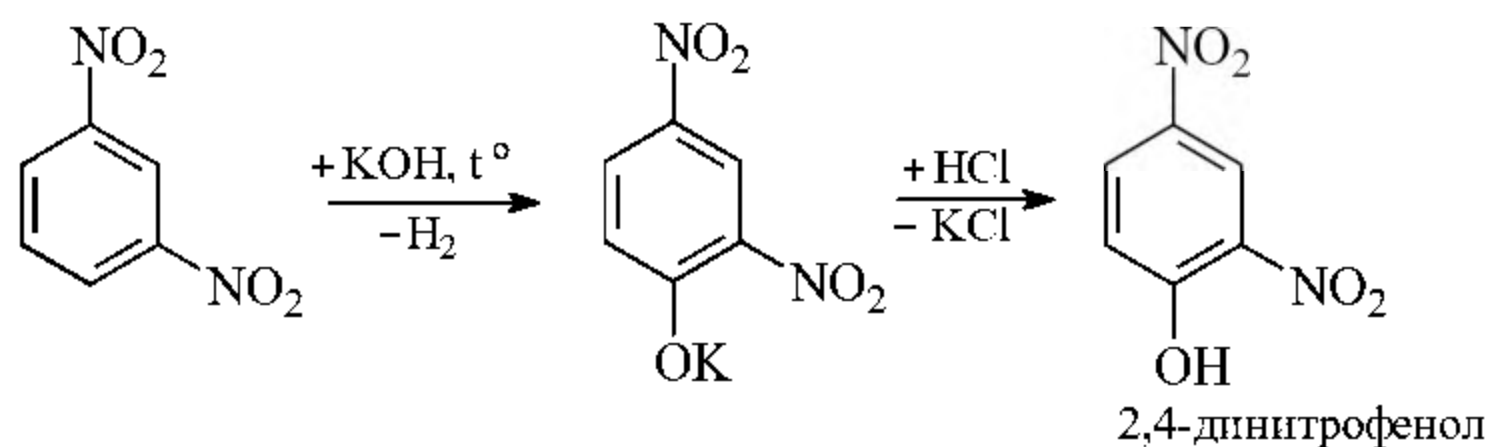
В процессе ацилирования ацильные радикалы не перегруппировываются, и поэтому можно получать арилкетоны с длинной углеродной неразветвленной цепью.

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(=O)R} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{HCl + Zn/Hg}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{R}$$

н-алкилбензол

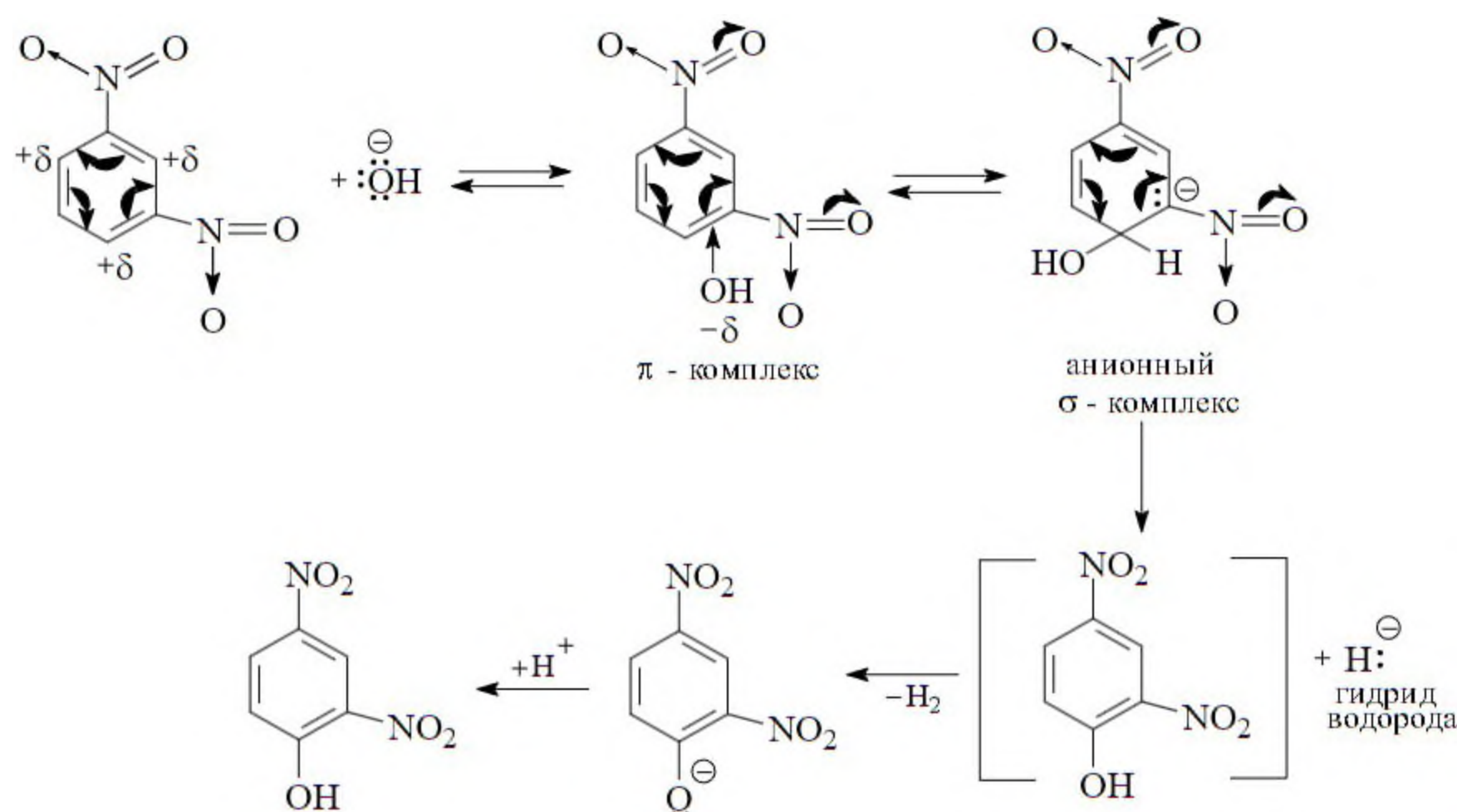
6. Гидроксилирование.

m-Динитробензол реагирует со щелочью или амидом натрия по механизму нуклеофильного замещения (в качестве нуклеофилов выступают гидроксил-анион или амид-анион):



Образованию промежуточно образующегося анионного σ -комплекса способствует рассредоточение образующегося отрицательного заряда на атоме углерода бензольного кольца среди двух электроноакцепторных заместителей.

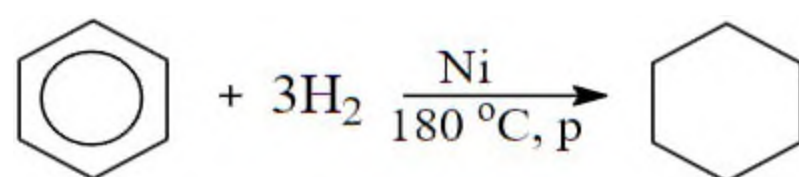
Механизм реакции:



4.1.6.2. Реакции присоединения

1. Гидрирование.

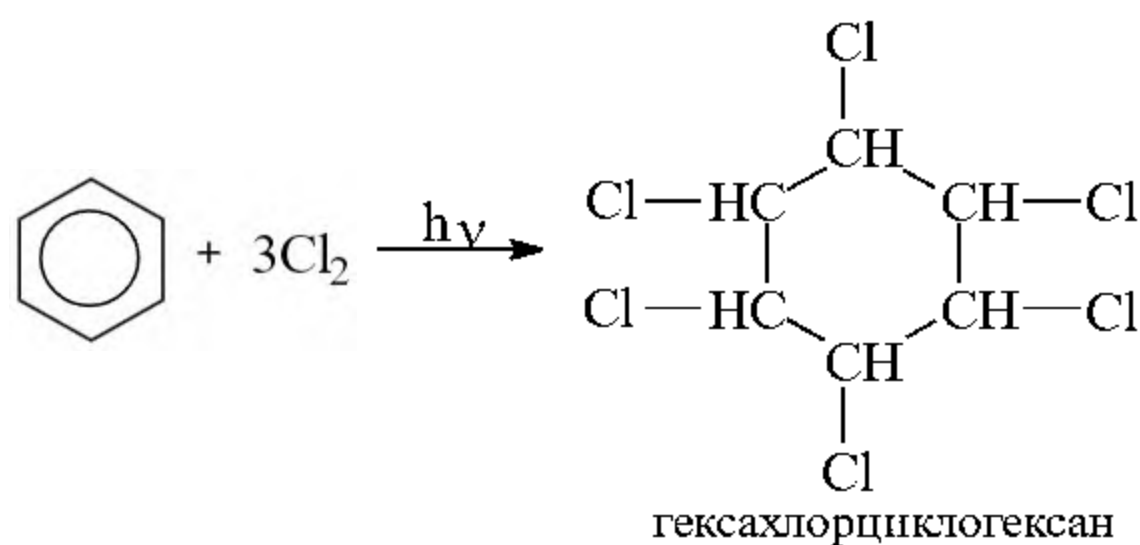
Водород присоединяется к ароматическим углеводородам в присутствии катализаторов гидрирования (Pt, Ni и др.) при высокой температуре и давлении с образованием циклогексана и его гомологов:



Выделить в качестве промежуточного продукта циклогексен не удастся из-за жестких условий процесса присоединения водорода к π -связи ароматического кольца.

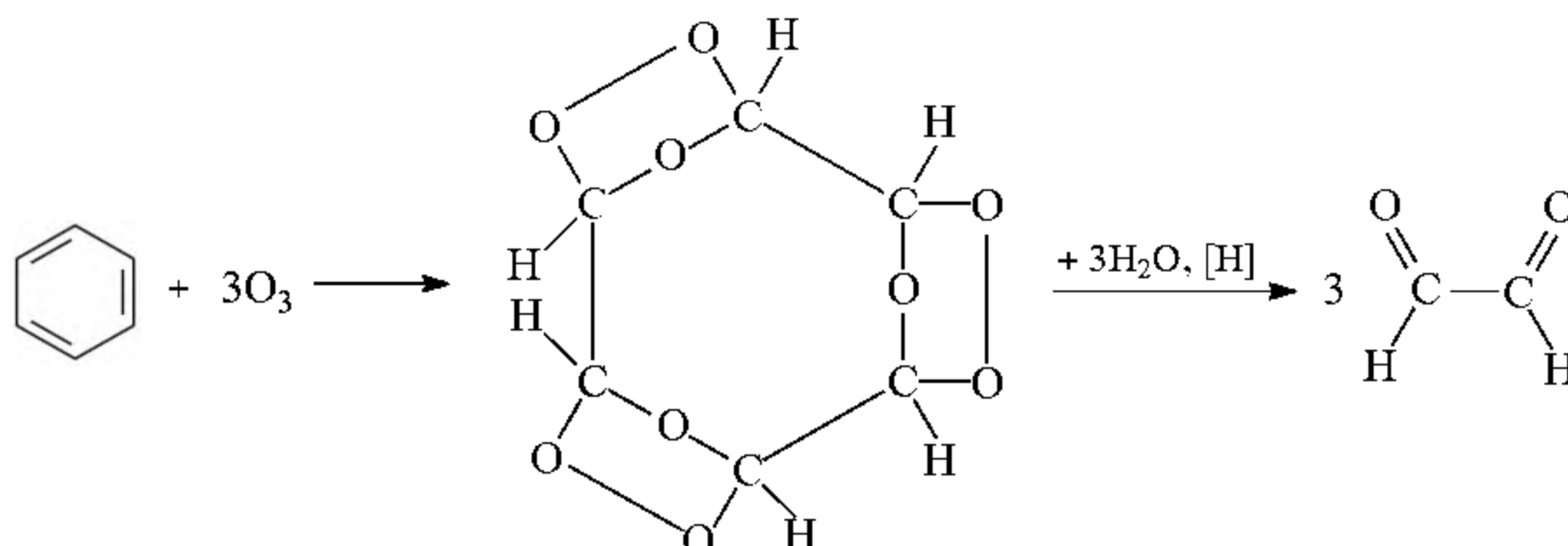
2. Галогенирование.

При ультрафиолетовом облучении (или под действием солнечного света) хлор или бром в виде атомов присоединяются к бензолу с образованием гексагалогенциклогексана:



3. Озонирование.

Молекула бензола присоединяет три молекулы озона с образованием триозонида, который при взаимодействии с водой в присутствии восстановителя образует три молекулы глиоксаля:

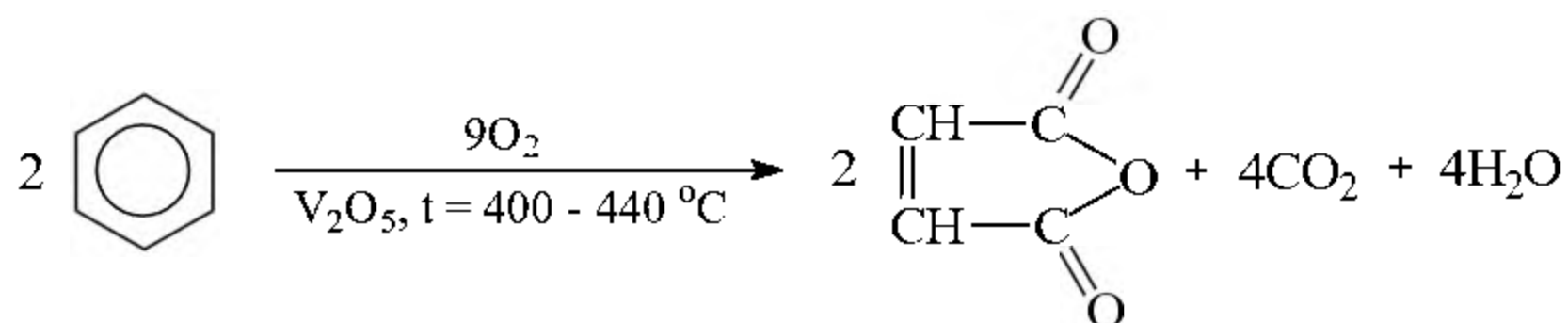


Гомологи бензола озонируются по каждой из резонансных структур Кекуле.

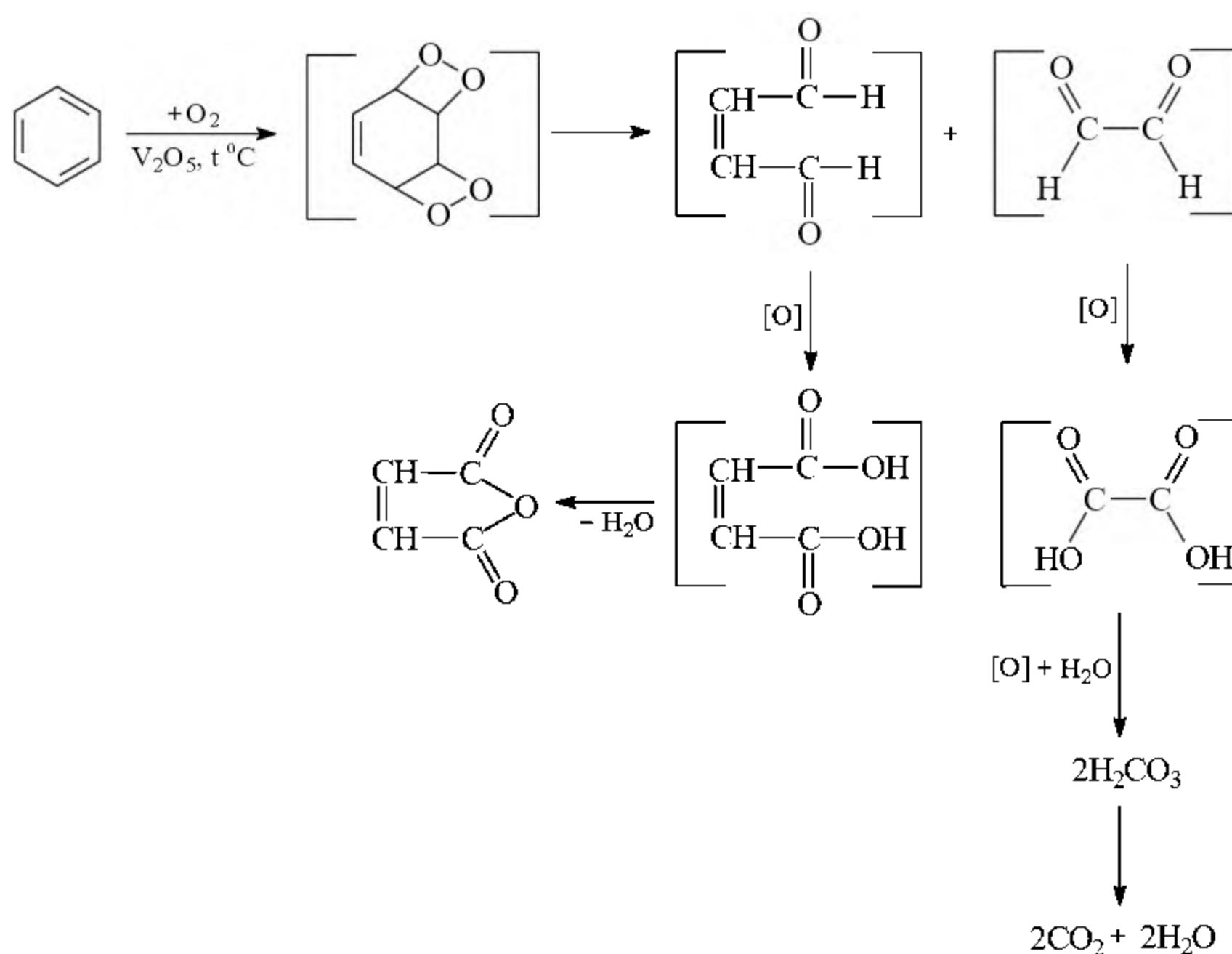
4.1.6.3. Окисление бензола

Из-за высокой термодинамической устойчивости бензольное кольцо не подвергается окислению KMnO_4 в кислой среде, хромовой смесью, H_2O_2 , HNO_3 и других окислителей.

В жестких условиях окисления бензол разрушается под действием кислорода воздуха в присутствии катализатора при нагревании с образованием малеинового ангидрида:



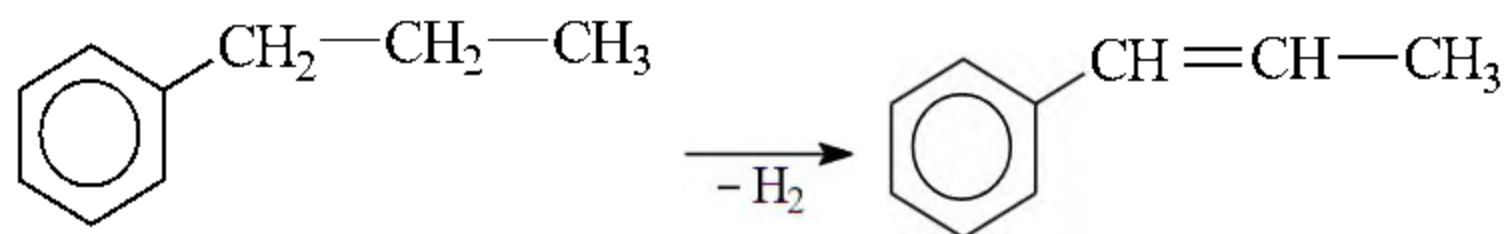
По-видимому, реакция окисления проходит за счет радикального присоединения кислорода по двум π -связям (с образованием циклогексенового углеродного скелета из-за дезактивации двойной связи к окислению под влиянием соседних электроотрицательных карбонильных заместителей) с последующим расщеплением циклических перекисей и превращений промежуточных продуктов:



4.1.6.4. Реакции углеводородного радикала

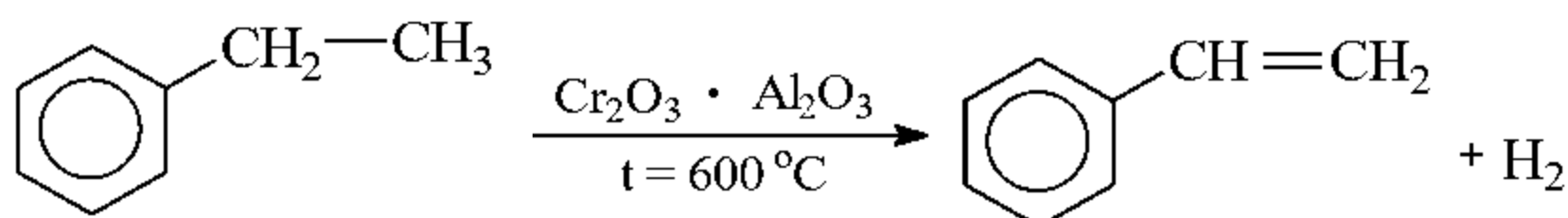
1. Дегидрирование.

При дегидрировании алкилбензолов в углеводородном радикале образуется двойная связь в сопряжении с π -связью ароматического кольца, так как в этом случае молекула обладает минимальной внутренней энергией:



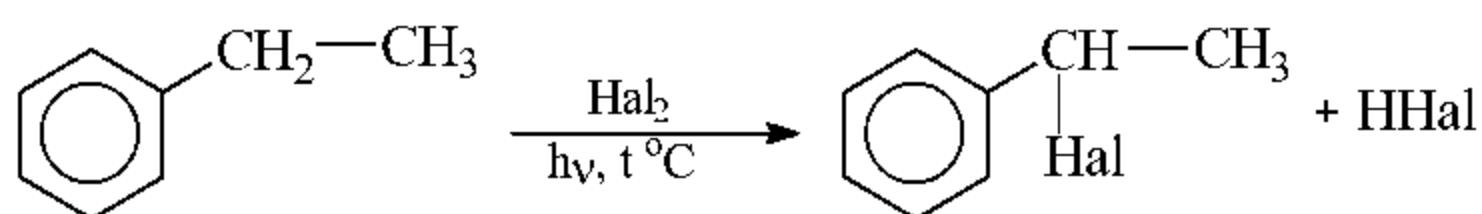
Как и в алканах, дегидрирование проводят при высокой температуре ($\sim 400\text{--}600^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора Cr_2O_3 .

В промышленности широко применяется реакция дегидрирования этилбензола для получения стирола — важнейшего мономера в производстве полимерных материалов:



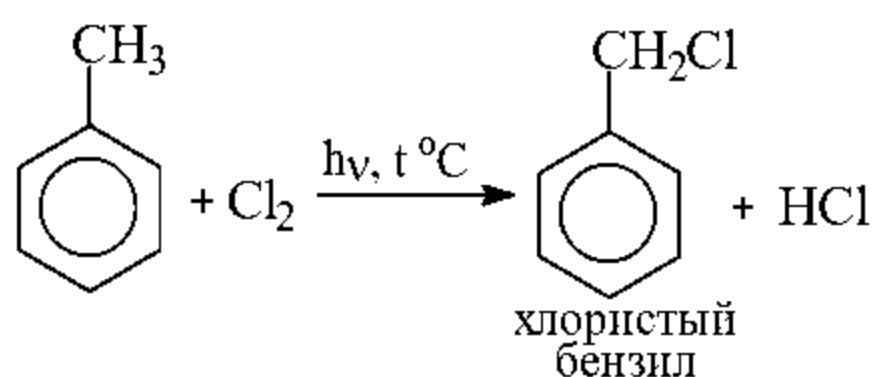
2. Галогенирование.

Алкилбензолы при взаимодействии с хлором или бромом в условиях ультрафиолетового облучения и при нагревании замещают водород активированной α -СН-связи алкила на атом галогена:



Галогенирование насыщенного углеводородного радикала алкилбензолов аналогично галогенированию алканов протекает по механизму радикального замещения (S_R) и включает все стадии этого процесса.

В промышленности используют процесс радикального хлорирования толуола для получения широко используемого в синтезе хлористого бензила и других хлорпроизводных:



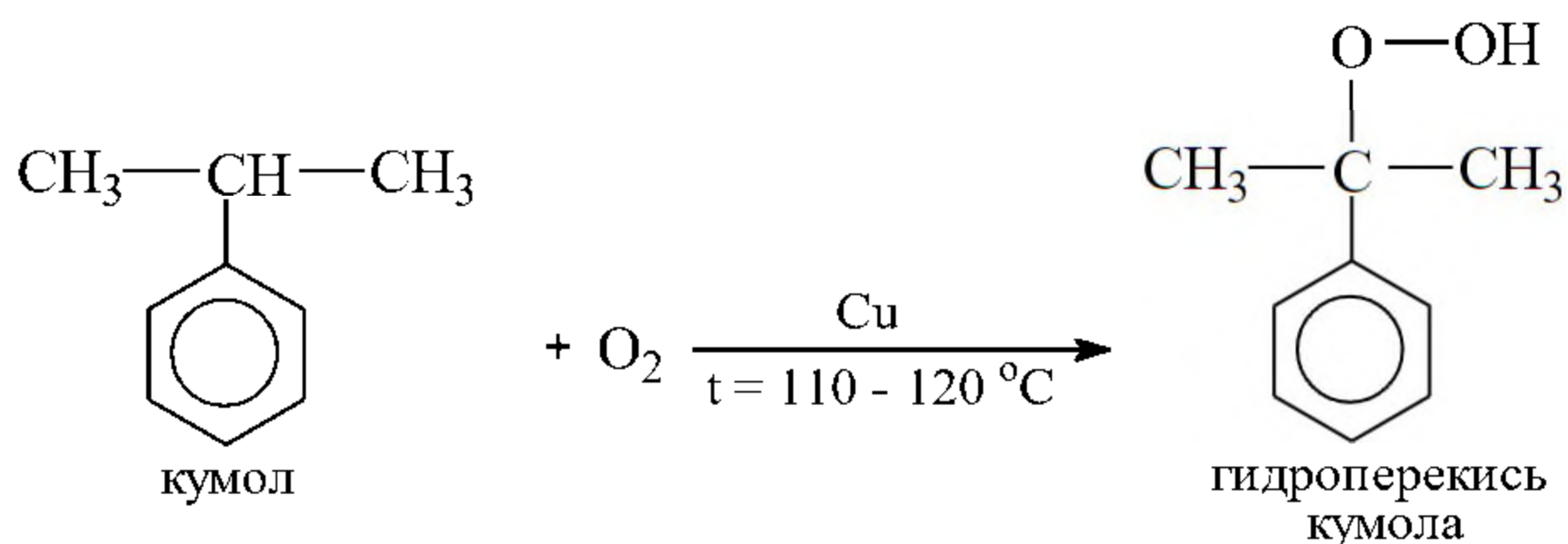
3. Окисление.

Под действием кислорода воздуха при нагревании, при ультрафиолетовом облучении или в присутствии каталитических количеств соединений металлов переменной валентности (марганца, кобальта, железа и др.) алкилароматические углеводороды окисляются по α -СН-связи алкильной группы с образованием гидроперекисных соединений.

Состав продуктов окисления зависит от стабильности гидроперекиси, соотношения реагентов и условий процесса (температура, время реакции и другие факторы).

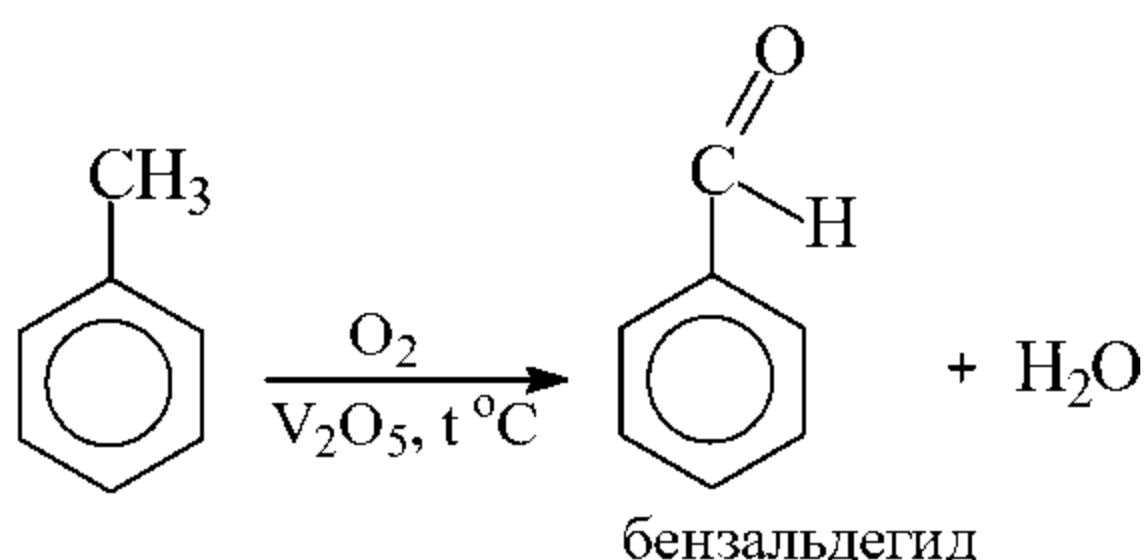
Механизм процесса окисления алкильной группы аналогичен окислению алканов и протекает по радикально-цепному механизму, но с преимущественным образованием перекисных соединений с бензильным радикалом $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O}-\text{OH})$, что связано с более высокой стабильностью промежуточного бензильного радикала.

В промышленности кислородом воздуха окисляют изопропилбензол (кумол) для получения гидроперекиси как радикального катализатора, так и для последующего превращения в фенол и ацетон (П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Р. Ю. Удрис):

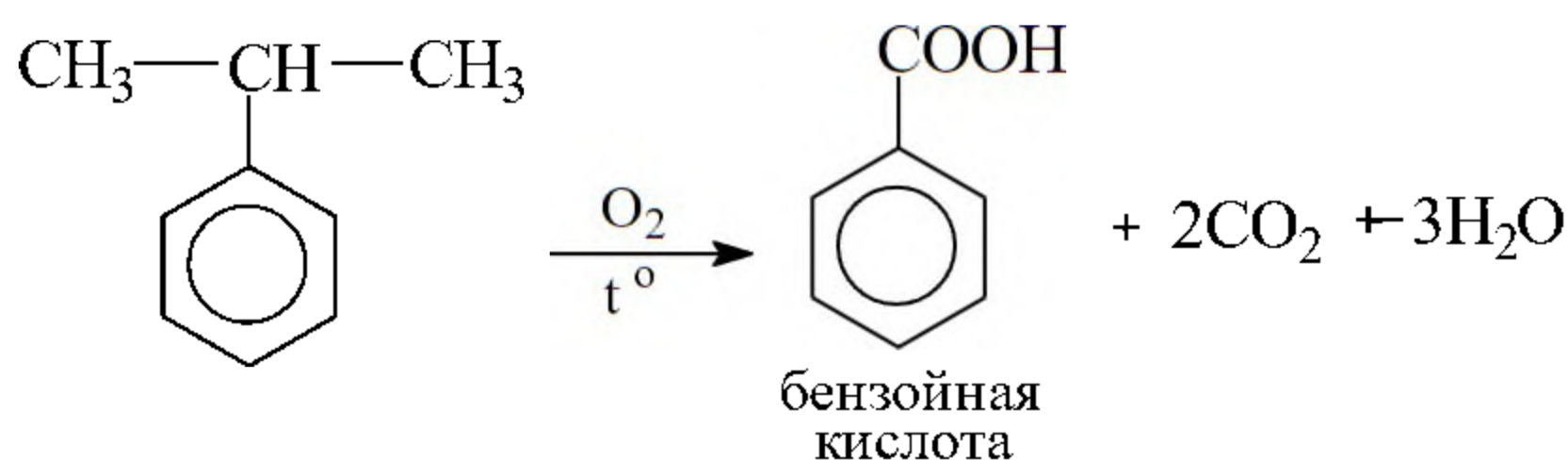


Меньшая стабильность промежуточно образующихся гидроперекисей способствует их разложению и образованию спиртов, альдегидов или кетонов.

В промышленности применяют реакцию окисления толуола кислородом воздуха до бензальдегида:

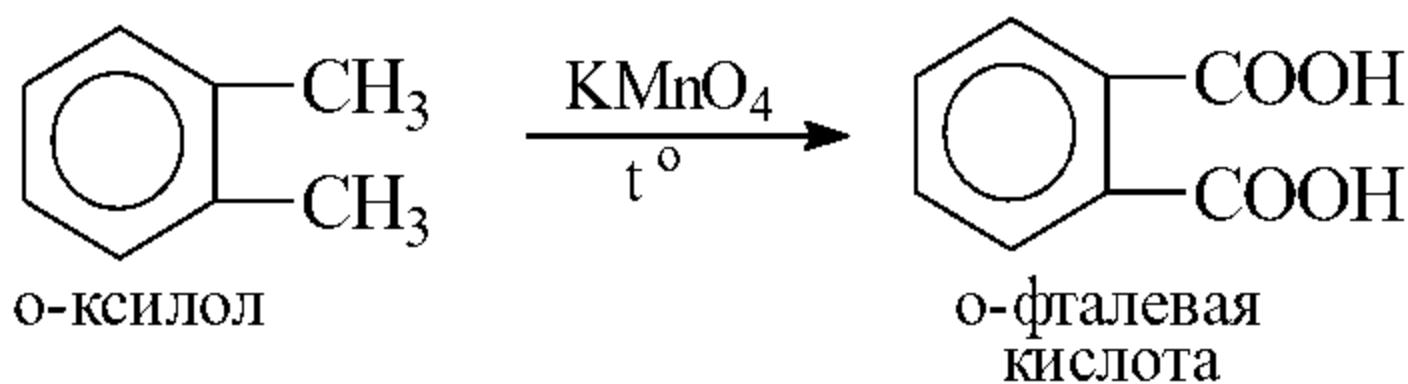


Более глубокое окисление способствует превращению алкильной группы (независимо от строения и числа атомов углерода) в карбоксильную:



При окислении каждый атом углерода алкила превращается в двуокись углерода.

Ароматические кислоты образуются и при окислении алкилбензолов неорганическими окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.):

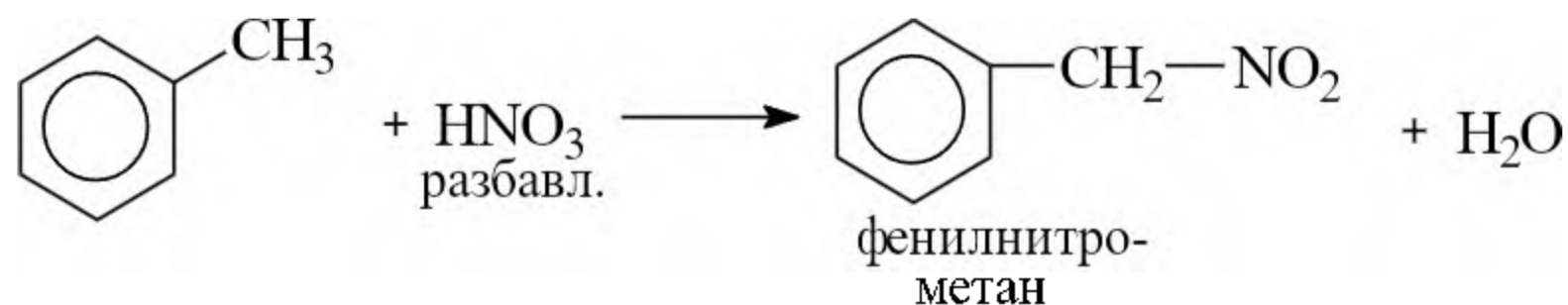


Следует отметить, что замена электронодонорной алкильной группы на электроотрицательную дезактивирует ароматическое ядро по отношению к действию окислителя.

При отсутствии в алкилбензолах α -СН-связей (третичные алкильные группы) окисление происходит в более жестких условиях с расщеплением бензольного кольца из-за увеличения электронодонорных свойств под влиянием алкильного радикала.

4. Нитрование.

Нитрование алкилбензолов с α -СН-связью разбавленной азотной кислотой (нитрование алканов по М. М. Коновалову) приводит к образованию нитросоединений с нитрогруппой в α -положении боковой алифатической цепи:



Реакция протекает с промежуточным образованием бензильного радикала в условиях радикального замещения (S_R) (см. реакцию «Нитрование алканов»).

4.1.7. Отдельные представители и применение бензола и его гомологов

Бензол C_6H_6 — жидкость с характерным запахом, сильно преломляет свет, практически не растворяется в воде, растворяет неполярные органические вещества, смешивается с органическими растворителями. Получается при сухой перегонке каменного угля и химической переработке нефти. Бензол широко применяется в промышленности для получения этилбензола и далее стирола, фенола, нитробензола, анилина, хлорзамещенных, циклогексанона, а затем полимера капрона, адипиновой кислоты, малеинового ангидрида и других продуктов.

Толуол (метилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ — жидкость с характерным ароматным запахом, сильно преломляет свет, плохо растворяется в воде, смешивается с углеводородами, этиловым спиртом. Выделяют из продуктов каталитического риформинга бензинов. Толуол применяется как растворитель, для повышения октанового числа бензинов и получения нитропроизводных (в том числе тротила), бензальдегида, бензола, сахарина и других продуктов.

Ксилолы (диметилбензолы) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ — жидкости со своеобразным запахом, плохо растворяются в воде. Их получают в виде смеси (*о*-, *м*- и *п*-изомеров) при каталитическом риформинге нефтяных фракций. Применяются как растворители, как высокооктановая добавка к авиационным бензинам, для получения фталевых и толуиловых кислот и некоторых других органических соединений.

Цимол (параметилизопропилбензол) $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ — жидкость с ароматным запахом. Окисляется на воздухе, образуя окрашенные соединения. Не растворяется в воде, растворяется в спирте и неполярных органических растворителях. Цимол является основой для получения многих эфирных масел и может использоваться как растворитель.

Этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5$ — жидкость со своеобразным запахом, плохо растворяется в воде, смешивается с большинством органических растворителей. Получают алкилированием бензола этиленом. Применяется главным образом для получения стирола, как добавка к моторному топливу для повышения октанового числа.

Стирол (винилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_3$ — сильно преломляющая свет жидкость с характерным запахом. Не растворяется в воде, смешивается с этиловым и метиловым спиртом, эфиром, ацетоном и сероуглеродом. Получается дегидрированием этилбензола. Является мономером для получения полистирола, бутадиенстирольного каучука, сополимеров с акрилонитрилом, винилхлоридом и других алкенов.

Полистирол (бакелит, вестирон, стирон и др.) — термопласт. Мол. м. 250–350 тыс. Растворяется в стироле, ароматических углеводородах, кетонах, не растворяется в воде, спиртах, водных растворах кислот, щелочей, алканах. Применяется как конструкционный, электроизоляционный, декоративно-отделочный материал в приборо- и машиностроении, радио- и электротехнике, для изготовления предметов широкого потребления (игрушки, посуда разового пользования, осветительной арматуры и др.).

4.2. Многоядерные ароматические соединения

4.2.1. Многоядерные ароматические углеводороды с неконденсированными (изолированными) ядрами

В молекулах этих соединений бензольные кольца связаны между собой непосредственно или через насыщенные атомы углерода.

Наибольшее значение имеют дифенил, дифенилметан, трифенилметан и разнообразные производные последнего.

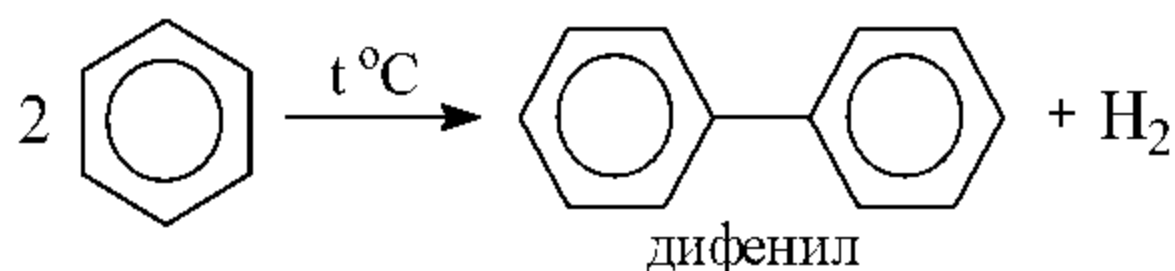
4.2.1.1. Дифенил

Дифенил (бифенил) $(C_6H_5)_2$ — бесцветное кристаллическое вещество со своеобразным запахом, $t_{пл} = 71^\circ C$.

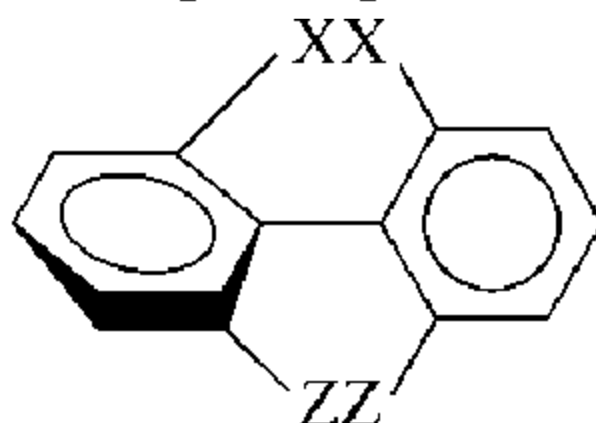
Из-за наличия в структуре молекулы стабильных к нагреванию и окислению бензольных колец обладает высокой термостойкостью и кипит при температуре $256^\circ C$.

Очень плохо растворяется в воде, растворяется в метиловом спирте, бензоле, диэтиловом эфире.

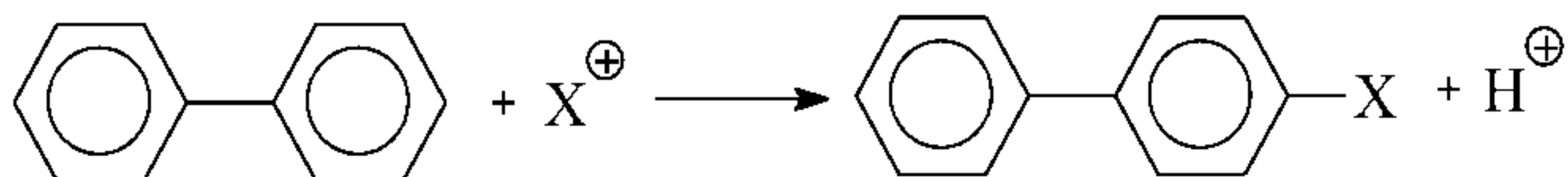
Получается дегидрированием бензола при температуре $750\text{--}800^\circ C$, выделяется из каменноугольной смолы:



В молекуле дифенила оба ароматических кольца находятся в одной плоскости, но при наличии в орто-положениях заместителей из-за пространственных препятствий происходит поворот циклов вокруг соединяющей их углеродной связи и бензольные ядра ориентируются практически перпендикулярно друг другу, что вызывает асимметрию молекулы и образование зеркальных изомеров (атропоизомерия):



Химические свойства дифенила повторяют свойства бензола, а второе ароматическое кольцо выступает в качестве заместителя I рода:

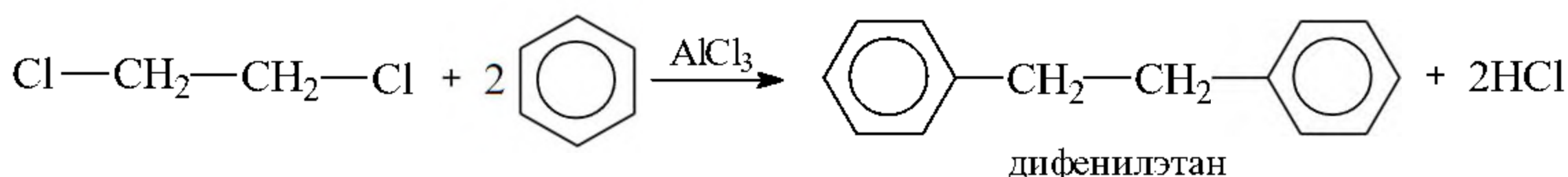
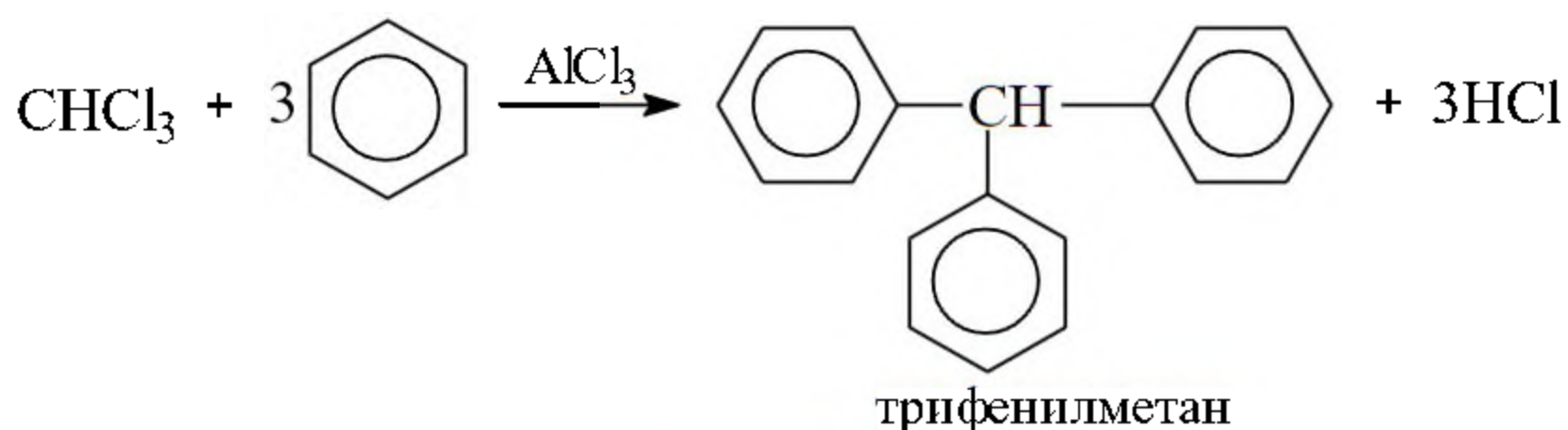
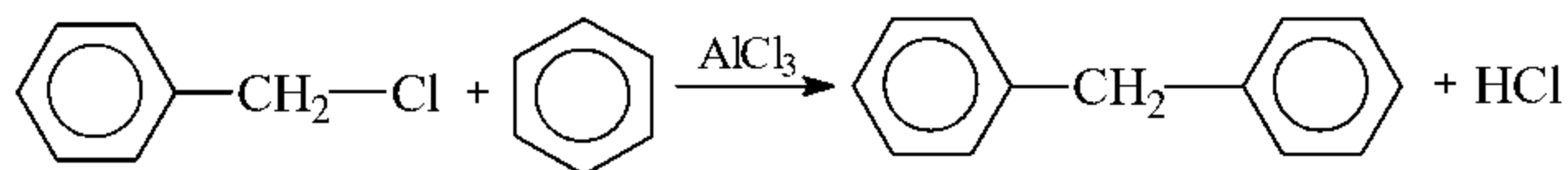
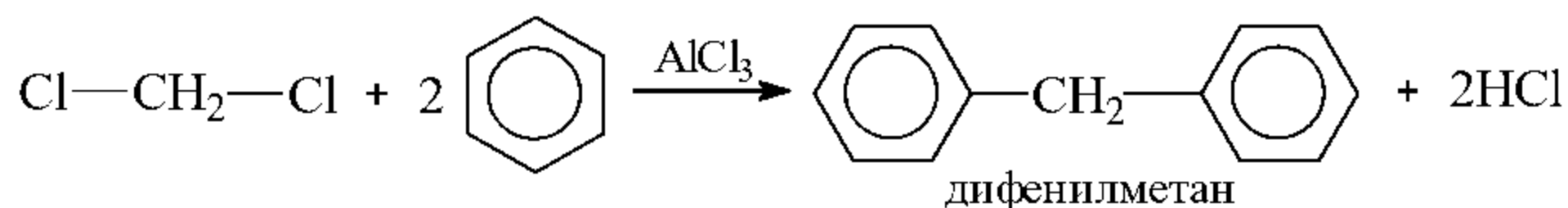


Благодаря термостойкости применяется как компонент высококипящего теплоносителя «даутерм». Фунгицидные свойства (яд для плесневых грибов) позволяют использовать его в качестве пищевой добавки E230 для продления срока хранения citrusовых плодов (опрыскиванием или погружением в раствор дифенила, а также пропитыванием оберточной бумаги).

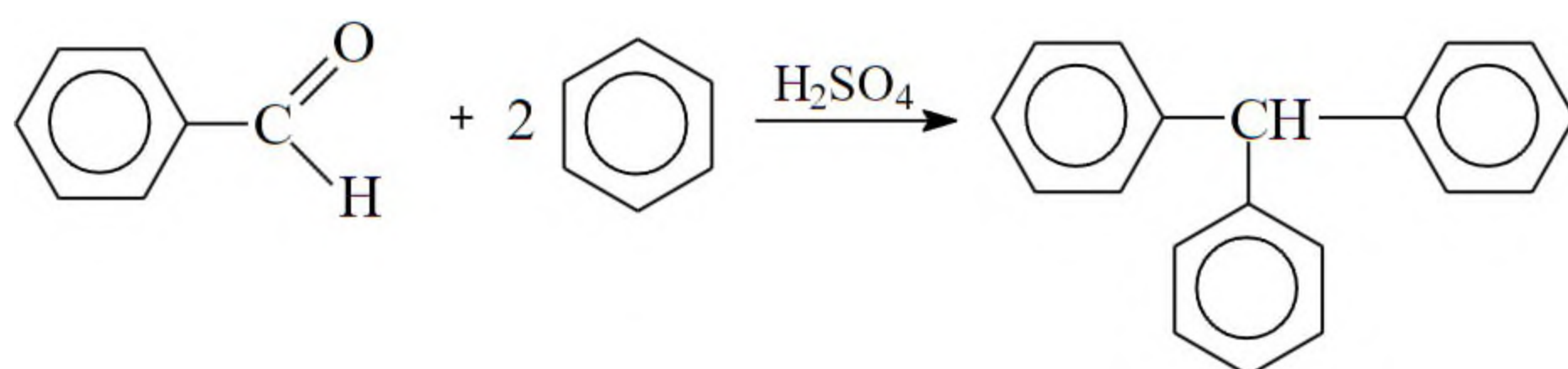
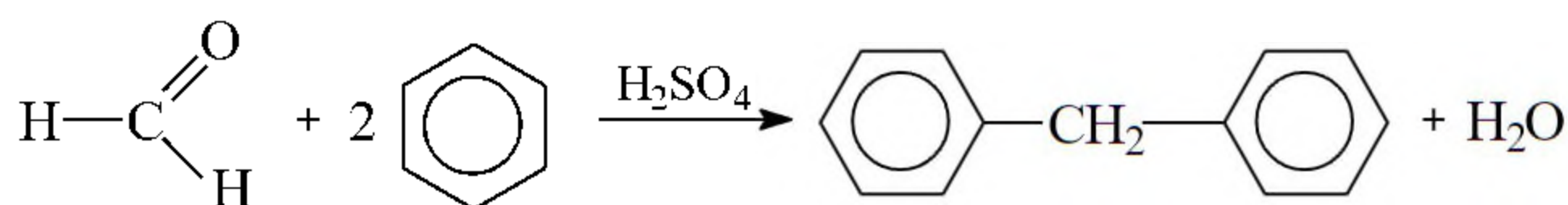
4.2.1.2. Ди- и полифенилалканы

Ароматические углеводороды этого типа получают арилированием галогеналканов по реакции Фриделя — Крафта или конденсацией бензола с карбонильными соединениями.

По реакции Фриделя — Крафтса:



Конденсация бензола и его производных с оксосоединениями:

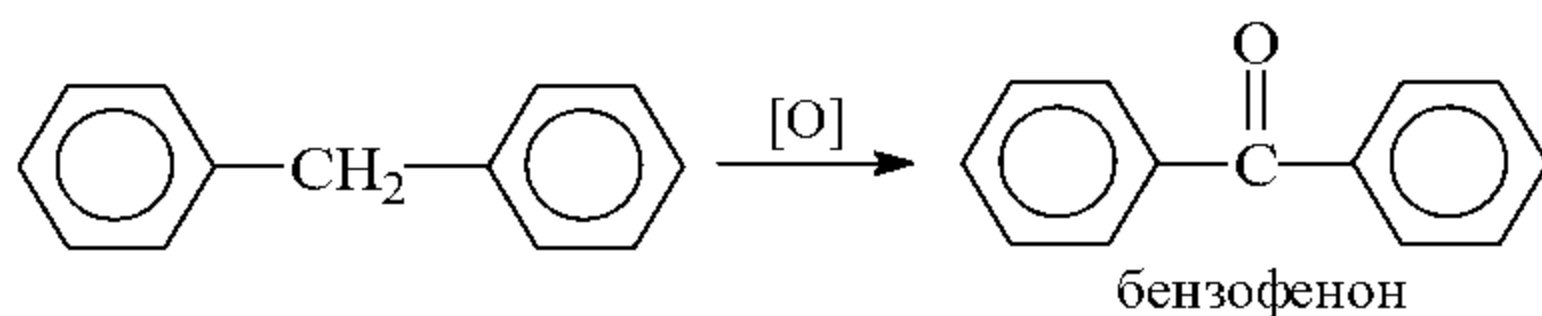
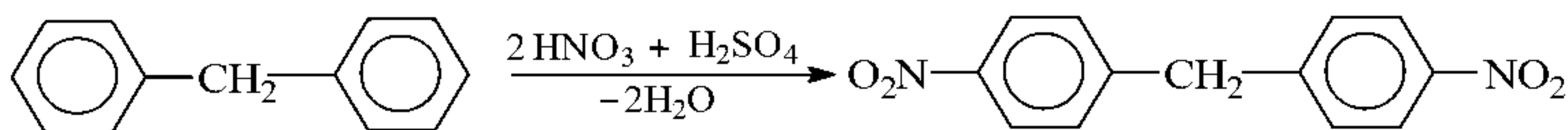


В промышленности эта реакция используется в качестве промежуточной стадии при получении трифенилметановых красителей.

Химические свойства арилалкановых углеводородов обусловлены наличием насыщенных СН-связей и изолированных друг от друга ароматических колец.

Дифенилметан ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ является легкоплавким соединением. В жидком состоянии сильно преломляет свет, растворяется в спирте, не растворяется в воде.

Из-за поляризации молекулы бензола под влиянием +I-эффекта CH_2 -группы и активирования ее СН-связей ароматической системой бензольного ядра дифенилметан можно рассматривать как аналог толуола по химическим свойствам:

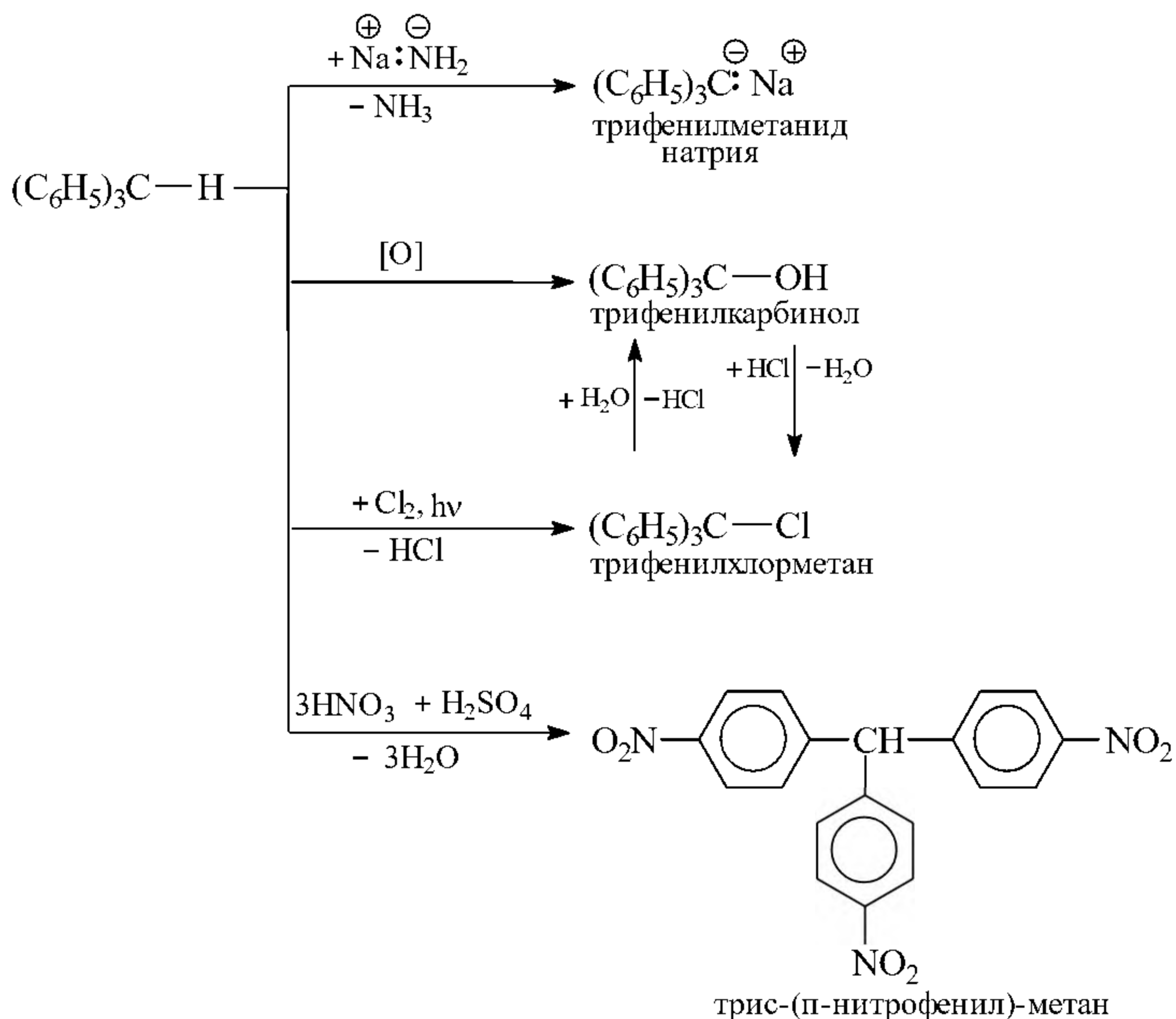


Реакция окисления дифенилметана проходит значительно легче, чем окисление толуола, из-за большей подвижности водородных атомов метиленовой группы под влиянием двух бензольных колец.

Благодаря приятным ароматным свойствам (запах герани) дифенилметан применяется в парфюмерии и используется в качестве растворителя лакокрасочных материалов.

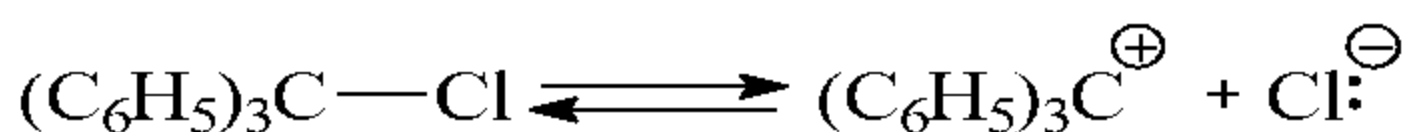
Трифенилметан $(C_6H_5)_3CH$ является бесцветным кристаллическим веществом. Растворяется в спирте, ароматических углеводородах и малополярных органических растворителях (ацетон, хлороформ, диэтиловый эфир и др.). Не растворяется в воде.

В трифенилметане влияние CH -группы на поляризацию трех ароматических колец проявляется в меньшей степени по сравнению с дифенилметаном и усиливается активирующий эффект π -связей бензольных колец на подвижность атома водорода CH -связи при взаимодействии с сильными основаниями, окислителями и в условиях реакций радикального замещения:

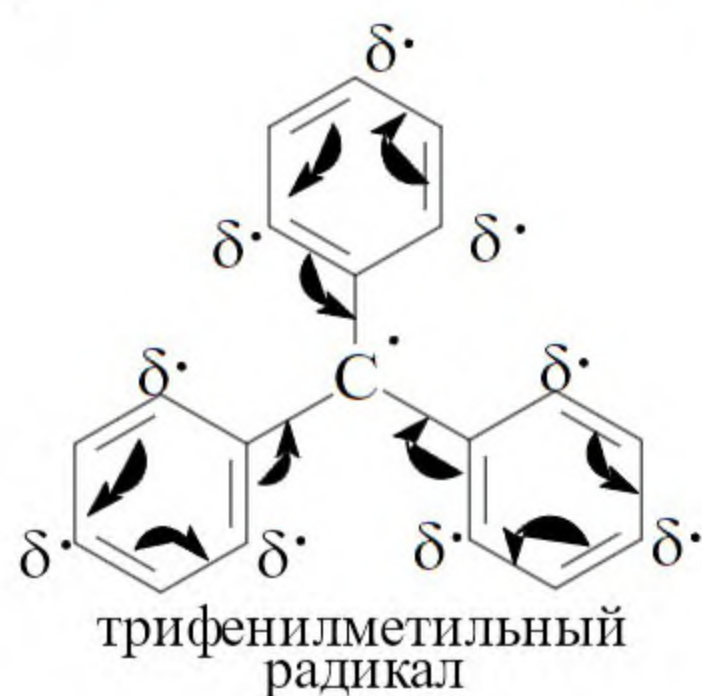
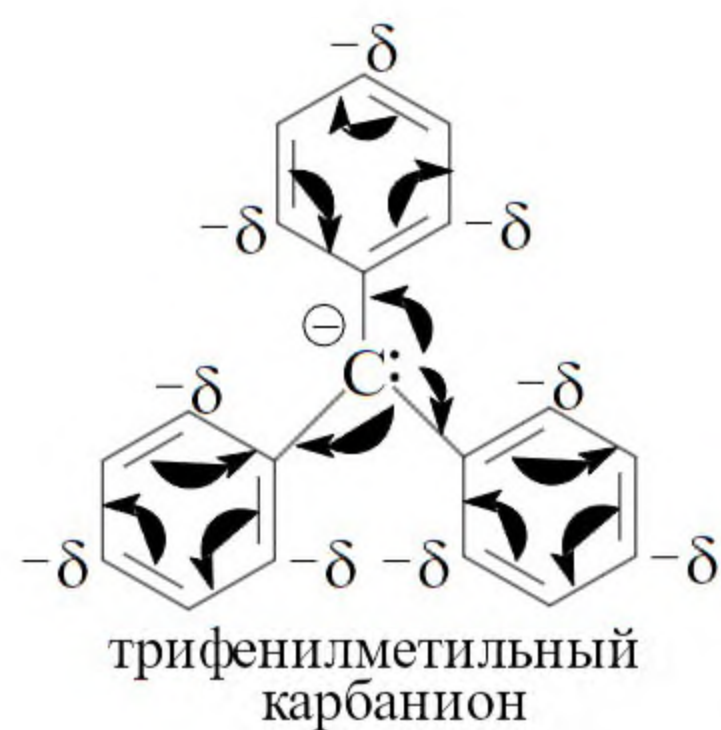
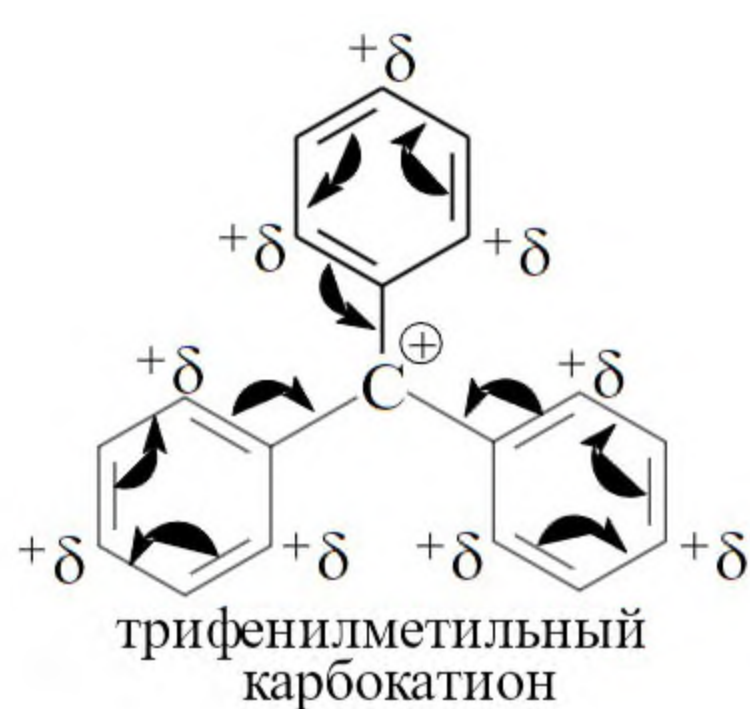


Трифенилметан применяется как стабилизатор полимеров и топлив.

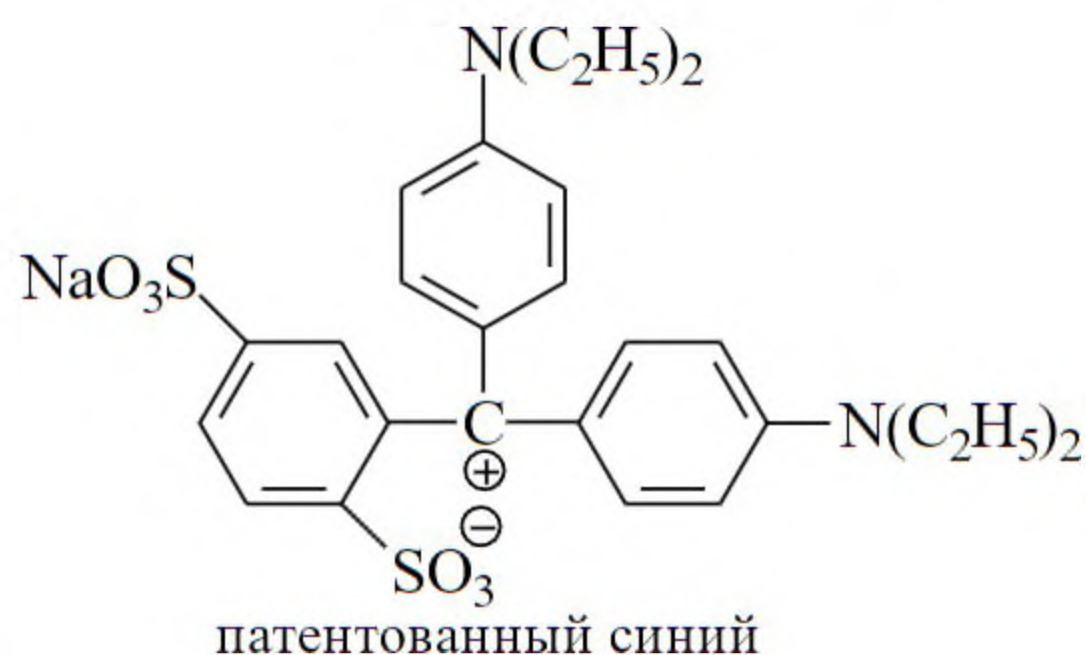
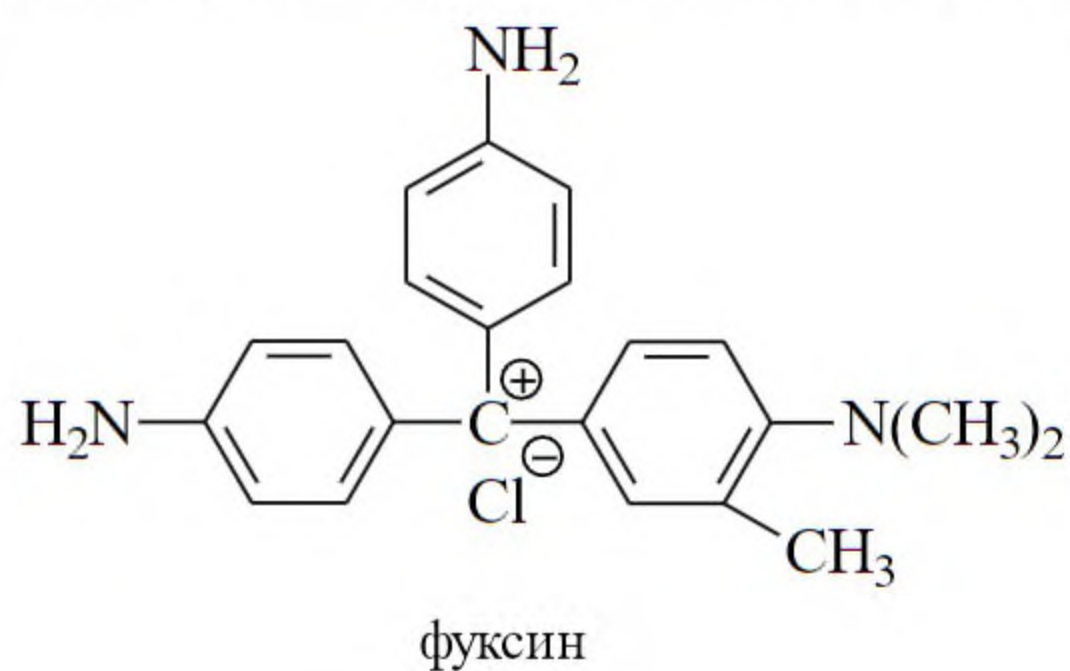
Трифенилхлорметан легко диссоциирует с образованием устойчивого трифенилметильного карбокатиона:



Образованию трифенилметильного карбокатиона, аниона и радикала способствует делокализация соответственно положительного или отрицательного заряда, свободного электрона на трех бензольных кольцах, что приводит к уменьшению внутренней энергии промежуточно образующихся частиц (динамический фактор реакции):



Введение в пара-положение бензольного кольца электронодонорных заместителей способствует еще большей стабилизации трифенилметильных карбокатионов, что и используется в промышленности для получения красителей трифенилметанового ряда:



«**Бриллиантовый зеленый**» в виде спиртового раствора применяется в медицине в качестве дезинфицирующего (бактерицидного) средства из-за окислительных свойств положительно заряженного атома углерода.

Краситель «патентованный синий» употребляется для окрашивания в синий цвет алкогольных и безалкогольных напитков, кондитерских изделий, джемов, мармеладов (пищевая добавка E131).

В пищевой промышленности используются и другие красители трифенилметанового ряда («зеленый S» — E142, «зеленый прочный» — E143, «синий блестящий» — E133).

4.2.2. Многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными ядрами

В молекулах этих соединений бензольные ядра имеют общие углеродные атомы. Важнейшими представителями являются нафталин, антрацен, фенантрен.

4.2.2.1. Нафталин и его физические свойства

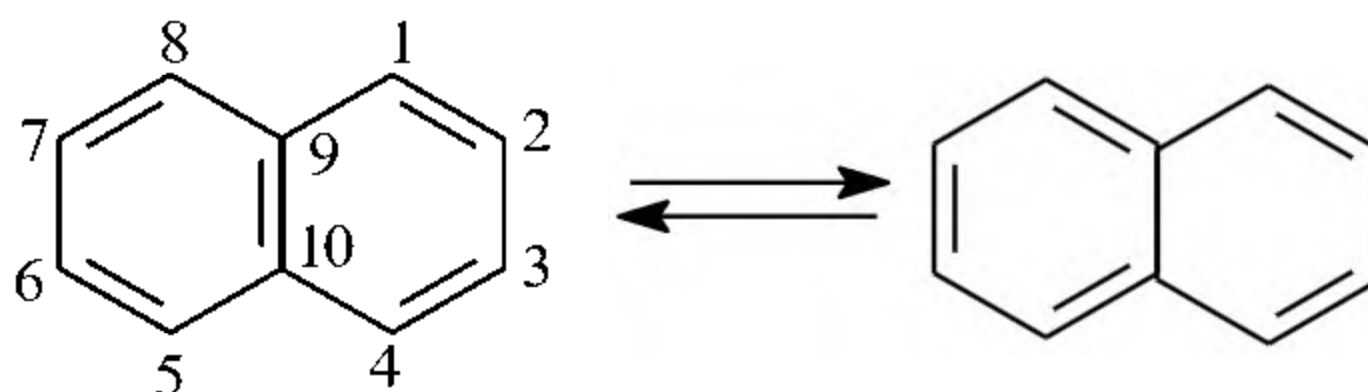
Нафталин $C_{10}H_8$ — бесцветное кристаллическое вещество со своеобразным запахом, $t_{пл} = 80^\circ C$, легко возгоняется даже при обычных температурах. Практически не растворяется в воде, растворяется в спирте, очень хорошо растворим в бензоле и большинстве органических растворителей.

В промышленности нафталин получают выделением из каменноугольной смолы (табл. 9), в которой его содержится 5–6%, а также из остатков пиролиза нефтепродуктов.

Строение нафталина

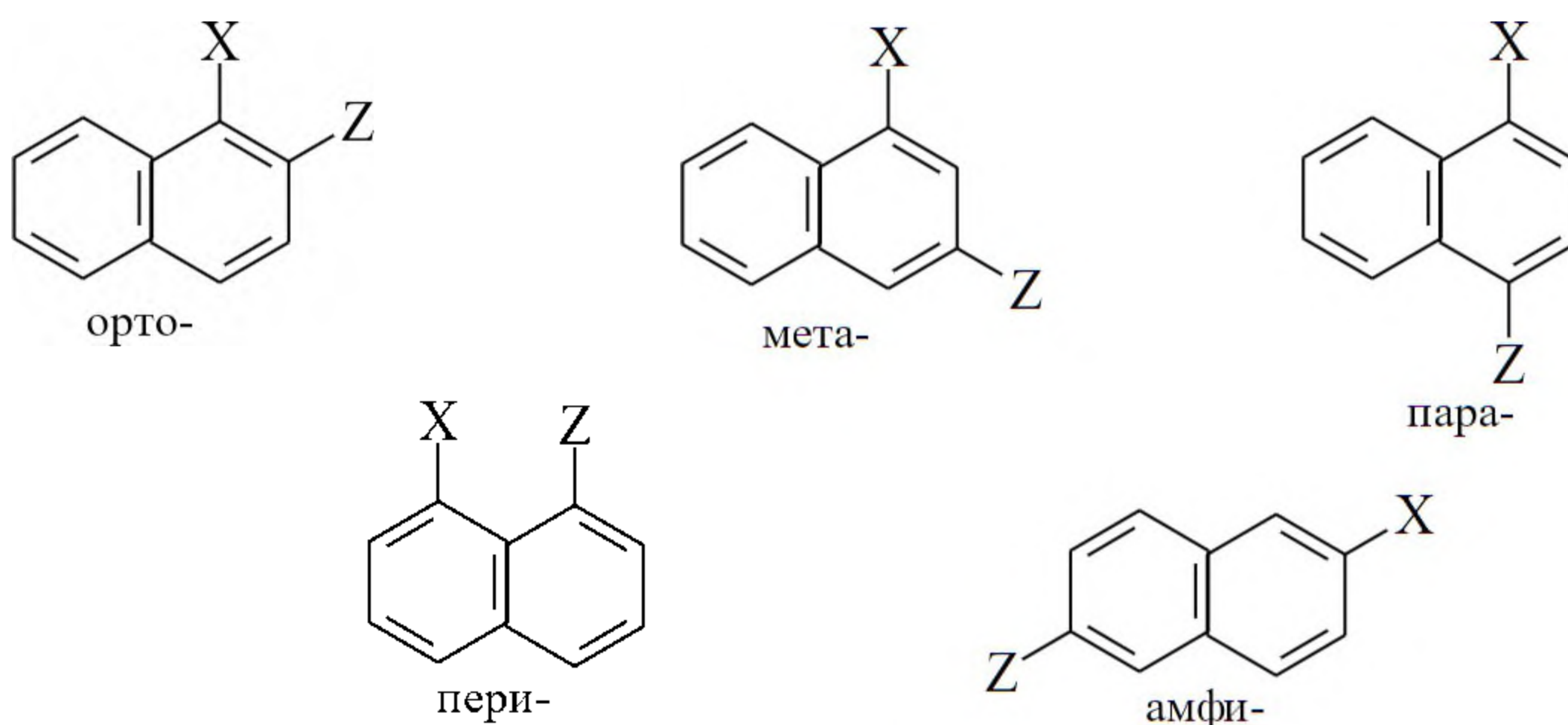
Нафталин открыт в 1819 г. Гарденом, состав соединения установлен А. А. Воскресенским в 1838 г.

Структура молекулы, состоящая из двух таутомерных форм бензольных колец по Кекуле, предложена в 1866 г. Э. Эрленмейером и подтверждена Греббе в 1868 г.:

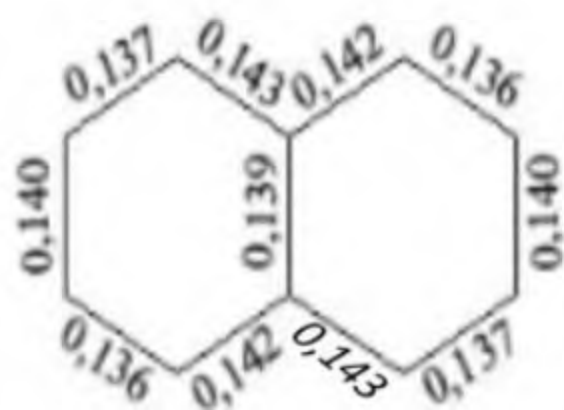


Монозамещенные нафталины в положениях 1, 4, 5, 8 обозначают как α -производные, в положениях 2, 3, 6, 7 — как β -производные.

Для дизамещенных используются приставки:



По современным данным, молекула нафталина является плоской с различной длиной углерод-углеродных связей и соответственно с различной степенью перекрывания p -орбиталей sp^2 -гибридизированных атомов углерода:

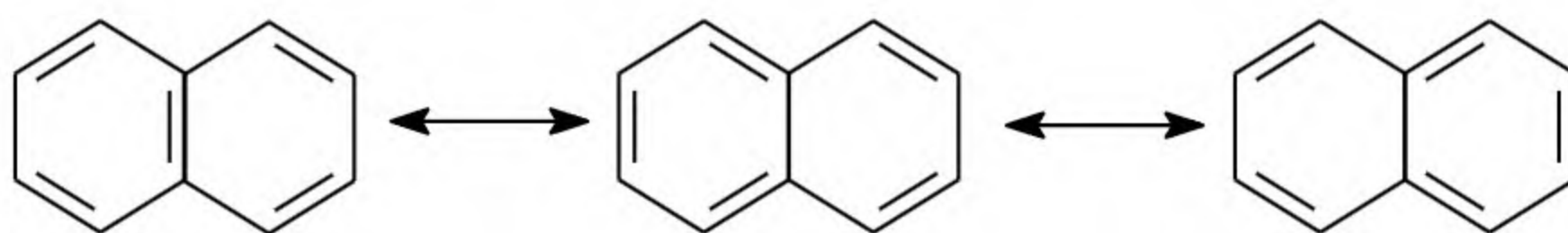


(межъядерные расстояния указаны в нм)

Согласно имеющимся сведениям, в молекуле нафталина, в отличие от бензола, π -электроны расположены не симметрично.

Связи C1–C2, C3–C4, C5–C6, C7–C8 более короткие и поэтому отличаются максимальной π -электронной плотностью (приближающейся к двойной связи), по сравнению со связями C2–C3 и C6–C7 (имеющими в основном характер полутрехвалентной связи) и тем более наименее ненасыщенными связями C1–C9, C4–C10, C8–C9, C5–C10.

Неравномерность π -электронной плотности следует и из резонансных структур нафталина:



В соответствии с теорией резонанса молекула нафталина содержит два одинаковых ароматических ядра. Каждое ядро содержит вклад структуры бензольного кольца $2/3$ (67%), а вклад структуры сопряженного диена — $1/3$ (33%), т. е. наряду с основным типом химических реакций ароматических соединений — реакциями электрофильного замещения — нафталин должен вступать и в реакции присоединения по концам сопряженного диена.

Энергия резонанса для нафталина составляет 255,4 кДж/моль, что меньше удвоенной величины энергии резонанса бензола ($2 \cdot 150,6$) и подтверждает факт проявления некоторых ароматических свойств каждого бензольного ядра.

Реакции электрофильного замещения в нафталине протекают с более высокой скоростью из-за большей стабилизации промежуточно образующегося σ -комплекса.

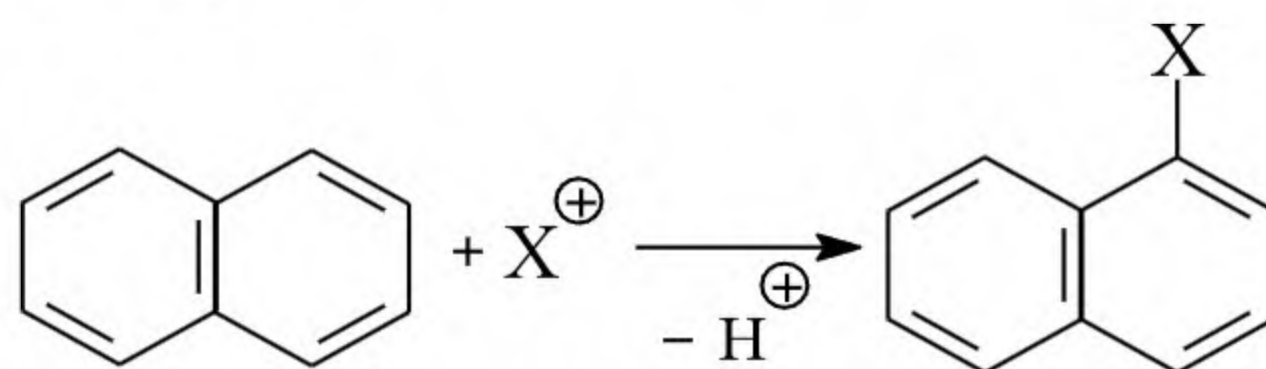
В настоящее время для написания структуры молекулы нафталина чаще всего используют формулу Эрленмейера, хотя в действительности она представляет собой одну из трех резонансных структур.

Написание формулы нафталина с обозначением π -связей в виде окружностей менее оправданно. Однако этот способ изображения строения молекулы может использоваться как первый этап в изучении свойств конденсированных аренов.

Химические свойства нафталина

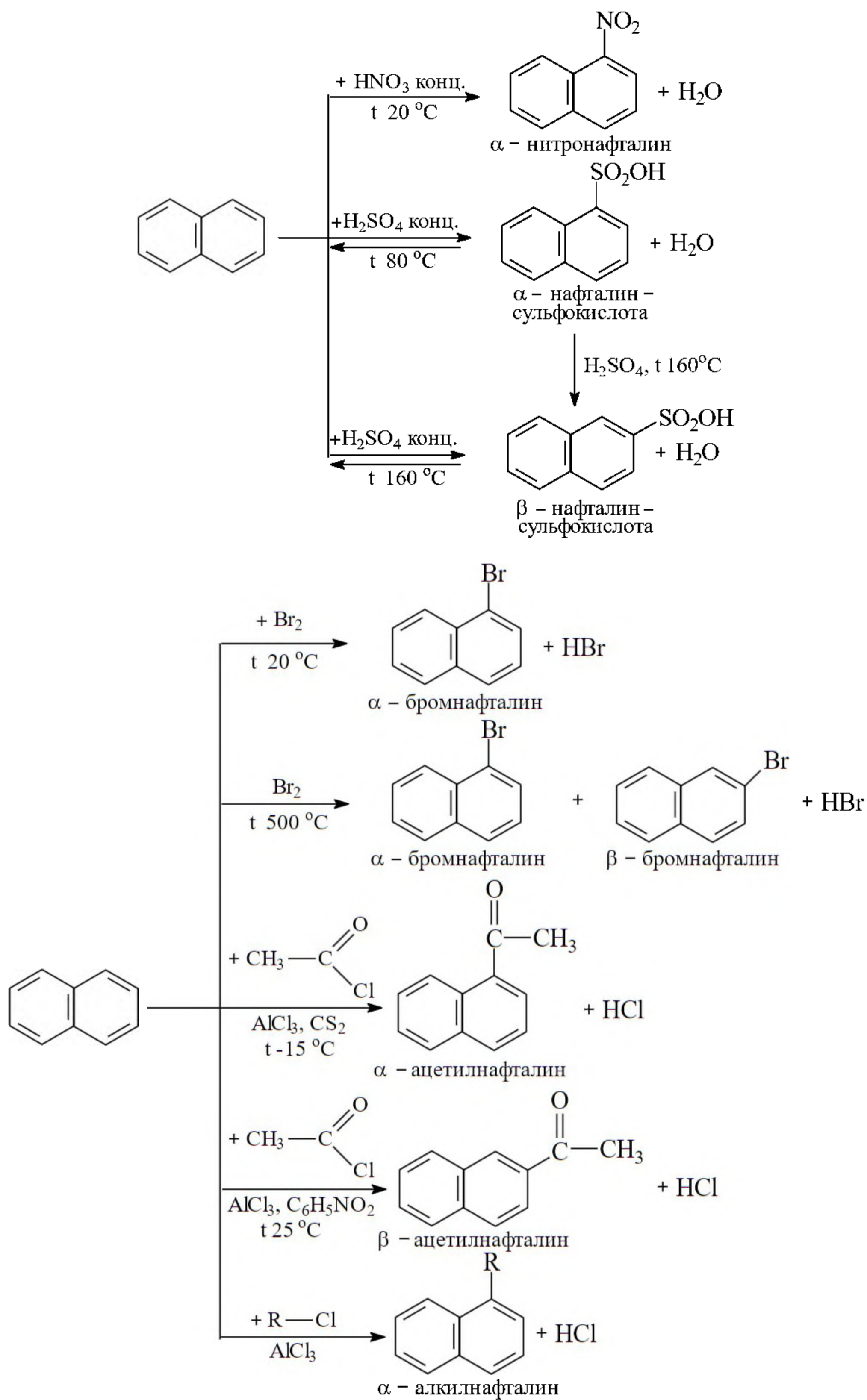
Химические свойства нафталина обусловлены присутствием в структуре молекулы менее стабильных по сравнению с бензолом ароматических колец и протеканием реакций замещения, а из-за наличия сопряженных двойных связей он вступает в реакции присоединения.

При взаимодействии с электрофильными реагентами реакции замещения идут преимущественно в α -положение:



Замещению в α -положение способствуют большая электронная плотность (статический фактор реакции) и большая устойчивость промежуточно образующегося σ -комплекса (динамический фактор реакции).

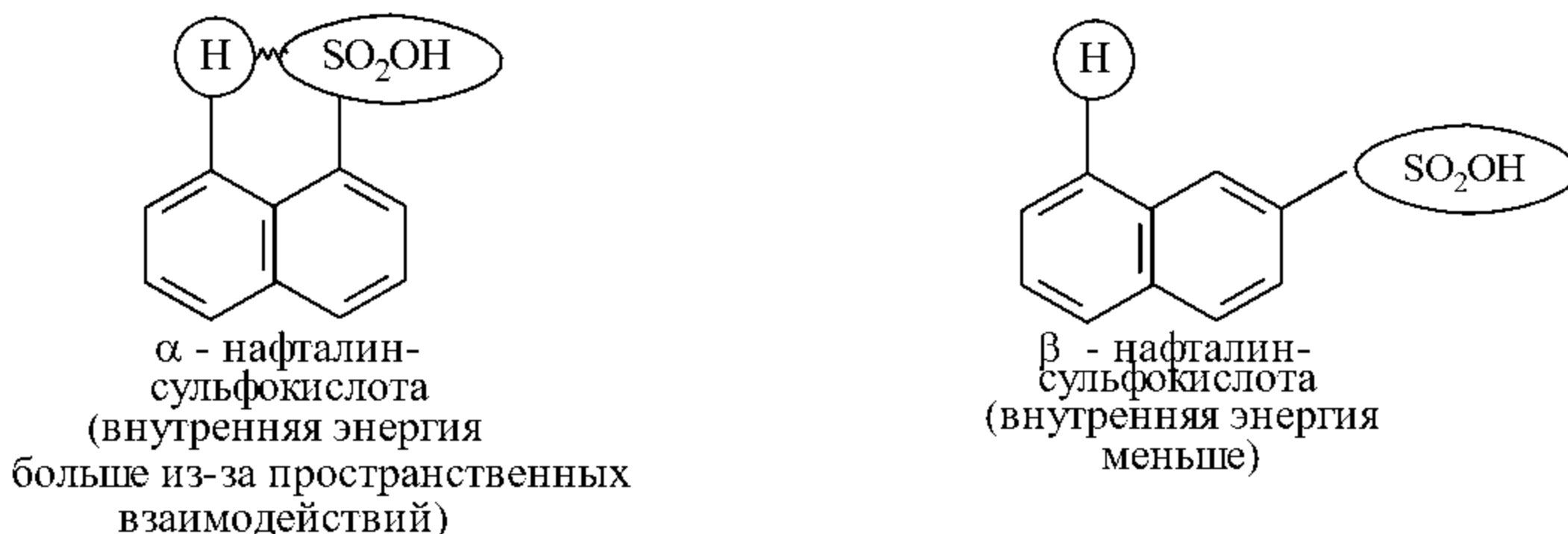
1. Реакции электрофильного замещения.



Как видно из приведенных реакций, состав образующихся продуктов во многом определяется температурой процесса.

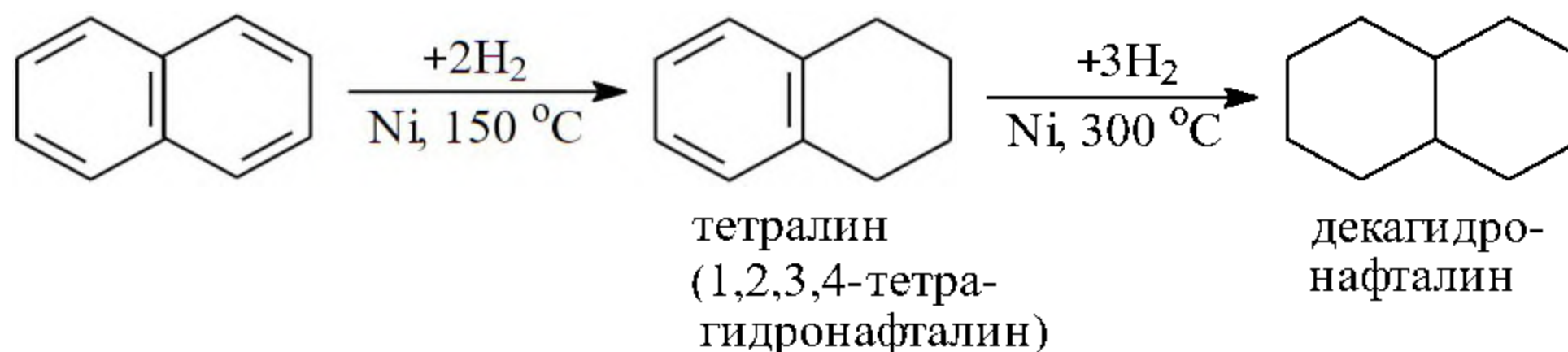
При более низких температурах замещение протекает по наиболее реакционно-способному α -положению (кинетический фактор реакции), а более высокая температура способствует образованию наименее энергоемкого и соответственно более устойчивого β -изомера (термодинамический фактор).

В наибольшей степени влияние этих факторов проявляется в равновесных процессах при введении в молекулу нафталина объемного заместителя, например сульфогруппы:



2. Реакции присоединения.

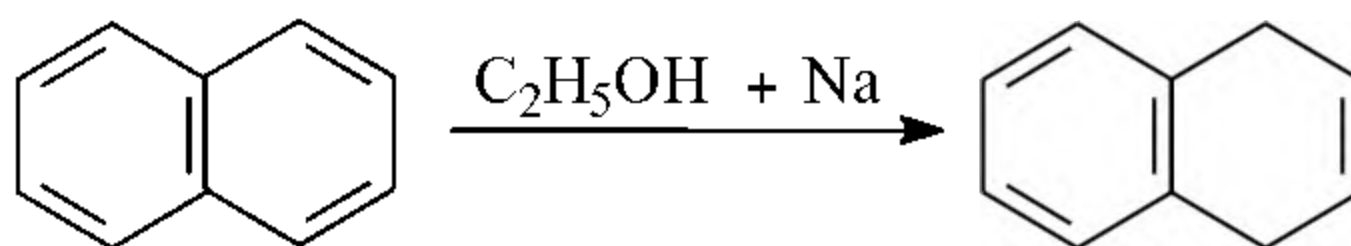
Нафталин присоединяет водород в более мягких условиях по отношению к бензолу. Причем каталитическое гидрирование первого ароматического ядра происходит легче из-за участия в реакции фрагмента молекулы — сопряженных π -связей, а на второй стадии гидрирование идет в более жестких условиях из-за участия в реакции бензольного кольца:



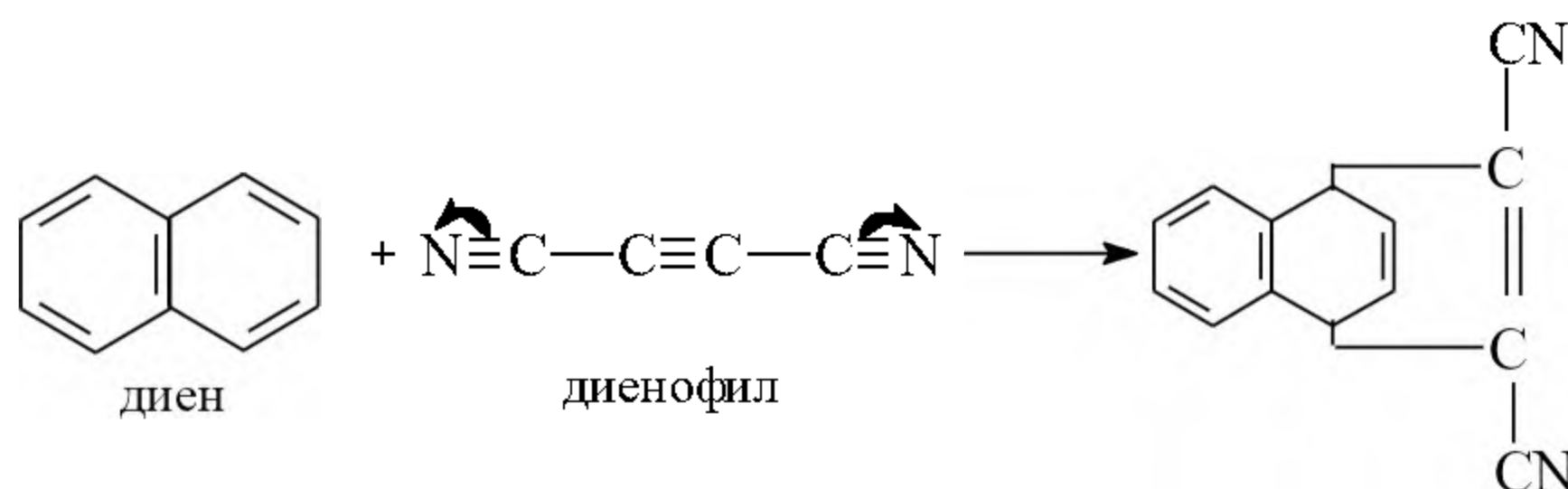
Образующиеся продукты гидрирования применяются в промышленности в качестве органических растворителей.

Будучи сопряженным диеном, нафталин может вступать в реакции 1,4-присоединения:

а) с атомарным водородом

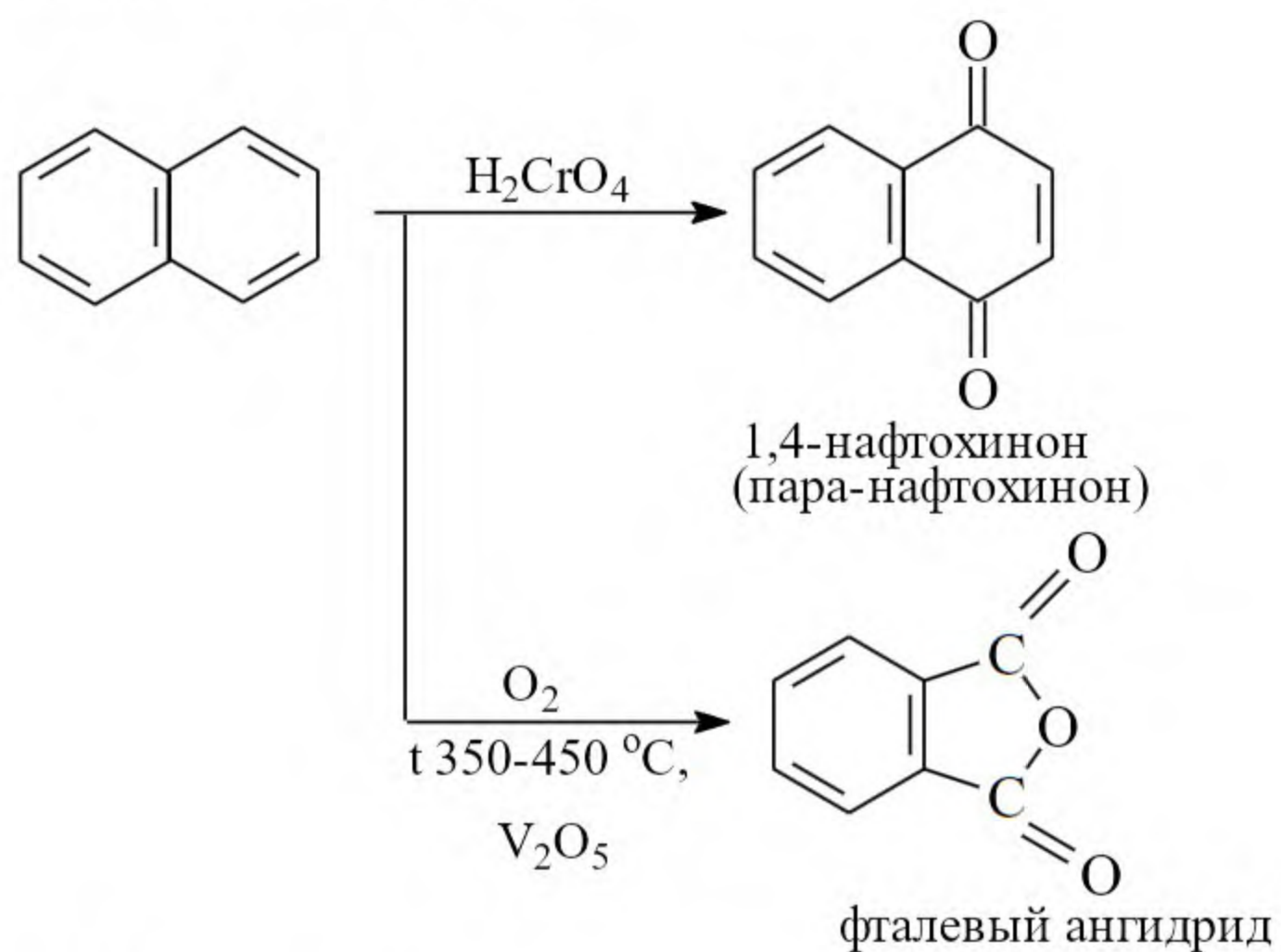


б) диенового синтеза



3. Реакции окисления.

Нафталин окисляется легче бензола:



Применение нафталина и его производных

Производные *n*-нафтохина являются витаминами группы К. Нафтохиноны являются окрашенными соединениями, и их производные могут использоваться в качестве красителей.

Нафталин применяется в производстве фталевого ангидрида, тетралина, декалина, нафтолов, нафтоламинов, нитронафталинов, азокрасителей, поверхностно-активных соединений. Нафталин обладает инсектицидными свойствами.

**ЧАСТЬ III.
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

К функциональным производным относят углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены на другие атомы или группировки атомов (функциональные группы).

Свойства функциональных производных определяются природой функциональной группы, строением углеводородного радикала и степенью взаимного влияния функциональной группы и углеводородного радикала друг на друга.

РАЗДЕЛ 1. ГАЛОГЕНОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ГЛАВА 5. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ

Производные углеводородов, содержащие вместо одного или нескольких атомов водорода галогены (фтор, хлор, бром, йод), называются галогенуглеводородами.

5.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

Галогенуглеводороды классифицируют по:

а) химической природе атома галогена — на фтор-, хлор-, бром- и йодуглеводороды;

б) характеру углеродных связей углеводородного радикала — на насыщенные (ациклические и циклические), ненасыщенные (ациклические и циклические) и ароматические;

в) количеству атомов галогена в составе молекулы — на моно-, ди-, три- и полигалогенопроизводные. Галогенуглеводороды с двумя атомами галогена у одного атома углерода называют геминальными, у соседних — вицинальными.

В свою очередь, насыщенные галогенуглеводороды в зависимости от природы галогеносодержащего насыщенного атома углерода, подразделяют на метильные ($\text{CH}_3\text{—Hal}$), первич-

ные ($\text{R—CH}_2\text{—Hal}$), вторичные ($\text{R}_1\text{—CH—Hal}$) и третичные ($\text{R}_3\text{—C—Hal}$) производные.

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_1\text{—CH—Hal} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_3\text{—C—Hal} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$$

Ненасыщенные и ароматические галогенуглеводороды исходя из взаимного расположения π -связи (или связей) и атома галогена подразделяют на соединения:

1) винильного ($\text{CH}_2\text{=CH—Hal}$) или арильного ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—Hal}$) типа — атом галогена непосредственно связан с ненасыщенным атомом углерода;

2) аллильного ($\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—Hal}$) или бензильного ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—Hal}$) типа — атом галогена связан с соседним насыщенным α -атомом углерода;

3) изолированного типа — атом галогена отделен от ненасыщенного атома углерода более чем одним насыщенным атомом углерода ($\text{CH}_2\text{=CH—(CH}_2)_n\text{—Hal}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—(CH}_2)_n\text{—Hal}$, где $n > 1$).

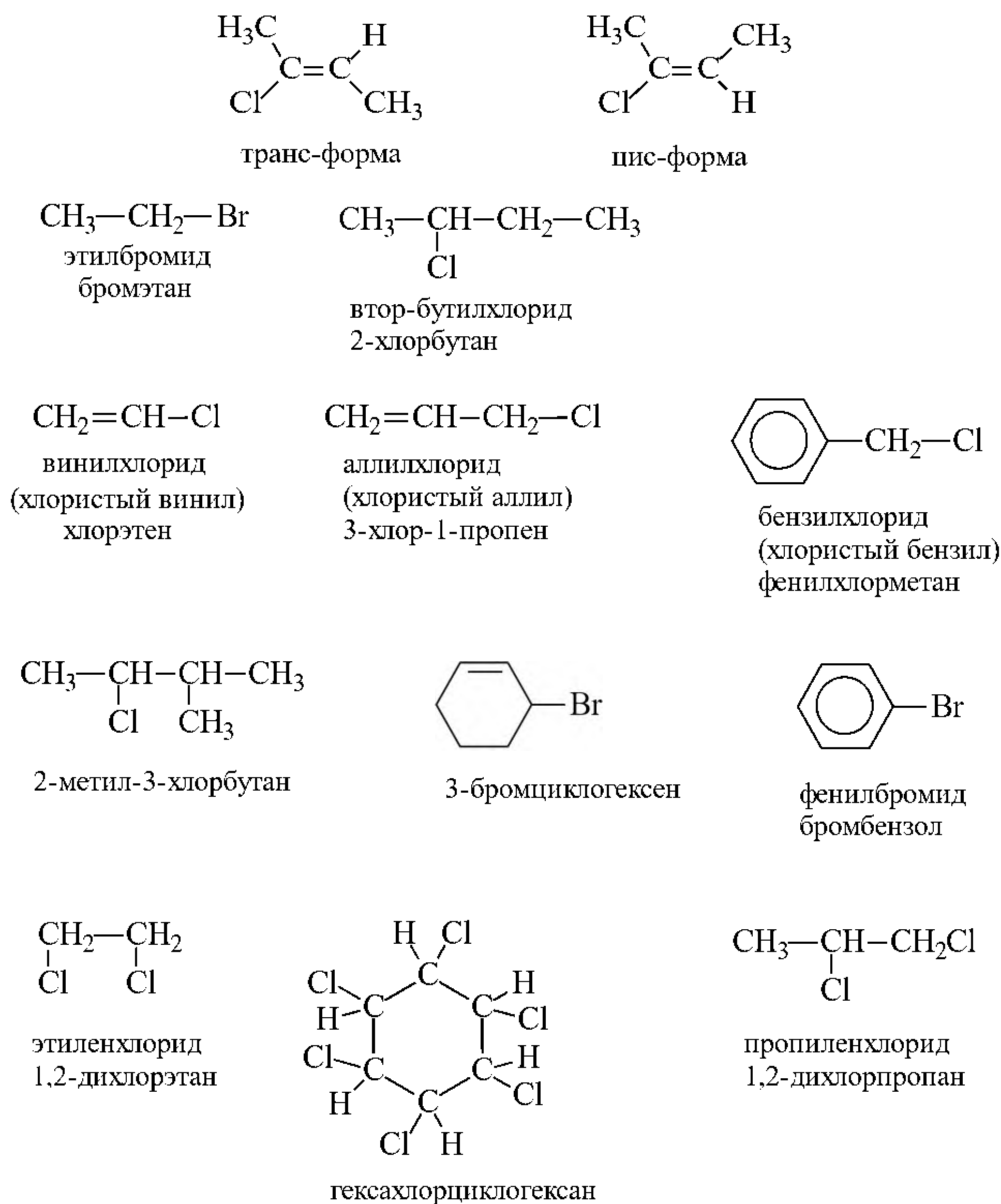
Названия галогенуглеводородов по рациональной номенклатуре образуют из названия углеводородного радикала и галогена.

По номенклатуре ИЮПАК положение атома галогена указывают цифрой, которая вместе с его названием располагается перед наименованием соответствующего углеводорода. При отсутствии заместителей нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с того конца, к которому ближе расположен атом галогена, а при наличии других заместителей, кратных связей порядок нумерации определяется старшинством заместителей и их расположением в главной цепи.

В отдельных случаях применяются тривиальные названия: хлороформ CHCl_3 , йодформ CHI_3 .

Галогенуглеводороды, у которых все атомы водорода замещены на галоген, называются пергалогенопроизводными: перфторэтан $\text{CF}_3\text{—CF}_3$, перфторэтилен $\text{CF}_2\text{=CF}_2$.

Изомерия галогенуглеводородов обусловлена изомерией углеводородного радикала, местом нахождения атома галогена в углеводороде и различным расположением атомов и групп в пространстве (цис-, транс-изомерия; оптическая изомерия):



Наиболее распространенные галогенуглеводороды представлены в таблице 10.

Таблица 10

Галогенопроизводные углеводородов

Соединение	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Плотность ρ , г/см ³
Хлорметан	-24	-97	0,920
Хлорэтан	13,1	-139	0,910
Дихлорметан	40,2	-96,5	1,325
1,2-Дихлорэтан	83,7	-35,7	1,252
Хлороформ	61,2	-63,6	1,498
Четыреххлористый углерод	76,5	-22,9	1,593
Винилхлорид	-14	-59,7	0,969 (при 13°С)
Аллилхлорид	46	-137	—
Хлорбензол	131,7	-45,2	1,106
Бензилхлорид	179,3	-41,1	—

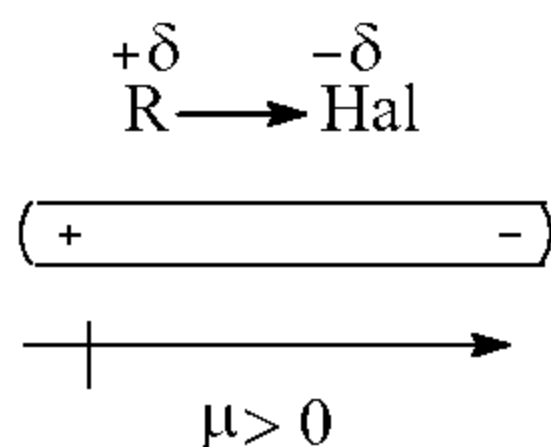
5.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций галогенуглеводородов

Влияние электроотрицательного атома галогена на распределение электронной плотности связей галогенуглеводорода зависит от природы галогена и строения углеводородного радикала.

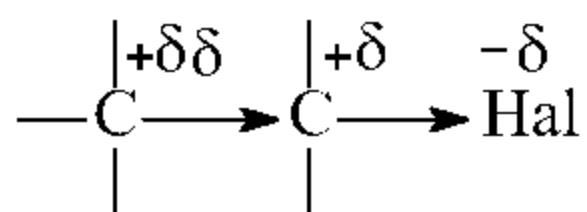
5.2.1. Нуклеофильное замещение

5.2.1.1. Нуклеофильное замещение в насыщенных галогенуглеводородах

В насыщенных галогенопроизводных замена атома водорода на галоген вызывает поляризацию связи «углерод — галоген» за счет отрицательного индукционного эффекта галогена ($-I$ -эффект) и образование дипольного момента (μ) в молекуле с центром максимальной электронной плотности на атоме галогена и минимальной — на атомах углерода углеводородного радикала:



$-I$ -эффект атома галогена создает частичный положительный заряд не только на рядом расположенном α -атоме углерода, но и на соседнем β -атоме углерода:



Появление в составе углеводорода электрофильного α -атома углерода способствует притяжению из реакционной массы нуклеофильной частицы (электронейтральной или отрицательно заряженной), содержащей атом с неподеленной парой электронов и обладающей электронодонорными свойствами.

Следует отметить, что наиболее результативно приближение нуклеофила к углеводу происходит с противоположной стороны по отношению к галогену.

В насыщенных галогенуглеводородах дальнейшее приближение электронодонорного атома нуклеофила с образованием ковалентной связи возможно только при одновременном ослаблении связи галогена с углеродом. Гетеролитическое расщепление связи углерода с галогеном и образование аниона галогена способствуют образованию новой связи «углерод — нуклеофил».

Описываемый механизм реакции предполагает промежуточное образование бимолекулярного комплекса, который далее распадается на продукт реакции и галогенид-анион. Образование комплекса — самый медленный (лимитирующий) этап реакции, и поэтому скорость его образования определяет скорость всего процесса.

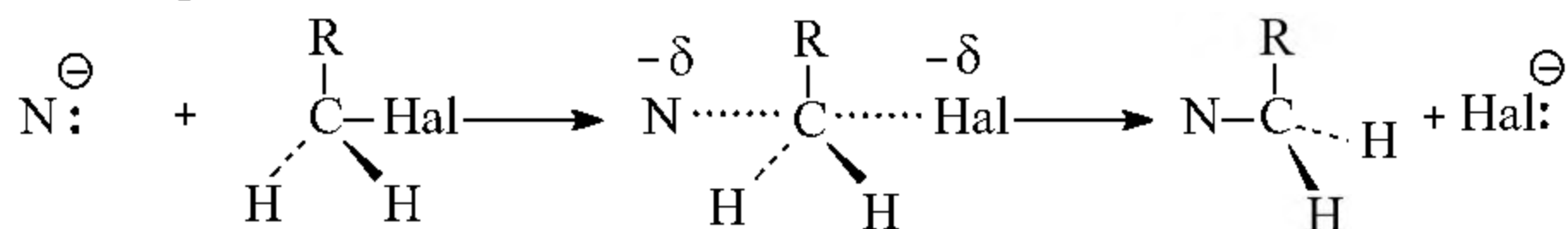
Поскольку на самом медленном этапе реакции участвуют две частицы, реакция называется бимолекулярным нуклеофильным замещением и обозначается S_N2 (от *англ.* *bimolecular nucleophilic substitution*).

Скорость реакции зависит от концентрации алкилгалогенида ($R-Hal$) и от концентрации нуклеофила (N^-) и описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$V = k_{S_N2}[RHal][N^-],$$

где k_{S_N2} — константа скорости бимолекулярной реакции замещения, л/моль·с.

В процессе реакции происходит изменение пространственного расположения заместителей у галогеносодержащего sp^3 -гибридизированного атома углерода на противоположное (обращение конфигурации). Для атомов углерода с четырьмя различными заместителями (асимметрического или хирального атома углерода) такое явление называется вальденовским обращением (П. Вальден, 1898 г.):

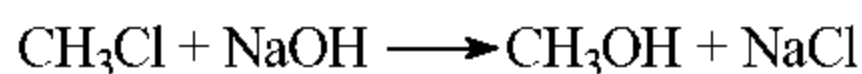


В бимолекулярном комплексе участвующий в реакции атом углерода находится в sp^2 -гибридизированном состоянии, p -орбиталь одновременно связывает нуклеофил и галоген, а три заместителя располагаются в одной плоскости под углами 120° и максимально удалены друг от друга.

В образующемся продукте реакции углерод вновь приходит в sp^3 -гибридное состояние, и заместители приближаются друг к другу с образованием валентных углов $109,5^\circ$.

Этот процесс протекает тем легче, чем меньше объем заместителей и нуклеофила. Увеличение стерических препятствий повышает внутреннюю энергию молекулы и противодействует замещению. Поэтому скорость реакции зависит не только от нуклеофильности реагента, но и от его размера. Более реакционноспособными (при одинаковой нуклеофильности) являются менее объемные реагенты ($\text{HO}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$).

Классическим примером S_N2 -реакции является образование метилового спирта из метилхлорида под действием щелочи:



$$V = k'_{S_N2}[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-].$$

По механизму S_N2 -замещения реагируют и первичные галогениды, хотя и с меньшей скоростью, чем метилгалогенид, из-за увеличения стерических препятствий со стороны углеводородного радикала по сравнению с атомом водорода.

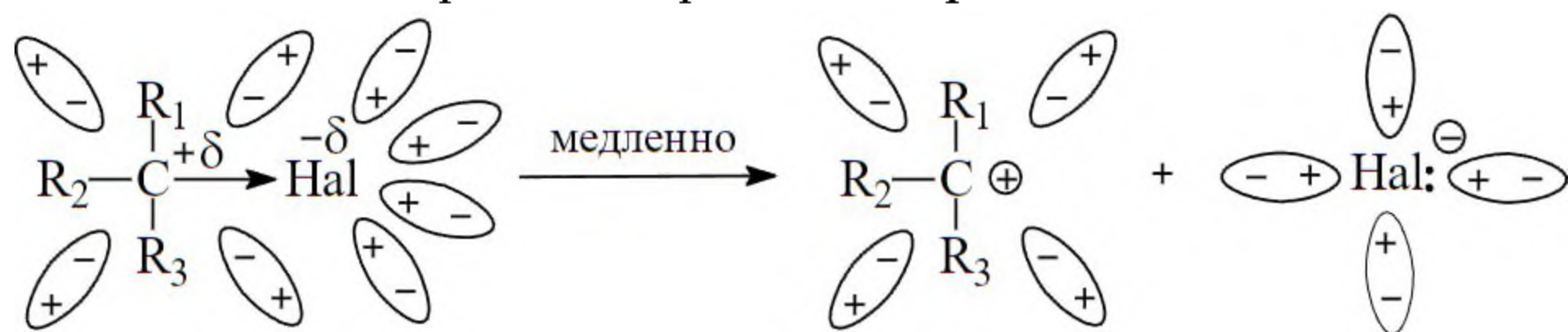
При переходе от первичных галогенопроизводных ко вторичным скорость бимолекулярной реакции замещения уменьшается из-за увеличивающихся пространственных препятствий со стороны более объемистых заместителей для нуклеофильной атаки реагентом галогеносодержащего атома углерода.

Уменьшению скорости S_N2 -замещения способствует и увеличение внутренней энергии продукта при изменении гибридизации углерода с sp^2 на sp^3 .

Третичные галогенопроизводные в реакцию S_N2 -замещения не вступают из-за высоких пространственных препятствий, но в присутствии нуклеофила атом галогена в этих соединениях замещается с большей скоростью по сравнению со вторичными и первичными галогенуглеводородами.

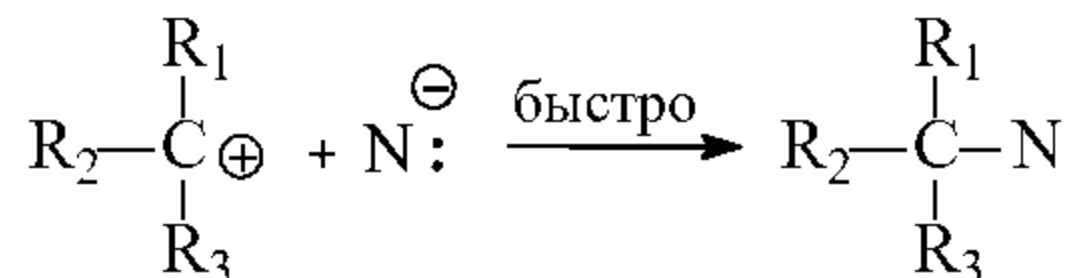
Увеличение скорости реакции замещения галогена в третичных алкилгалогенидах связано с иным механизмом процесса.

Третичный галогенуглеводород под действием выделяющейся энергии сольватационных процессов полярной органической молекулы молекулами растворителя медленно расщепляется на сольватированные третичный карбокатион и анион галогена:



Для первичных галогенопроизводных (а тем более для метилгалогенидов) этот процесс не может реализоваться из-за низкой стабильности первичных карбокатионов. Для вторичных галогенуглеводородов расщепление происходит из-за большей устойчивости вторичных карбокатионов, но с меньшей скоростью по сравнению с третичными производными, образующими наиболее устойчивые карбокатионы.

Образовавшийся карбокатион обладает высокой реакционной способностью и быстро реагирует с молекулой нуклеофильного реагента:

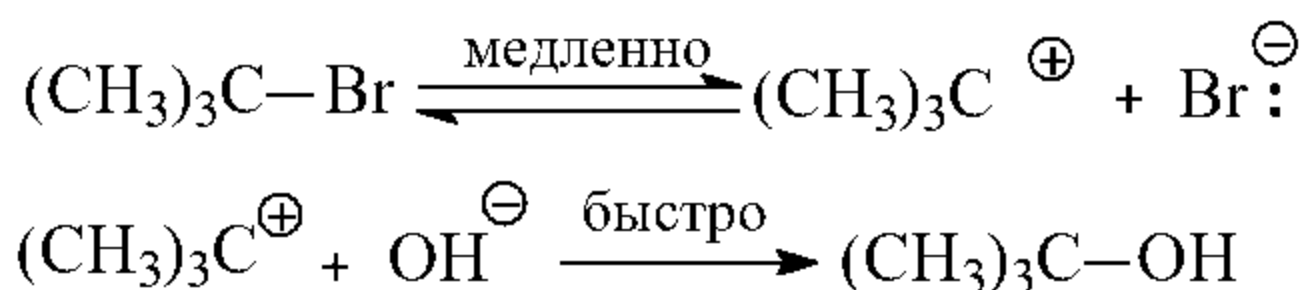


Описываемый механизм нуклеофильного замещения атома галогена в галогенуглеводородах состоит из двух стадий: медленной (расщепления галогенуглеводорода на карбокатион и анион галогена) и быстрой (взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом), и поэтому именно первая стадия является лимитирующей, которая и определяет скорость всего процесса, называемого мономолекулярным нуклеофильным замещением $\text{S}_{\text{N}}1$. Скорость реакции $\text{S}_{\text{N}}1$ -замещения атома галогена в галогенуглеводородах зависит от концентрации только алкилгалогенида и не зависит от концентрации нуклеофила и кинетически описывается уравнением первого порядка:

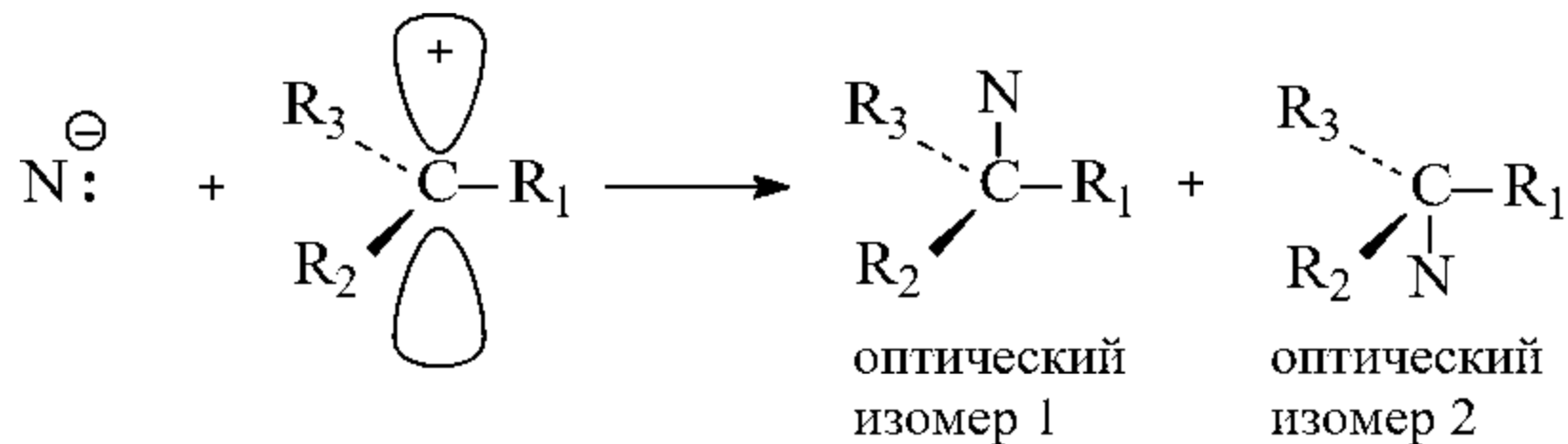
$$V = k_{\text{S}_{\text{N}}1}[\text{RHal}],$$

где $k_{\text{S}_{\text{N}}1}$ — константа скорости мономолекулярной реакции замещения, с^{-1} .

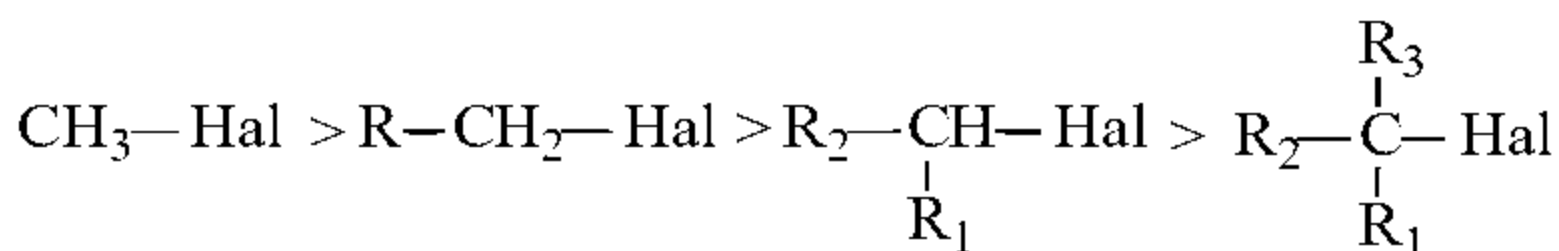
Типичным примером $\text{S}_{\text{N}}1$ -замещения является реакция щелочного гидролиза третичного бутилбромида:



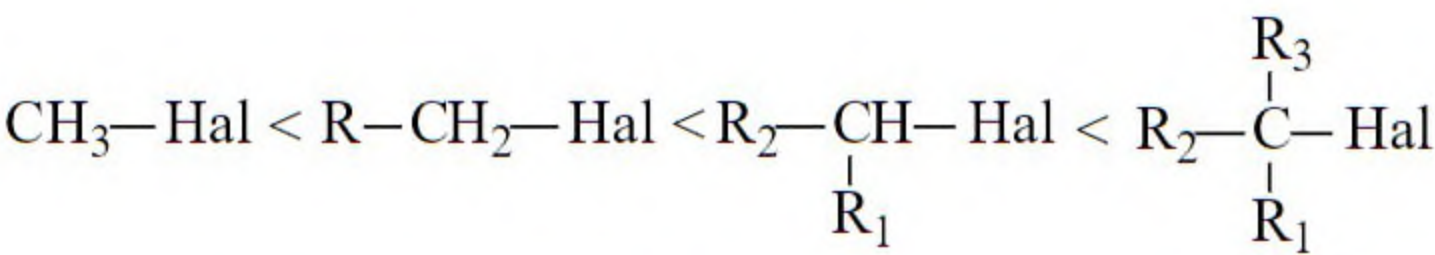
При участии в реакции оптически активных (хиральных) галогенуглеводородов вальденовского обращения не происходит, так как промежуточно образующийся карбокатион имеет положительный заряд на симметричной p -орбитали sp^2 -гибридизированного атома углерода, и нуклеофил с одинаковой вероятностью атакует вакантную орбиталь с двух противоположных сторон с образованием одинакового количества асимметрических (хиральных) молекул продукта реакции:



Таким образом, реакционная способность галогена в реакциях нуклеофильного замещения во многом определяется строением углеводородного радикала и в реакциях $\text{S}_{\text{N}}2$ уменьшается в ряду:



Реакционная способность галогенопроизводных в реакциях S_N1 изменяется в обратном порядке:



На практике реакция замещения S_N2 характерна для CH₃Hal и первичных галогенопроизводных, а S_N1 — для третичных. В случае вторичных галогенопроизводных наблюдается смешанный механизм реакции.

По мере увеличения размера атома уменьшается прочность связи между ядром и периферическими электронами, участвующими в образовании связи, и она легче поляризуется. Легкость отщепления галогенов в S_N-реакциях падает в ряду:

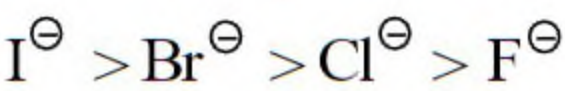


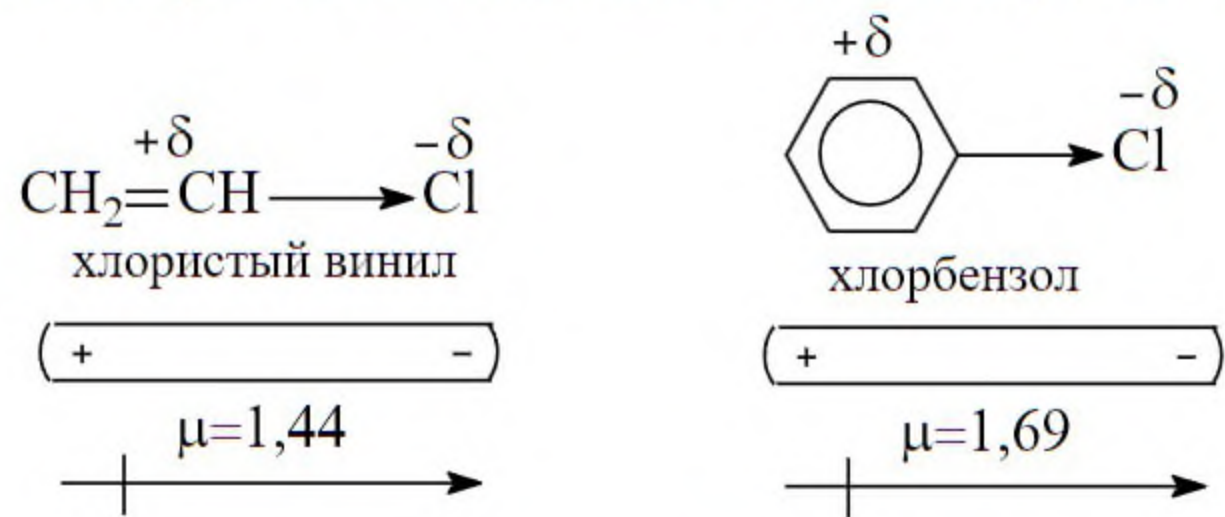
Таблица 11

Основные характеристики связи «углерод — галоген»

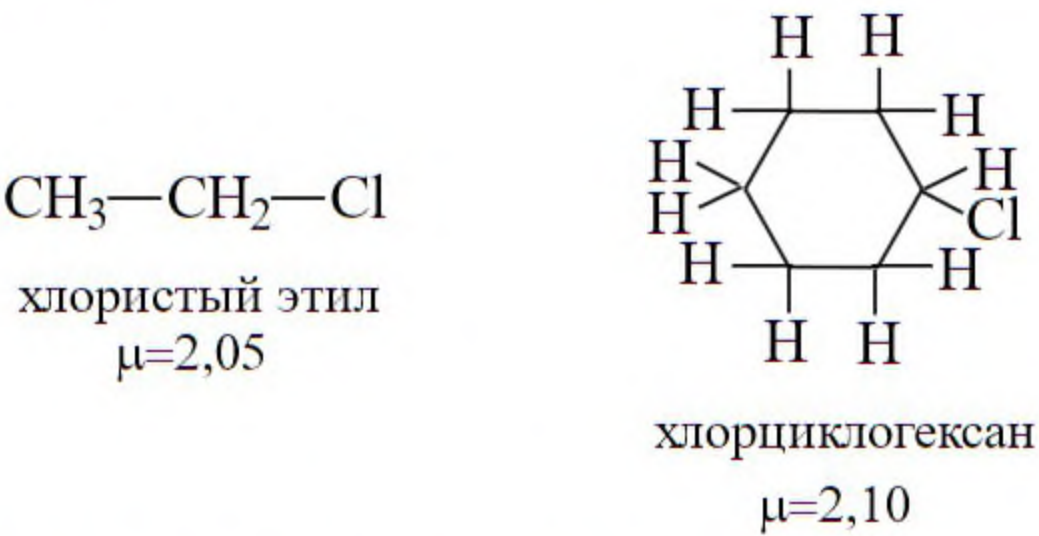
Наименование	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
Длина, нм	0,138	0,177	0,194	0,213
Энергия, кДж/моль	428,2	331,8	279,0	219,5
Электрический момент диполя (CH ₃ —Hal), Кл·м×10 ^{−30}	5,98	6,25	6,08	5,51
Поляризуемость	Малая	→		Большая

5.2.1.2. Нуклеофильное замещение в ненасыщенных и ароматических углеводородах

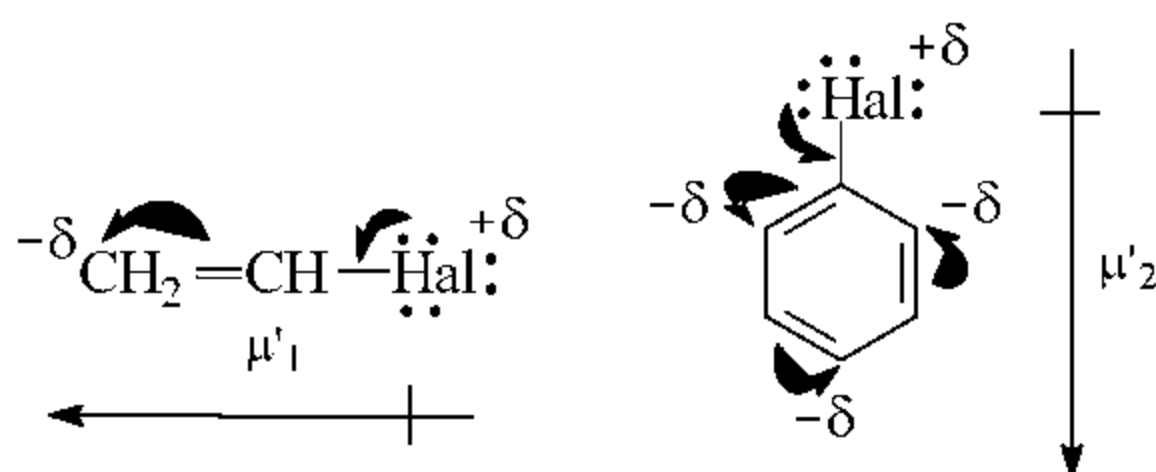
Замена водорода у *sp*²-гибридизированного атома углерода ненасыщенных или ароматических углеводородов на электроотрицательный атом галогена также вызывает поляризацию молекулы и образование дипольного момента (μ, Кл·м) за счет −I-эффекта:



Однако дипольные моменты этих соединений меньше соответствующих насыщенных галогенопроизводных:



Уменьшение дипольного момента для ненасыщенных и ароматических галогенуглеводородов, содержащих галоген у *sp*²-гибридизированного атома углерода, происходит из-за эффекта *n*–π-сопряжения неподеленной пары электронов галогена с π-электронами двойной связи или ароматического секстета бензольного кольца (+M-эффект):



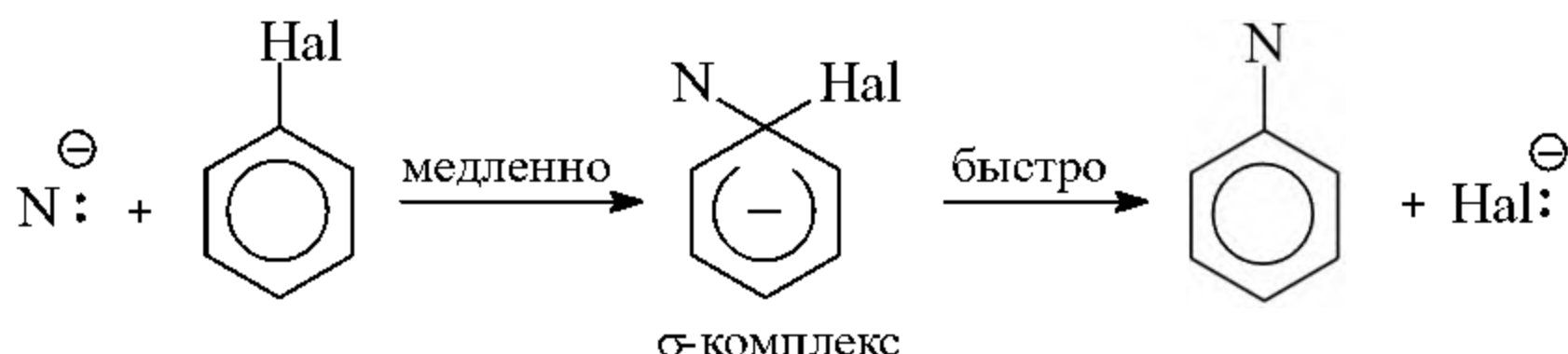
Возникающие за счет $n-\pi$ -сопряжения дипольные моменты (μ'_1 , μ'_2) направлены в противоположную сторону и уменьшают суммарные дипольные моменты соединений типа галогенвинила и галогенарила.

Сопряжение электронодонорной пары электронов атома галогена с π -связями углеводородного радикала приводит к снижению его реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения из-за возникновения частичной двойсвязанности с соседним углеродом.

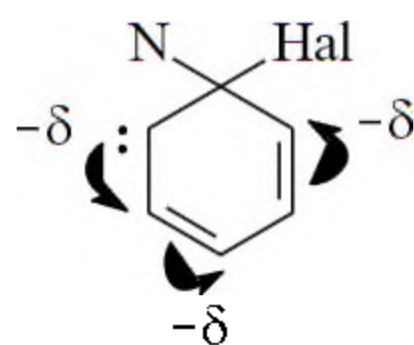
В ацетиленовых галогенопроизводных типа $-\text{C} \equiv \text{C}-\text{Hal}$ $n-\pi$ -сопряжение и более короткая связь «углерод — галоген» sp -гибридизированного атома углерода значительно уменьшает дипольный момент молекулы (например, для хлорацетилена $\mu = 0,44$) и атом галогена не вступает в реакции S_N -замещения.

Присутствие легко поляризуемой π -связи и галогеносодержащего атома углерода изменяет и механизм нуклеофильного замещения.

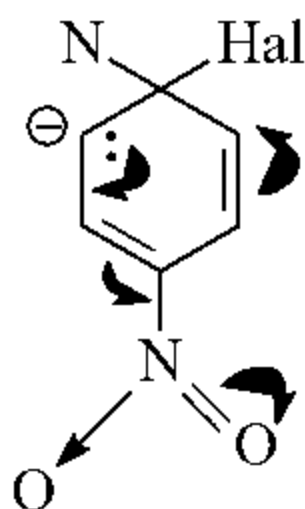
Ароматические арилгалогениды реагируют с нуклеофилом с промежуточным образованием отрицательно заряженного карбаниона в виде σ -комплекса:



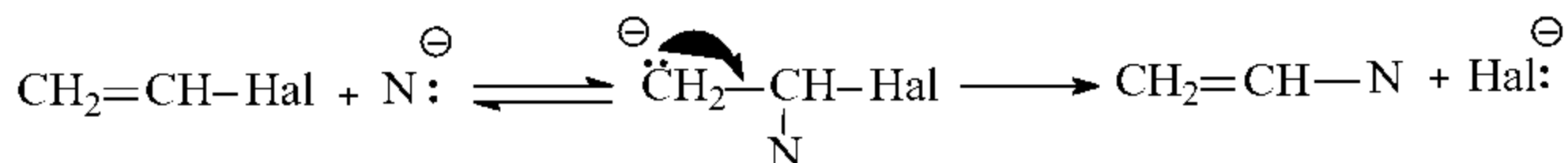
Исходя из распределения π -электронной плотности σ -комплекса с использованием формул Кекуле, следует, что наиболее высокая электронная плотность σ -комплекса находится в орто- и пара-положениях:



Введение в молекулу бензола в орто- и пара-положениях к галогену электроноакцепторных заместителей с $-M$ -эффектом ускоряет реакцию нуклеофильного замещения за счет стабилизации σ -комплекса делокализацией промежуточно образующегося отрицательного заряда не только на бензольном кольце, но и атомах заместителя:

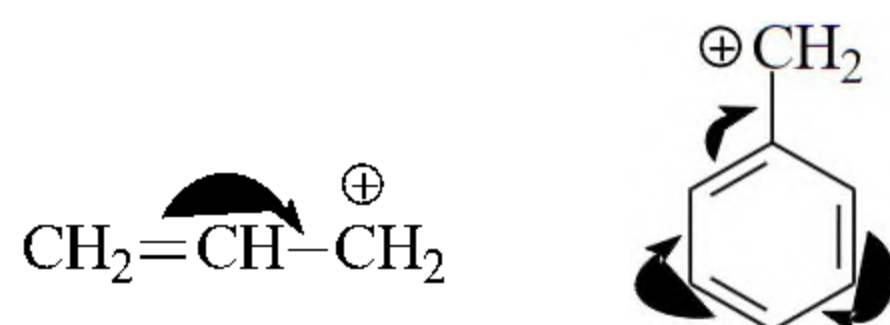


Для винилгалогенидов реализуется механизм нуклеофильного замещения с промежуточно образующимся карбанионом:



Если же атом галогена находится у атома углерода в α -положении к двойной связи или углеродному атому бензольного кольца (например, аллилгалогенид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hal}$ или бензилгалогенид $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Hal}$), то он обладает повышенной реакционной способностью.

Реакции нуклеофильного замещения атомов галогена в «аллильном» и «бензильном» положениях идут с высокими скоростями по $\text{S}_\text{N}1$ -механизму в связи с легкой диссоциацией связи $\text{C}-\text{Hal}$ из-за повышенной стабилизации промежуточно образующегося карбокатиона π -электронами:



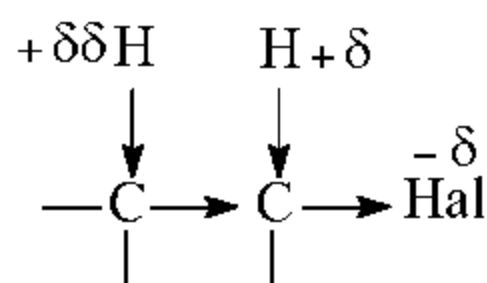
Атом галогена, удаленный от двойной углерод-углеродной связи или бензольного кольца $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{Hal}$, $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{Hal}$, где $n \geq 2$), по химическим свойствам не отличается от галогенопроизводных насыщенных углеводородов.

Используя реакции нуклеофильного замещения, из галогенуглеводородов можно получать спирты, амины, нитрилы, нитропроизводные и другие органические соединения. Во всех этих реакциях в молекулу нового вещества вводится углеводородный алкил (например, CH_3 — метил, C_2H_5 — этил, $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$ — изопропил и т. д., поэто-

му галогенопроизводные являются алкилирующими реагентами.

5.2.2. Реакции отщепления (элиминирования)

Отрицательный индукционный эффект галогена ($-\text{I}$ -эффект) создает частичные положительные заряды не только на рядом расположенных α - и β -атомах углерода, но и на соединенных с ними атомах водорода:



Повышенная кислотность α - и β - $\text{C}-\text{H}$ связей галогенуглеводородов обуславливает возможность их отщепления под действием нуклеофильных реагентов с повышенными основными свойствами с одновременным гетеролитическим расщеплением связи «углерод — галоген» и образованием аниона галогена.

Отщепление галогена и водорода от α -атома углерода называется α -элиминированием, а отщепление галогена и водорода от β -атома углерода — β -элиминированием.

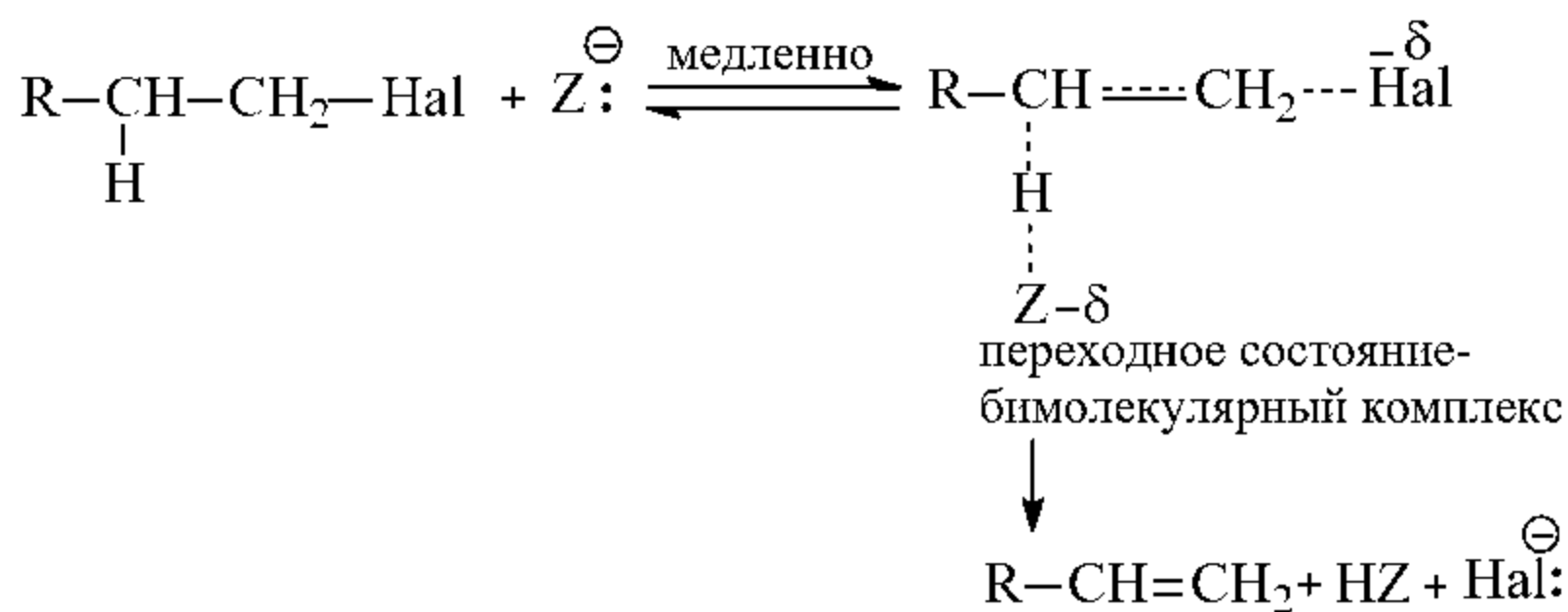
Реакции нуклеофильного элиминирования (обозначаемые как E_N — nucleophilic elimination) и нуклеофильного замещения (S_N) в галогенуглеводородах имеют много общего в механизмах протекания и поэтому являются конкурирующими. Состав продуктов реакции значительно зависит от степени проявления у электронодонорного реагента ос-

новных (сродство к протону) или нуклеофильных (сродство к электрофильному углероду) свойств. Направление реакции зависит также от природы галогеносодержащего атома углерода (первичный, вторичный или третичный), полярности растворителя и температуры. Поскольку в реакциях элиминирования галогенуглеводородов из состава молекулы отщепляется галогеноводород, иногда этот процесс называют дегидрогалогенированием.

5.2.2.1. Реакции β-элиминирования

Реакции β-элиминирования (обычно их именуют без приставки β), как и реакции нуклеофильного замещения, могут протекать по бимолекулярному (E_N2) или мономолекулярному (E_N1) механизму.

При бимолекулярном элиминировании применяют нуклеофил с высокой основностью, обладающий большим сродством к протону, чем к углероду, в связи с чем при взаимодействии с галогенуглеводородом он преимущественно атакует протонизированный атом водорода, а не атом углерода, как в реакциях замещения. Отрыв протона приводит к смещению электронной плотности к галогеносодержащему атому углерода с образованием π-связи и аниона галогена:



Чаще всего в качестве сильноосновных реагентов используют этилаты щелочных металлов: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ (или раствор соответствующей щелочи в этаноле) и амид натрия NaNH_2 .

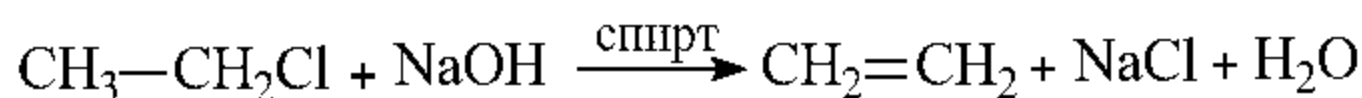
Анионы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$ и $:\text{NH}_2^\ominus$ обладают более высокой основностью по сравнению с гидроксил-анионом.

Кинетически процесс описывается уравнением второго порядка (аналогично реакциям S_N2):

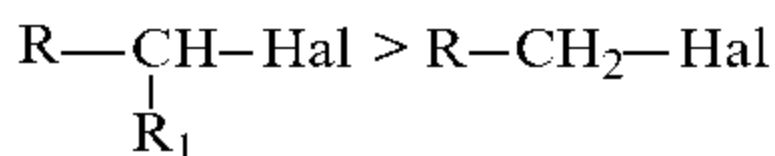
$$V = k_{E_N2}[\text{RHal}][\text{Z}^-],$$

где k_{E_N2} — константа скорости бимолекулярной реакции элиминирования, л/моль·с.

Например, при обработке этилхлорида спиртовым раствором щелочи получают этилен:



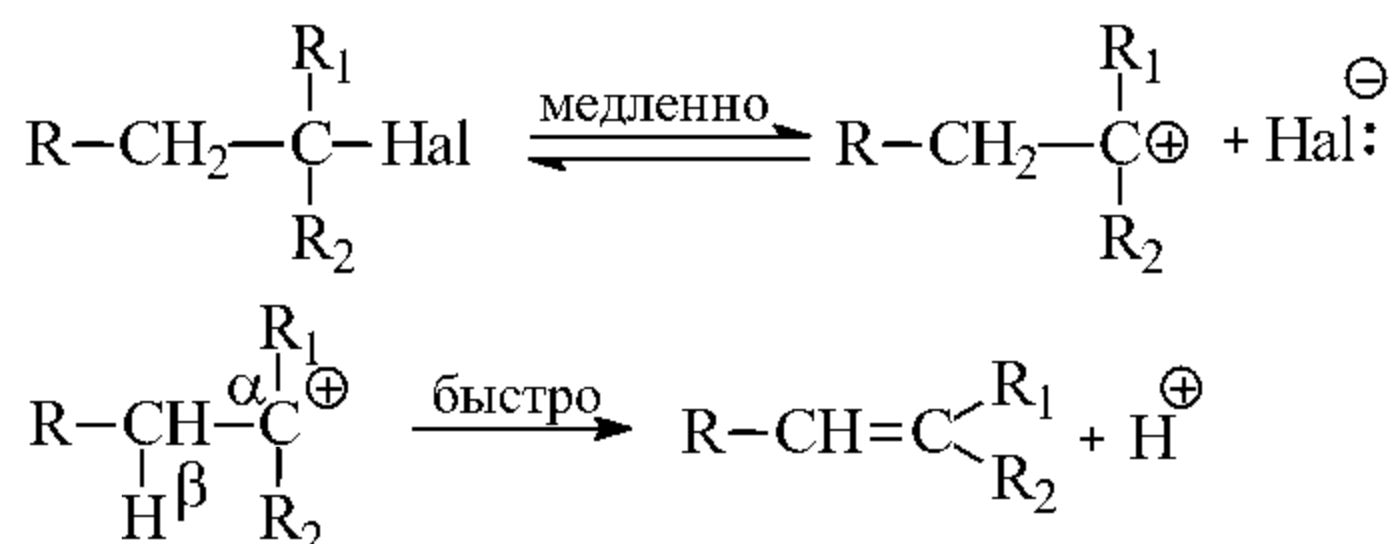
По механизму E_N2 в реакции элиминирования лучше всего вступают вторичные, а затем первичные галогенуглеводороды:



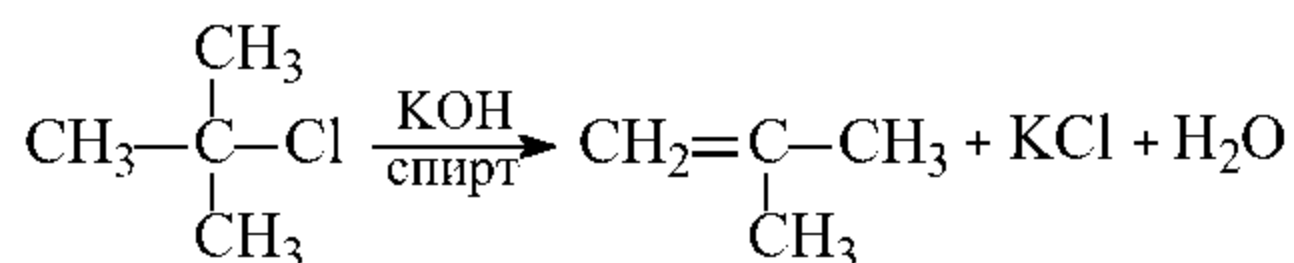
Третичные галогенопроизводные элиминируются по механизму E_N1 .

В соответствии с механизмом мономолекулярного дегидрогалогенирования самой медленной стадией процесса элиминирования является гетеролитическое расщепление связи «углерод — галоген» под действием молекул растворителя (аналогично диссо-

циации алкилгалогенидов в реакциях S_N1) с образованием относительно устойчивого третичного карбокатиона и аниона галогена. Образовавшийся карбокатион быстро расщепляет β -C-H-связь с образованием алкена и протона:



Например, трет-бутилхлорид в условиях реакции E_N1 образует изобутилен:



Понижение полярности растворителя и повышение температуры смещает процесс в сторону реакции элиминирования.

Кинетически мономолекулярная реакция нуклеофильного элиминирования описывается (как и в реакциях S_N1) уравнением первого порядка:

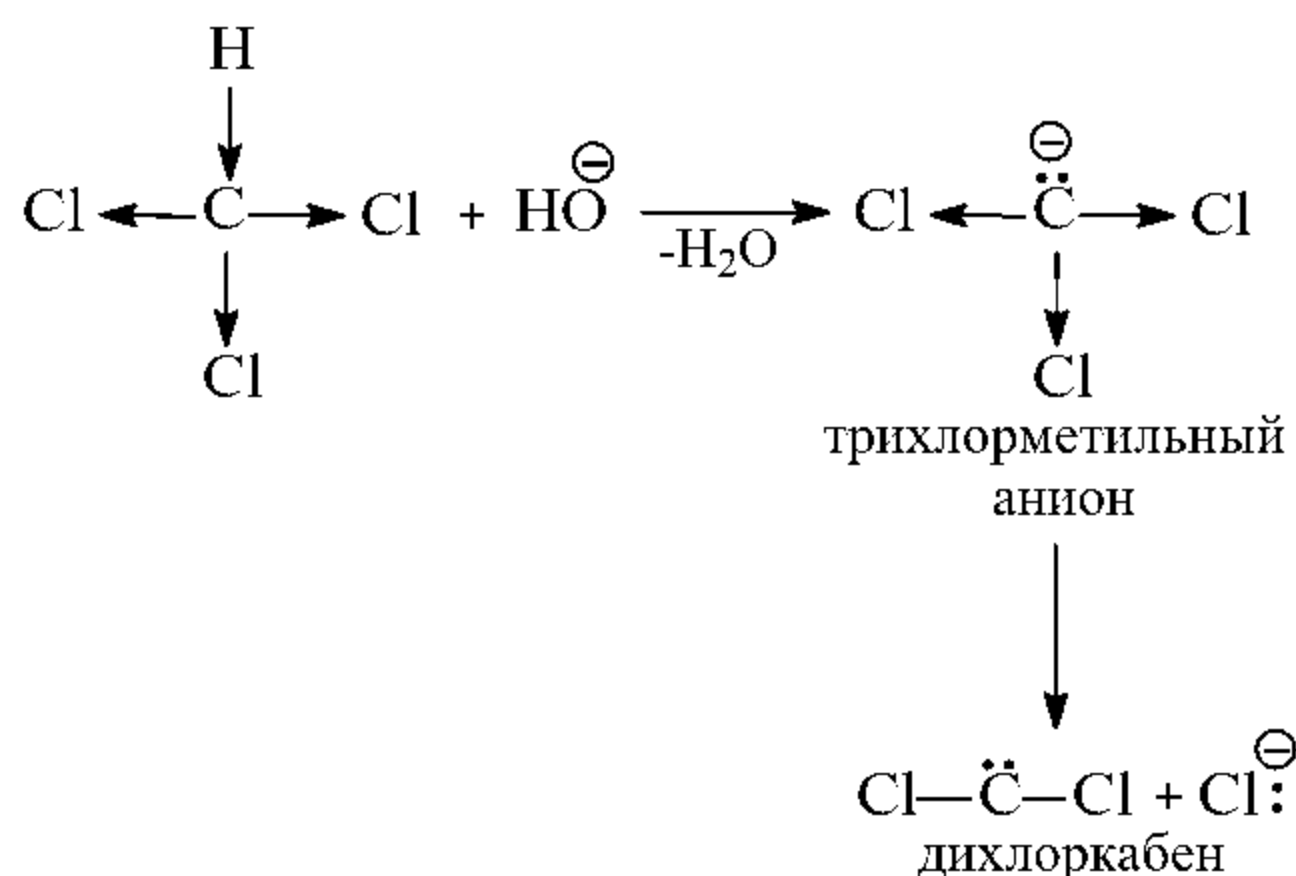
$$V = k_{E_N1}[\text{RHal}],$$

где k_{E_N1} — константа скорости мономолекулярной реакции элиминирования, с^{-1} .

Необходимо отметить, что среди алкилгалогенидов с различным количеством углеводородных радикалов у галогеносодержащего атома углерода лучше всего реакции элиминирования подвергаются третичные галогенопроизводные.

5.2.2.2. Реакции α -элиминирования

Реакции α -элиминирования протекают для первичных галогенопроизводных без β -C-H-связей ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Hal}$) или для α -C-H-связи с повышенной кислотностью в геминальных ди- и полигалогенуглеводородах (хлороформе) под действием сильных оснований с образованием карбенов:



Карбены являются промежуточными продуктами реакции с электрофильными свойствами и содержат атом углерода с неподеленной парой электронов на одной орбитали и вакантной (электрофильной) другой орбиталью.

5.2.3. Реакции углеводородного радикала

При рассмотрении химических реакций углеводородного радикала галогенопроизводных необходимо учитывать возможность расщепления связи «углерод — галоген» под действием некоторых реагентов, продуктов реакций или растворителей:

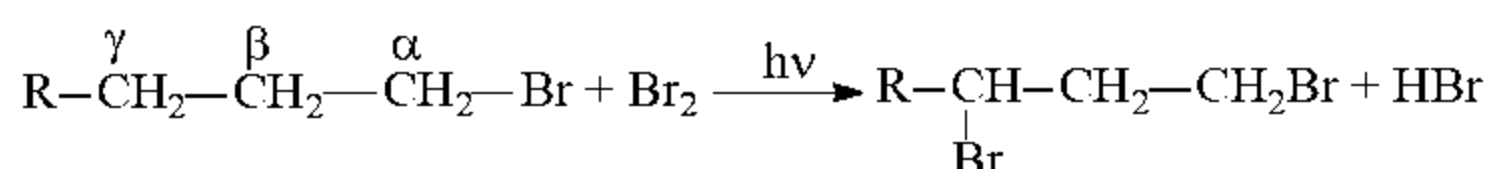
а) насыщенных галогенуглеводородов.

Из реакций радикального замещения (основного типа реакций алканов — см. главу «Алканы») без побочных процессов протекает только галогенирование.

Нитрование по Коновалову разбавленным водным раствором азотной кислоты вызывает гидролиз связи «углерод — галоген». Гидролиз вызывает и реакция окисления кислородом воздуха из-за образующейся воды.

Необходимо иметь в виду, что при галогенировании галогенуглеводородов атакующий атом галогена обладает высокой электроотрицательностью и преимущественно расщепляет связи C—H с повышенной электронной плотностью.

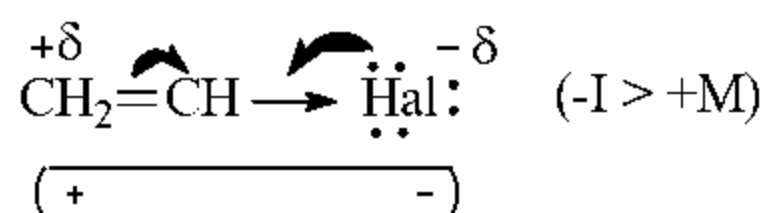
Труднее всего идет замещение атомов водорода с пониженной электронной плотностью у β - и особенно у α -атомов углерода галогенуглеводорода, а поэтому замещение в γ -положении предпочтительнее:



б) ненасыщенных галогенуглеводородов

Реакции присоединения к двойной углерод-углеродной связи чаще всего протекают по электрофильному механизму, в котором π -связь выступает донором электронов (см. главу «Алкены»).

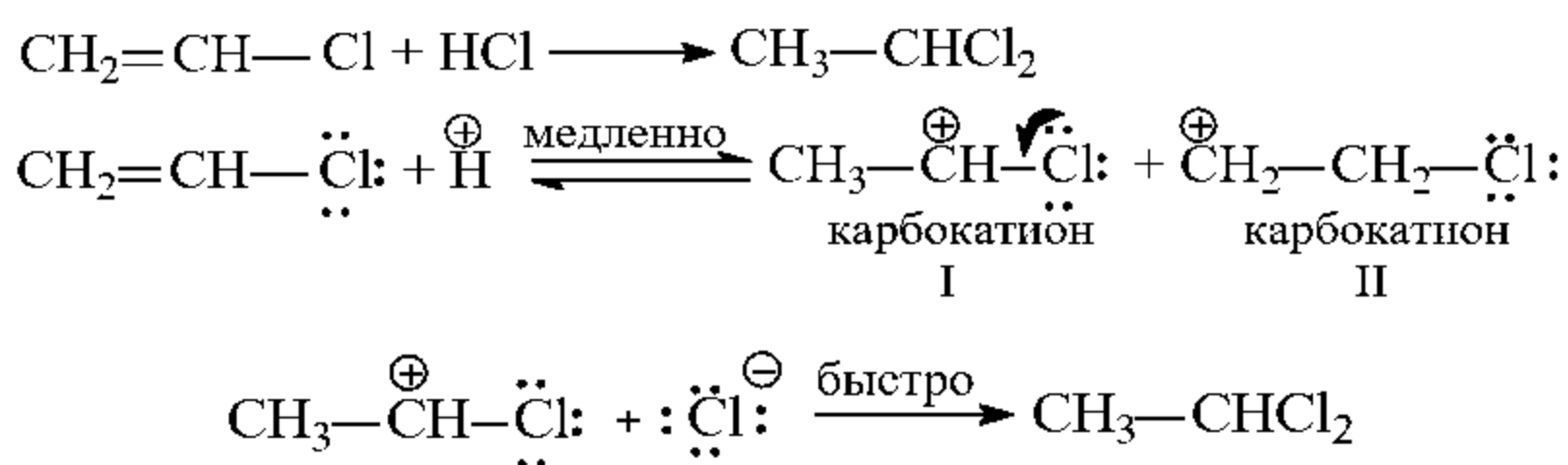
Наличие в молекуле алкена электроотрицательного атома галогена около двойной связи (галогенвинил) вызывает ее смещение в сторону галогена за счет сильного $-I$ -эффекта, а противоположно направленный более слабый $+M$ -эффект только ослабляет это смещение (статический фактор реакции):



Однако в процессе реакции электрофильного присоединения $+M$ -эффект атома галогена усиливается из-за увеличения $n-\pi$ -сопряжения неподеленной пары электронов с вакантной p -орбиталью промежуточно образующегося карбокатиона, и состав продуктов присоединения несимметричного реагента к замещенному алкену определяется правилом Марковникова в соответствии с устойчивостью катионов (динамический фактор реакции).

Скорость реакции A_E для галогенвинилов меньше по сравнению с этиленом из-за дезактивирующего влияния галогена.

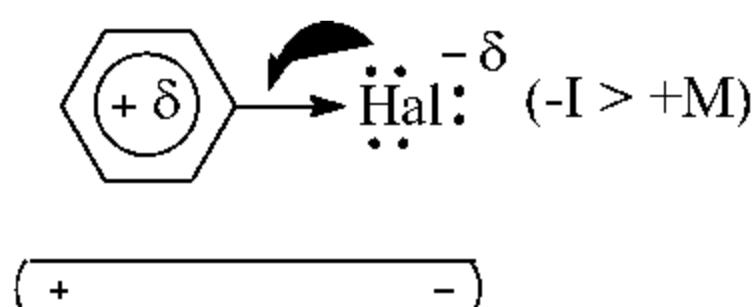
Например, в реакции присоединения хлористого водорода к хлористому винилу основным продуктом является 1,1-дихлорэтан, образованию которого способствует большая стабильность (меньшая внутренняя энергия) промежуточно образующегося карбокатиона I:



в) ароматических галогенуглеводородов

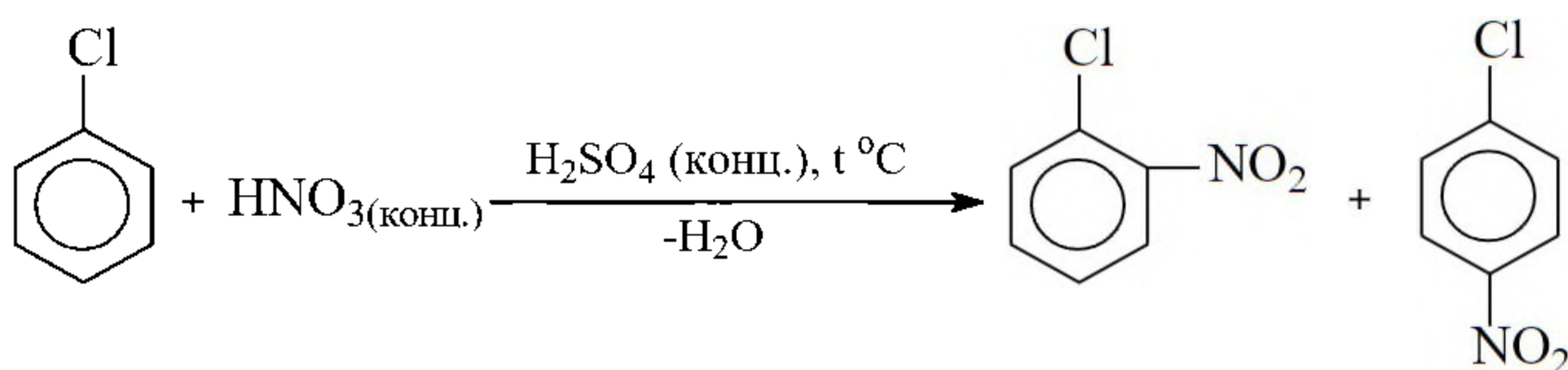
В галогенопроизводных типа галогенбензола ароматическое ядро проявляет нуклеофильные свойства за счет π -электронов и вступает в реакции электрофильного замещения с учетом присутствия в составе молекулы дезактивирующего заместителя I рода (см. главу «Арены»).

Замена атома водорода бензольного кольца на электроотрицательный галоген (как и в алкенах типа галогенвинила) приводит к проявлению галогеном сильного $-I$ -эффекта и более слабого $+M$ -эффекта с образованием диполя с отрицательным зарядом на атоме галогена и с положительным — на бензольном ядре, что уменьшает скорость реакции электрофильного замещения по сравнению с бензолом (статический фактор реакции):

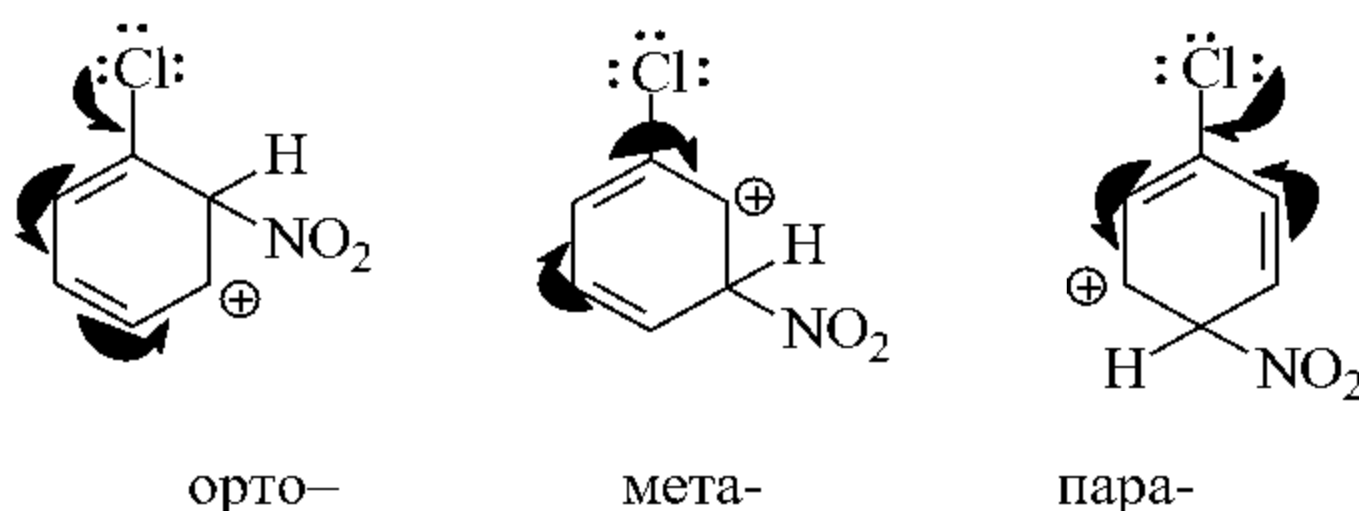


Промежуточное образование в процессе реакции положительно заряженного σ -комплекса приводит к активизации сопряжения неподеленной пары электронов галогена с электрофильной π -связью кольца (как и в галогенвиниле) только при образовании орто- и пара-замещенных продуктов реакции, что способствует снижению внутренней энергии соответствующих σ -комплексов и образованию орто- и пара-изомеров (динамический фактор реакции).

Например, нитрование хлорбензола происходит с меньшей скоростью по сравнению с бензолом и приводит к образованию 2-хлор- и 4-хлорнитробензола:



Образованию орто- и пара-продуктов замещения способствует меньшая внутренняя энергия o - и p - σ -комплексов (большая степень делокализации положительного заряда):



5.3. Способы получения галогенуглеводородов

5.3.1. Замещение атомов водорода углеводородов на галоген

При взаимодействии насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов с галогенами в условиях соответствующих реакций замещения (S_R или S_E) один или несколько атомов водорода замещаются на галоген.

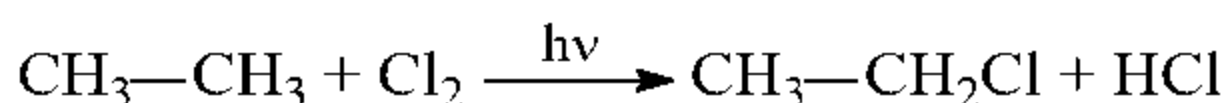
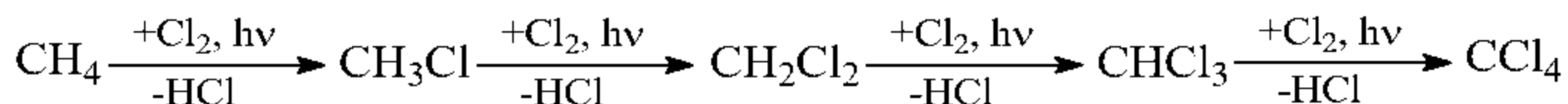
В промышленности в качестве галогенирующего реагента чаще всего используют наиболее дешевый хлор.

5.3.1.1. Радикальное замещение

Реакции радикального замещения проводят в условиях образования атомов галогенов и углеводородных радикалов с использованием ультрафиолетового облучения, нагревания или в присутствии соответствующих катализаторов.

а) в насыщенных углеводородах;

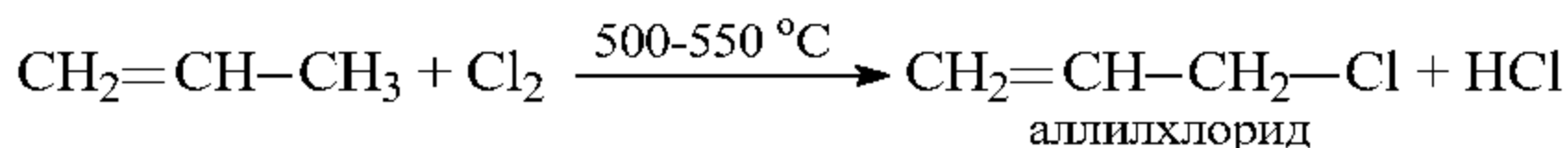
Из насыщенных углеводородов для получения галогенопроизводных чаще всего применяют метан или этан. Используя различные соотношения реагентов, реакцию направляют преимущественно в сторону образования необходимого продукта:



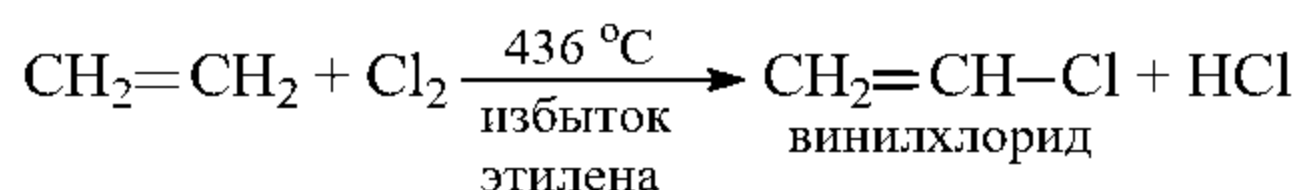
Следует иметь в виду, что прямое хлорирование алканов приводит к образованию большого количества изомеров и часто не удается получить индивидуальное соединение; при этом выделение нужного хлорпроизводного из образовавшейся смеси веществ является трудной задачей (подробнее см. главу «Алканы»).

б) в ненасыщенных углеводородах;

Из ненасыщенных углеводородов для проведения радикального галогенирования чаще всего используют пропилен и проводят реакцию в условиях «аллильного замещения» (подробнее см. главу «Алкены»):

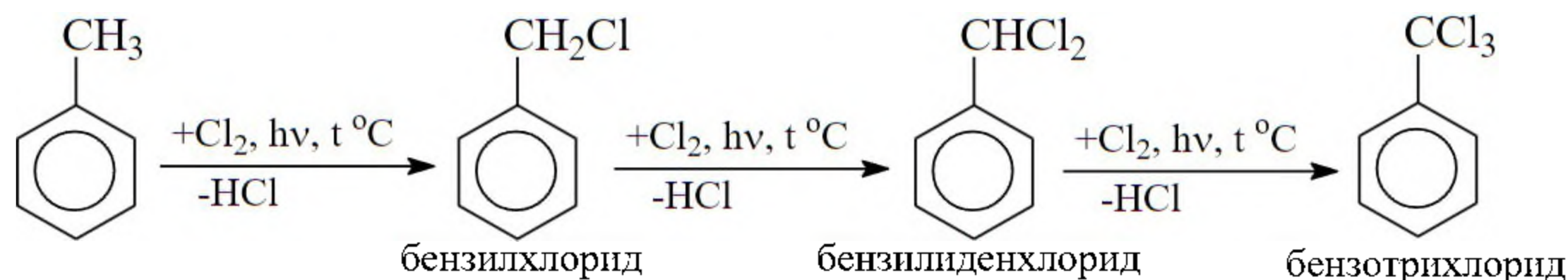


При высоких температурах (400–600°C) удастся заместить атомы водорода в алкенах, не нарушая двойной связи:



в) в алкилароматических углеводородах.

Среди гомологов бензола для проведения реакции радикального замещения чаще всего используют толуол. Меняя соотношения реагентов, получают необходимый галогенозамещенный углеводород (подробнее см. главу «Арены»):

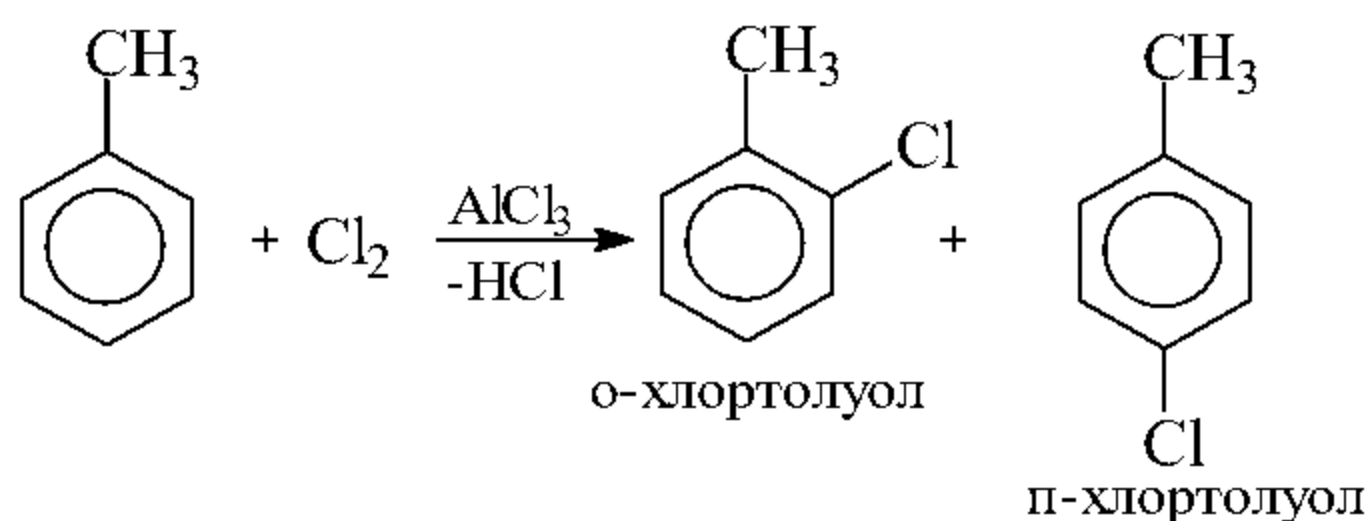


Бензотрихлорид получают в газовой фазе пропусканием хлора в парах кипящего толуола.

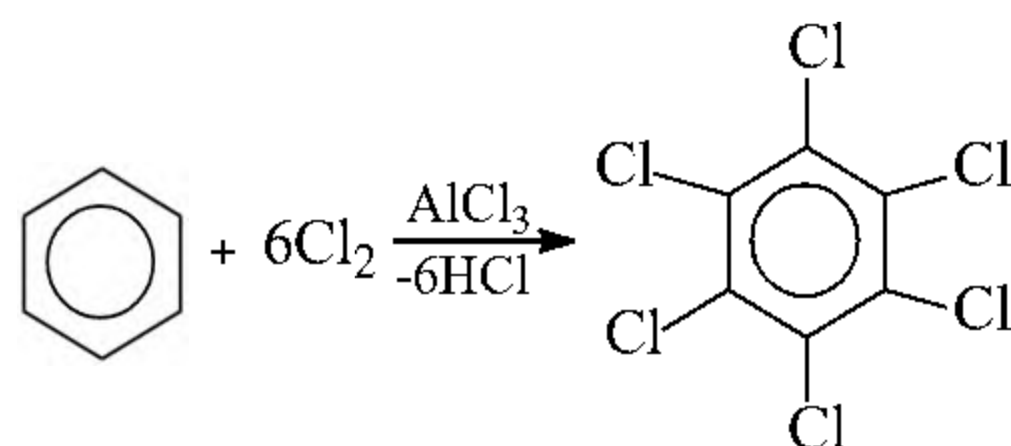
5.3.1.2. Электрофильное замещение

Реакции электрофильного замещения атомов водорода бензольного кольца ароматических углеводородов проводят в условиях образования положительно заряженных атомов галогенов под действием кислотных (по Льюису) катализаторов типа AlCl_3 , FeCl_3 и др. (подробнее см. главу «Арены»).

На холоде хлор в присутствии кислотного катализатора замещает атом водорода бензольного ядра:



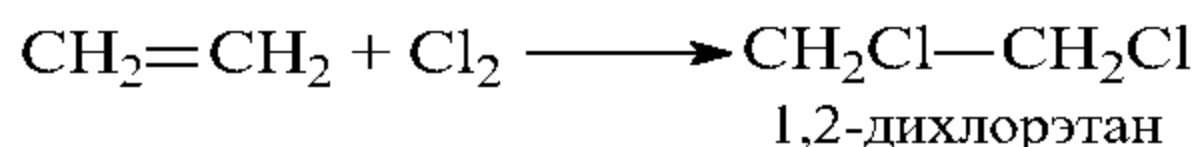
При использовании достаточно активного катализатора (AlCl_3) и избытка хлора все шесть атомов водорода в молекуле бензола могут быть замещены на галоген:



5.3.2. Присоединение атомов галогенов

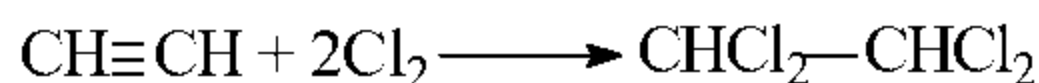
Галогенуглеводороды получают реакциями радикального или электрофильного присоединения к ненасыщенным углеводородам галогенов или галогеноводородов (подробнее см. главы «Алкены», «Алкины», «Арены»):

а) присоединение галогенов;

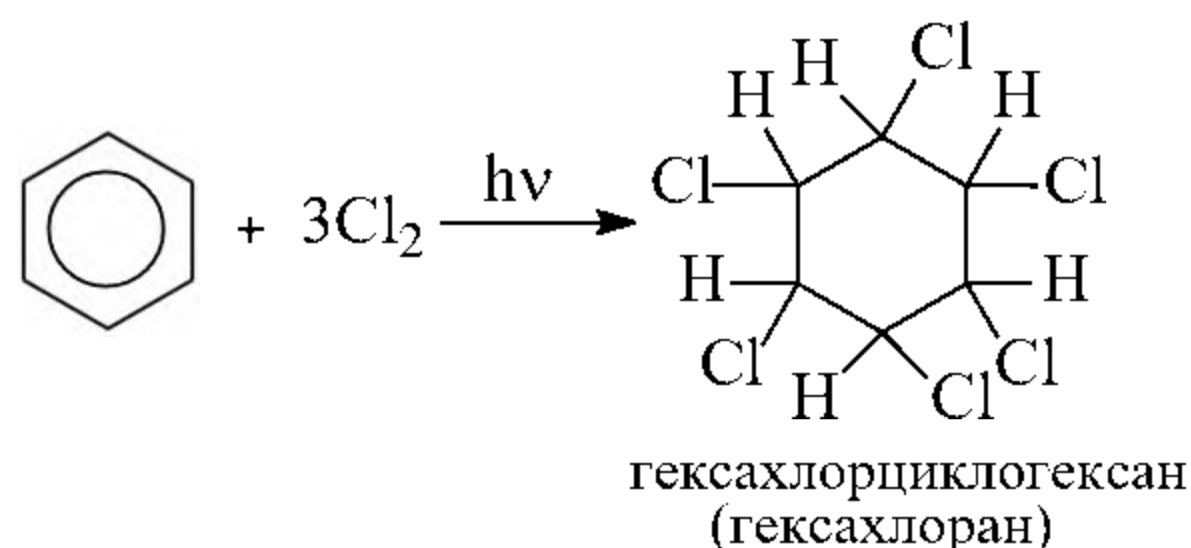


В качестве алкеновых углеводородов в промышленности используют этиленсодержащие фракции, вырабатываемые при химической переработке нефти.

Ацетиленовые углеводороды при присоединении галогенов образуют тетрагалогенопроизводные:

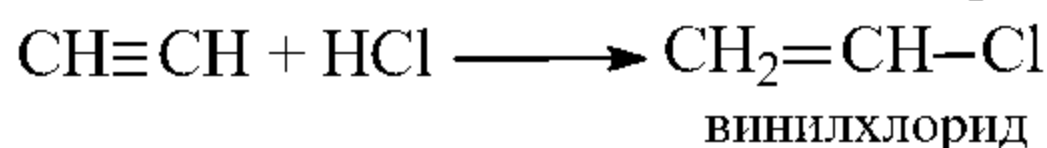
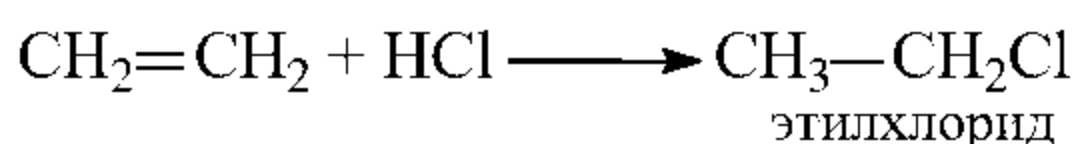


Под действием ультрафиолетового излучения к молекуле бензола присоединяются 3 молекулы хлора или брома:



Указанная реакция является основным промышленным способом получения гексахлорана.

б) присоединение галогеноводородов.



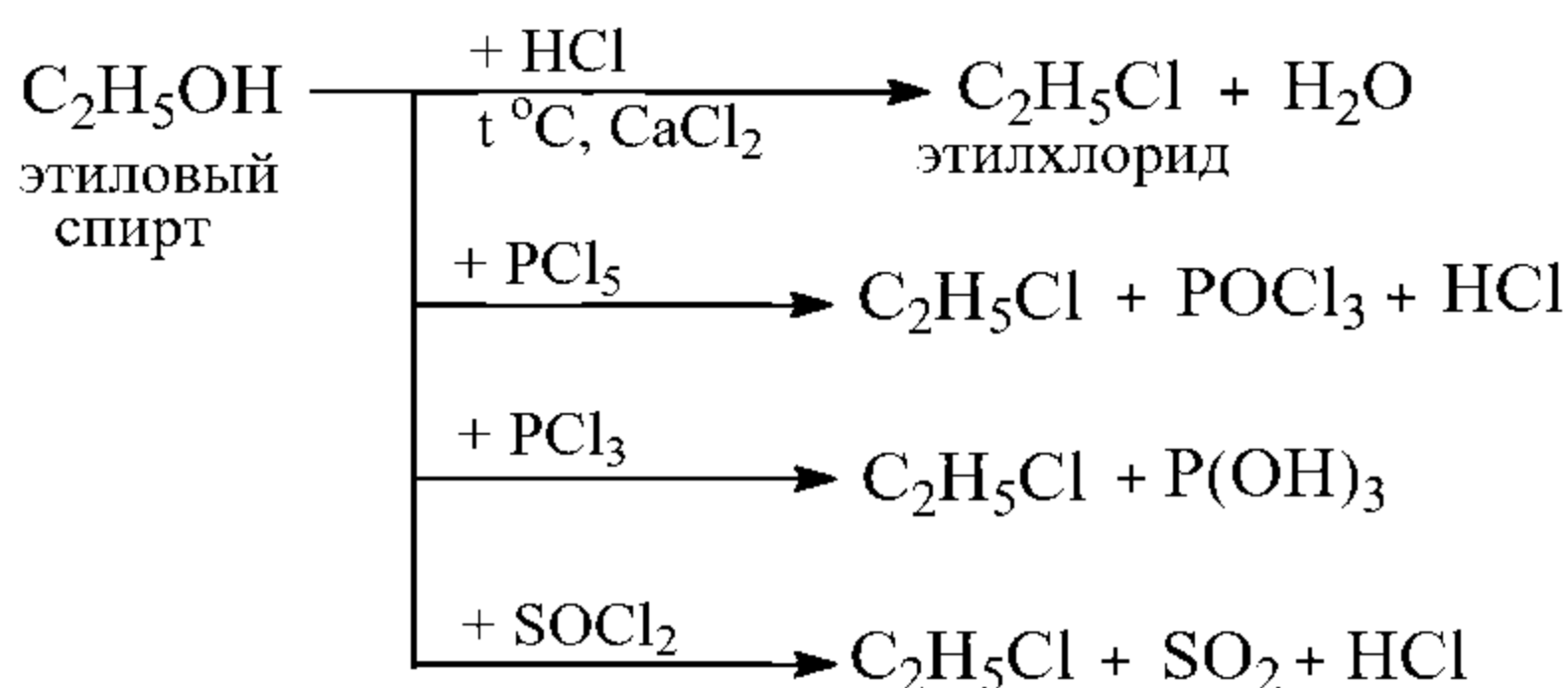
Гидрохлорирование обычно проводят в жидкой фазе (например, взаимодействие этилена с хлороводородом проводится в этилхлориде с использованием хлорида алюминия в качестве катализатора). Гидрохлорирование — важный промышленный способ получения этил- и винилхлорида.

5.3.3. Замещение функциональных групп

Гидроксильные группы спиртов, карбоновых кислот и атома кислорода кетонов и альдегидов можно заменить на атомы галогенов, применяя соответствующие галогеносодержащие реагенты.

а) гидроксильной группы спиртов;

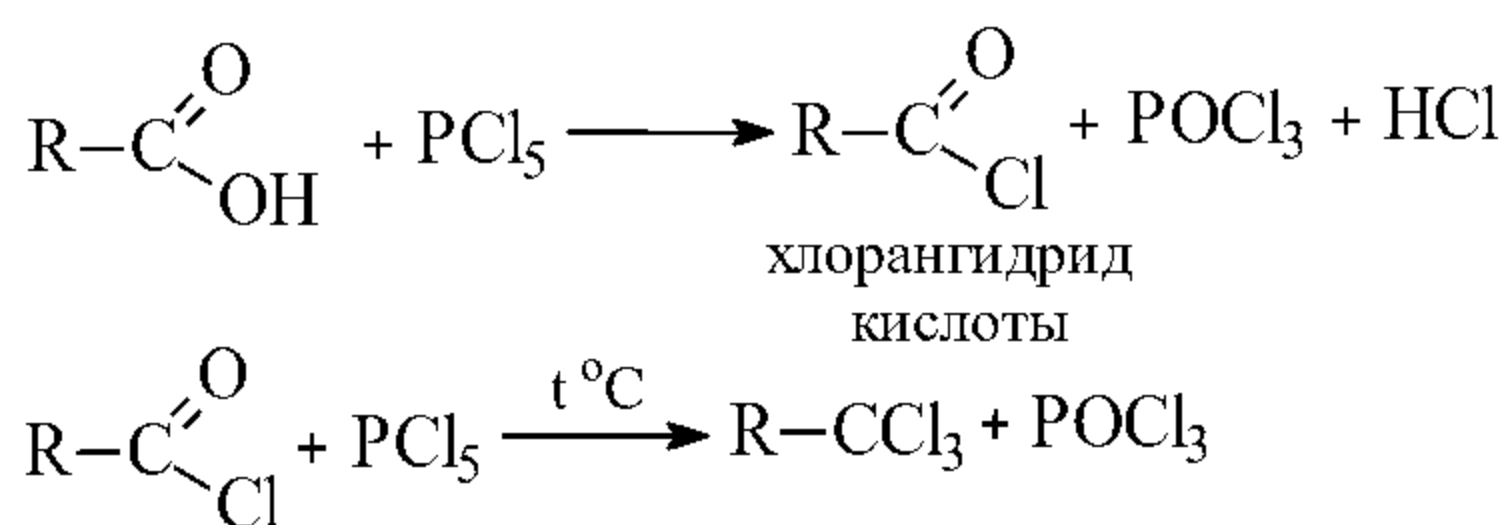
При действии на спирты галогенирующих реагентов типа галогеноводородов (HCl, HBr), PCl₅, PCl₃, SOCl₂ гидроксильная группа замещается на галоген (подробнее см. главу «Спирты»):



При использовании галогеноводородов необходимо применять водоотнимающие средства (например, CaCl₂), которые связывают образующуюся воду и предотвращают гидролиз полученных галогеналкилов.

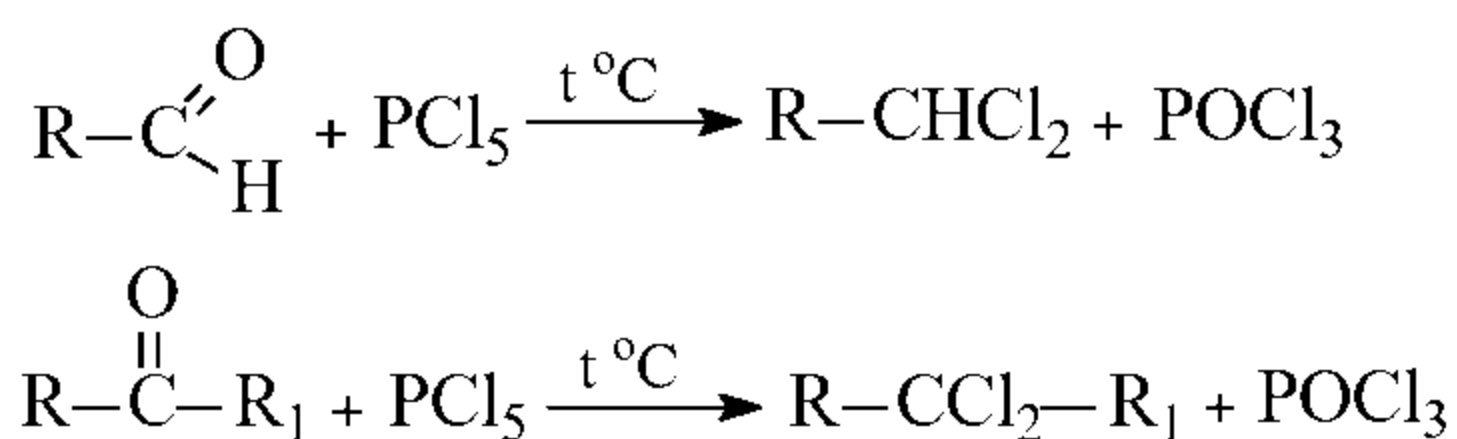
б) атомов кислорода карбоксильной группы;

Под действием PCl₅ карбоновые кислоты последовательно замещают сначала гидроксильную группу на галоген с образованием хлорангидрида кислоты, который в более жестких условиях (нагревание, повышенное давление) образует трихлорпроизводное:



в) атома кислорода карбонильной группы;

При взаимодействии альдегидов или кетонов с PCl₅, PBr₅ образуются геминальные дигалогенопроизводные:



г) атома галогена.

Йодистые галогенопроизводные можно получать обработкой хлоридов или бромидов йодистым калием или натрием с более нуклеофильным к замещающему анионом галогена. Получение йодпроизводных проводят в среде ацетона из-за меньшей растворимости выделяющихся хлоридов или бромидов:



5.4. Физические свойства галогенуглеводородов

Физические свойства галогенуглеводородов зависят от вида и количества атомов галогена в молекуле и от строения углеводородного радикала (табл. 10).

Замена атома водорода углеводорода на галоген со значительно большей атомной массой и электроотрицательностью усиливает силы Ван-дер-Ваальса из-за увеличения молекулярной массы молекул и обуславливает дополнительное притяжение молекул за счет диполь-дипольного взаимодействия.

С увеличением длины углеродной цепочки и с переходом от фтора к йоду температура кипения и плотность моногалогенопроизводных возрастают. Дигалогенопроизводные — тяжелые масла или твердые вещества.

Все галогенуглеводороды практически нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях, большинство из них имеет специфический, часто — резкий запах, раздражающий слизистую оболочку, некоторые обладают анестезирующим действием (CH_2Cl_2 , CHCl_3), токсичны, являются антисептиками (CHI_3).

5.5. Химические свойства галогенуглеводородов

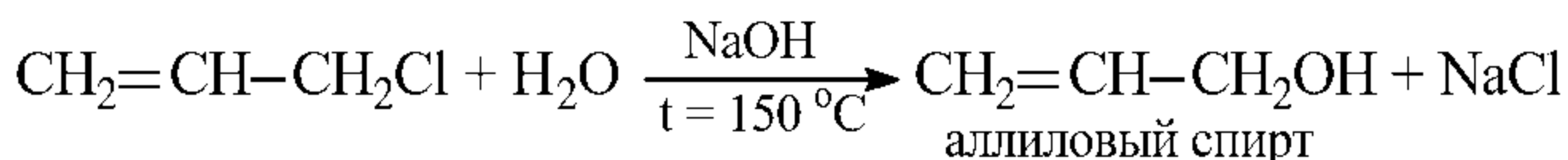
Основными химическими свойствами для галогенуглеводородов являются реакции нуклеофильного замещения атома галогена и элиминирования галогеноводорода, а также свойства углеводородного радикала (замещение атомов водорода или присоединение к ненасыщенным связям).

5.5.1. Реакции нуклеофильного замещения

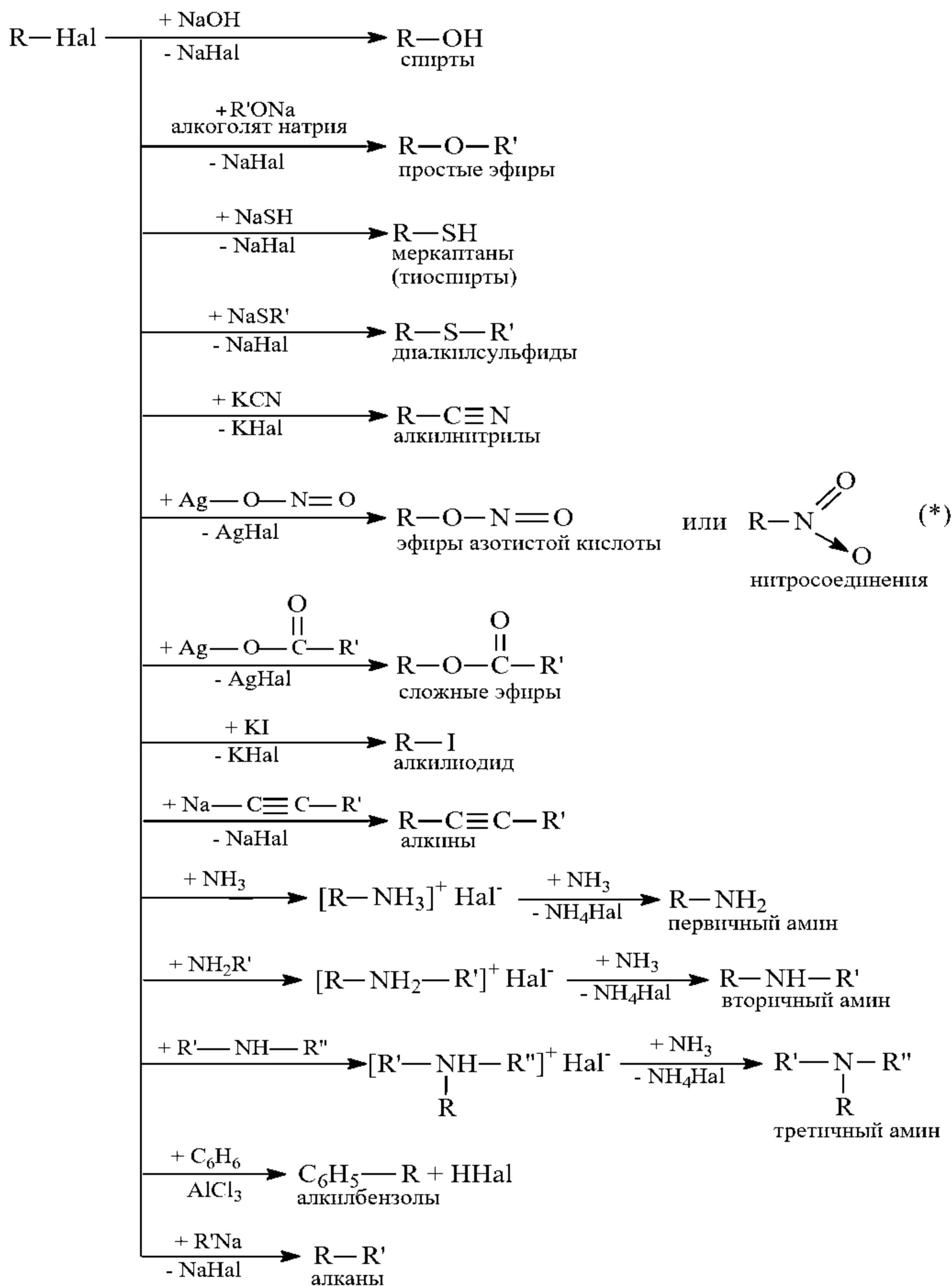
Алкилгалогениды в присутствии нуклеофильных реагентов замещают атом галогена на нуклеофил.

Среди насыщенных галогенуглеводородов лучше всего в реакции замещения вступают первичные галогенопроизводные углеводородов, хуже — вторичные. Третичные галогенуглеводороды образуют продукты замещения с низкой скоростью из-за протекания конкурирующей реакции дегидрогалогенирования.

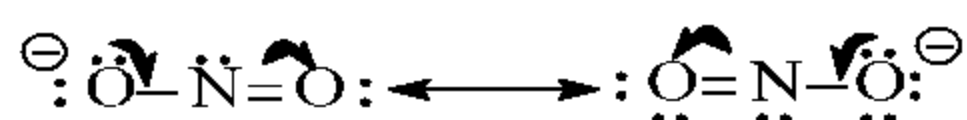
С высокой скоростью нуклеофильному замещению подвергаются аллильные и бензильные галогенопроизводные, а реакция гидролиза аллилхлорида используется в промышленности в качестве одной из стадий процесса получения глицерина из пропилена:



Винил- и арилгалогениды из-за низкой подвижности галогена в реакцию нуклеофильного замещения вступают с низкой скоростью. Реакция ускоряется только при использовании катализаторов или реагентов с высокими нуклеофильными свойствами (щелочи, амид натрия), а процесс проводится в жестких условиях.

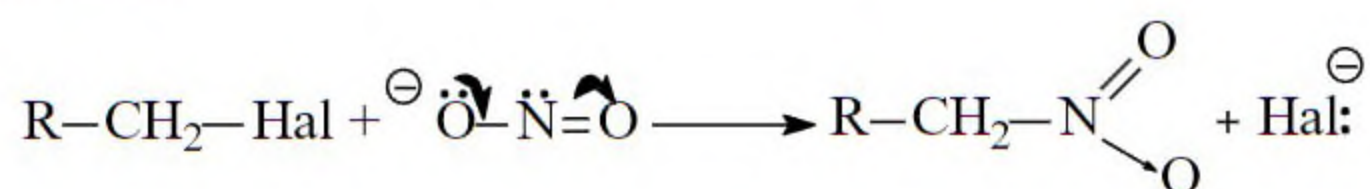


(*) Образование эфиров азотистой кислоты или нитросоединений связано с двойственной реакционной способностью нитрит-аниона из-за делокализации отрицательного заряда на атомах кислорода благодаря эффекту *n*–*π*-сопряжения с образованием резонансных структур:



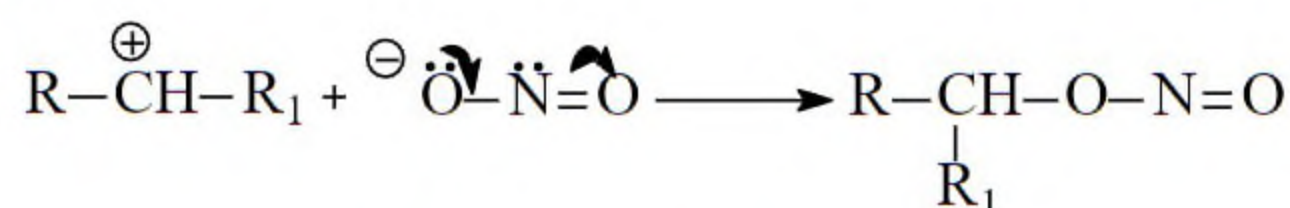
Уменьшение электронной плотности на атомах кислорода уменьшает его основные свойства (преимущественное взаимодействие с карбокатионами) и способствует усилению проявления нуклеофильных свойств атома азота (преимущественное нуклеофильное замещение у поляризованных атомов углерода).

При взаимодействии с первичными галогенуглеводородами реакция замещения происходит по S_N2 -механизму с преобладанием нуклеофильных свойств азота и образованием нитросоединений:



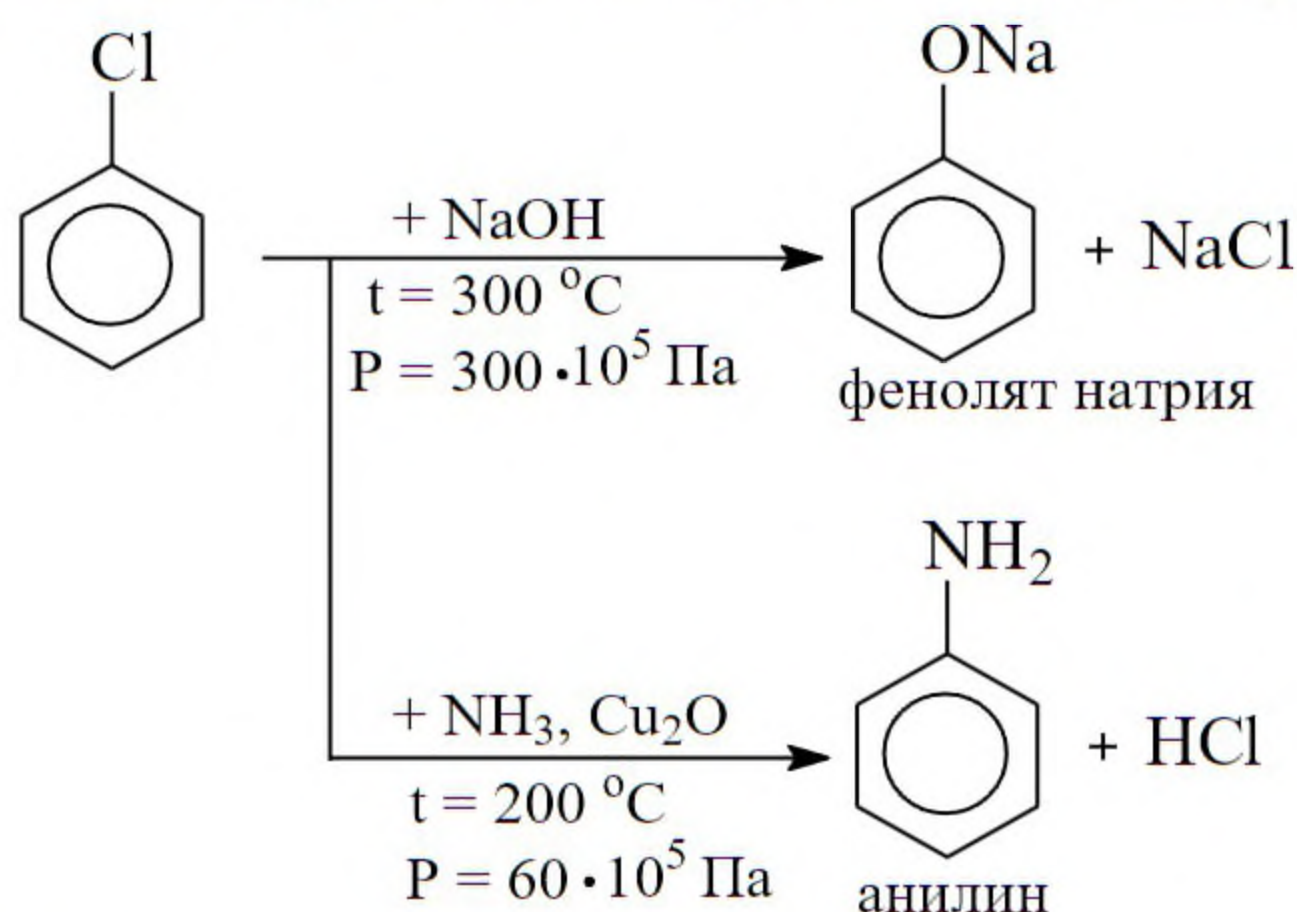
Для вторичных — реализуется смешанный механизм S_N2 - и S_N1 -замещения.

В S_N1 -замещении в качестве промежуточной частицы образуется карбокатион, который преимущественно взаимодействует с более основным кислородом, образуя эфиры азотистой кислоты:

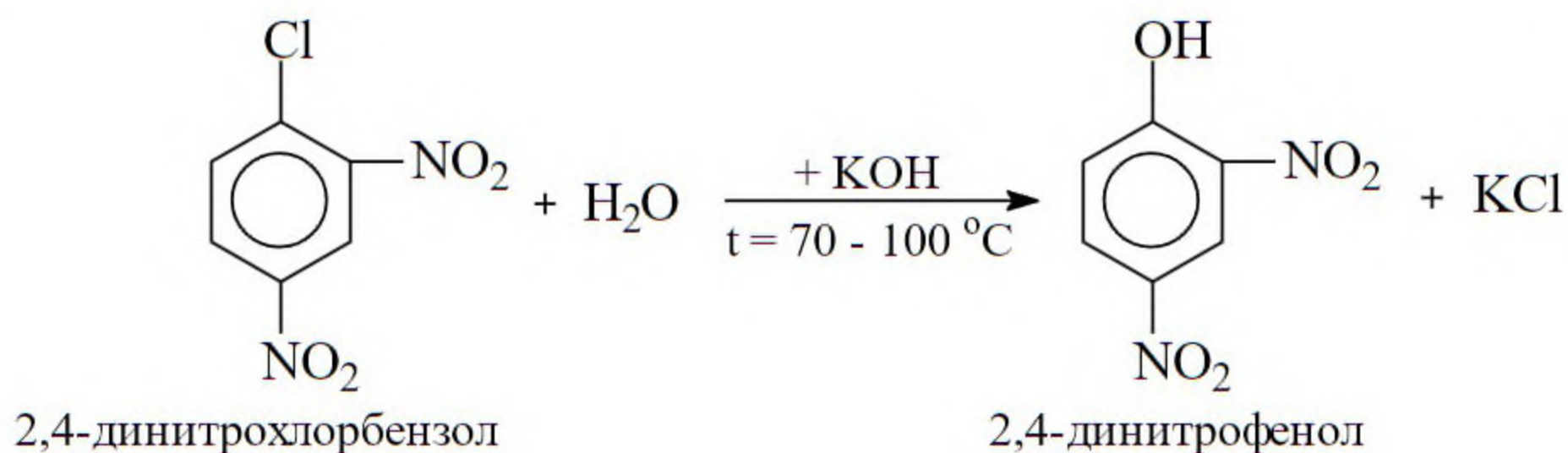


Полярные растворители (спирты и др.) способствуют сольватации карбокатионов и их стабилизации, а поэтому направляют реакцию в сторону образования эфиров.

В промышленности хлорбензол используют для получения фенола и анилина:

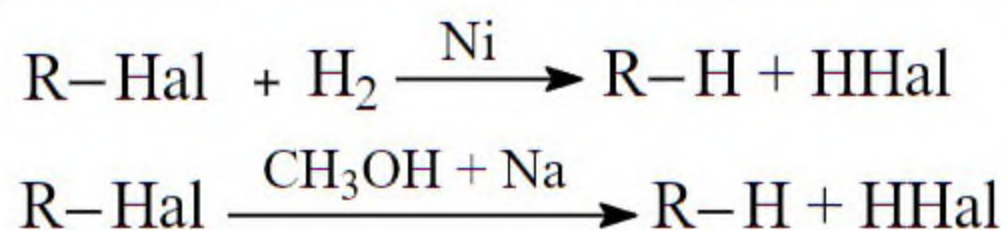


Введение в молекулу арилгалогенида электроноакцепторных заместителей в орто- и пара-положениях по отношению к галогену значительно облегчает реакции замещения:



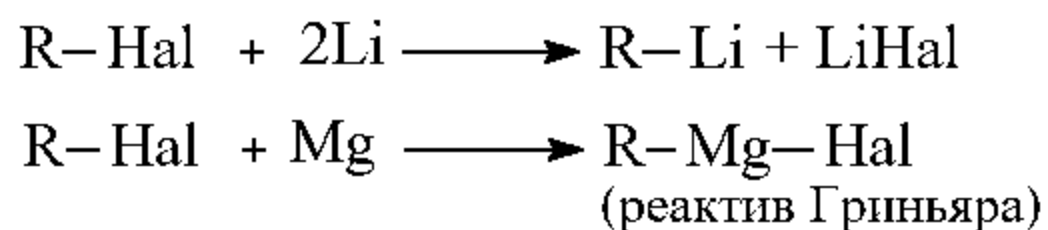
5.5.2. Восстановительное замещение

Галогенуглеводороды замещают галоген на водород в условиях каталитического гидрирования (H_2 , Ni) и при взаимодействии с атомарным водородом:



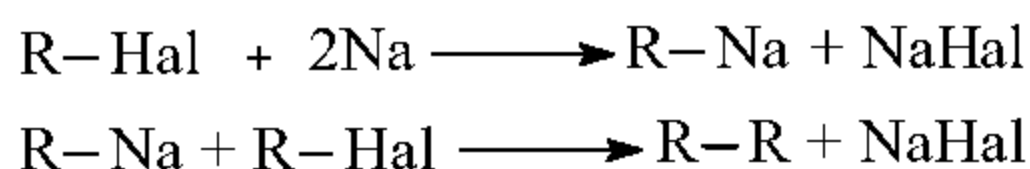
5.5.3. Металлирование

При взаимодействии галогенопроизводных углеводородов с металлами средней химической активности (Li, Mg, Zn) атом галогена замещается на металл с образованием металлоорганических соединений, имеющих высокополярную связь «углерод — металл»:

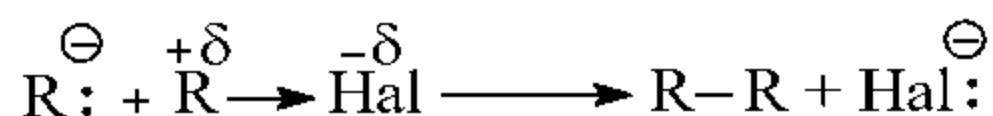


Процесс образования металлоорганических соединений происходит в присутствии электронодонорных растворителей (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран), образующих с ними комплексные соединения (сольваты).

Активные щелочные металлы (K, Na) образуют металлоорганические соединения с галогенопроизводными углеводородов только в качестве промежуточных соединений, поскольку из-за своей высокой реакционной способности они тут же реагируют со второй молекулой галогенуглеводорода с образованием алкана (реакция Вюрца):

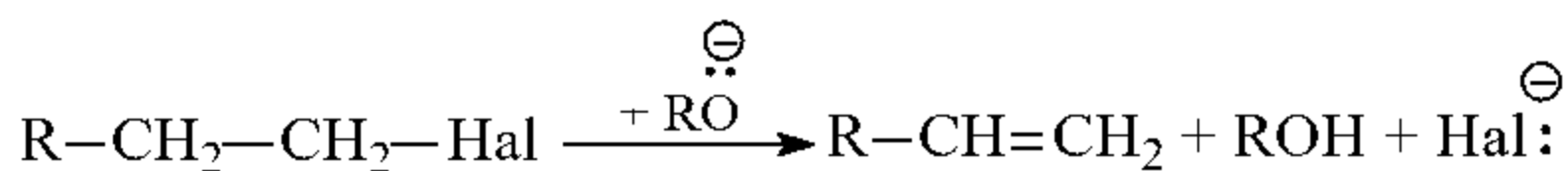


Взаимодействие натрий- или калийорганического соединения с галогенуглеводородом рассматривают как пример реакции нуклеофильного замещения галогена на алкильную группу из-за высокой полярности связи «углерод — щелочной металл»:

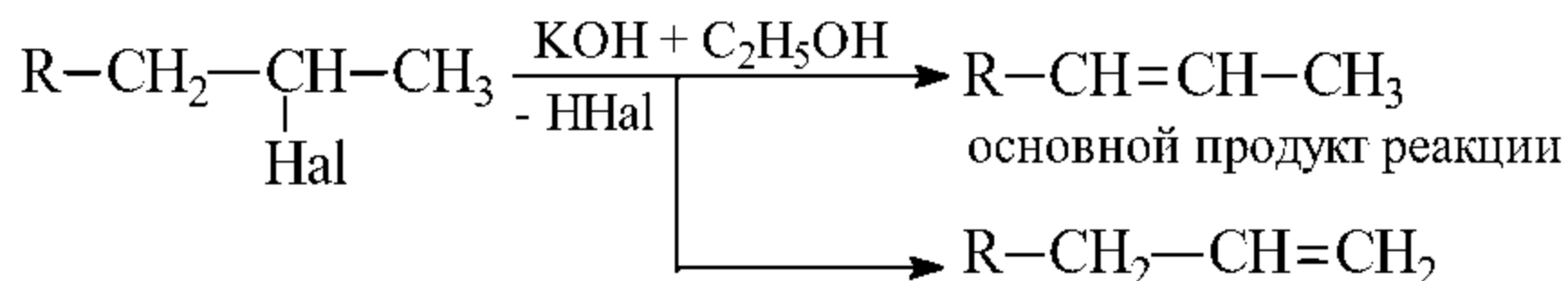


5.5.4. Реакции элиминирования

Реакции элиминирования или дегидрогалогенирования протекают для галогенопроизводных углеводородов при взаимодействии со спиртовыми растворами щелочей из-за образования в этих условиях более основного и менее нуклеофильного алкоголят-аниона:



В случае возможного образования изомерных алкенов с различным количеством алкильных групп у двойной связи преимущественно образуется наиболее разветвленный алкен из-за минимальной внутренней энергии (правило Зайцева):

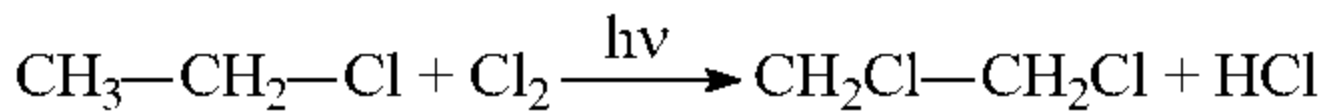


Легче всего в реакцию элиминирования вступают третичные алкилгалогениды, более медленно реагируют вторичные галогенопроизводные, а первичные галогенуглеводороды подвергаются дегидрогалогенированию с минимальной скоростью.

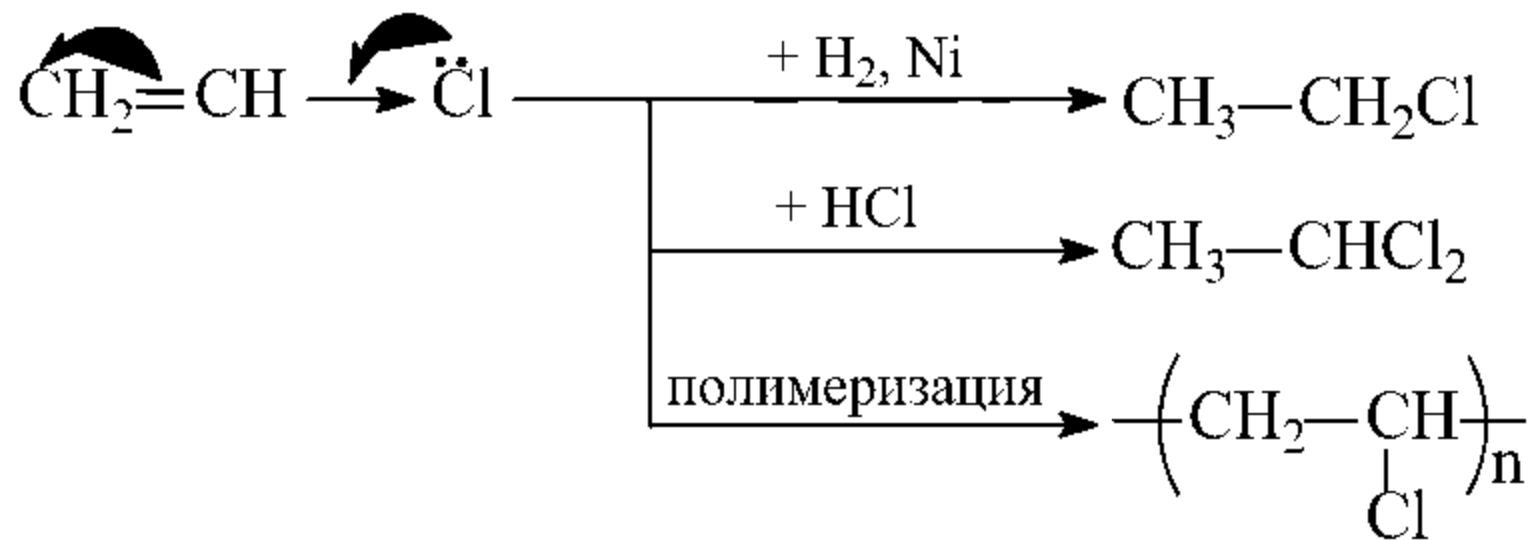
5.5.5. Свойства углеводородного радикала

Химические свойства углеводородных радикалов галогенуглеводородов определяются их строением и степенью влияния атома галогена.

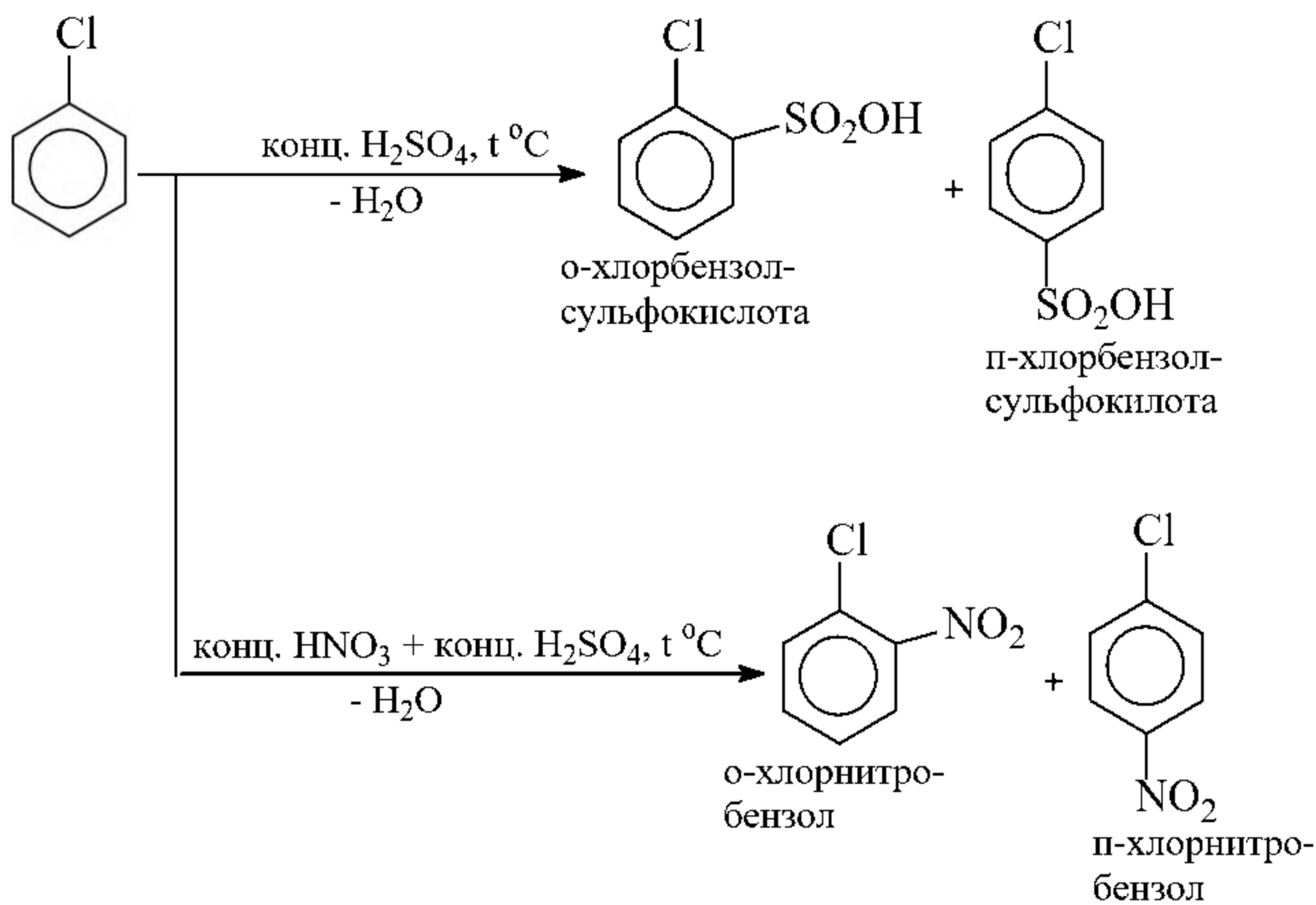
а) насыщенные галогенопроизводные вступают в реакции радикального замещения (S_R) атомов водорода алкильной группы:



б) **ненасыщенные** галогенуглеводороды участвуют в реакциях электрофильного присоединения (A_E) с учетом влияния атома галогена на поляризацию двойной связи:



в) ароматические галогенуглеводороды вступают в реакции электрофильного замещения (S_E) с высокореакционными реагентами (H_2SO_4 , HNO_3) из-за обедненной электронной плотности бензольного кольца. Реакции замещения идут с более низкой скоростью по сравнению с бензолом, но с преимущественным образованием орто- и пара- изомеров:



5.6. Особенности получения и свойства фторуглеводородов

Фторпроизводные алканов по способам получения, свойствам и использованию резко отличаются от других галогенопроизводных из-за высокой прочности и низкой поляризуемости связи «углерод — фтор».

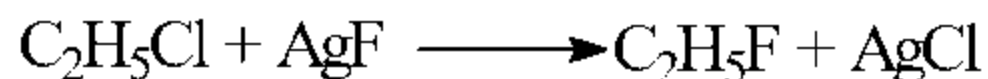
5.6.1. Способы получения

Прямое фторирование углеводородов вследствие высокой химической активности фтора затруднено. В результате выделения большого количества тепла происходит расщепление углеродного скелета молекулы. Реакция часто сопровождается взрывом.

Для получения фторпроизводных были разработаны особые методы.

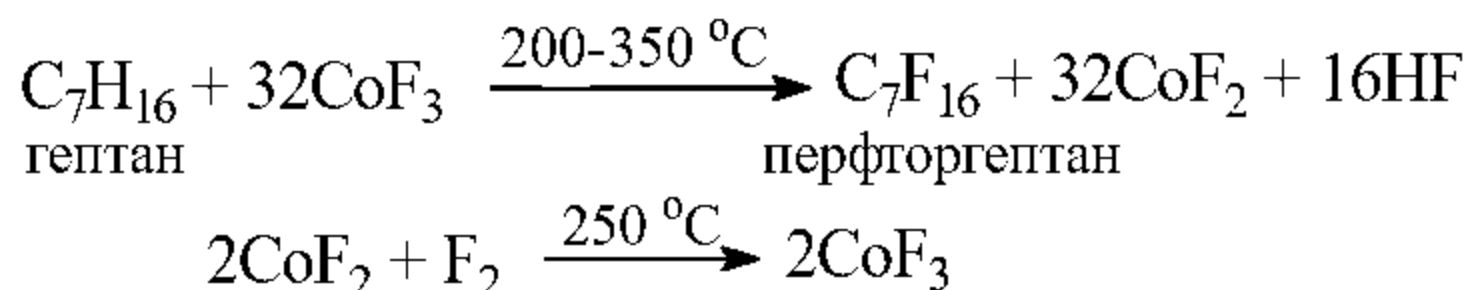
1. Действие фторидов металлов на хлор-, бром- и йодпроизводные углеводородов.

Этот способ удобен для получения монофторпроизводных:



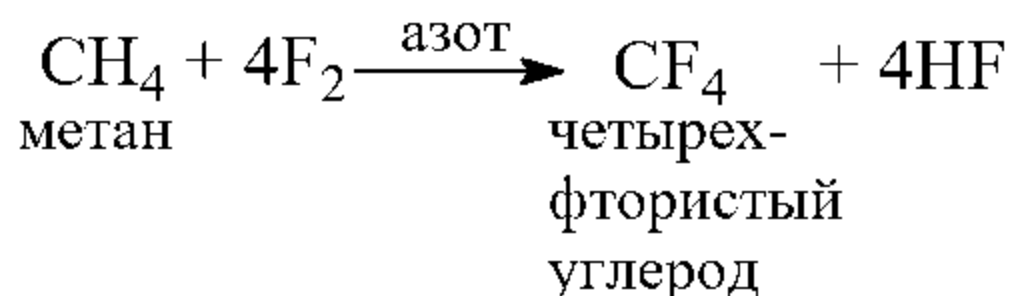
2. Фторирование углеводородов в инертной среде соединениями, легко отдающими фтор (CoF_3 , MnF_4 , SbF_5).

Разбавленные азотом пары углеводорода пропускают над CoF_3 , получают фторпроизводное. Образующийся CoF_2 окисляют в CoF_3 , обрабатывая фтором:



3. Прямое фторирование углеводородов в инертной среде.

В настоящее время осуществляют прямое фторирование углеводородов в присутствии азота:

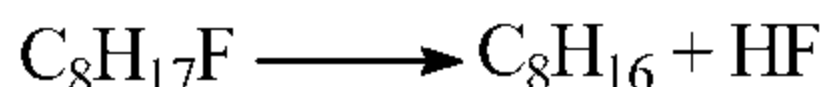


5.6.2. Физико-химические свойства и применение

Физические свойства и химическое поведение фторпроизводных зависят от количества атомов фтора, содержащихся в молекуле.

Температуры кипения перфторуглеродов незначительно отличаются от температур кипения алканов с тем же числом атомов углерода, но резко отличаются от температур кипения других галогенопроизводных.

Монофторпроизводные, особенно вторичные и третичные, нестойки, легко отщепляют фторводород:



Дифторпроизводные более устойчивы и малотоксичны.

Полностью фторированные соединения отличаются исключительной термической и химической стойкостью. Большинство перфторсоединений не разлагаются при нагревании до 500°C , CF_4 — до 300°C ; они стойки к действию кислот, щелочей, окислителей, не токсичны.

Перфторуглеводороды обладают способностью растворять такие газы, как O_2 и CO_2 , в большом количестве, что позволяет использовать их в качестве кровезаменителей (перфтордекалин).

Перфторсоединения применяются в качестве инертных растворителей, смазочных масел, для производства пластических масс.

Фторхлорорганические соединения используются в качестве хладагентов (CF_2Cl_2 — фреон-12, CHF_2Cl — фреон-22, $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ — фреон-114 и др.). Применение фреонов в холодильных установках и аэрозолях приводит к попаданию этих соединений в атмосферу и разрушению озонового слоя, защищающего поверхность Земли от губительного для живых существ жесткого ультрафиолетового излучения.

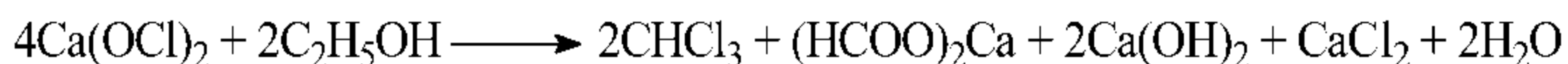
5.7. Отдельные представители и применение галогенуглеводородов

Метилхлорид CH_3Cl . Промышленный способ получения — хлорирование метана. Применяется в качестве метилирующего средства, растворителя, хладагента в холодильных установках, для получения кремнийорганических соединений, тетраметилсвинца.

Этилхлорид $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Промышленные способы получения: хлорирование этана, гидрохлорирование этилена. Применяется для производства тетраэтилсвинца (этилирующее средство), в качестве анестезирующего вещества, растворителя.

Дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ получают хлорированием этилена. Используется в качестве растворителя, в разнообразных органических синтезах, для получения винилхлорида, янтарной кислоты, этилендиамина, этиленгликоля, для экстракции жиров и восков; обезжиривания меха, шерсти, металлических изделий перед хромированием и никелированием.

Хлороформ CHCl_3 в промышленности получают хлорированием метана и действием $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ на этиловый спирт:



Употребляется для получения фреонов, тефлона, в качестве органического растворителя. В присутствии кислорода воздуха разлагается с образованием фосгена (COCl_2), являющегося отравляющим веществом (ОВ).

Четыреххлористый углерод CCl_4 применяют для синтеза фреонов и других соединений, в качестве растворителя (в том числе и в бытовой химии). Как растворитель CCl_4 обладает существенным преимуществом перед многими другими — он негорюч, и поэтому используется для наполнения огнетушителей специального назначения.

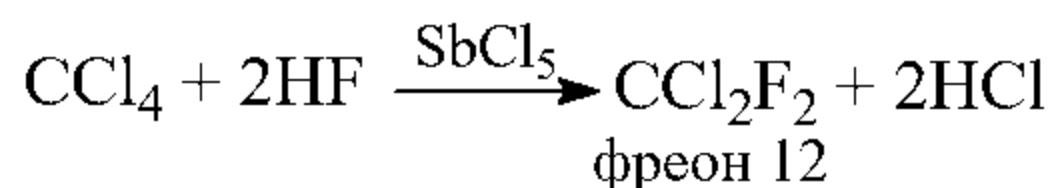
Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ — мономер; используется при синтезе важного полимерного материала — поливинилхлорида.

Из поливинилхлорида изготавливают электроизоляционные материалы (пленки, изоляционные трубки), трубы, упаковочные материалы, заменители кожи, линолеум. После специальной обработки поливинилхлорид употребляется для производства лаков, лечебного белья. Винилхлорид получают гидрохлорированием ацетилена, хлорированием этилена, дегидрохлорированием дихлорэтана.

Аллилхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ — исходное сырье для производства глицерина, аллилового спирта. Получается высокотемпературным хлорированием пропилена.

Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ получают хлорированием бензола. Является исходным сырьем для синтеза разнообразных производных бензола.

Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 — представитель группы фреонов (фреон-12). Газ без цвета, запаха и вкуса. Синтезируется из четыреххлористого углерода в присутствии SbCl_5 :



Широко применяется в качестве хладагента в холодильных установках и растворителя инсектицидов. Не токсичен, не взрывоопасен и не вызывает коррозии металлов.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ — газ без цвета и запаха, малотоксичен. Получают пиролизом хлордифторметана:



Является исходным сырьем для полимера тефлона, фторопласта-4, отличающегося крайне высокой химической стойкостью. Практически на него не действуют никакие вещества, за исключением щелочных металлов.

Понятие об инсектицидах. Некоторые галогенопроизводные, например 4'-дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ), гексахлорциклогексан (гексахлоран) и др., относятся к так называемым инсектицидам — химическим веществам, применяемым для борьбы с вредными насекомыми. Инсектициды в виде порошков или растворов вносятся в почву вместе с семенами или распыляются с самолетов. Они являются эффективным средством борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений, резко сокращающим потери урожая. В то же время их применение требует большой осторожности, так как они могут уничтожить и полезную микрофлору, а попадая в организм животных и человека, могут оказывать вредное действие.

РАЗДЕЛ 2. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Многочисленную и исключительно важную группу органических соединений составляют кислородсодержащие производные углеводов: спирты, фенолы, простые эфиры, органические перекиси, альдегиды и кетоны, органические кислоты и их многочисленные функциональные производные (сложные эфиры, ангидриды кислот и т. д.).

Кислородсодержащие соединения входят в состав пищевых продуктов и определяют их пищевую ценность, а также запах, цвет и вкус.

ГЛАВА 6. СПИРТЫ

Спиртами называют углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу.

К фенолам и нафтолам относятся производные ароматических углеводородов, содержащих гидроксильную группу непосредственно у атома углерода соответственно бензольного или нафталинового кольца. Выделение фенолов и нафтолов в отдельный класс связано с особыми свойствами этих соединений.

6.1. Классификация спиртов

В зависимости от природы и строения углеводородного радикала спирты классифицируют на ациклические и циклические.

По степени ненасыщенности углерод-углеродных связей углеводородного радикала спирты подразделяют на насыщенные (алканолы — гидроксилсодержащие алканы, циклоалканолы — гидроксилсодержащие циклоалканы), ненасыщенные (алкенолы — гидроксилсодержащие алкены, алкинолы — гидроксилсодержащие алкины, циклоалкенолы — гидроксилсодержащие циклоалкены) и ароматические (гидроксилсодержащие алкиларены с ОН-группой в составе алкильного радикала молекулы).

По количеству гидроксильных групп, связанных с углеводородным радикалом, спирты классифицируют на одноатомные, двухатомные, трехатомные, а в общем случае — многоатомные. Следует отметить, что спирты с двумя и тремя гидроксильными группами у одного атома углерода являются неустойчивыми и изомеризуются в более стабильные соединения.

6.2. Одноатомные спирты

6.2.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

В зависимости от количества углеводородных радикалов, связанных с гидроксилсодержащим атомом углерода, различают первичные ($\text{RCH}_2\text{—OH}$), вторичные ($\text{R}_1\text{R}_2\text{CH—OH}$) и третичные ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C—OH}$) спирты.

Ненасыщенные и ароматические спирты по взаимному расположению кратной связи или бензольного кольца и гидроксильной группы подразделяют на енолы — гидроксильная группа находится у ненасыщенного атома углерода (—C=C—OH), спирты аллильного и бензильного типов — гидроксильная группа находится у атома углерода, примыкающего соответственно к двойной связи (—C=C—C—OH) или ароматическому

кольцу ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{OH}$), и спирты с изолированной кратной связью или бензольным кольцом ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}_n-\text{OH}$ или $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_n-\text{OH}$, где $n > 1$).

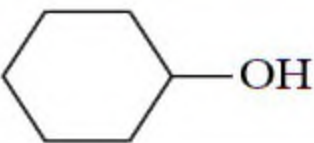
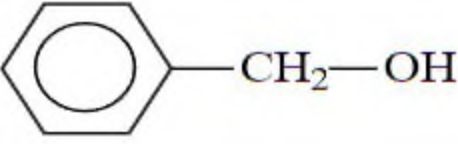
В последнем случае кратные связи или бензольное кольцо и гидроксильная группа практически не оказывают взаимного влияния на свойства друг друга.

В наименованиях простейших спиртов широко используется тривиальная номенклатура: CH_3OH — древесный спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — винный спирт.

Для наименования спиртов простого строения часто используется радикало-функциональная номенклатура, в соответствии с которой спирты называют по углеводородным радикалам с добавлением окончания «спирт» (табл. 12).

Таблица 12

Названия и физические свойства некоторых представителей одноатомных спиртов

Формула	Заместительная ИЮПАК	Радикало-функциональная	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность ρ , г/см ³
CH_3OH	Метанол	Метиловый спирт	−97,88	64,51	0,792
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	Этанол	Этиловый спирт	−114,15	78,39	0,789
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Пропанол	Пропиловый спирт	−126,2	97,2	0,804
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Пропанол	Изопропиловый спирт	−89,5	82,40	0,7851
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Бутанол	Бутиловый спирт (<i>n</i> -бутиловый спирт)	−89,53	117,4	0,8098
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-пропанол	Изобутиловый спирт	−108	108,1	0,8027
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Бутанол	Втор-бутиловый спирт	−114,7	99,5	0,8063
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,1-Диметил-этанол	Трет-бутиловый спирт	25,5	82,2	0,7887
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Метил-1-бутанол	Изопентиловый спирт (изоамиловый спирт)	−117,2	131,4	0,812
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-Пропен-1-ол	Аллиловый спирт	−129	96,9	0,8540
	Циклогексанол	Циклогексильный спирт	25,15	161,1	0,9624
	Фенил-метанол	Бензиловый спирт	−15,3	205,4	1,0455

В соответствии с заместительной номенклатурой ИЮПАК (табл. 12) при построении названия одноатомного спирта к названию углеводорода главной цепи добавляется суффикс -ол (если гидроксильная группа является главной) или приставка гидрокси- (если рассматривается в качестве заместителя при наличии в молекуле более старших функциональных групп: $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$ и др.).

При этом в качестве главной углеродной цепи выбирается не только наиболее длинная неразветвленная углеродная цепь, содержащая максимальное число заместителей, кратных связей, но и атом углерода, связанный с гидроксильной группой.

При отсутствии в молекуле более старших функциональных групп нумерация главной цепи начинается с того конца цепи, ближе к которому расположена гидроксильная группа.

По карбинольной (рациональной) номенклатуре спирты рассматриваются как производные простейшего метилового спирта — карбинола (например, этиловый спирт называется как метилкарбинол, изопропиловый спирт как диметилкарбинол и т. д.).

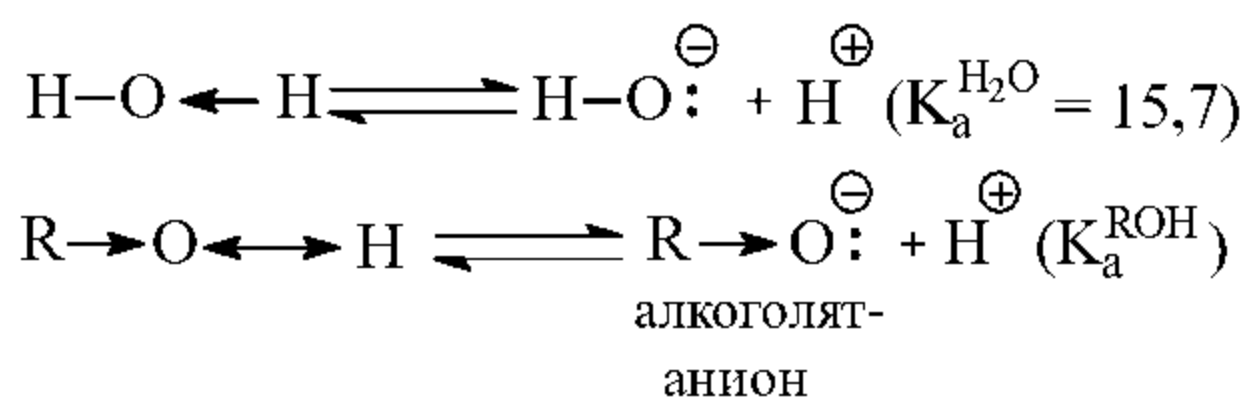
Изомерия спиртов обусловлена изомерией углеводородного радикала и местом замещения атома водорода углеводорода гидроксильной группой (табл. 12). При наличии в молекуле асимметрического гидроксилсодержащего атома углерода спирты образуют стереоизомеры (подробнее см. тему «Оптическая изомерия»).

6.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций одноатомных спиртов

По одной из первых теорий строения органических соединений (теория типов) спирты относили к типу воды из-за схожести некоторых физико-химических свойств.

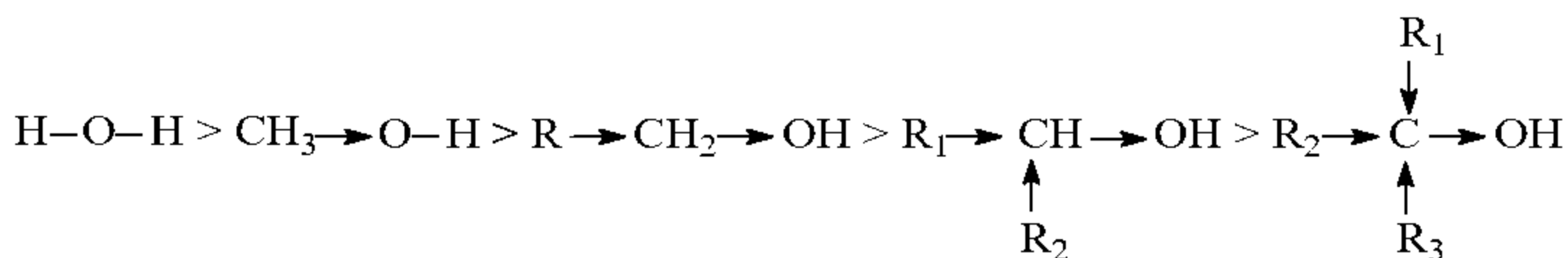
6.2.2.1. Кислотно-основные свойства

Замена атома водорода в молекуле воды на углеводородный радикал сохраняет поляризацию связи О—Н и кислотные свойства протонизированного атома водорода гидроксила, но из-за электронодонорных свойств алкильной группы (+I-эффект) поляризация связи ослабляется, поэтому спирты имеют менее кислые свойства по сравнению с водой:



$$K_a^{\text{H}_2\text{O}} > K_a^{\text{ROH}}$$

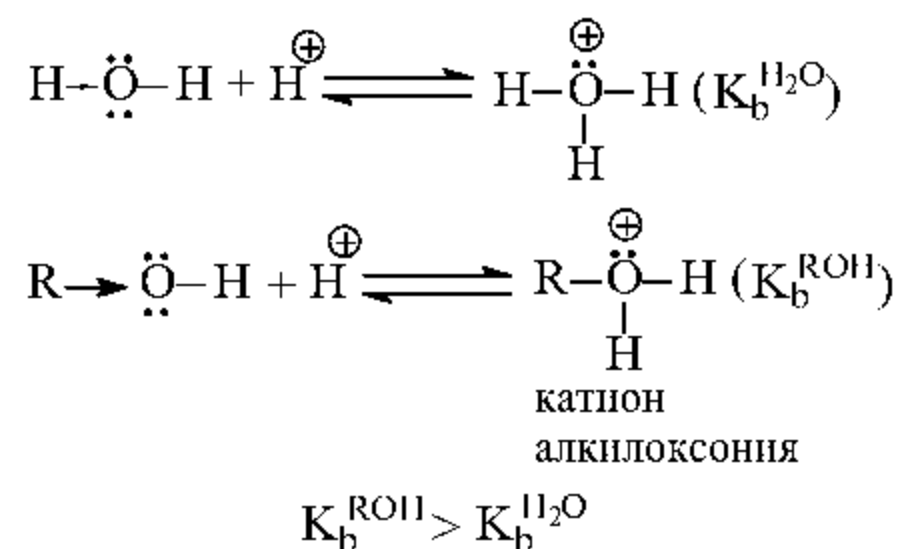
Кислотность спиртов уменьшается с увеличением +I-эффекта алкильной группы и числа алкильных групп, примыкающих к гидроксилсодержащему атому углерода:



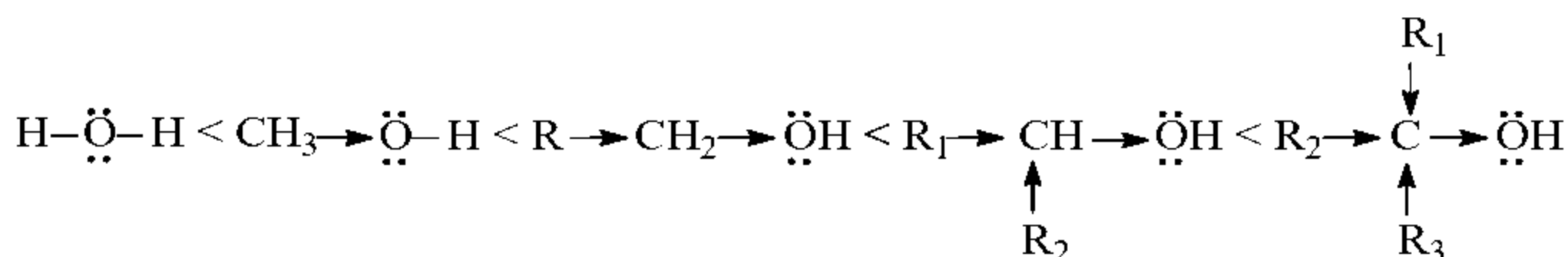
Константы кислотной диссоциации для большинства спиртов имеют значения от $1 \cdot 10^{-16}$ (метиловый спирт) до $1 \cdot 10^{-19}$ (трет-бутиловый спирт).

Кислотные свойства спиртов проявляются при взаимодействии со щелочными металлами и их гидроокисями, а также с другими реагентами с высокими основными свойствами (например, аммиак и его производные).

Под влиянием +I-эффекта алкильных групп неподеленные пары электронов атома кислорода приобретают более высокие электронодонорные свойства и придают спиртам повышенную основность по сравнению с водой:



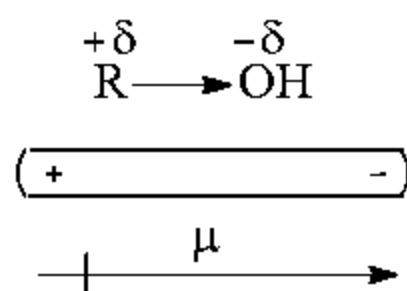
При переходе от метилового спирта к первичным, вторичным и третичным спиртам основные свойства повышаются (константа основности K_b увеличивается):



В соответствии с основными свойствами, спирты реагируют с кислотами с образованием оксониевых соединений, сложных или простых эфиров.

6.2.2.2. Реакции нуклеофильного замещения

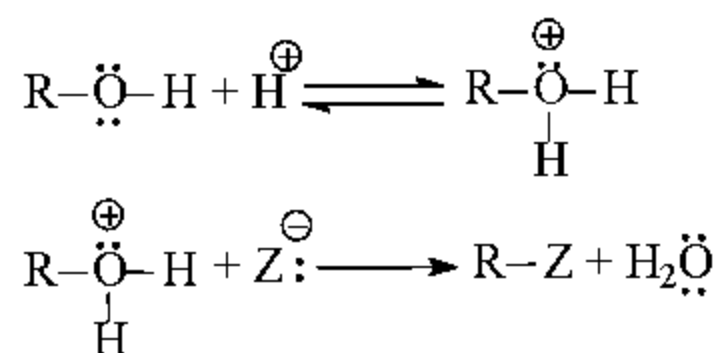
В соответствии с теорией строения органических соединений А. М. Бутлерова о влиянии атомов на свойства молекулы замена атома водорода в углеводороде на электроотрицательную гидроксильную группу вызывает образование диполя (μ) из-за поляризации молекулы со смещением электронной плотности ковалентных связей к атому кислорода и появление частичного положительного заряда на атомах углерода и водорода углеводородного радикала:



Наиболее высокий частичный положительный заряд у гидроксилсодержащего атома углерода притягивает из окружающей среды частицы с нуклеофильными свойствами и обуславливает возможность протекания реакций нуклеофильного замещения гидроксильной группы.

Однако вытеснить гидроксильную группу в виде аниона с высокими основными и нуклеофильными свойствами не представляется возможным (анион гидроксила сам используется в качестве нуклеофильного реагента). Было предложено вытеснять гидроксил в виде молекулы воды, подкислением исходного спирта.

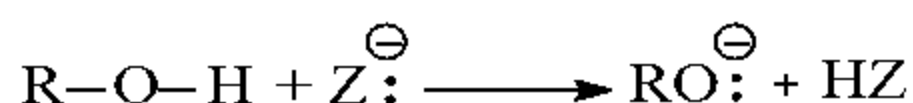
Вода обладает значительно меньшими электронодонорными свойствами неподеленных электронных пар атома кислорода и является легко вытесняемой группой в нуклеофильных реакциях замещения:



Реакции нуклеофильного замещения подкисленного спирта способствует и большая величина частичного положительного заряда на гидроксилсодержащем атоме углерода из-за более высокого $-I$ -эффекта оксониевого кислорода.

Кислотность среды подбирается с учетом основности нуклеофила, поскольку в протонированном состоянии нуклеофил в реакцию замещения не вступает.

При проведении реакции нуклеофильного замещения в спиртах необходимо учитывать и возможность протекания конкурирующей реакции между нуклеофилом и спиртом, реагирующим в качестве кислоты:

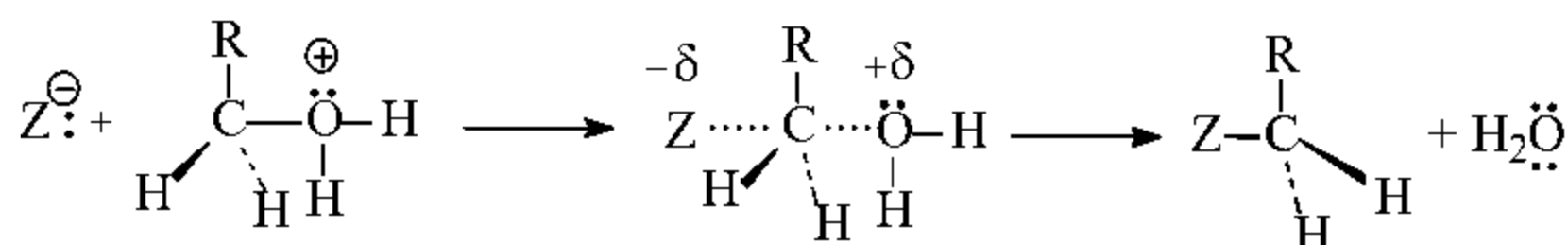


В качестве реагентов в реакциях замещения используют электронодонорные соединения с низкими нуклеофильными и основными свойствами (например, анионы галогенов).

В зависимости от строения углеводородного радикала спирты (как и галогенуглеводороды) вступают в реакцию нуклеофильного замещения по бимолекулярному ($\text{S}_{\text{N}}2$) или мономолекулярному ($\text{S}_{\text{N}}1$) механизму.

Механизмы $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$ замещения для спиртов аналогичны галогенопроизводным и подробно описаны ранее (см. главу «Галогенуглеводороды»), но необходимо учитывать, что вытеснение гидроксильной группы в спиртах происходит в виде молекулы воды в кислой среде, а аниона галогена — в щелочной среде.

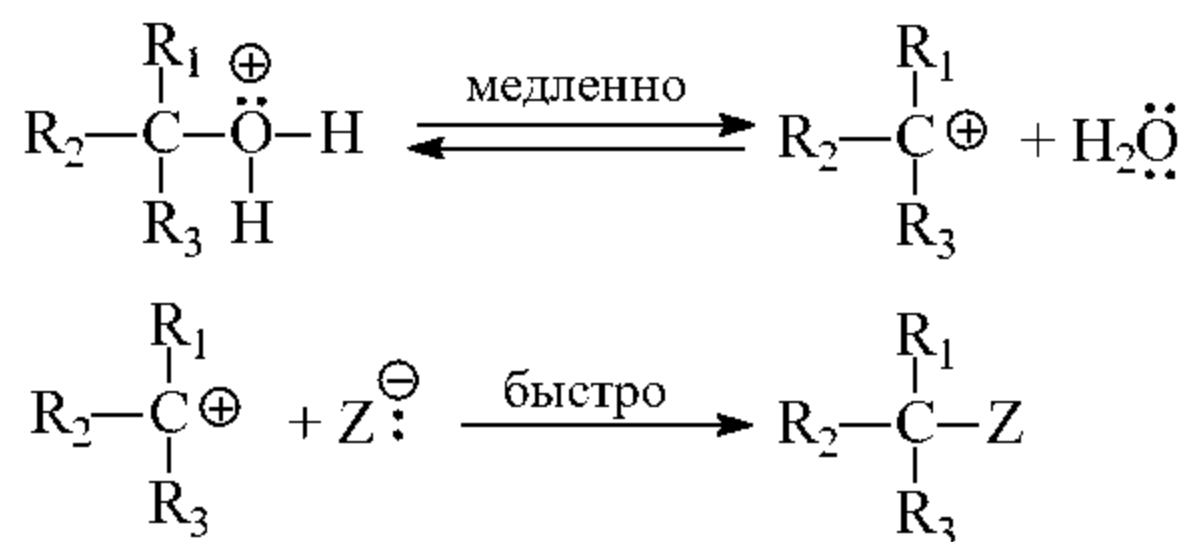
Нуклеофильное замещение у спиртов по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму происходит с образованием бимолекулярного переходного состояния:



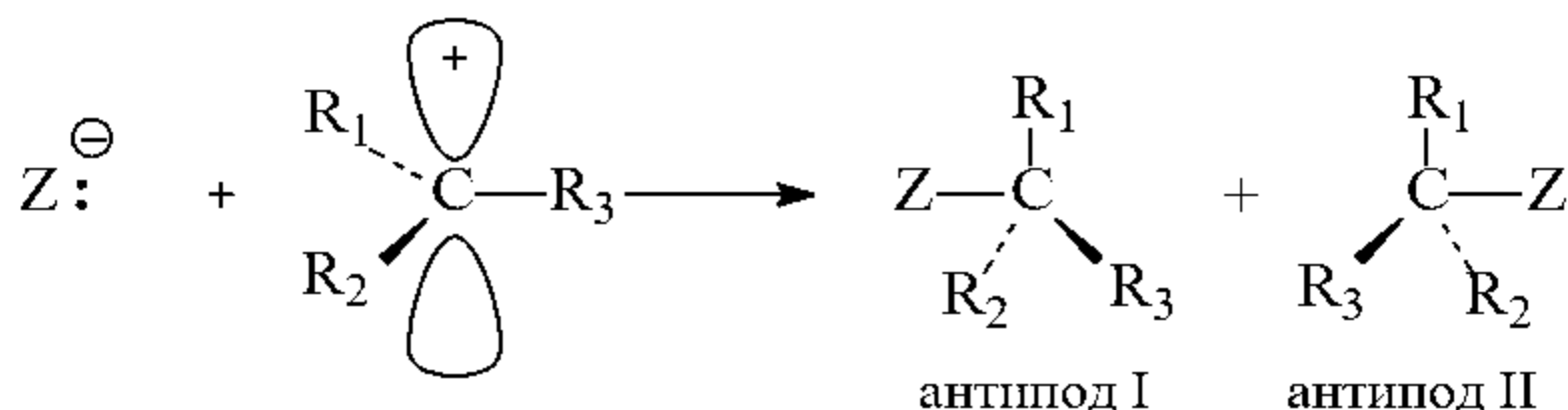
Для оптически активных спиртов с асимметрическим атомом углерода у гидроксила наблюдается вальденовское обращение конфигурации асимметрического атома углерода в продукте реакции.

По механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ реагирует метиловый спирт и первичные алифатические спирты, а по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ — вторичные, третичные, аллиловые и бензиловые спирты из-за возможности образования в качестве промежуточных частиц на самой медленной стадии процесса относительно более устойчивых карбокатионов.

Замещение по $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизму имеет вид:



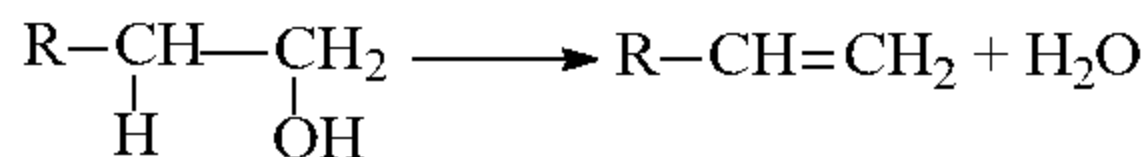
Для оптически активных спиртов образуется эквимолекулярная смесь (рацемат) оптически активных продуктов реакции из-за равновероятной атаки нуклеофилом плоского карбокатиона сверху или снизу по отношению к плоскости расположения алкильных групп асимметрического атома углерода:



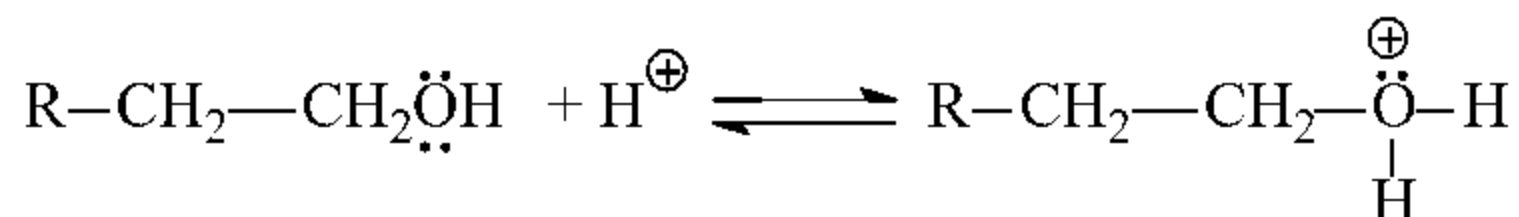
(более подробно — см. главу «Оптическая изомерия»).

6.2.2.3. Реакции дегидратации

Наличие в молекуле спирта электроотрицательной гидроксильной группы и частичного положительного заряда на атоме водорода β -СН-связи (как и в галогенуглеводородах) обуславливает возможность протекания реакции отщепления воды (дегидратации) с образованием π -связи в молекуле спирта:

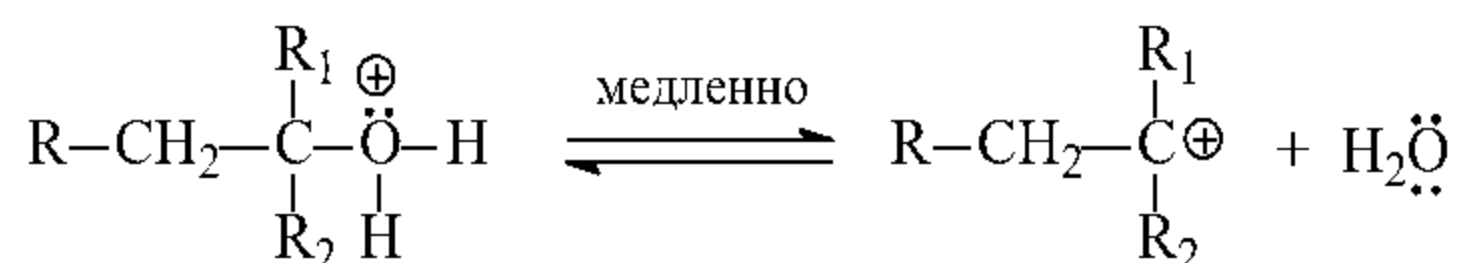


В отличие от галогенуглеводородов, реакцию элиминирования проводят не в щелочной, а в кислой среде через промежуточное образование протонированного спирта:



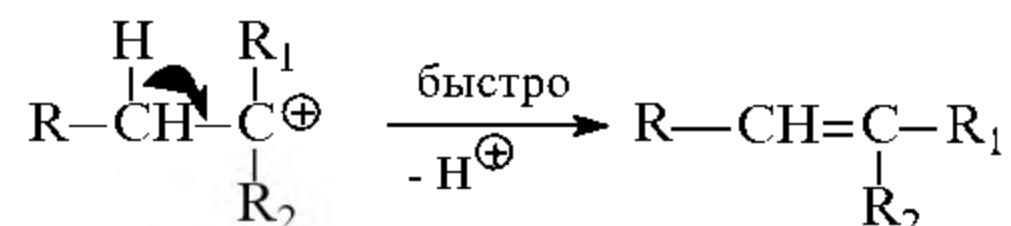
Протонированный спирт далее дегидратируется по механизмам E1 или E2 в зависимости от строения углеводородного радикала аналогично тому, как рассматривалось ранее для галогенуглеводородов.

Третичные и вторичные спирты дегидратируются по механизму E1, в котором наиболее медленной стадией процесса является мономолекулярная диссоциация подкисленного спирта на относительно устойчивый карбокатион и воду:

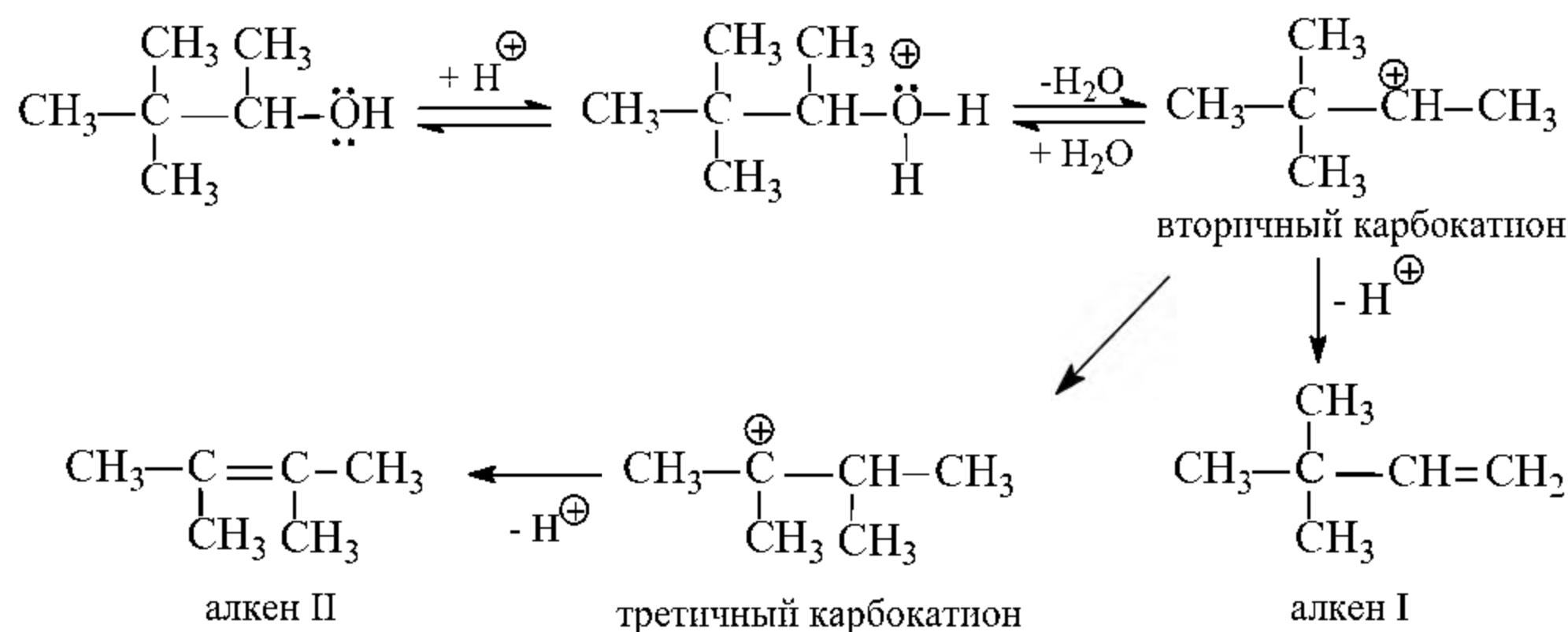


Для смещения равновесия в сторону образования карбокатиона берут избыток кислоты, который превращает воду в оксоний-катион, не обладающий электронодонорными свойствами.

Второй стадией процесса дегидратации является быстрое расщепление С-Н-связи у соседнего β -атома углерода:

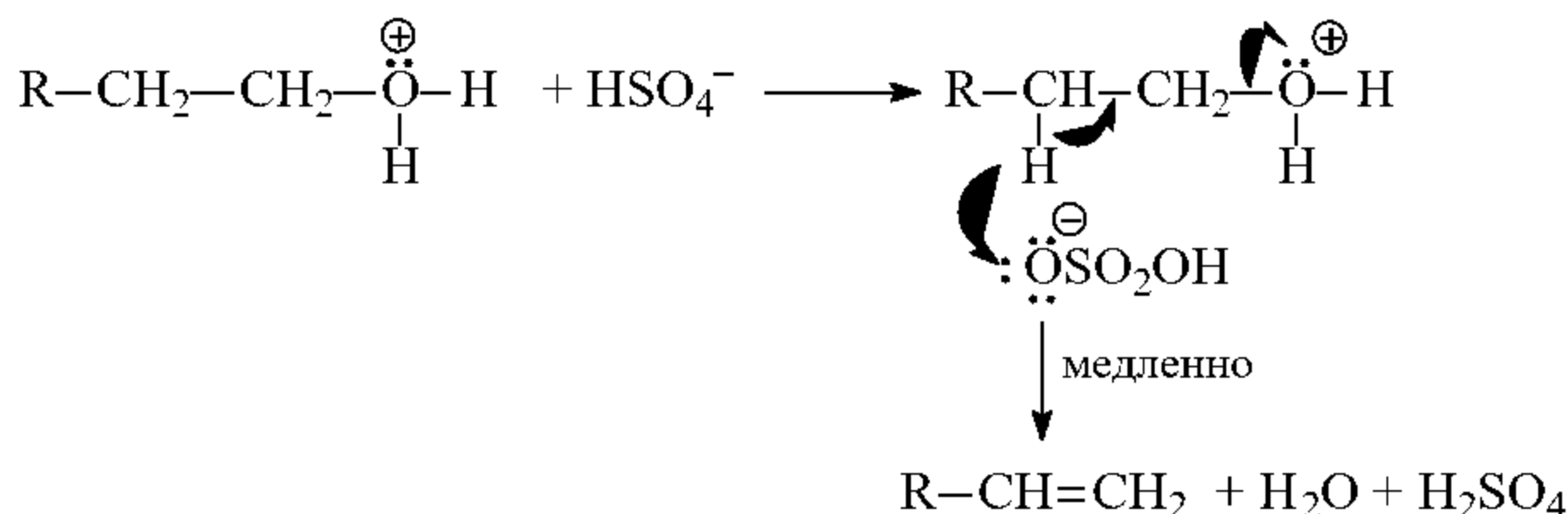


Образующиеся в процессе дегидратации карбокатионы могут перегруппировываться в более стабильные с последующим образованием изомерных алкенов:



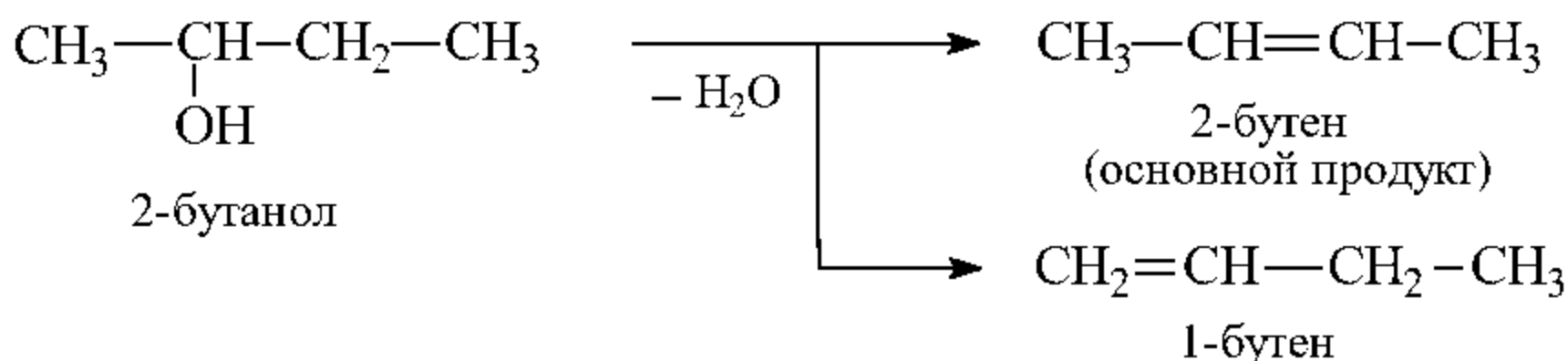
Первичные спирты вступают в реакцию дегидратации с меньшей скоростью по механизму E2 с промежуточным образованием бимолекулярного переходного состояния

из протонированного спирта и аниона применяемой для дегидратации кислоты (например, H_2SO_4):



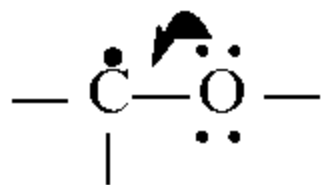
Применяемый избыток концентрированной серной кислоты связывает выделяющуюся воду и предотвращает обратную реакцию — гидратацию алкенов в кислой среде.

Дегидратация первичных спиртов протекает без изменения строения алкильного радикала. Повышение температуры способствует реакции дегидратации по сравнению с нуклеофильным замещением. Как и при элиминировании галогенуглеводородов, при дегидратации спиртов преимущественно образуются алкены с наибольшим числом заместителей у двойной связи в соответствии с правилом Зайцева: «Атом водорода всегда отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, находящегося по соседству с углеродным атомом, содержащим гидроксильную группу»:

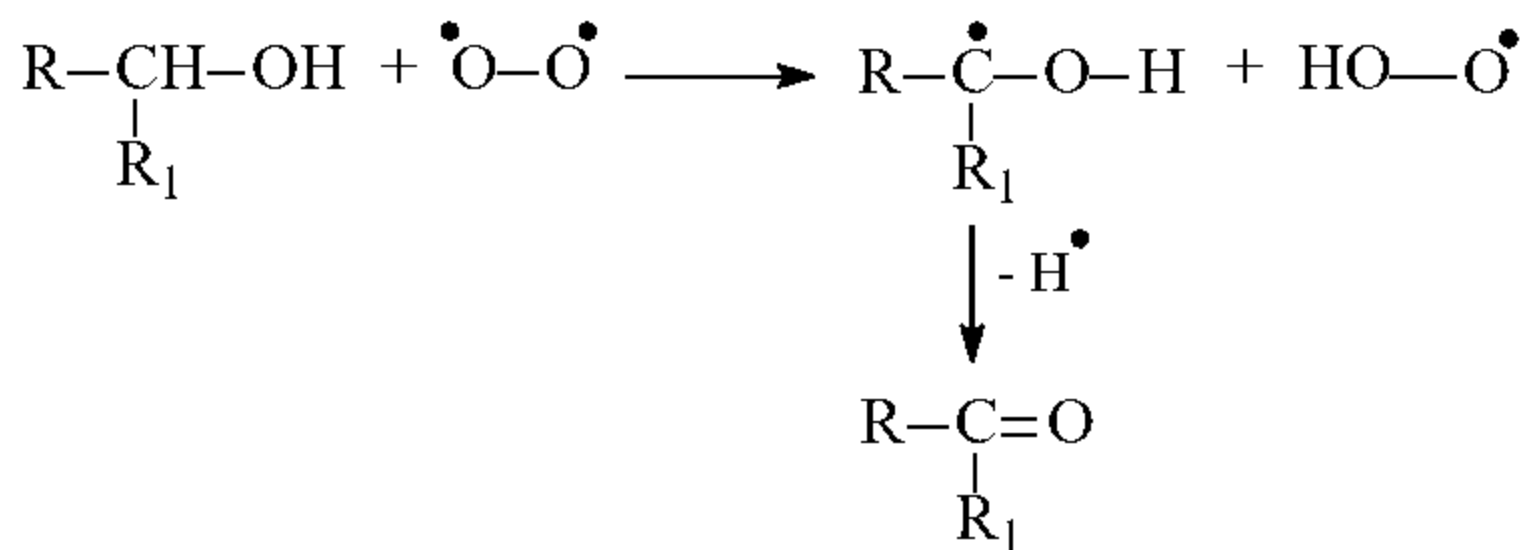


6.2.2.4. Реакции окисления

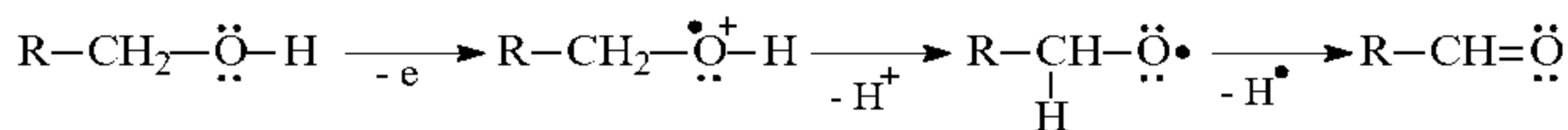
В отличие от галогенов, атом кислорода наряду с $-I$ -эффектом обладает более сильным $+M$ -эффектом, что способствует преимущественному гомолитическому расщеплению $C-H$ -связи у гидроксилсодержащего атома углерода при взаимодействии с реагентами радикального типа из-за делокализации свободного электрона (динамический фактор реакции):



При взаимодействии первичных и вторичных спиртов с молекулярным кислородом воздуха расщепляется С–Н-связь у гидроксилсодержащего атома углерода с образованием гидроксилалкильного радикала, который далее превращается в карбонильное соединение за счет расщепления О–Н-связи:



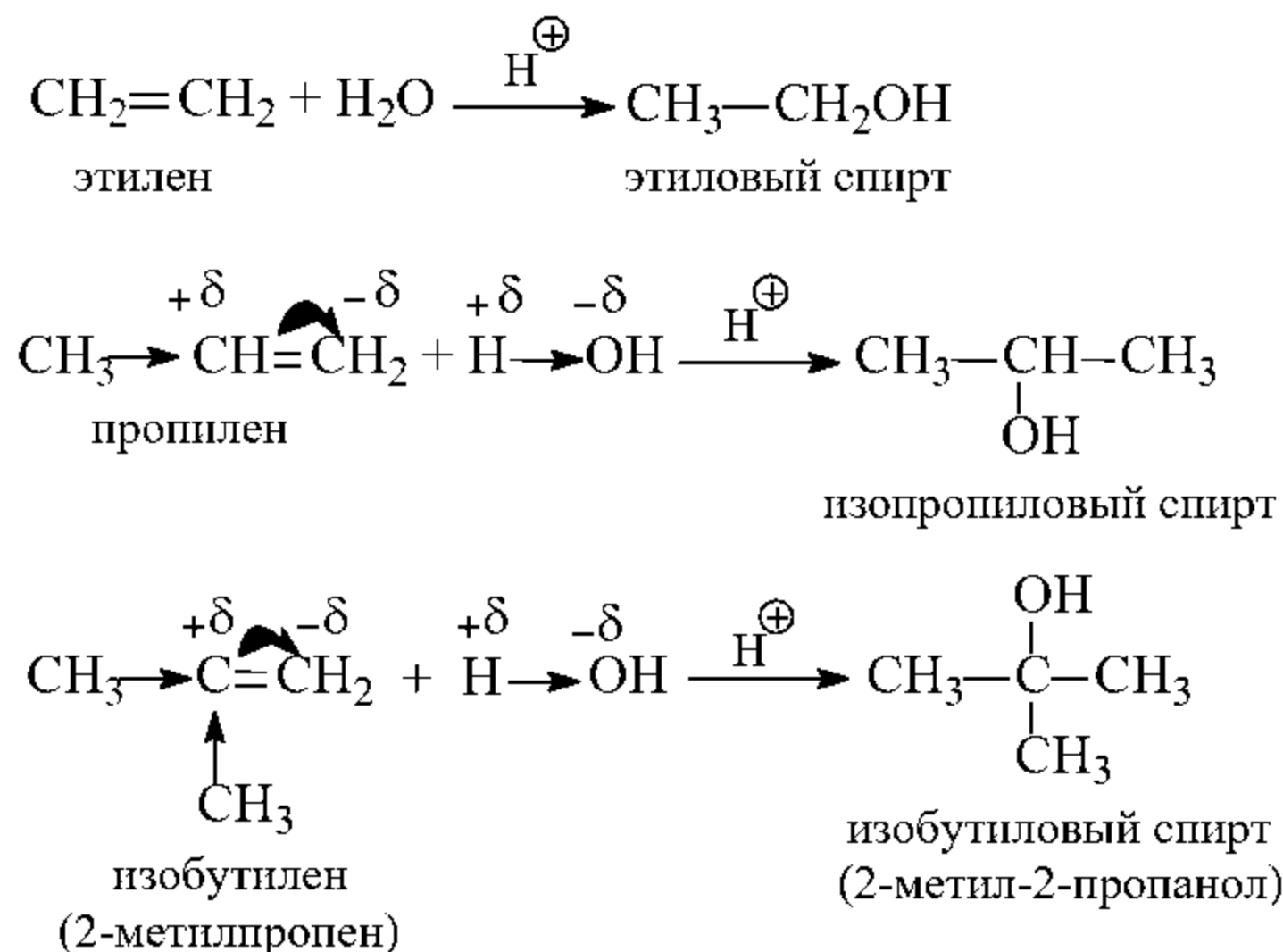
Под действием электрохимического окисления или окислителей с катионами металлов переменной валентности окисление, по-видимому, происходит по схеме:



6.2.3. Способы получения одноатомных спиртов

6.2.3.1. Присоединение воды к алкенам (гидратация алкенов)

Вода в присутствии кислотных катализаторов присоединяется по двойной углерод-углеродной связи по правилу Марковникова в соответствии с поляризацией алкена:



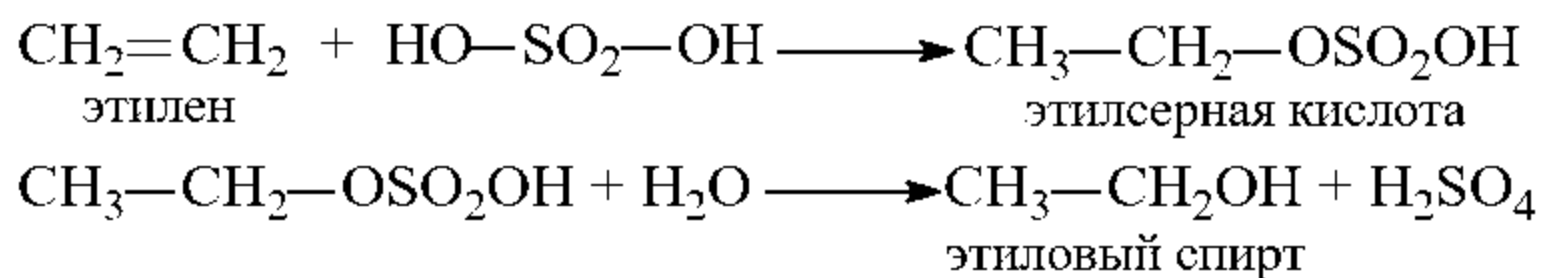
При этом гидратация незамещенного алкена (этилена) приводит к образованию первичного спирта, моноалкилзамещенного — к вторичному спирту, диалкилзамещенного у одного атома углерода двойной связи — к третичному.

Механизм кислотной гидратации алкенов включает промежуточное образование наиболее устойчивых карбокатионов и подробно описан в главе «Алкены».

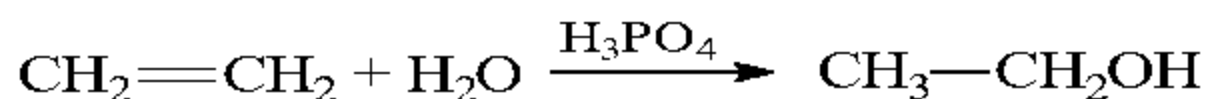
В промышленности гидратация олефинов проводится двумя способами: при участии серной кислоты (сернокислотная гидратация) и прямая гидратация.

С увеличением длины углеродной цепочки до C₄ скорость реакции возрастает, алкены с разветвленной углеродной цепью реагируют быстрее, чем олефины неразветвленного строения. Труднее всего реагирует с водой этилен.

Сернокислотная гидратация алкенов протекает в две стадии:



Прямую гидратацию алкенов проводят в одну стадию, применяя в качестве катализатора ортофосфорную кислоту:



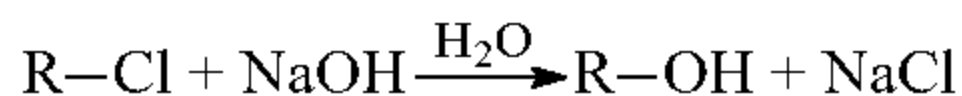
Для этилена процесс проходит при температуре 300–350°C, давлении 100 · 10⁵ Па, катализатор — смесь фосфорной и вольфрамовой кислот, нанесенных на силикагель.

Этот процесс — важнейший промышленный способ получения ряда спиртов, позволяющий использовать дешевое и доступное сырье — газы крекинга.

Прямая гидратация алкенов экономически более выгодна, чем сернокислотная, проведение которой связано со значительным расходом труднорегенерируемой серной кислоты и коррозией аппаратов.

6.2.3.2. Гидролиз галогенуглеводородов

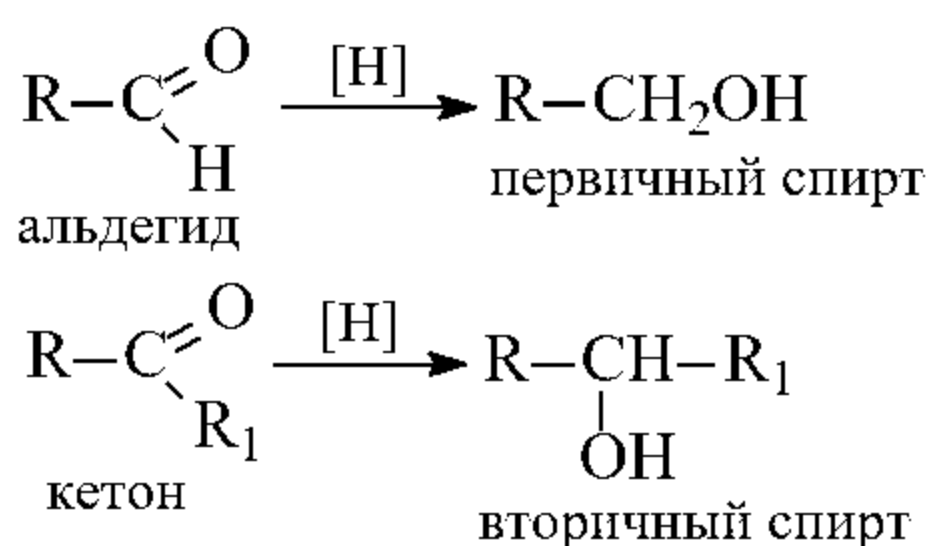
При взаимодействии галогеналкилов с водным раствором щелочи атом галогена замещается на гидроксильную группу:



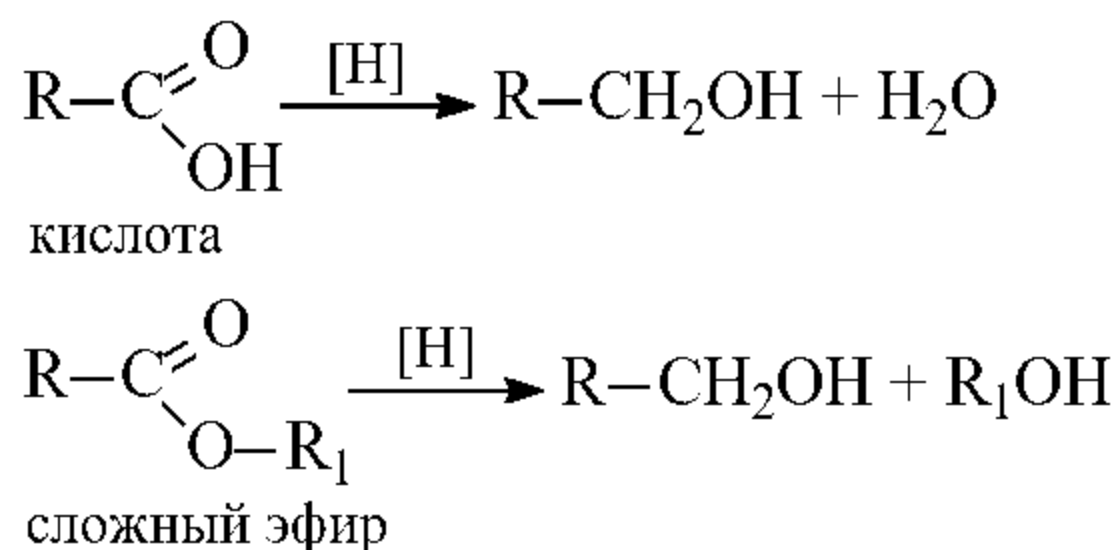
Скорость и механизм реакции зависят не только от природы галогена, но и от строения углеводородного радикала (подробнее см. главу «Галогенуглеводороды»).

6.2.3.3. Восстановление карбонил- и карбоксилсодержащих соединений

При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, кетонов — вторичные спирты:



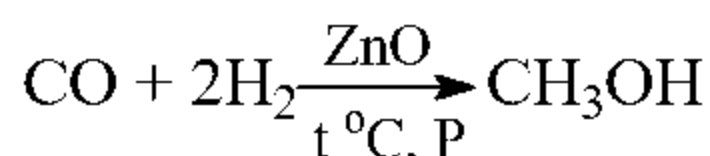
Первичные спирты образуются при восстановлении карбоновых кислот, а лучше — их сложных эфиров (дают больший выход):



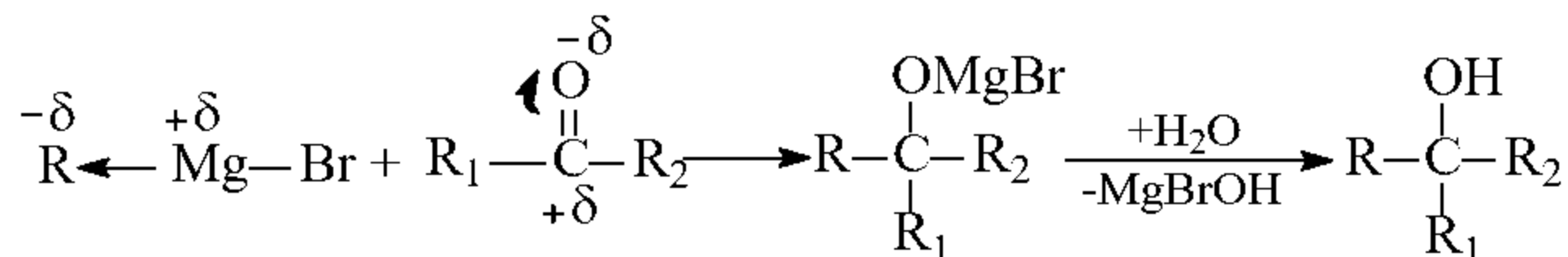
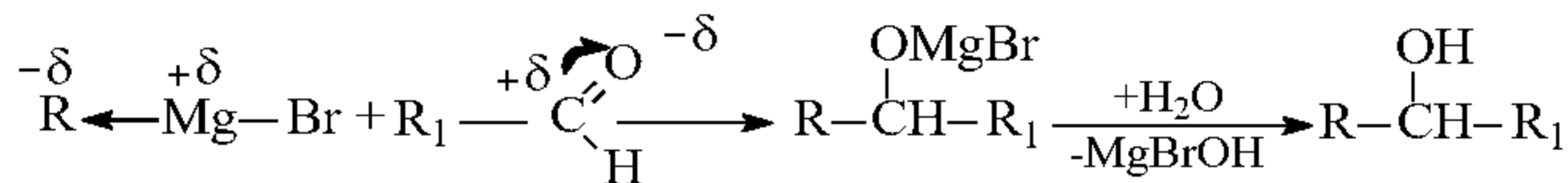
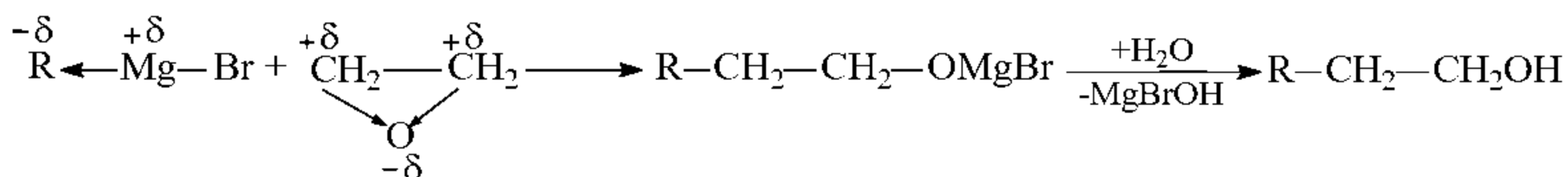
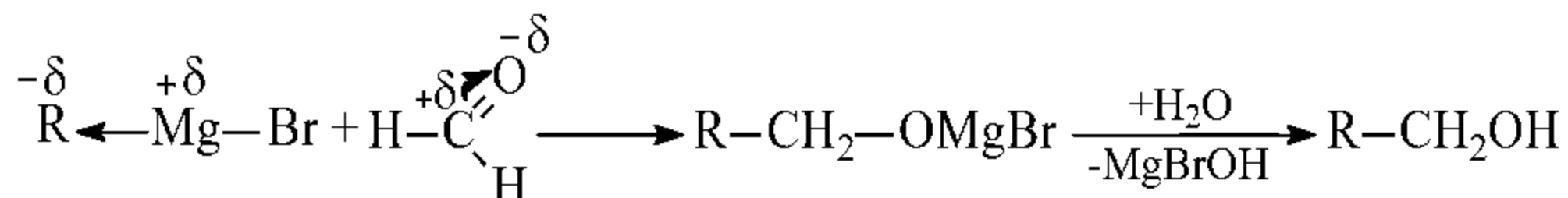
Этим методом могут быть синтезированы высокомолекулярные спирты из карбоновых кислот, полученных в результате окисления алканов или омыления жиров.

В качестве восстановителя может использоваться молекулярный водород в присутствии гидрирующих катализаторов (Ni, Pt, Pd) или гидриды металлов (например, алюмогидрид лития LiAlH₄).

Широко используемый в промышленности метиловый спирт получают восстановлением окиси углерода молекулярным водородом в присутствии цинковых или цинк-хромовых катализаторов при температуре 370–400°C и давлении 250–300 · 10⁵ Па:

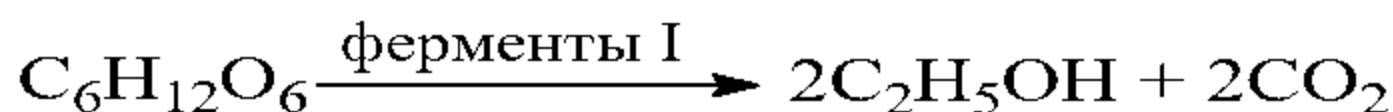


Реакцией гидрирования карбонильных соединений получают в промышленности первичные спирты (в том числе первичные высшие спирты) из альдегидов, синтезируемых оксосинтезом — присоединением CO и H₂ (гидроформилированием) к алкенам в присутствии кобальтовых катализаторов при давлении (250–300) · 10⁵ Па и температуре 140–180°C.

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{t}^\circ, \text{P}]{\text{HCo(CO)}_4} \begin{cases} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow[\text{кат.}]{\text{H}_2} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{пропилен} \qquad \qquad \qquad \text{бутаналь} \qquad \qquad \qquad \text{1-бутанол} \\ \text{CH}_3-\underset{\underset{\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{кат.}]{\text{H}_2} \text{CH}_3-\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \text{2-метилпропаналь} \qquad \qquad \qquad \text{2-метил-1-пропанол} \end{cases} \end{array}$$


6.2.3.5. Ферментативное сбраживание углеводов

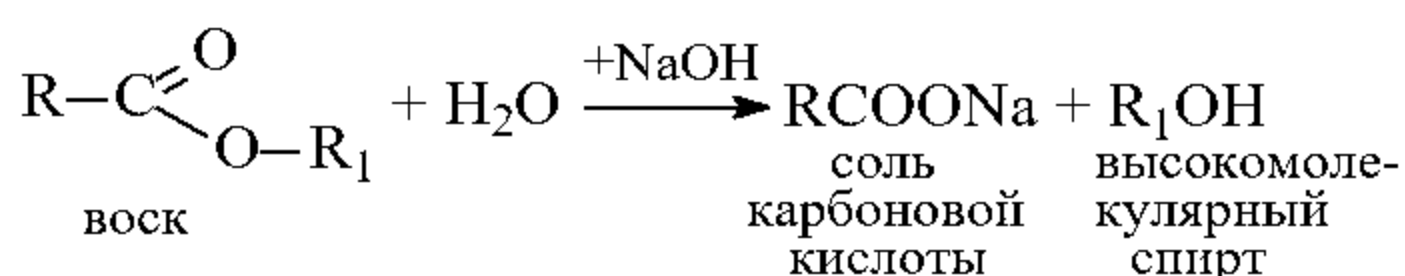
В присутствии ферментов крахмал — природный полисахарид растительного сырья (клубни картофеля, зерна риса, пшеницы и др.), гидролизуеться до глюкозы с последующим ее превращением в пищевой этиловый спирт (спиртовое брожение):



6.2.3.6. Получение одноатомных спиртов из природных источников

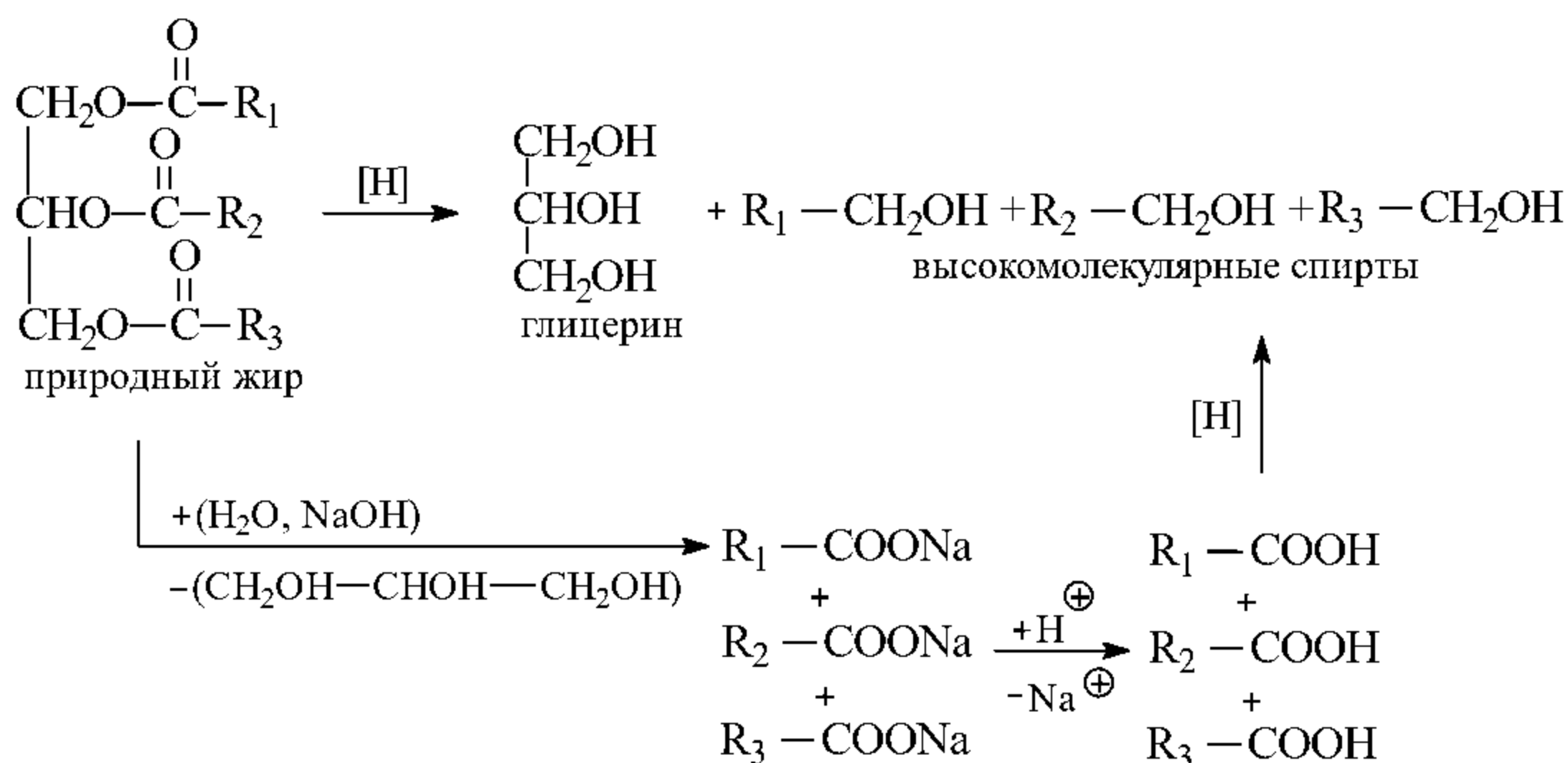
Одноатомные спирты в природе в свободном состоянии встречаются в небольших количествах, но их производные (простые и сложные эфиры) не только широко распространены, но и в отдельных случаях используются в качестве промышленных источников получения спиртов.

Высокомолекулярные одноатомные спирты (C_{16} – C_{30}) участвуют в образовании восков. При их омылении они выделяются в свободном состоянии:



Этот способ является промышленным методом получения спиртов с числом атомов углерода в молекуле от 16 до 30.

Восстановлением природных жиров или получаемых из них гидролизом неразветвленных жирных кислот с длинной цепью можно получать спирты с углеводородными радикалами от C_{12} до C_{30} :



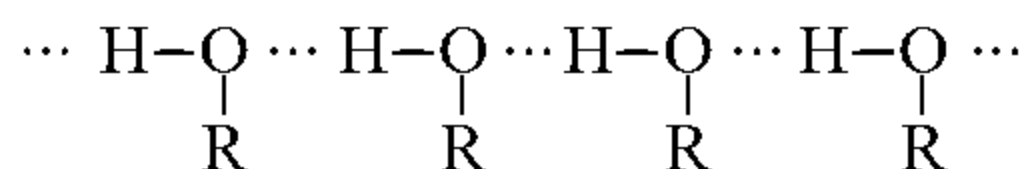
Например, цетиловый спирт (1-гексадеканол) получают гидрогенизацией жирных кислот кокосового, талового масел, китового жира; гидрированием пальмитиновой кислоты.

6.2.4. Физические свойства одноатомных спиртов

Свойства спиртов определяются присутствием в неполярной молекуле углеводорода полярной гидроксильной группы с протонизированным атомом водорода и электроотрицательным атомом кислорода, имеющего повышенную электронную плотность и неподеленную пару электронов с электронодонорными свойствами. Природа межмолекулярных взаимодействий спиртов во многом зависит от доли гидроксильной группы в мо-

лекулярной массе молекулы, определяющей ее степень влияния на физические свойства (табл. 12).

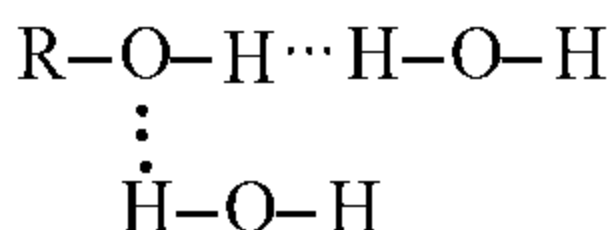
В спиртах C_1-C_3 влияние гидроксила проявляется в максимальной степени, и поэтому эти соединения ассоциируются друг с другом за счет межмолекулярных водородных связей:



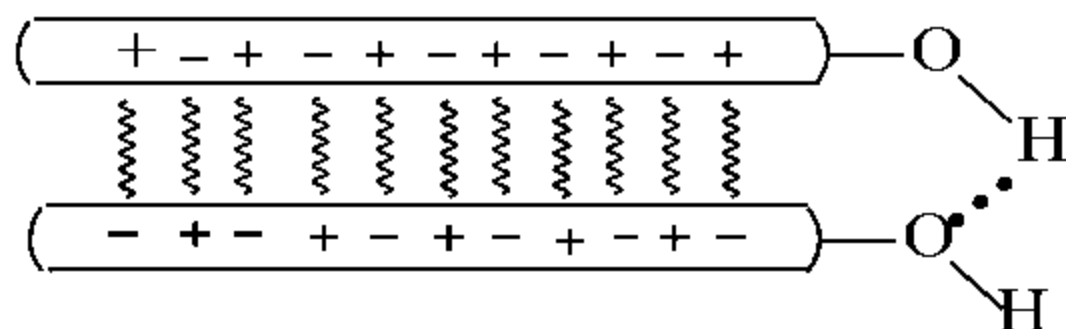
Межмолекулярная водородная связь обуславливает более сильную ассоциацию молекул по сравнению с диполь-дипольным притяжением в полярных галогенуглеводородах, что проявляется в более высокой температуре кипения спиртов:

	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ (этиловый спирт)	+78,3
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ (этилхлорид)	+12,4
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ (диметиловый эфир)	-23,7

Из-за способности гидроксильной группы образовывать водородные связи с молекулами воды низшие спирты хорошо в ней растворяются (табл. 12):



По мере увеличения молекулярной массы углеводородного радикала вклад гидроксильной группы в межмолекулярные взаимодействия спиртов уменьшается, но возрастает влияние неполярного фрагмента молекулы с участием сил Ван-дер-Ваальса (образование мгновенных диполей):



По этой причине растворимость спиртов с C_4 и большим числом атомов углерода в молекуле в воде снижается, но повышается в неполярных растворителях (табл. 12).

Алифатические спирты с неразветвленным углеводородным радикалом с числом атомов углерода C_1-C_{11} — жидкости, C_{12} и более — твердые вещества.

При отсутствии в молекулах хромофорных групп в виде сопряженных систем π -связей спирты представляют собой бесцветные соединения.

Температуры кипения и плавления повышаются с ростом молекулярной массы и зависят от строения углеводородного радикала и места расположения в цепи гидроксильной группы.

Спирты разветвленного строения кипят при более высокой температуре, поскольку разветвление уменьшает в межмолекулярных взаимодействиях долю слабых сил Ван-дер-Ваальса и увеличивает вклад более прочных межмолекулярных водородных связей.

Спирты C_1-C_3 имеют резкий «спиртовый» запах, C_4-C_6 — неприятный «сивушный», высшие спирты (например, $C_{10}H_{21}OH$) обладают приятным цветочным запахом.

Многие спирты ядовиты — 10–20 мл метилового (древесного) спирта вызывает слепоту, большие количества — смерть.

6.2.5. Химические свойства одноатомных спиртов

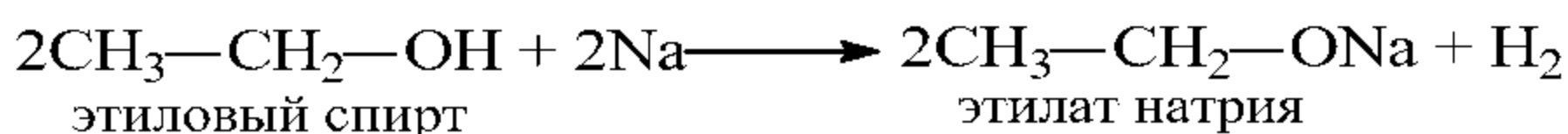
Химическое поведение спиртов в первую очередь определяется наличием в их молекуле функциональной гидроксильной группы. В их разнообразных химических превращениях особое место принадлежит двум типам реакций замещения, протекающим с разрывом связи C—ОН и О—Н. В то же время для спиртов характерны реакции элиминирования (дегидратации), приводящие к образованию двойной углерод-углеродной связи, а также реакции окисления и дегидрирования.

Строение углеводородного радикала, связанного с гидроксильной группой (первичный, вторичный или третичный атом углерода) и молекулярная масса существенно влияют на химическое поведение спиртов.

6.2.5.1. Реакции с разрывом связи RO—H

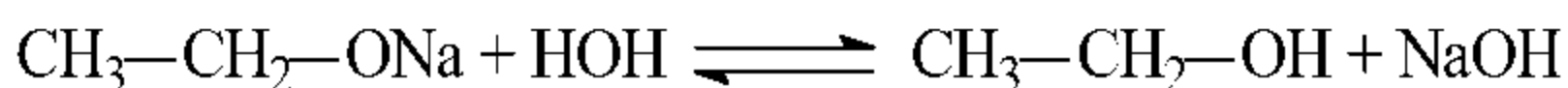
1. Образование алкоголятов.

Спирты — чрезвычайно слабые кислоты ($pK_a \approx 18$), однако, взаимодействуя с активными металлами (K, Na), образуют алкоголяты — твердые вещества белого цвета:



Алкоголяты, полученные из метилового спирта, называются метилатами, из этилового — этилатами (например, метилат натрия CH_3ONa).

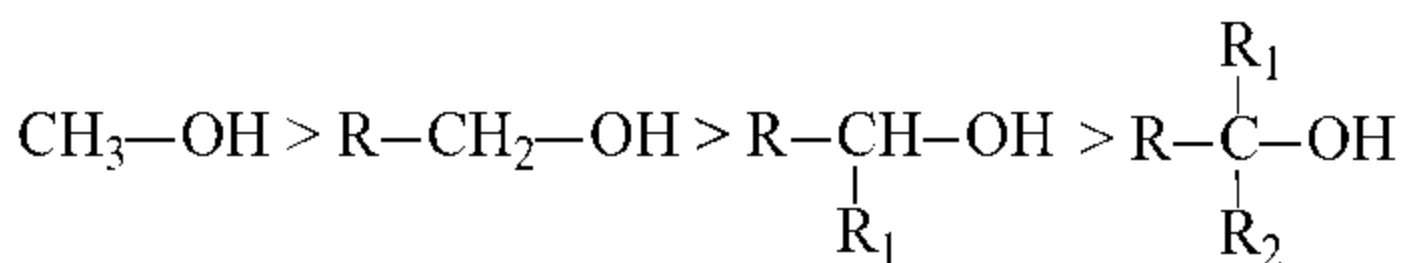
В присутствии воды алкоголяты гидролизуются с образованием спирта и щелочи:



По строению алкоголяты можно рассматривать как соли очень сильных оснований (щелочей) и очень слабых кислот (спиртов). Их спиртовые растворы обладают сильно основными свойствами.

Сами спирты не изменяют окраску кислотно-основных индикаторов, но в определенных условиях проявляют или слабо кислотные или слабо основные свойства, являясь тем самым амфотерными соединениями. Образование алкоголятов — пример кислотных свойств спиртов.

Строение углеводородного радикала существенно влияет на подвижность атома водорода гидроксильной группы — легче всего замещается атом водорода в метаноле; труднее всего — в третичных спиртах:



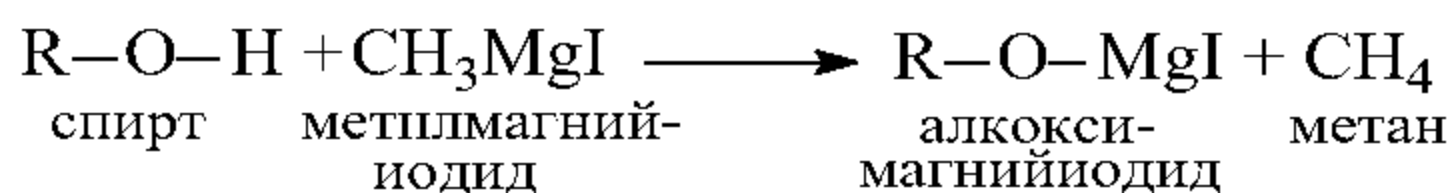
Образование метилата и этилата натрия происходит бурно, но по мере роста молекулярной массы спирты менее активно вступают в реакцию с металлами.

Образование алкоголятов высокомолекулярных спиртов происходит только при нагревании.

Алкоголяты широко применяются в разнообразных синтезах для введения в молекулу алкоксильной группы RO.

2. Взаимодействие спиртов с магнийорганическими соединениями.

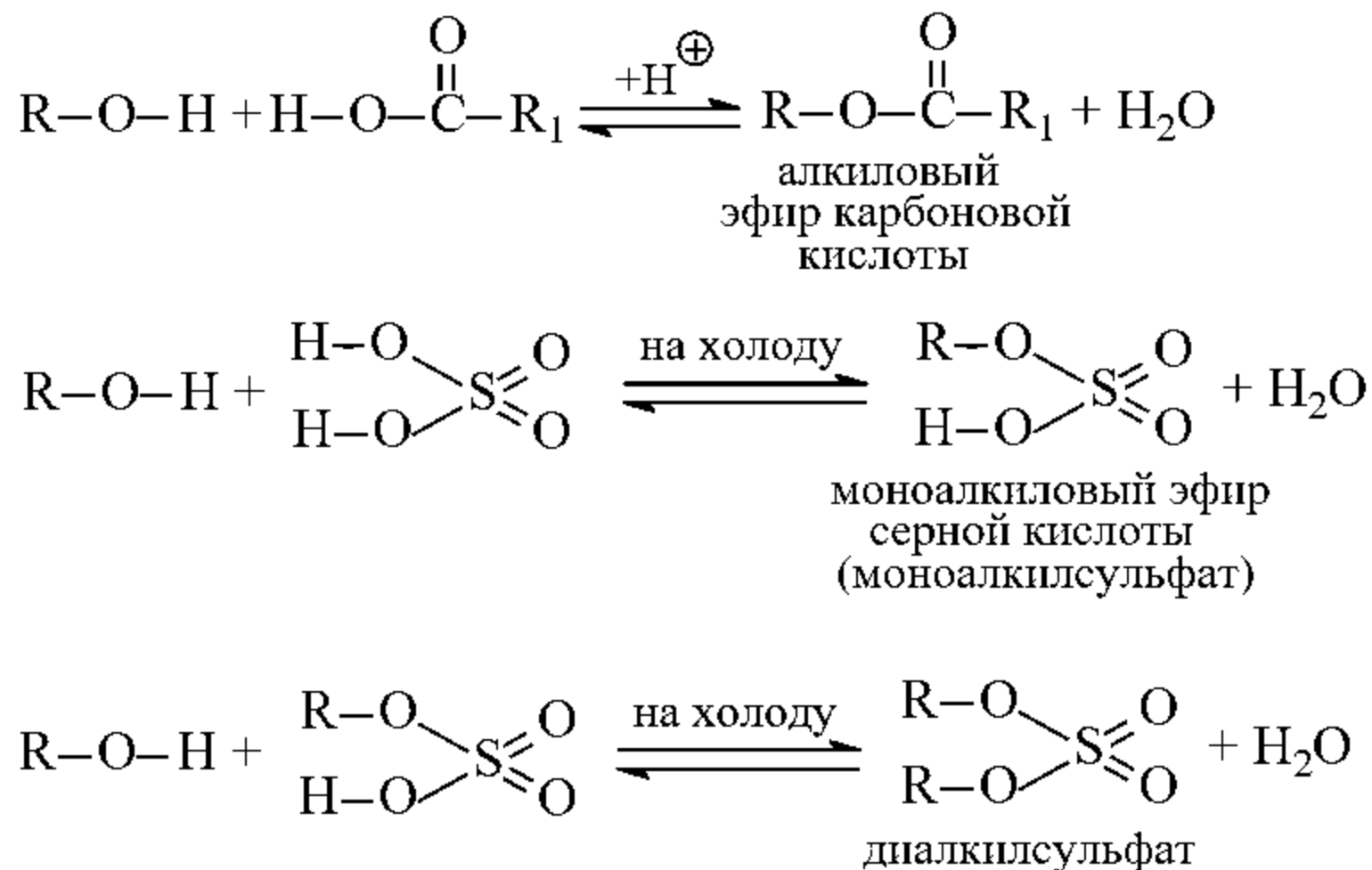
При действии на спирты магнийорганических соединений (реактива Гриньяра) образуются углеводороды и алкоголяты (Л. А. Чугаев, В. Ф. Церевитинов):



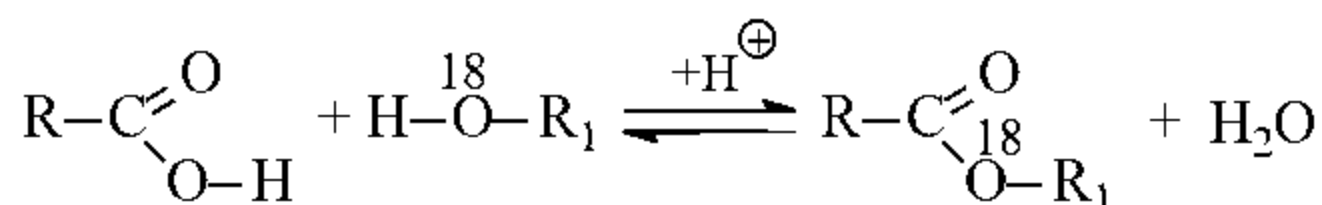
Реакцию используют для определения количества спирта в анализируемых смесях или количества гидроксильных групп в молекуле спирта, измеряя объем выделившегося метана.

3. Образование сложных эфиров (ацилирование спиртов).

Взаимодействие спиртов с органическими и неорганическими кислотами приводит к замещению атома водорода гидроксильной группы на кислотный остаток и образованию сложных эфиров (реакция этерификации):



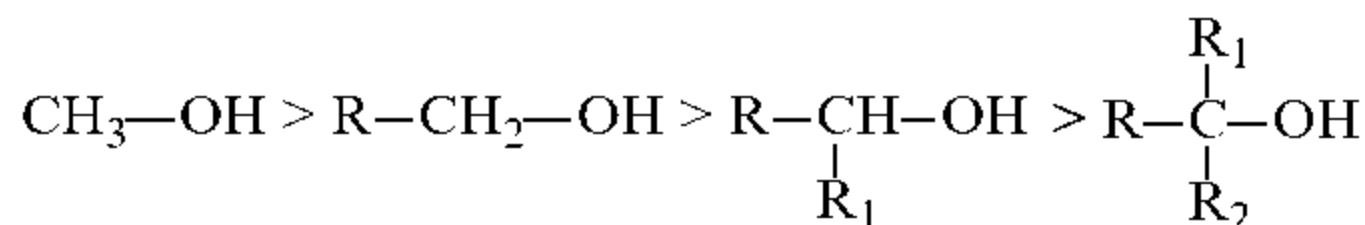
Выделяющаяся при этерификации молекула воды образуется из атома водорода спиртового гидроксила и гидроксильной группы карбоновой кислоты. Это было установлено методом меченых атомов. В молекулу спирта был введен изотоп кислорода ^{18}O , который затем был обнаружен в молекуле сложного эфира:



Название «реакция этерификации» возникло от латинского названия эфира — aether.

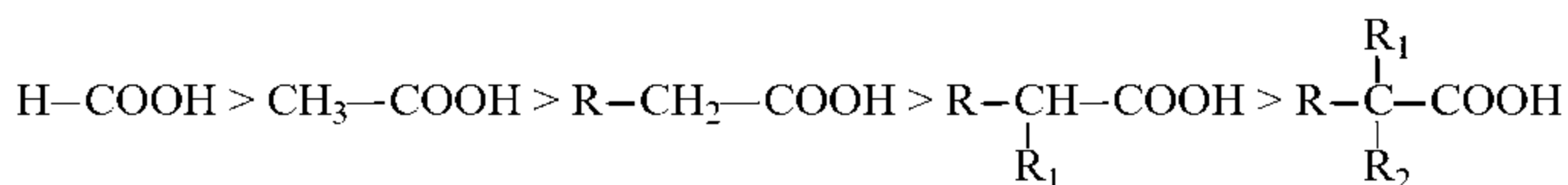
Скорость реакции этерификации возрастает с увеличением кислотных свойств кислоты (K_a) и зависит от природы спирта (Б. Н. Меншуткин): первичные спирты реагируют быстрее вторичных, последние — быстрее третичных.

Наблюдаемый ряд уменьшения реакционной способности спиртов при взаимодействии с кислотами связан с увеличивающимися пространственными препятствиями со стороны алкильных групп у гидроксилсодержащего атома углерода, и чем более они объемны, тем медленнее идет реакция этерификации:



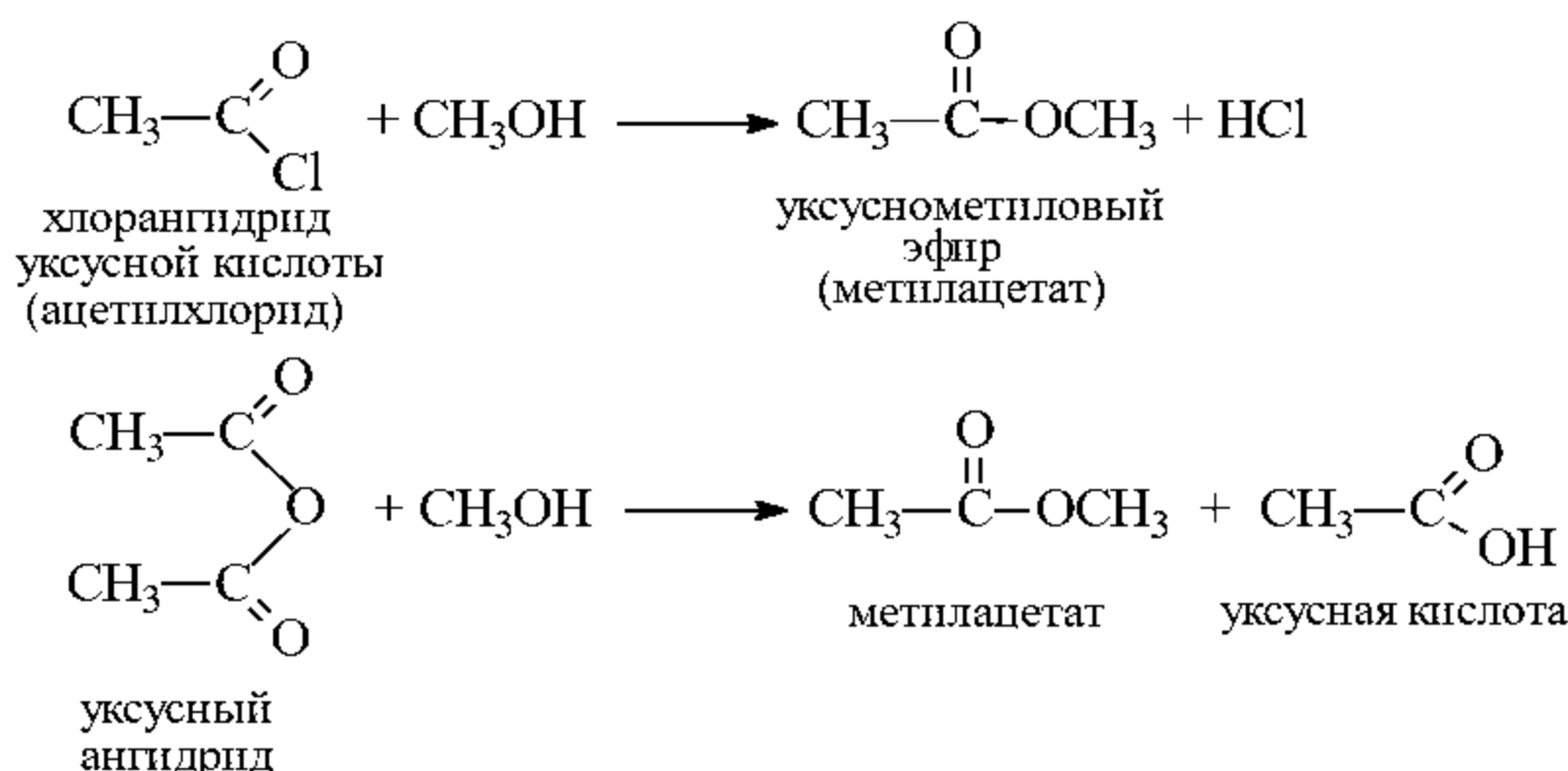
Наиболее реакционноспособным в реакции этерификации является метиловый спирт, не имеющий алкильных групп у гидроксилсодержащего атома углерода.

Реакционная способность карбоновых кислот в реакциях этерификации уменьшается с ослаблением кислотных свойств (K_a) и увеличением стерических препятствий со стороны алкильных групп:



Этерификация спиртов органическими (карбоновыми) кислотами ускоряется добавлением в качестве катализаторов сильных минеральных кислородсодержащих кислот (например, H_2SO_4). Реакция обратима; обратная реакция называется гидролизом. Гидролиз сложных эфиров, проводимый водными растворами щелочей, называется омылением.

Легче, чем с кислотами, спирты образуют сложные эфиры при взаимодействии с хлорангидридами и ангидридами кислот (см. главу «Карбоновые кислоты»):



Механизм реакции этерификации и гидролиза сложных эфиров рассмотрен в главе «Карбоновые кислоты».

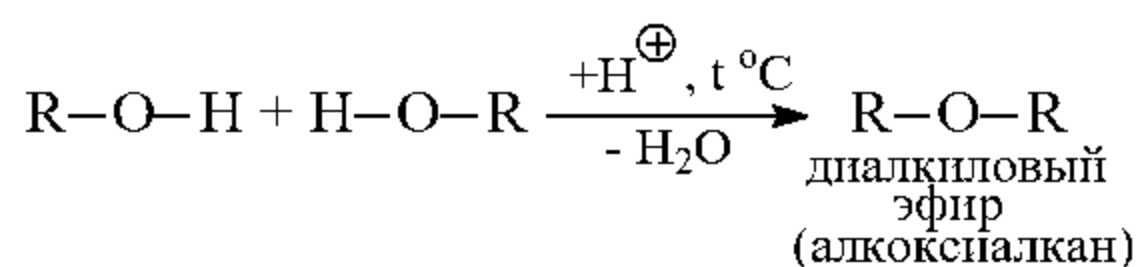
Поскольку в процессе образования сложных эфиров карбоновых кислот атом водорода гидроксильной группы спирта замещается на кислотный или ацильный остаток

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ (от лат. acid — кислота), то эта реакция называется также и реакцией ацилирования.

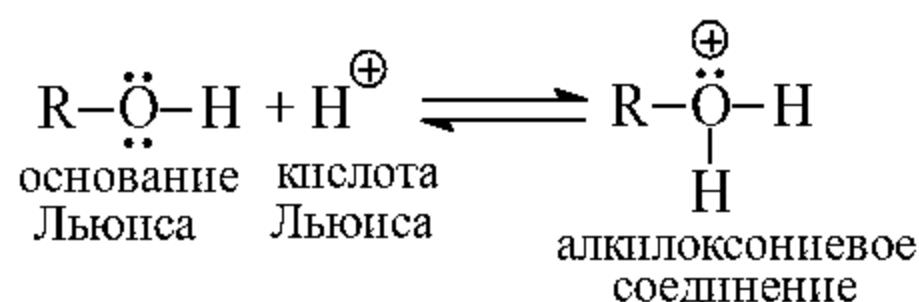
4. Образование простых эфиров (алкилирование спиртов).

Замена атома водорода гидроксильной группы спиртов на алкильный радикал (реакция алкилирования спиртов) приводит к образованию простых эфиров с общей формулой $\text{R}-\text{O}-\text{R}_1$ (где R, R_1 — углеводородные радикалы).

Простые эфиры можно получить межмолекулярной реакцией дегидратации спиртов с использованием водоотнимающего средства и кислотного катализатора:



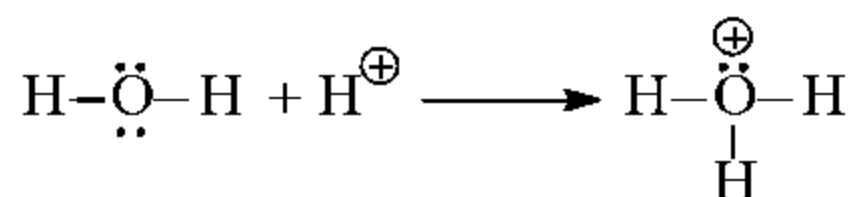
Реакция протекает с промежуточным образованием алкилоксониевого катиона по механизму:



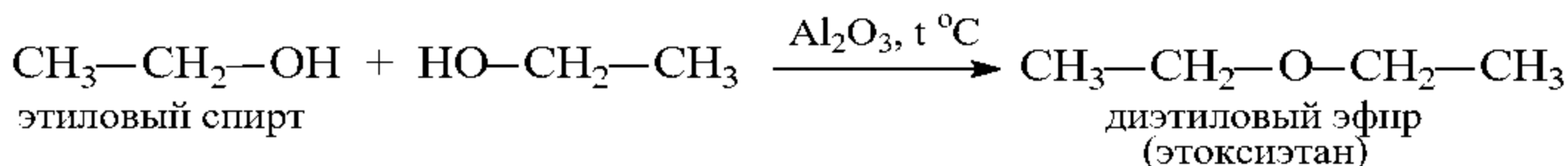
образовавшийся алкилоксониевый катион реагирует со второй молекулой спирта с образованием простого эфира:



Для смещения равновесия в сторону образования эфира выделяющуюся воду удаляют из реакции избытком кислоты с превращением в катион оксония, не обладающего электронодонорными свойствами:

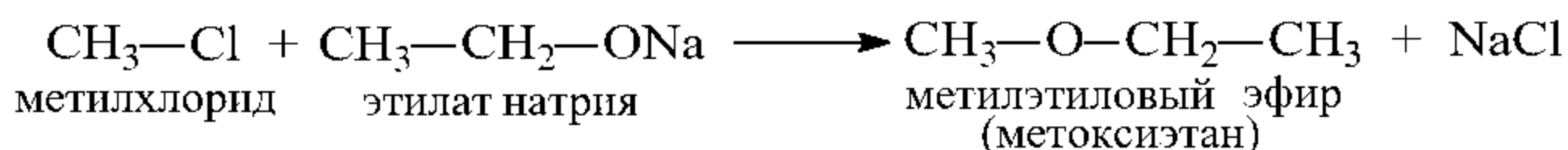
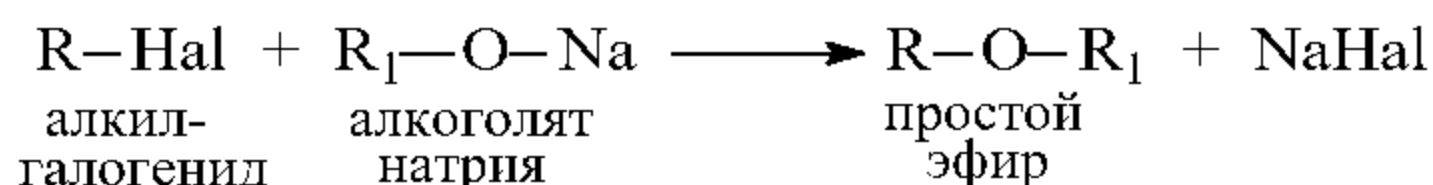


Например,



В реакцию преимущественно вступают первичные спирты, так как вторичные и особенно третичные спирты в этих условиях дегидратируются с образованием алкенов.

Наиболее эффективно проводить реакцию алкилирования спиртов по Вильямсону с использованием алкилгалогенидов (или других алкилирующих реагентов) и алкоголятов (см. свойства галогенопроизводных):

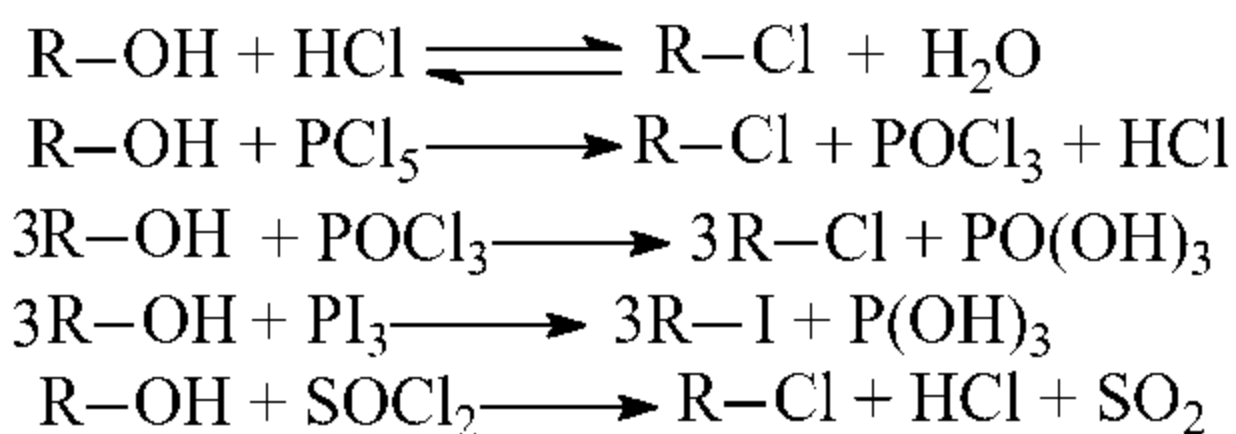


При использовании алкилгалогенидов необходимо учитывать возможность реакции дегидрогалогенирования в присутствии алкоголятов щелочных металлов.

6.2.5.2. Реакции с разрывом связи R–OH

1. Замещение гидроксильной группы на галоген.

Для замещения гидроксила на галоген в качестве реагентов используют галогеноводородные кислоты, галогениды фосфора (PCl_5 , PCl_3 , PI_3 , POCl_3) или тионилхлорид (SOCl_2):



Наиболее удобно для замещения гидроксильной группы использовать тионилхлорид, так как выделяющиеся HCl и SO_2 представляют собой газы и легко удаляются из реакционной среды.

Применение галогенидов фосфора осложняется образованием побочных продуктов в виде сложных эфиров.

Образующаяся при взаимодействии спиртов с галогеноводородами вода разлагает алкилгалогенид на спирт и галогеноводород из-за обратимости реакции.

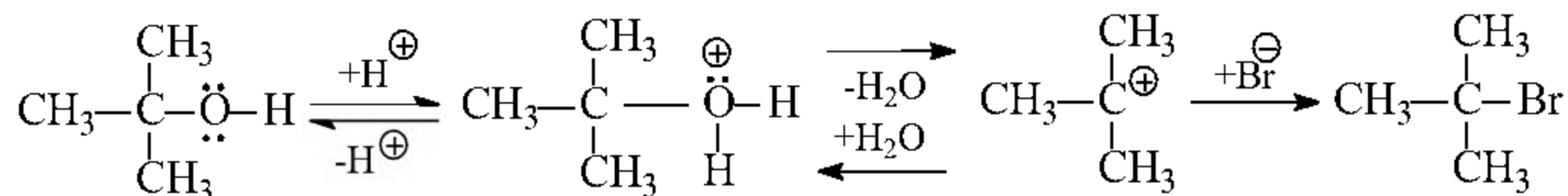
Успешному взаимодействию спиртов с галогеноводородами способствуют присутствие сильнокислотных катализаторов для выделения гидроксильной группы из молекулы спирта в виде воды с последующим ее связыванием в неактивную форму, наличие водоотнимающих средств для выведения выделяющейся воды из реакционной массы, минимальное содержание воды в исходном спирте.

Спирты по реакционной способности при взаимодействии с галогеноводородами располагаются в следующий ряд:

аллиловый > бензиловый > третичный > вторичный > первичный > CH_3OH .

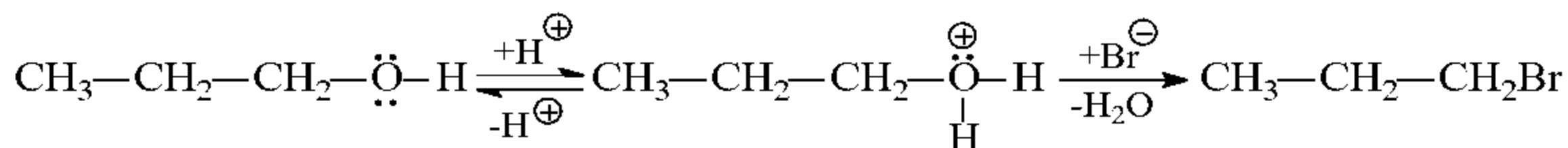
Реакционная способность кислот снижается в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.

В случае третичных спиртов замещение гидроксильной группы на атом галогена протекает по $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизму через образование протонированного спирта:



Реакция может сопровождаться изменением строения алкильного радикала из-за перегруппировки промежуточно образующегося карбокатиона, и поэтому атом галогена не всегда оказывается связанным с тем углеродным атомом, у которого находилась гидроксильная группа.

В случае первичных спиртов реакция протекает по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму также через образование протонированного спирта, но без промежуточного образования карбокатиона и без изменения строения алкильного радикала:

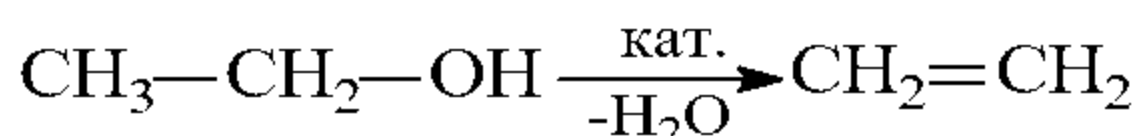


Превращение спиртов в галогенуглеводороды см. также в главе «Галогенуглеводороды».

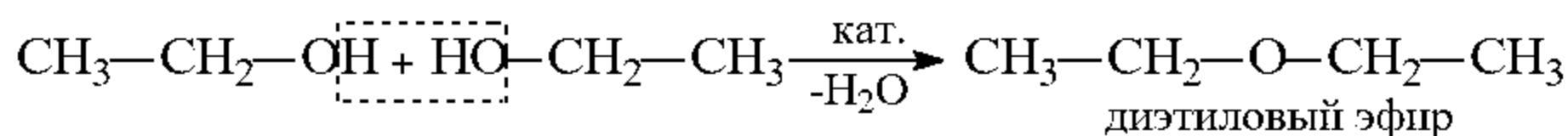
2. Дегидратация спиртов.

В зависимости от условий реакции дегидратация (отщепление воды) может быть внутри- или межмолекулярной.

Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию этиленовых углеводородов:

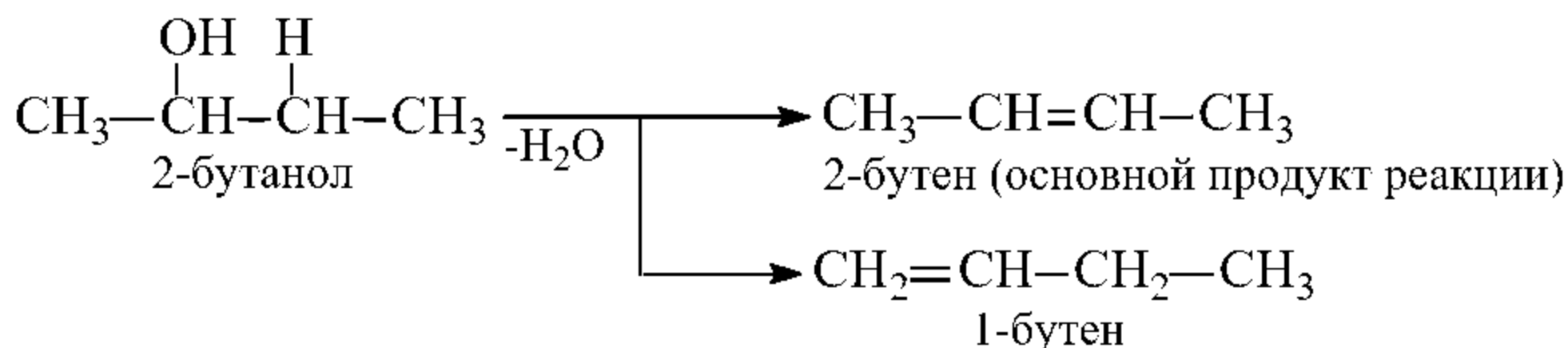


Межмолекулярная дегидратация вызывает образование простых эфиров и может рассматриваться как ранее представленная реакция алкилирования спиртов:



Повышение температуры процесса способствует внутримолекулярной дегидратации.

Преимущественное направление реакции внутримолекулярной дегидратации определяется правилом Зайцева:



Правило Зайцева подтверждает факт преимущественного образования алкенов с наибольшим числом алкильных групп у атомов углеродов с кратной связью из-за их меньшей внутренней энергии.

Дегидратацию проводят с помощью кислотных водоотнимающих средств (концентрированные серная и ортофосфорная кислоты, безводные оксид алюминия, силикагель, хлорид цинка) при нагревании.

Наиболее быстро внутримолекулярной реакции дегидратации подвергаются третичные спирты, вторичные реагируют с меньшей скоростью. Первичные спирты дегидратируются труднее вторичных с образованием не только алкенов, но и простых эфиров (межмолекулярная дегидратация).

Температура процесса зависит от природы спирта и изменяется от 100 до 350°C, уменьшаясь для третичных спиртов и увеличиваясь для вторичных и первичных спиртов до 200–350°C.

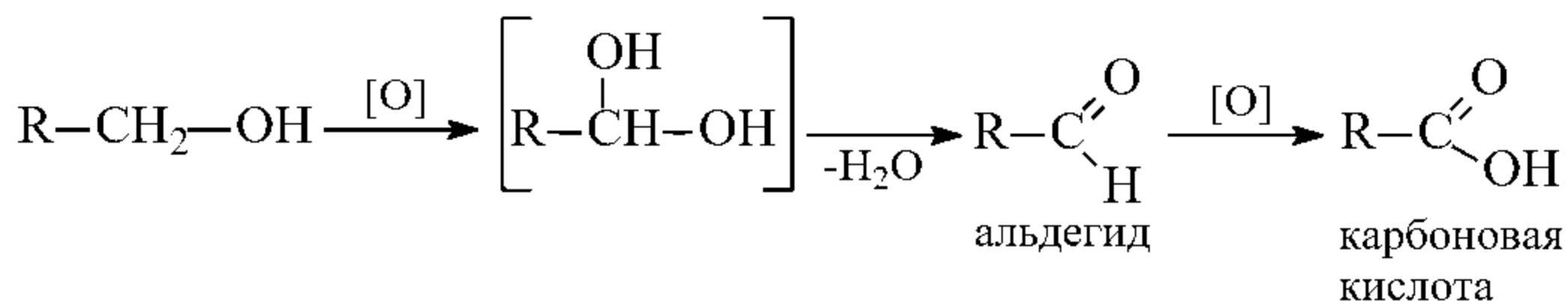
6.2.5.3. Окисление спиртов

1. Окисление неорганическими соединениями.

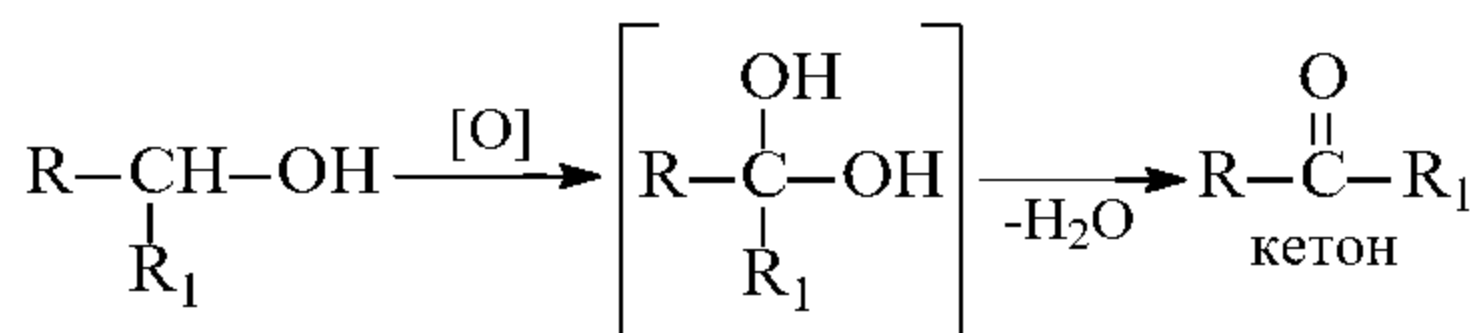
Спирты окисляются такими сильными окислителями, как хромовая смесь ($K_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4), перманганат калия ($KMnO_4$) и др. Условия окисления и характер образовавшихся продуктов реакции зависят не только от природы окислителя и его концентрации в реакционной массе, но и от строения спирта.

При окислении спиртов в первую очередь расщепляется наиболее слабая α -СН-связь у гидроксилсодержащего атома углерода. Промежуточно образующиеся спирты с двумя гидроксильными группами у одного атома углерода неустойчивы и дегидратируются до оксосоединений.

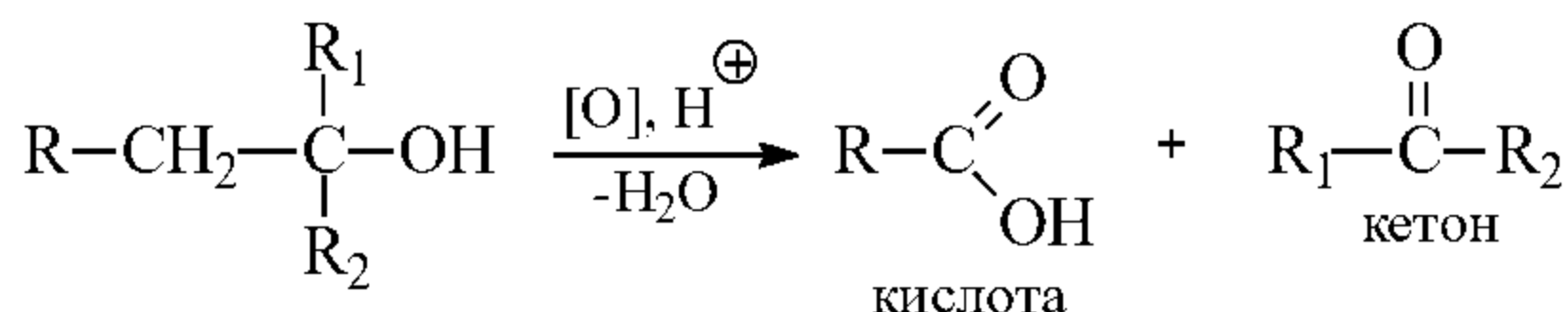
Первичные спирты окисляются до альдегидов, которые при дальнейшем окислении легко превращаются в карбоновые кислоты:



Вторичные спирты окисляются до кетонов:

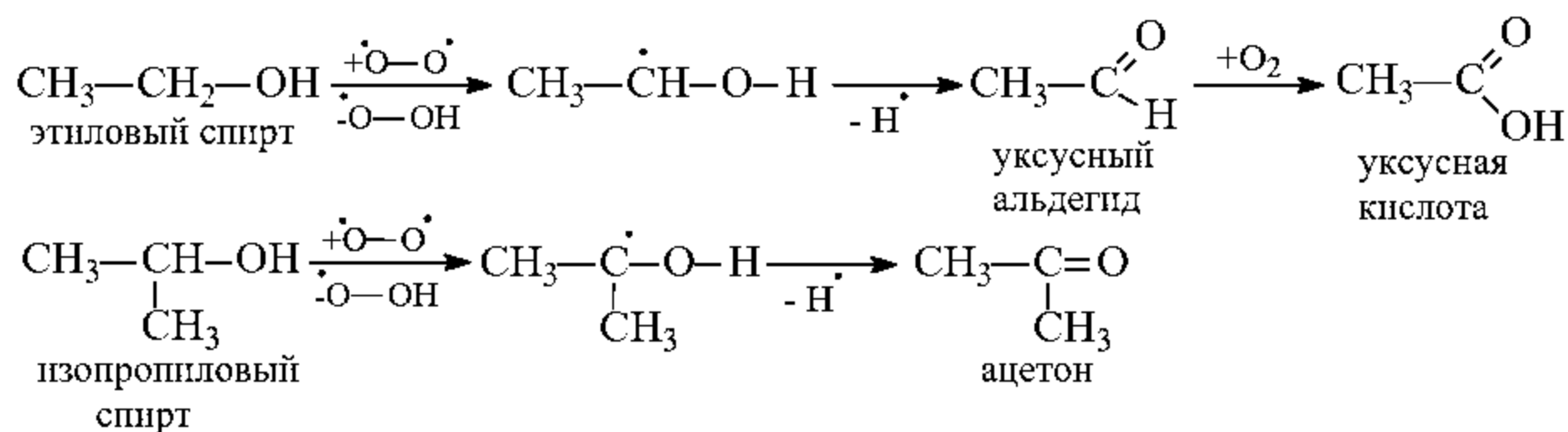


Третичные спирты окисляются труднее, чем первичные и вторичные спирты, и только в кислой среде. В присутствии кислот третичный спирт дегидратируется до алкена, окисление которого приводит к расщеплению углеродной цепи и образованию смеси кетонов и кислот с меньшим числом углеродных атомов по сравнению с исходной молекулой спирта (см. реакции окисления алкенов):



2. Окисление кислородом.

Кислород воздуха окисляет спирты в присутствии металлической меди или при высоких температурах с промежуточным образованием радикалов:



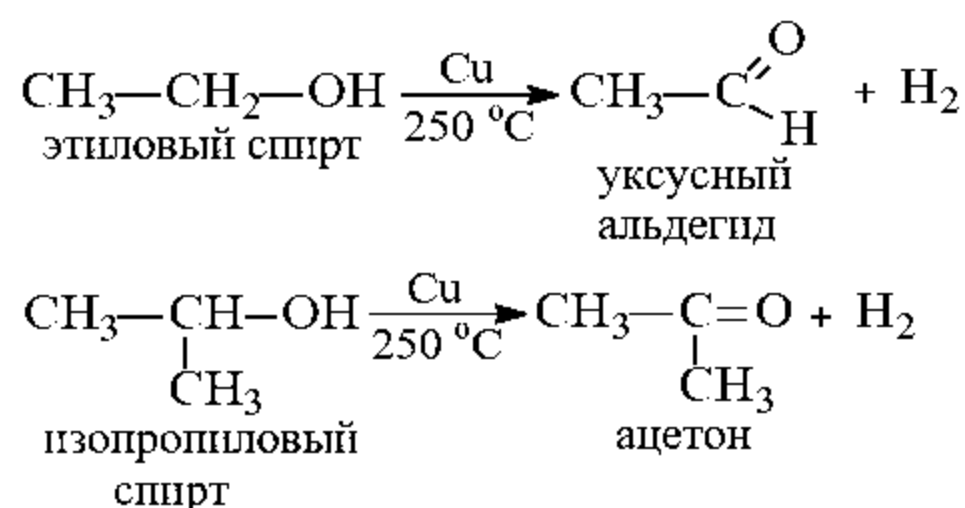
Образующиеся перекисные радикалы и продукты распада перекисей обуславливают радикально-цепной механизм реакции окисления.

Выделяющееся при окислении тепло повышает температуру процесса и увеличивает скорость реакции, а поэтому низшие спирты являются легковоспламеняющимися жидкостями.

Легкость окисления низкокипящих спиртов кислородом воздуха до CO_2 и H_2O позволяет рассматривать этот класс органических соединений в качестве экологически чистого топлива для двигателей внутреннего сгорания, а возможность получения спиртов из возобновляемого растительного сырья позволит значительно снизить потребление нефти для этих целей.

3. Дегидрирование.

При пропускании паров спирта над дегидрирующими катализаторами (раскаленная медь, железо, никель) первичные и вторичные спирты дегидрируются с отщеплением двух атомов водорода; при этом первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные — в кетоны:



6.2.6. Отдельные представители и применение одноатомных спиртов

Метиловый спирт, метанол CH_3OH . Прозрачная бесцветная жидкость со слабым спиртовым запахом. Смешивается с водой, ацетоном, спиртами в любых соотношениях. Ядовит.

Основными способами промышленного получения метанола является синтез из оксида углерода и водорода, а также неполное окисление метана. Некоторое количество метилового спирта образуется при сухой перегонке древесины; отсюда и одно из названий метанола — древесный спирт. Это наиболее старый способ его получения.

Метиловый спирт — один из важнейших продуктов химической промышленности. Широко применяется в качестве растворителя, а также для получения формальдегида, метилхлорида, метиламина, метилового эфира акриловой кислоты, диметиланилина и других соединений. Особенно большие количества метанола расходуются для производства формальдегида и в реакциях метилирования. Метанол — один из исходных продуктов в синтезе метионина — важной аминокислоты, стимулирующей рост птиц.

Этиловый спирт, этанол $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$. Жидкость без цвета, со спиртовым запахом, жгучая на вкус. Смешивается с водой в любых соотношениях. Смесь, содержащая 95,6% спирта и 4,4% воды, перегоняется совместно (такие растворы называются азеотропными смесями), отсюда и ее название «спирт-ректификат». Спирт-ректификат широко применяется в пищевой и других отраслях промышленности.

Получить чистый «обезвоженный» этанол удастся только с помощью водоотнимающих средств, например прокаленным сульфатом меди (лабораторный метод), перегонкой смеси спирта, воды и бензола.

В технике и лабораторной практике концентрация этилового спирта равна объемной доле, выраженной в процентах или градусах. Концентрацию спирта в градусах определяют ареометром (спиртометром), градуированным специальным образом.

В промышленности этанол получают гидратацией этилена, брожением пищевого сырья, гидролизом растительных материалов с последующим брожением гидролизата, переработкой сульфитного щелока.

Этиловый спирт — один из основных продуктов, выпускаемых химической и пищевой промышленностью. Этанол используется в производстве дивинила и далее синтетического каучука, этилацетата, диэтилового эфира, хлораля, ацетальдегида, уксусной кислоты и в качестве растворителя. Большие количества этанола, образующегося при брожении пищевого сырья, используются в пищевой промышленности для получения спиртных напитков (водки, ликеров и т. д.), в парфюмерной — для изготовления духов, одеколона и в медицинской промышленности.

Пропиловые спирты. 1-Пропанол (*n*-пропиловый спирт).

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ — бесцветная жидкость с характерным запахом. Хорошо растворим в воде и многих органических растворителях. Пропанол выделяют из сивушного масла и используют для получения пропионового альдегида. 2-Пропанол (изопропиловый спирт) — жидкость без цвета, со спиртовым запахом. Хорошо растворим в воде. Получается путем гидратации пропилена. Применяется в качестве растворителя и для синтезов разнообразных химических продуктов.

Бутиловые спирты. 1-Бутанол, *n*-бутиловый спирт $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—CH}_2\text{OH}$ получается совместно с ацетоном при ацетонобутиловом брожении углеводов. Применяют в качестве растворителя лаков и красок, для синтеза сложных эфиров, масляной кислоты.

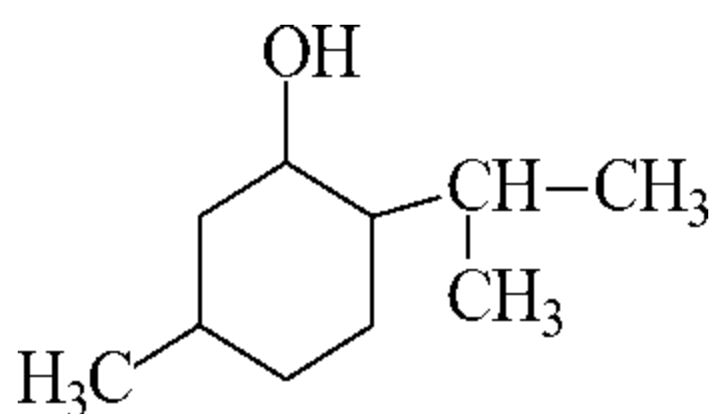
Бутиловые спирты с разветвленной углеродной цепочкой получают гидратацией бутиленов, за исключением изобутилового (2-метил-1-пропанола), который выделяют из сивушных масел или синтезируют из оксида углерода и водорода. Все они применяются для разнообразных синтезов и в качестве растворителей.

Амиловые спирты $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ получают из пентанов C_5H_{12} , выделяемых из легких погоней нефти, хлорированием и последующим омылением или из амиленов C_5H_{10} , содержащихся в продуктах крекинга и пиролиза алканов, сернокислотной гидратацией.

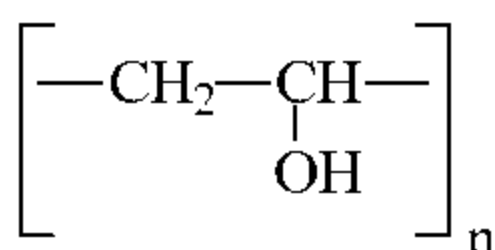
Из сивушных масел выделяют 3-метил-1-бутанол (изоамиловый спирт) и 2-метил-1-бутанол. Первый является исходным продуктом для получения уксусноизоамилового эфира — вещества с приятным «грушевым» запахом, используемого в приготовлении конфет, фруктовых вод, в качестве растворителя и для разнообразных синтезов.

Циклогексанол $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ — бесцветная жидкость со слабым запахом. Плохо растворим в воде. Получают в промышленности гидрированием фенола. Применяется в синтезе адипиновой кислоты, в качестве растворителя масел, жиров, синтетических смол и как добавка при производстве синтетических моющих средств и хозяйственного мыла.

Ментол (2-изопропил-5-метилциклогексанол) — бесцветное кристаллическое вещество с запахом мяты. Получают из масла перечной мяты. Обладает оптической активностью. Применяют в пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности.



Поливиниловый спирт — полимер винилового спирта — белый порошок, растворимый в воде. Получают омылением поливинилацетата. Применяют в производстве синтетических волокон и лекарственных препаратов.



Аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—OH}$. Простейший представитель одноатомных ненасыщенных спиртов. Жидкость с резким запахом. Хорошо растворим в воде.

Получается аллильным хлорированием пропилена и щелочным гидролизом образовавшегося аллилхлорида.

Аллиловый спирт обладает высокой реакционной способностью, содержит в молекуле две функциональные группы: двойную связь и гидроксильную группу. Для него характерны реакции, которые были рассмотрены ранее для каждой из этих групп.

Аллиловый спирт применяется для получения пропанола, акролеина, глицерина, в производстве смол, парфюмерной промышленности.

Бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{OH}$. Бесцветная жидкость с приятным запахом. Плохо растворим в воде. Широко распространен в природе, входит в состав эфирных масел, принимает участие в формировании запаха цветов, составной компонент ароматизирующих веществ пшеничного хлеба.

В промышленности получают омылением бензилхлорида.

Химические свойства бензилового спирта связаны с наличием в его формуле гидроксигруппы и бензольного ядра. Вступает во все реакции, характерные для первичных спиртов и производных бензола. Близкое соседство бензольного ядра и гидроксигруппы приводит к повышенной подвижности последней в реакциях замещения. Применяется в парфюмерной промышленности.

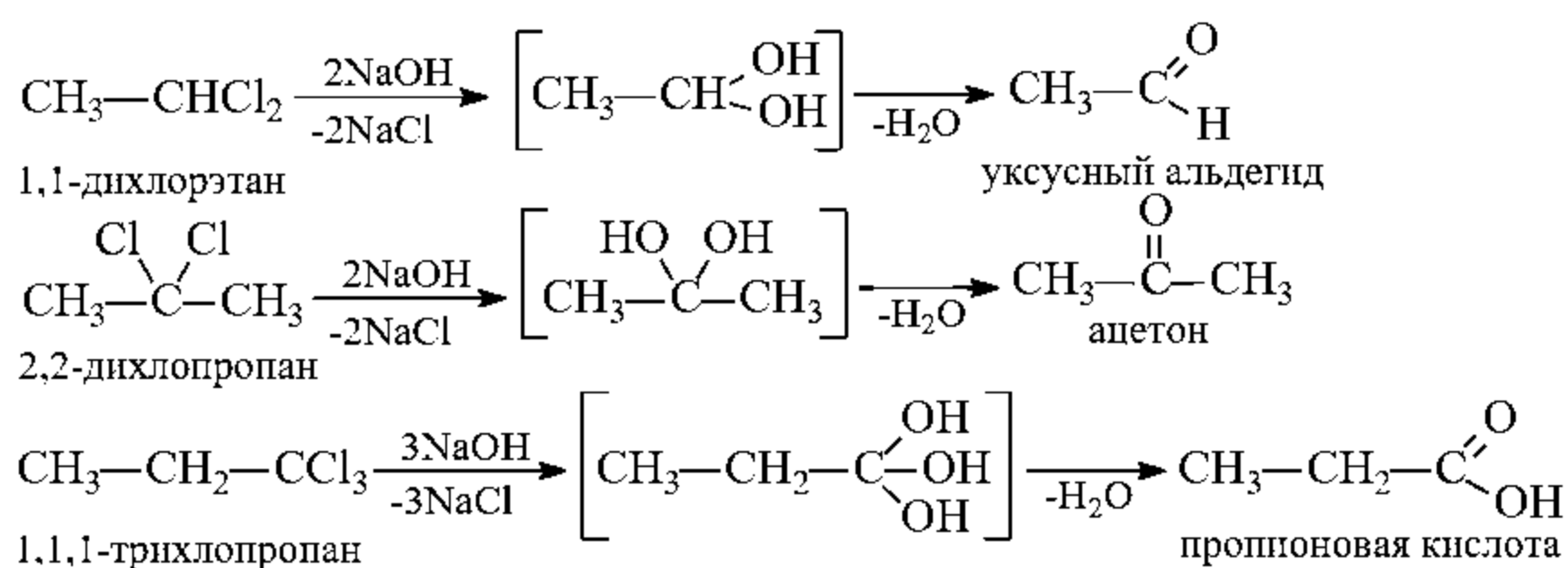
Высшие спирты. **Цетиловый спирт** (1-гексадеканол, пальмитиловый спирт, гексадециловый спирт $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{14}\text{—CH}_2\text{OH}$). Получают гидрогенизацией жирных кислот кокосового, талового масел, китового жира, гидрированием пальмитиновой кислоты.

Применяют для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ), пластификаторов, в качестве антисептического средства, как компонент косметических препаратов.

6.3. Многоатомные спирты

Многоатомными спиртами (полиолами) называют органические соединения, содержащие две и более гидроксильные группы.

У одного атома углерода в молекуле многоатомного спирта может содержаться не более одной гидроксильной группы. Спирты, содержащие две или три геминальные гидроксильные группы (1,1-диолы; 1,1,1-триолы), выделить в свободном состоянии не удастся, поскольку в момент образования они отщепляют воду и превращаются в альдегиды, кетоны или карбоновые кислоты:



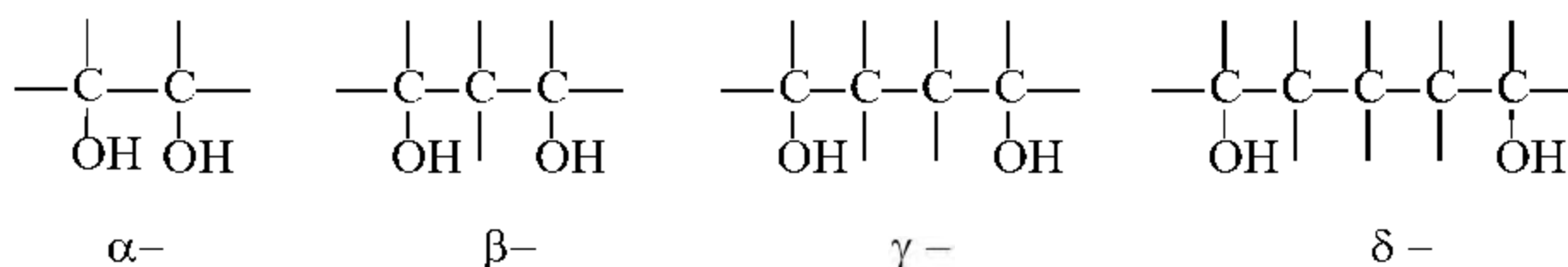
Следует отметить, что существует неустойчивый 1,1-метандиол (гидрат муравьиного альдегида) и устойчивый 2,2,2-трихлор-1,1-этандиол (гидрат хлораля) (см. главу «Карбонильные соединения»).

Эфиры 1,1-диолов (ацетали) выделены в свободном состоянии; они достаточно устойчивы.

6.3.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

По количеству гидроксильных групп многоатомные спирты классифицируются на двухатомные (диолы или гликоли — содержат две гидроксильные группы), трехатомные (триолы — три гидроксильные группы), четырехатомные (тетраолы), пятиатомные (пентаолы или пентиты) и шестиатомные (гексаолы или гекситы).

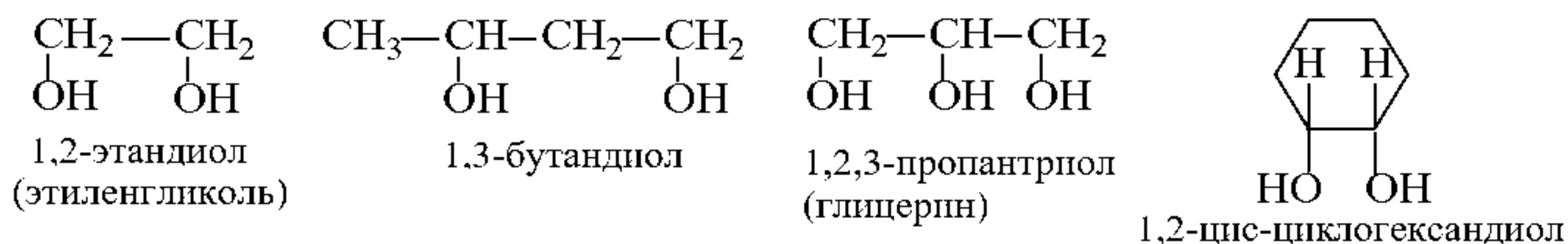
Двухатомные гликоли по взаимному расположению гидроксильных групп подразделяются на α -, β -, γ - и δ -гликоли:



Название «гликоли» возникло от греческого $\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}$ — сладкий.

По ИЮПАК для наименования многоатомных спиртов к суффиксу -ол прибавляют приставку ди-, три- и т. д., соответствующую количеству гидроксильных групп, положение которых указывается цифрами.

Для наименования отдельных спиртов широко применяются исторические названия:



По рациональной номенклатуре наименование диолов строится как производное от названия соответствующего этиленового углеводорода с добавлением слова «гликоль» — этиленгликоль, пропиленгликоль и т. д. Как правило, этот способ применяется для наименования диолов простого строения, у которых гидроксигруппы расположены у соседних углеродных атомов (α -гликоли).

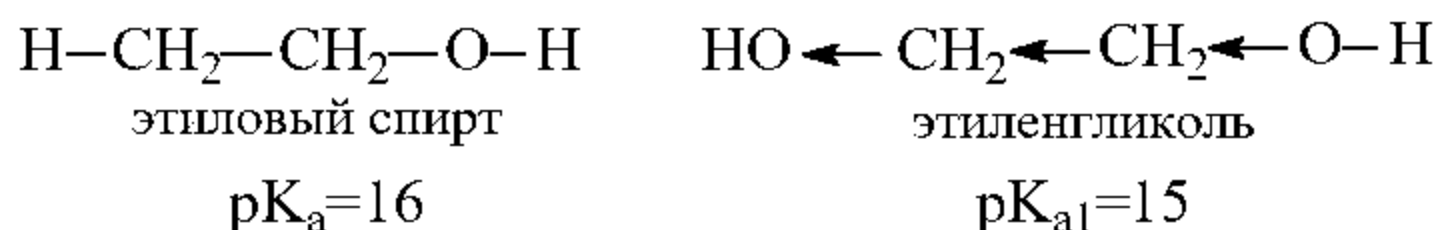
Диолы, содержащие гидроксильные группы у соседних третичных углеродных атомов, получили название пинаконов:



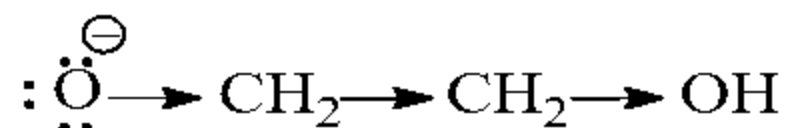
Изомерия многоатомных спиртов обусловлена строением углеродного скелета и различиями в положениях гидроксильных групп, а также их пространственным расположением.

6.3.2. Электронное строение многоатомных спиртов

Замена атома водорода в углеводородном радикале молекулы спирта на электроотрицательную гидроксильную группу с $-I$ -эффектом увеличивает кислотные свойства О-Н-связи и константу кислотной диссоциации многоатомных спиртов по первой ступени:



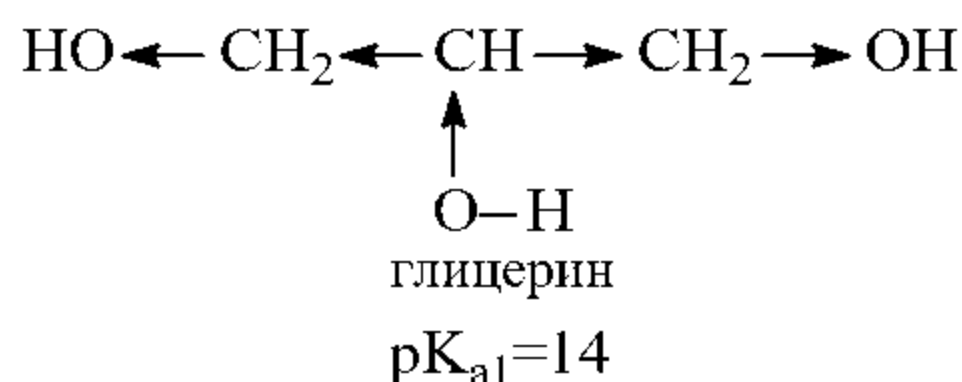
Константа кислотной диссоциации полиолов по второй ступени значительно уменьшается из-за электронодонорных свойств отрицательно заряженного атома кислорода образовавшегося алкоголята (+I-эффект):



По этой же причине усиливаются электронодонорные свойства гидроксильной группы.

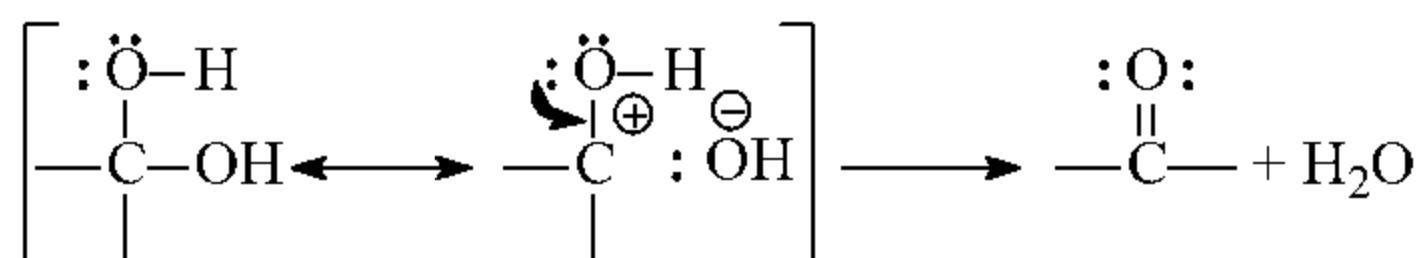
Поэтому повышенные кислотные свойства многоатомных спиртов проявляются только для одной гидроксильной группы.

Увеличение количества гидроксильных групп в молекуле спирта еще в большей степени увеличивает кислотность О–Н-связи и константу кислотной диссоциации первой ступени полиола, причем более высокой кислотностью обладает группа ОН, расположенная среди других гидроксильных групп:



Как и в одноатомных спиртах, свойства гидроксильных групп и полиолов зависят от природы атома углерода, соединенного с гидроксилом (первичный, вторичный, третичный).

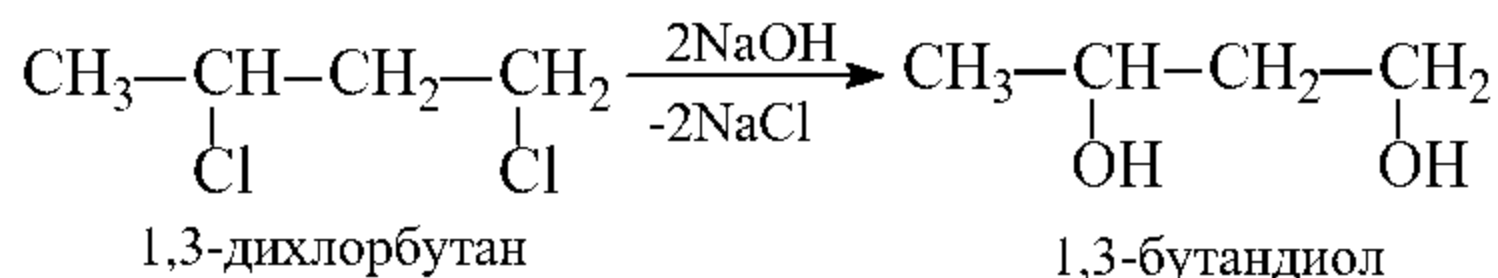
Высокий положительный заряд на атоме углерода, содержащего две или три гидроксильные группы и повышенная кислотность О–Н-связи способствуют изомеризации геминальных диолов и триолов соответственно в оксосоединения и карбоновые кислоты:



6.3.3. Способы получения многоатомных спиртов

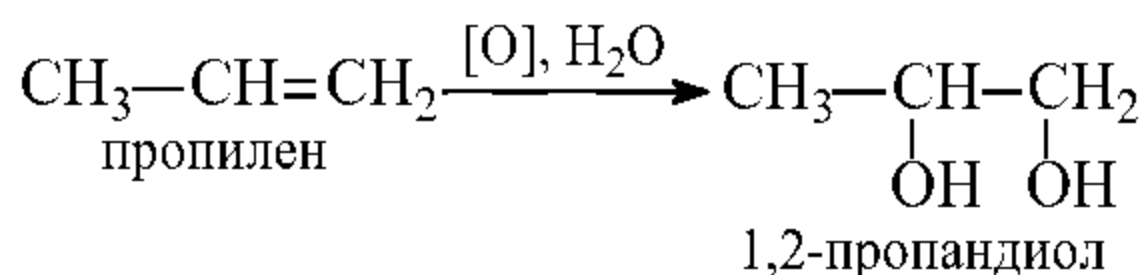
Получают многоатомные спирты теми же способами, что и одноатомные, с той лишь разницей, что в молекулу вводится не одна, а несколько гидроксильных групп.

1. Гидролиз галогенуглеводородов:



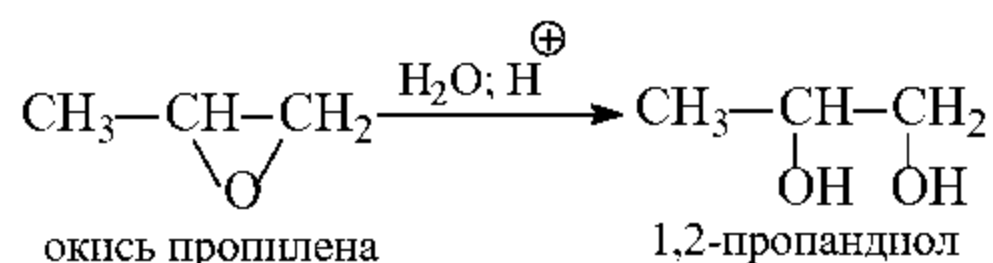
Проводят под действием водных растворов щелочей.

2. Гидроксилирование алкенов (реакция Вагнера):



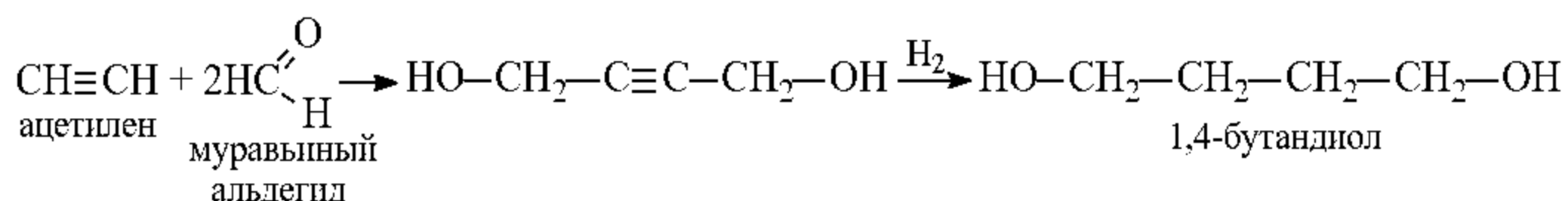
В качестве окислителей применяется щелочной раствор KMnO_4 или H_2O_2 .

3. Получение из α -оксидов:



При гидратации α -оксидов образуются α -гликоли.

4. Отдельные представители этой группы соединений получают оригинальными методами:



6.3.4. Физические свойства многоатомных спиртов

Наличие в органической молекуле нескольких гидроксильных групп увеличивает межмолекулярные взаимодействия за счет водородных связей, и поэтому низшие гликоли представляют собой вязкие жидкости с более высокими температурами кипения, чем одноатомные спирты, а тетраолы, пентиты и гекситы — бесцветные кристаллические вещества.

Все многоатомные спирты хорошо растворяются в воде за счет образования с ней водородных связей, многие полиолы обладают сладким вкусом.

6.3.5. Химические свойства многоатомных спиртов

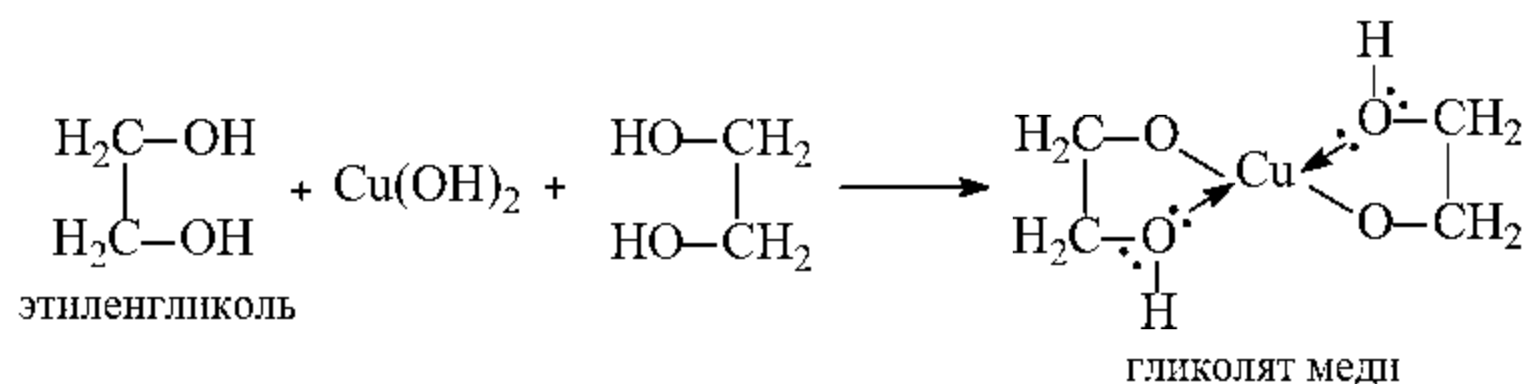
Химические свойства многоатомных спиртов близки к свойствам одноатомных, но обладают более кислыми и менее основными свойствами.

При протекании внутримолекулярной реакции дегидратации промежуточно образующиеся енольные соединения изомеризуются до карбониллов.

В реакциях может участвовать одна или несколько гидроксильных групп.

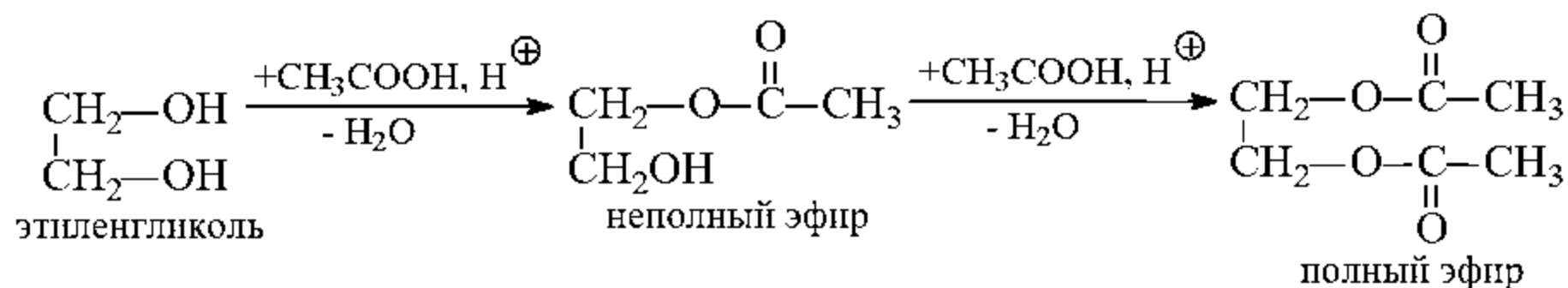
6.3.5.1. Кислотность

Повышенная подвижность атомов водорода гидроксильных групп обуславливает получение алкоголятов не только при взаимодействии со щелочными металлами и их гидроксидами, но и с гидроокисями тяжелых металлов с образованием комплексных соединений «хелатного» (клешневидного) типа:

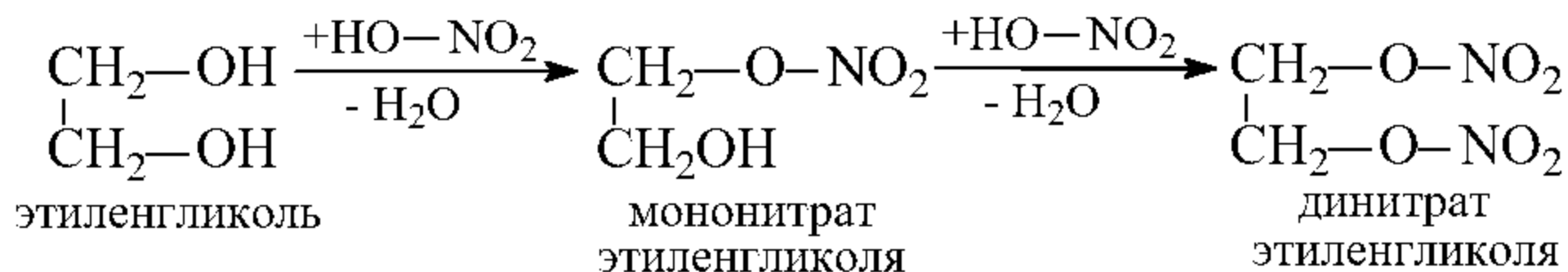


6.3.5.2. Образование сложных эфиров

С органическими кислотами и их производными (ангидриды или хлорангидриды кислот, сложные эфиры) многоатомные спирты образуют сложные эфиры:

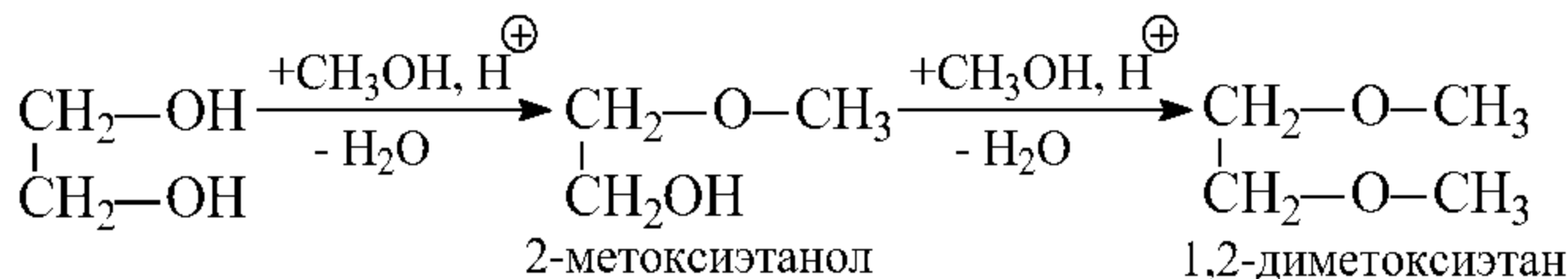


Сложные эфиры образуются и при взаимодействии полиолов с минеральными кислотами:



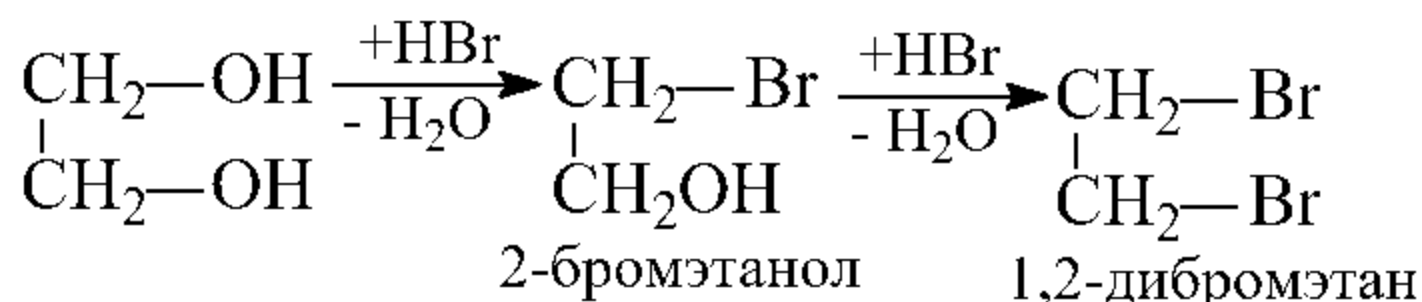
6.3.5.3. Алкилирование

Многоатомные спирты при взаимодействии с алкилирующими реагентами (алкилгалогенидами или спиртами в кислой среде) образуют моно- или диалкилпроизводные:



6.3.5.4. Галогенирование

При взаимодействии с галогеноводородами гидроксильные группы полиолов замещаются на галоген:

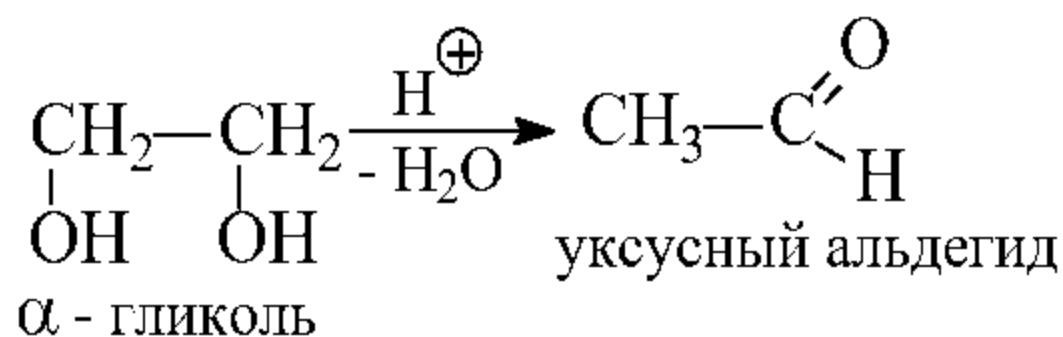


6.3.5.5. Дегидратация

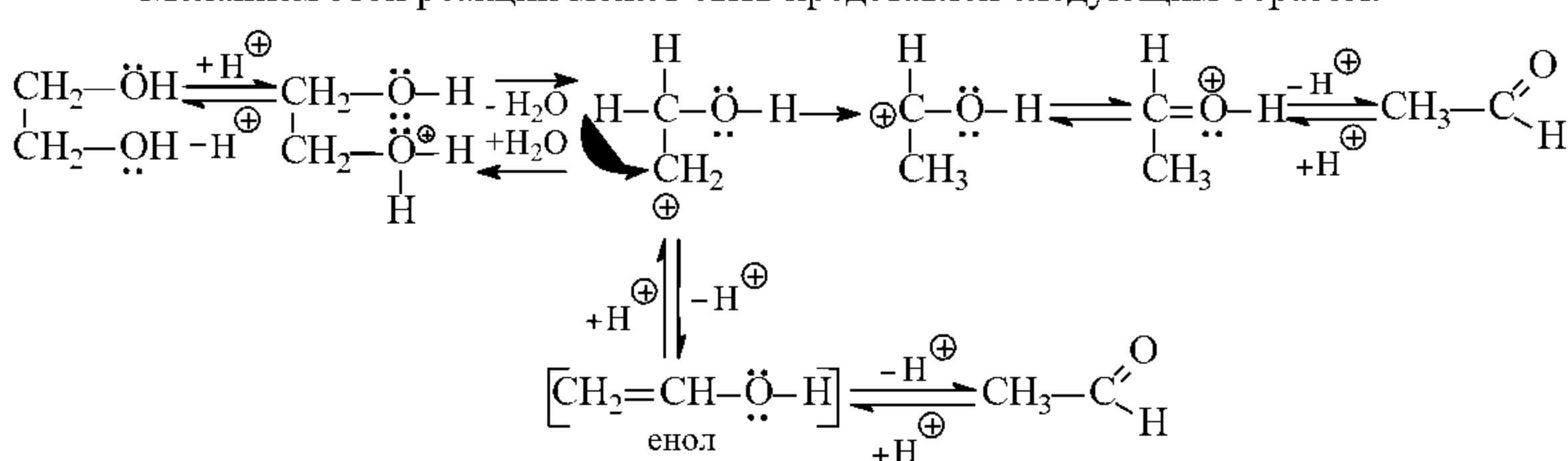
В присутствии водоотнимающих средств (кислоты, Al_2O_3 , ZnCl_2) многоатомные спирты подвергаются внутри- или межмолекулярной дегидратации.

Направление протекания реакции и характер образовавшихся продуктов зависят от условий проведения процесса и строения полиола.

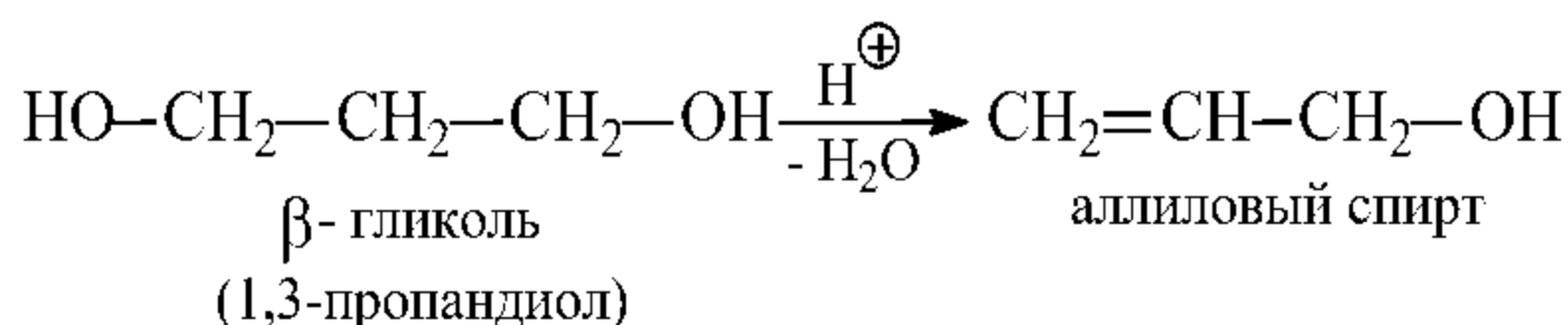
1. Внутримолекулярная дегидратация.



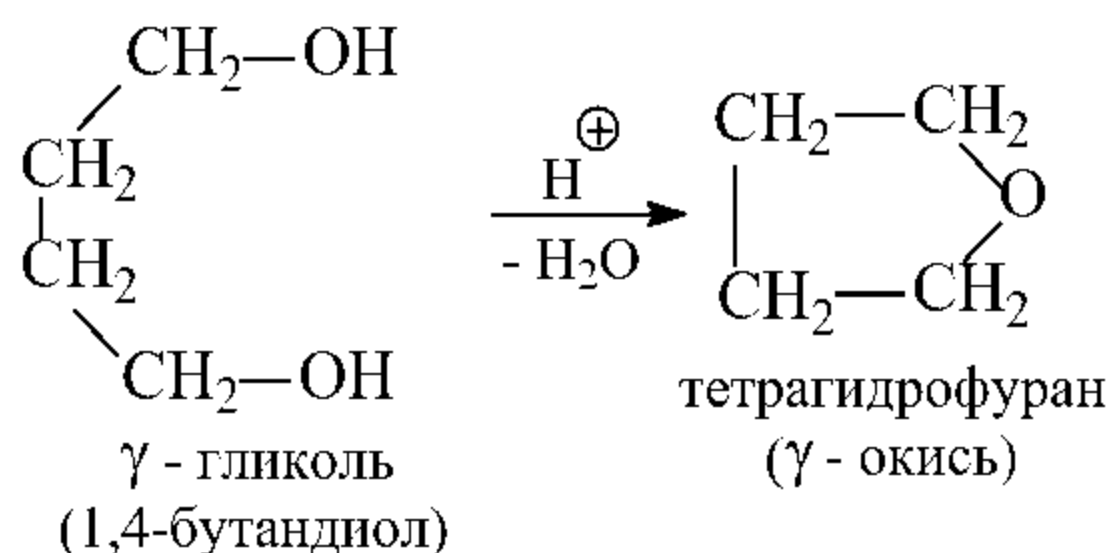
Механизм этой реакции может быть представлен следующим образом:



Дегидратация β-гликолей приводит к образованию непредельных спиртов:

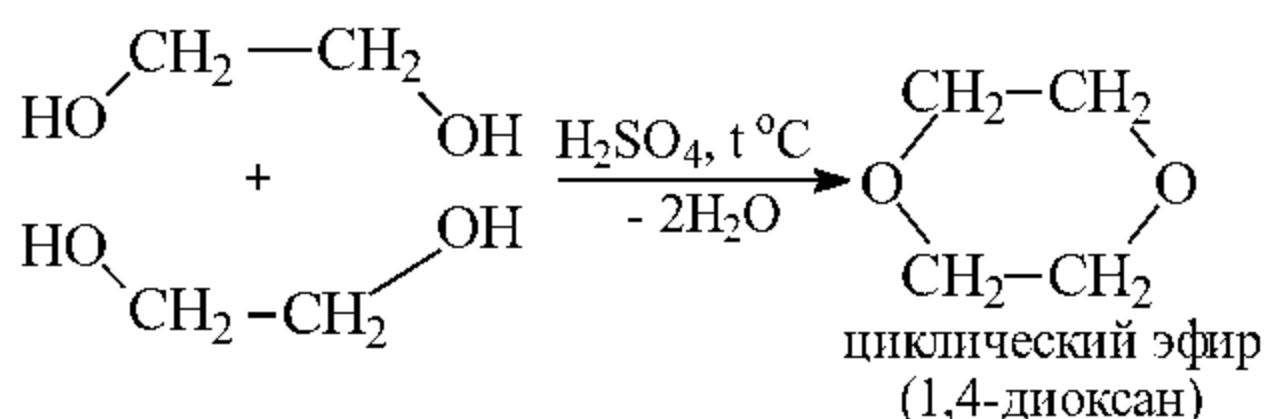
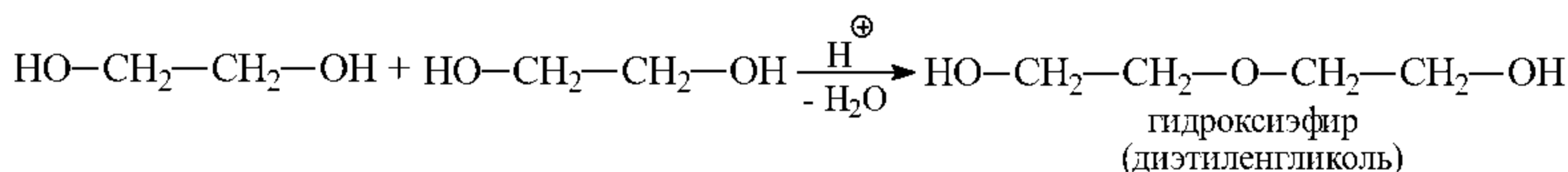


Отнятие воды от γ -гликолей приводит к образованию внутренних циклических эфиров из-за близкого расположения в пространстве гидроксильных групп по механизму межмолекулярной дегидратации одноатомных спиртов:



2. Межмолекулярная дегидратация.

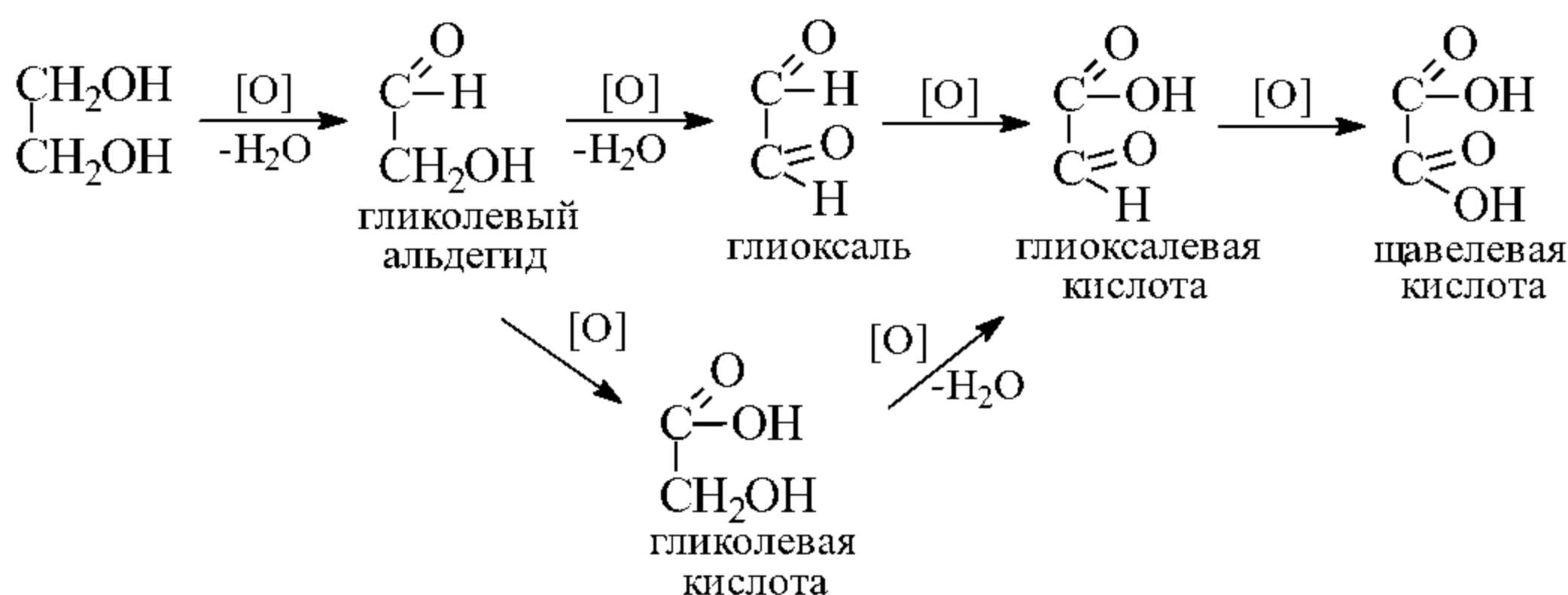
При межмолекулярной дегидратации в кислой среде образуются гидрокси- или циклические простые эфиры:



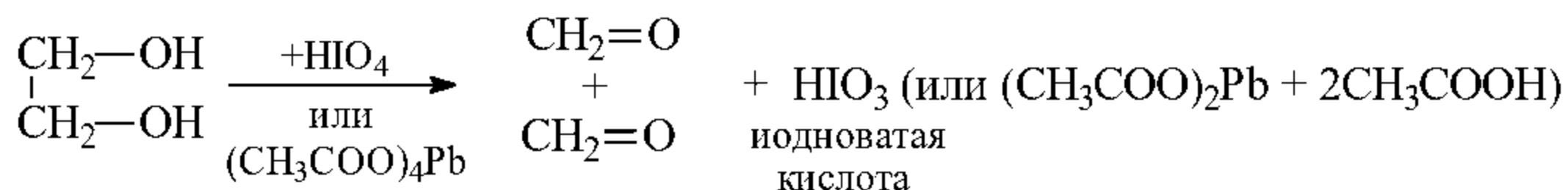
6.3.5.6. Окисление

При окислении многоатомных спиртов расщепление С–Н-связи происходит у обоих гидроксилсодержащих атомов углерода с образованием продуктов различной степени окисления.

Например, окисление этиленгликоля азотной кислотой или CrO_3 может привести к следующей смеси:



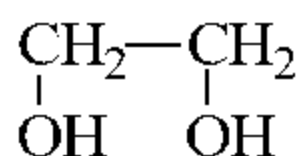
Вицинальные диолы (гидроксильные группы расположены у соседних атомов углерода) дают характерную реакцию окисления при взаимодействии с йодной кислотой (HIO_4) или тетраацетатом свинца ($(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$). В присутствии каждого из этих реагентов разрывается связь между гидроксилсодержащими атомами углерода с образованием карбонильных соединений:



Обе реакции протекают количественно и применяются при изучении структуры соединений с вицинальными диольными группами.

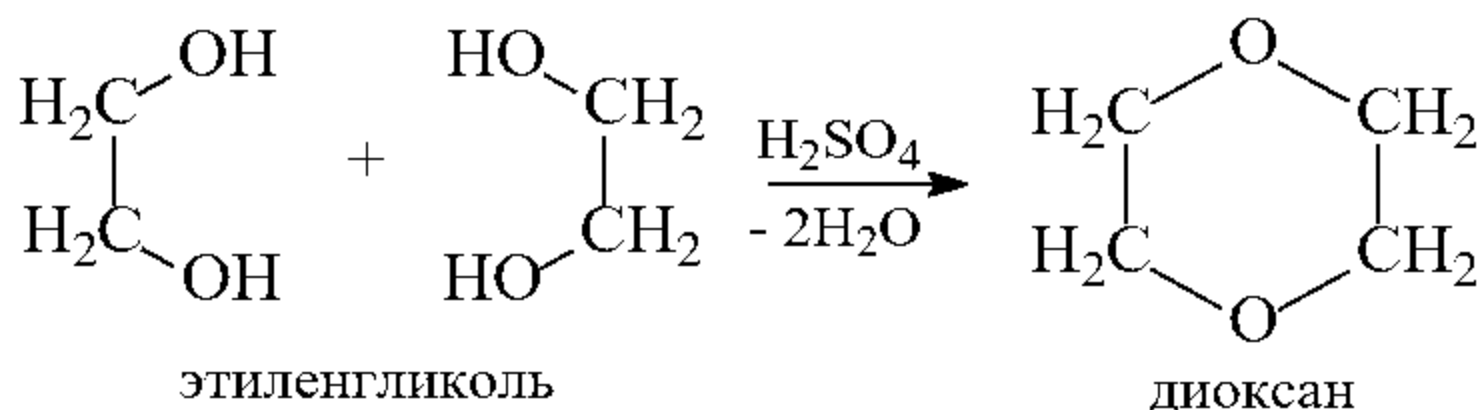
6.3.6. Отдельные представители и применение многоатомных спиртов

Этиленгликоль (1,2-этандиол). Простейший и наиболее важный представитель гликолей. Это бесцветная вязкая ядовитая жидкость, не имеет запаха, легко смешивается с водой.



Основной промышленный способ получения этиленгликоля — гидратация окиси этилена, которую проводят избытком воды в присутствии серной или фосфорной кислоты при нагревании ($50\text{--}100^\circ\text{C}$).

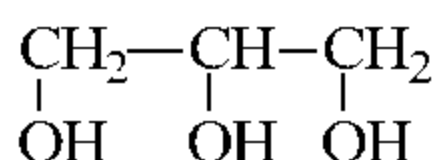
Этиленгликоль — важный продукт в химической промышленности. Широкое применение нашли разнообразные эфиры этиленгликоля. Диоксан — простой циклический эфир этиленгликоля, используется в качестве растворителя, получают реакцией дегидратации при перегонке последнего с серной кислотой:



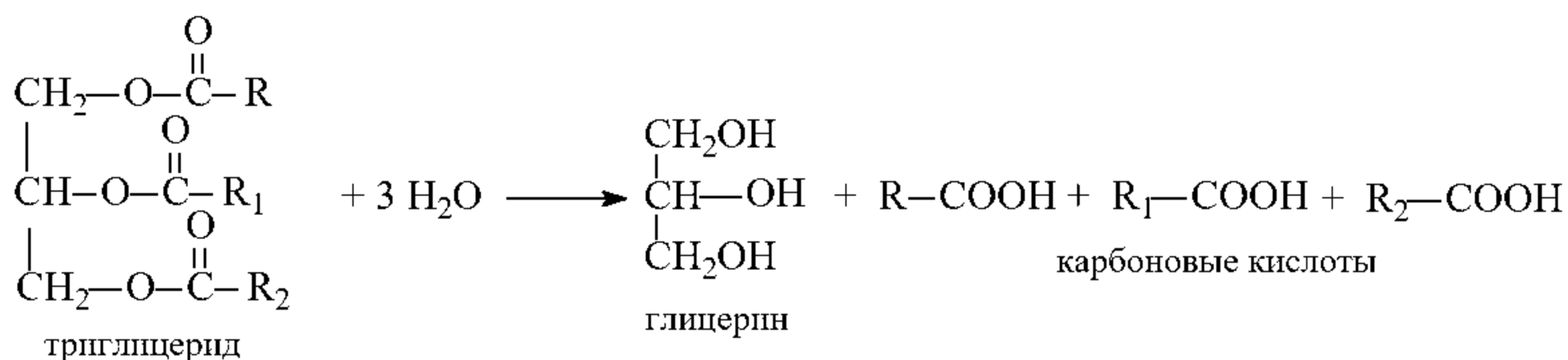
Эфиры этиленгликоля и двухосновных кислот идут на изготовление пленкообразующих веществ и синтетических волокон. Этиленгликоль употребляется в текстильной, косметической и табачной промышленности в качестве гигроскопического вещества.

Водные растворы этиленгликоля замерзают при температурах ниже нуля (50% -ный при -37°C), что позволяет применять их для приготовления антифризов — замерзающих при низких температурах жидкостей, используемых для охлаждения двигателей внутреннего сгорания.

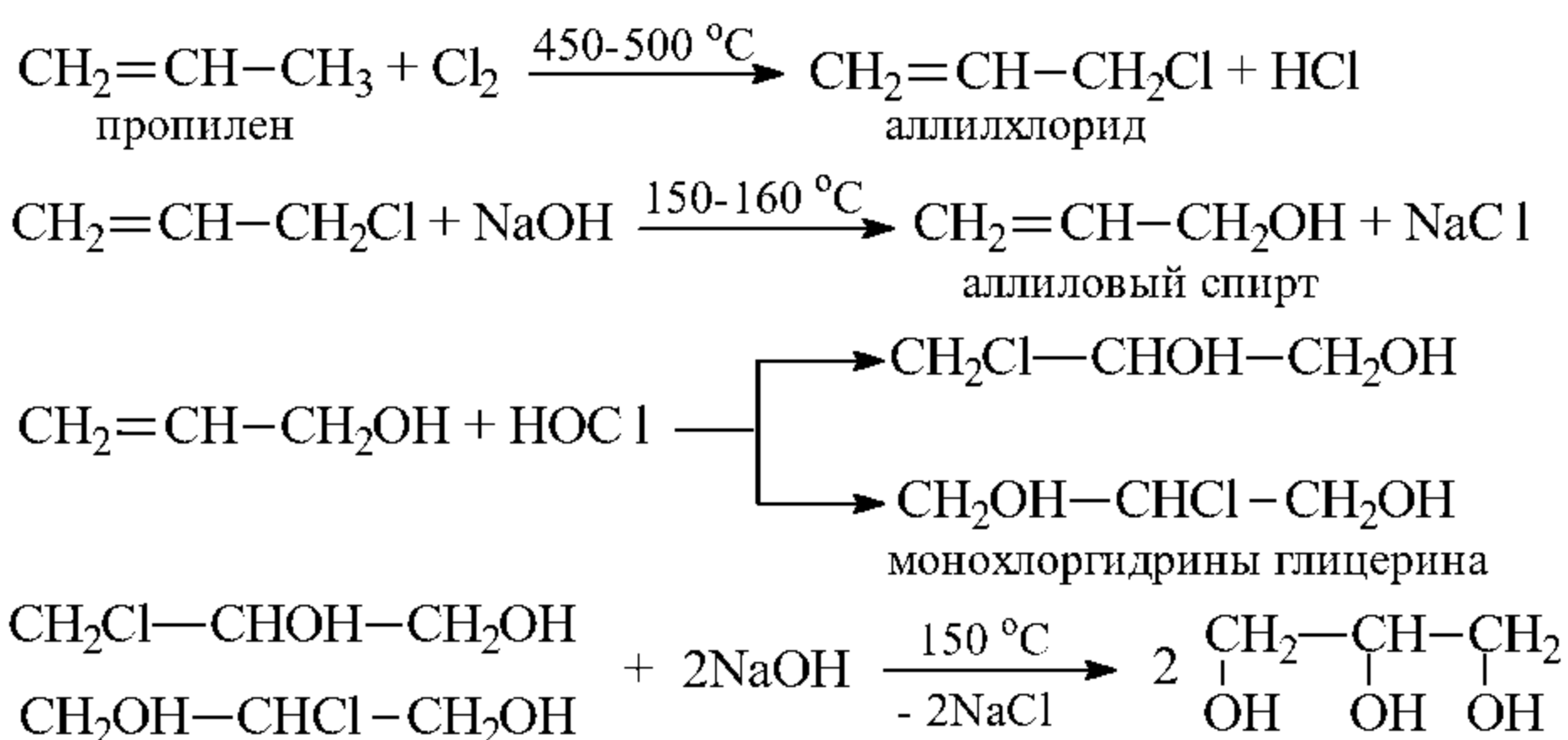
Глицерин (1,2,3-Пропантриол). Единственный практически важный представитель трехатомных спиртов. Сиропообразная сладкая жидкость, без цвета, хорошо растворимая в воде. Водные растворы глицерина замерзают при низких температурах (67% -ный раствор при $-46,5^\circ\text{C}$), применяются в качестве антифризов.



Глицерин широко распространен в природе, является основным спиртом, участвующим в построении молекул различных групп липидов. В промышленности глицерин получают гидролизом ацилглицеринов (триглицеридов):

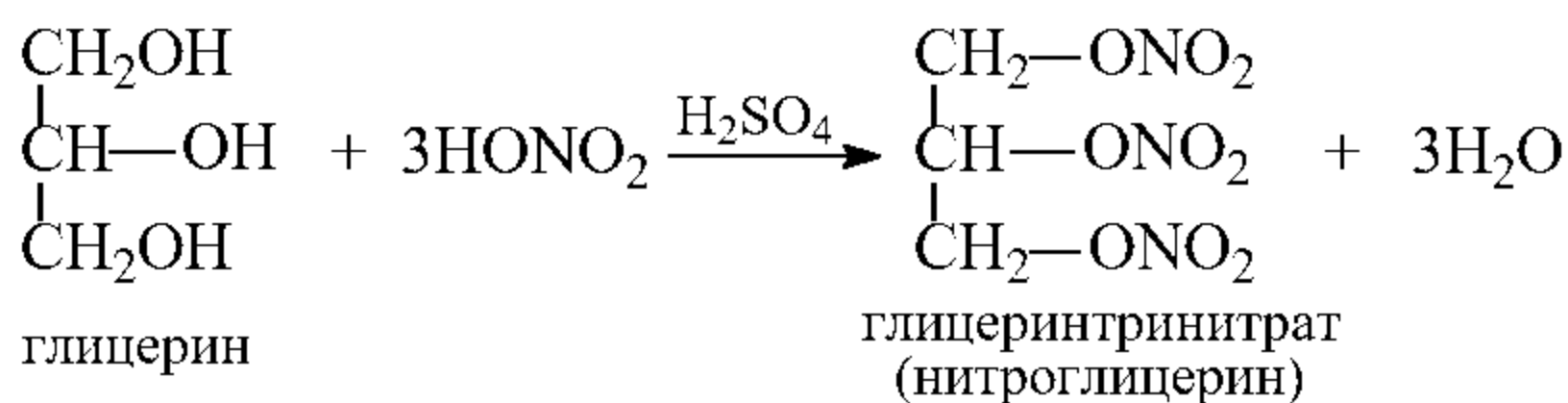


Это старый способ, не утративший своего значения и в настоящее время. Однако получение глицерина гидролизом триглицеридов связано с использованием для технических целей больших количеств ценных пищевых продуктов — жиров и масел, поэтому этот способ заменяется синтетическим, основным сырьем в котором является пропилен:



Глицерин широко применяется во многих отраслях промышленности. Основное его количество расходуется для получения производных — глифталевых смол, нитроглицерина. Глифталевые смолы (глифтали) — полиэфиры глицерина и фталевой кислоты — применяются для изготовления лаков.

Глицеринтринитрат, или, как его называют в технике, нитроглицерин* — сложный эфир глицерина и азотной кислоты, получают действием азотной кислоты в присутствии серной кислоты на глицерин:



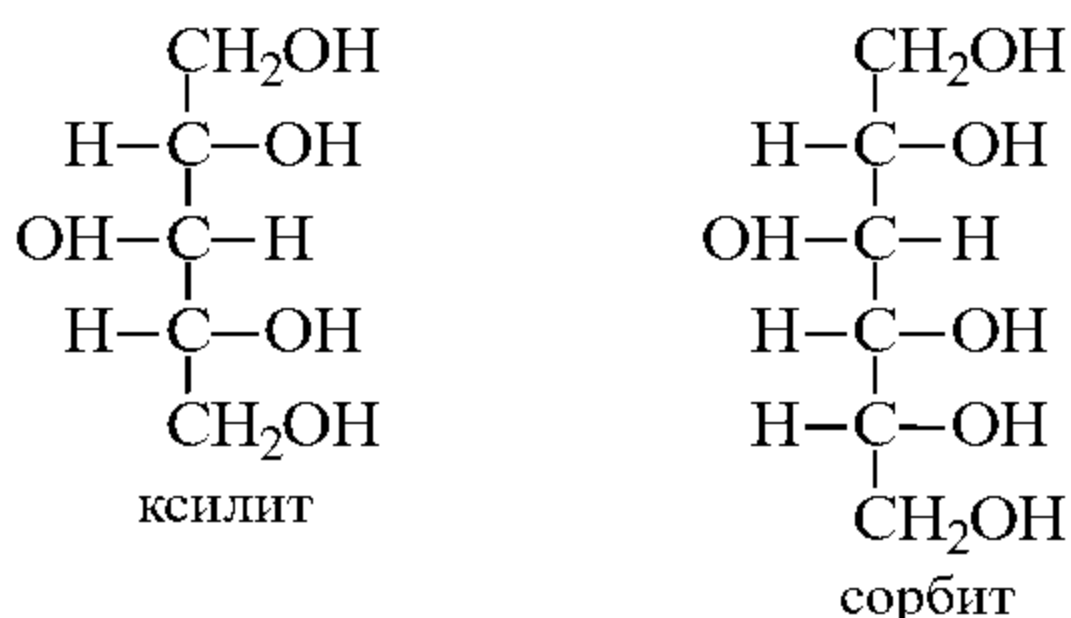
Глицеринтринитрат — взрывчатое вещество огромной силы (взрывается от легкого толчка). Для взрывных работ часто применяется смесь, состоящая из 75% нитроглицерина и 25% инфузорной земли, называемая динамитом, которая безопаснее в работе. Нитроглицерин не является нитросоединением. Нитросоединения содержат в молекуле группу NO_2 , азот которой непосредственно связан с углеродным атомом.

В пищевой промышленности глицерин используется для приготовления ликеров и безалкогольных напитков, в бумажной и кожевенной — для предохранения материала

* Нитроглицерин не является нитросоединением. Нитросоединения содержат в молекуле группу NO_2 , азот которой непосредственно связан с углеродным атомом.

от высыхания. Он входит в состав многих косметических препаратов и широко применяется в качестве смягчающего кожу вещества.

Ксилит (1,2,3,4,5-пентанпентаол) и сорбит (1,2,3,4,5,6-гексангексаол) получается восстановлением соответствующих моносахаридов ксилозы и глюкозы (см. главу «Углеводы»):



Спирты содержат асимметрические атомы углерода, образуют стереоизомеры и обладают оптической активностью (подробнее см. главу «Оптическая изомерия»).

По внешнему виду это бесцветные кристаллические соединения, хорошо растворяются в воде и обладают сладким вкусом.

Сорбит широко распространен в природе, входит в состав многих плодов и ягод (в плодах рябины до 7% сорбита) и является первым полупродуктом при производстве аскорбиновой кислоты (витамина С).

Ксилит и сорбит применяются больными диабетом в качестве заменителя сахара, для приготовления кондитерских изделий, напитков, зубных паст.

ГЛАВА 7. ФЕНОЛЫ. НАФТОЛЫ

Фенолами называют производные бензола с замещением одного или нескольких атомов водорода бензольного кольца на гидроксильную группу.

Нафтолы — производные нафталина с замещением водорода на гидроксильную группу.

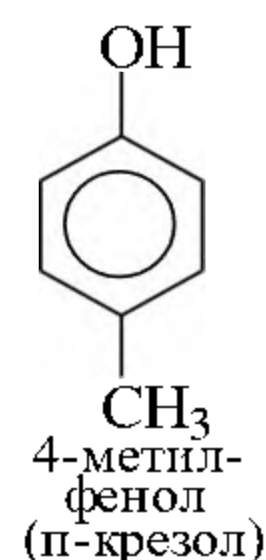
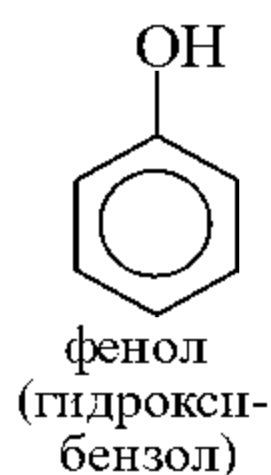
7.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

По количеству гидроксильных групп в молекуле фенолы подразделяются на одноатомные, двухатомные и трехатомные.

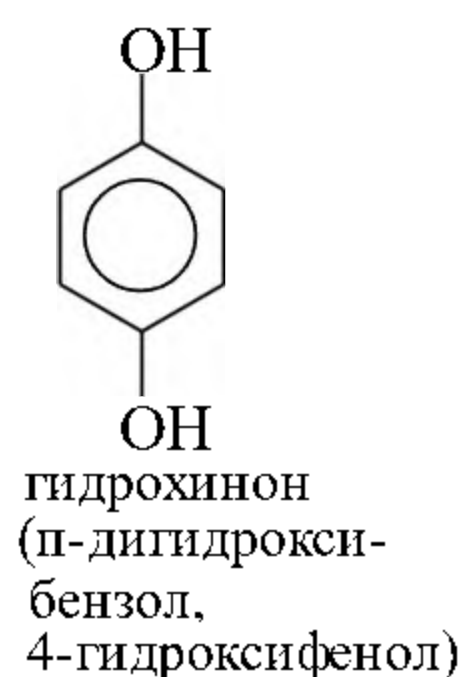
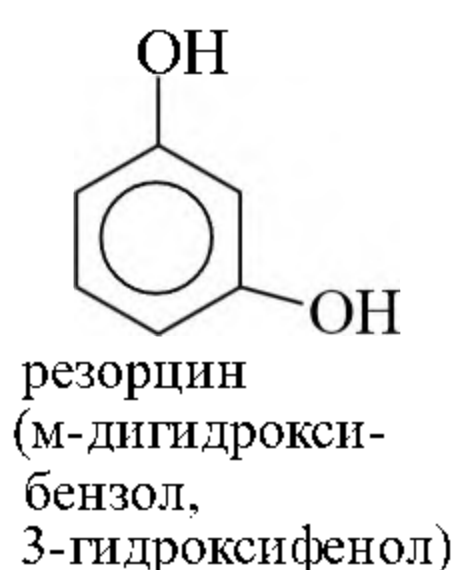
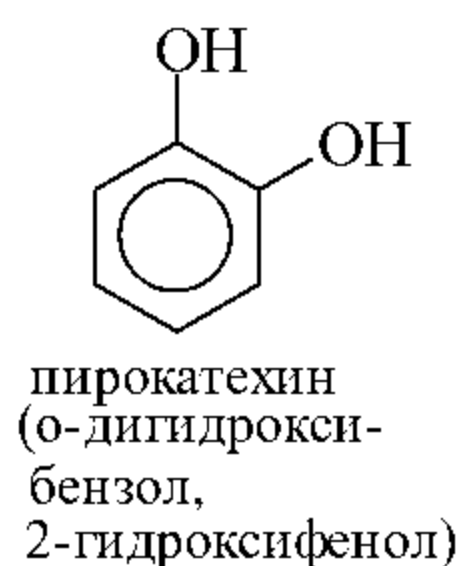
Фенольные соединения чаще всего называют так же, как производные фенола — с названием заместителя и его положения в бензольном кольце (при этом атом углерода, соединенный с фенольным гидроксильным, имеет первый порядковый номер).

Ряд фенольных соединений имеют специальные названия. В некоторых случаях фенольные соединения называют с использованием приставки гидрокси-.

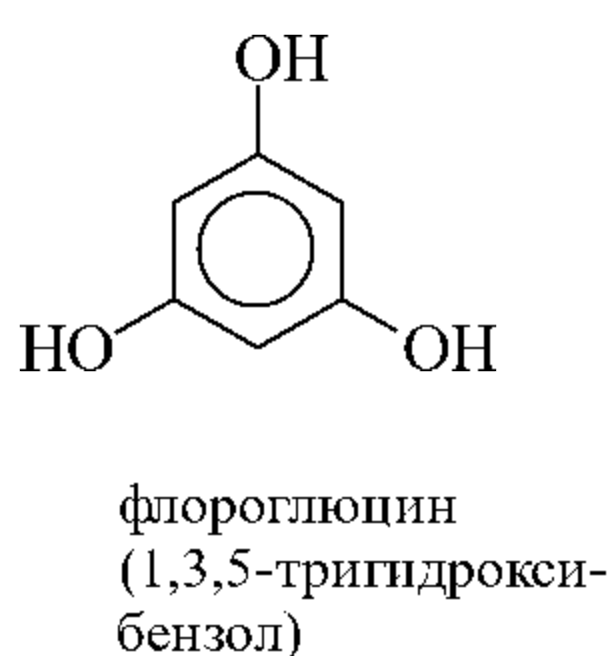
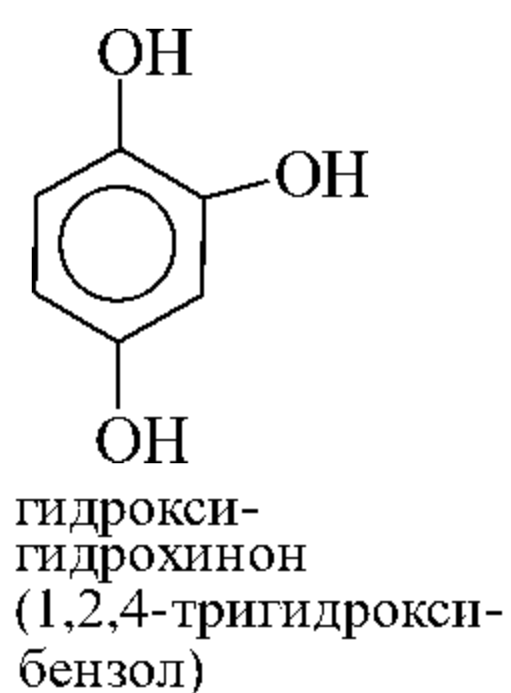
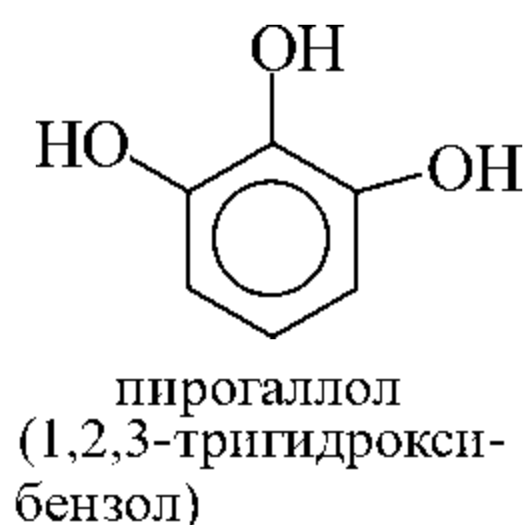
Одноатомные фенолы



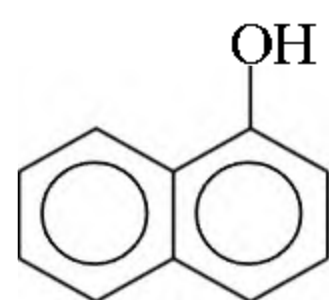
Двухатомные фенолы



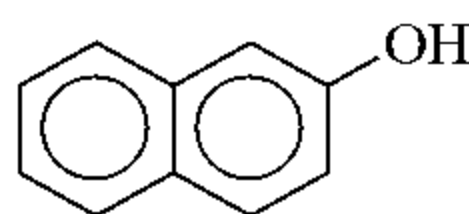
Трехатомные фенолы



Нафтолы

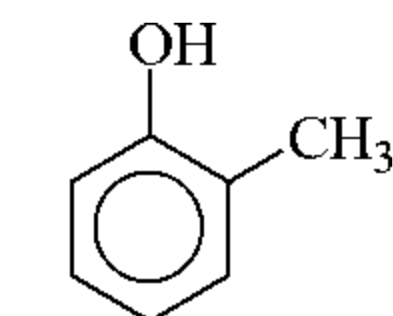


α -нафтол
1-нафтол

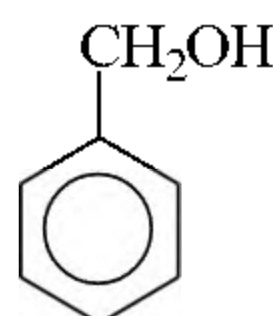


β -нафтол
2-нафтол

Изомерия фенолов и нафтолов связана с различным положением гидроксильных групп в кольце, а также со строением и положением заместителей. Фенолы, кроме этого, могут быть изомерны ароматическим спиртам:



о-крезол



бензиловый
спирт

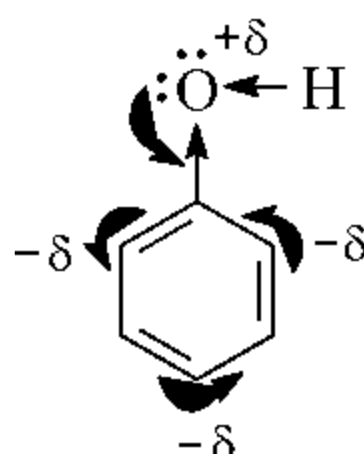
7.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций фенольных соединений

Свойства фенолов и нафтолов связаны с наличием в молекуле гидроксильной группы и ароматического ядра.

Из-за присутствия в молекуле фенола или нафтола гидроксильной группы эти соединения обладают кислотно-основными свойствами и реагируют со щелочами, алкилирующими и ацилирующими реагентами, проявляют восстановительные свойства. Ароматическое кольцо вступает в реакции электрофильного замещения и присоединения.

Вместе с тем в соответствии с теорией А. М. Бутлерова атомы и группы атомов оказывают взаимное влияние друг на друга, изменяя свойства молекулы.

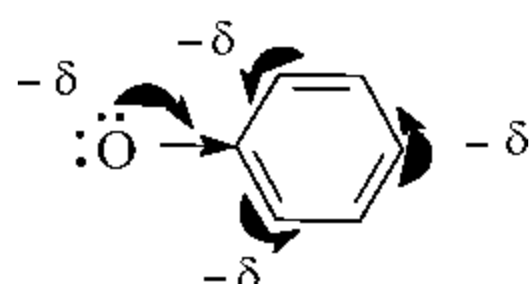
Под влиянием n - π -сопряжения неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы с π -связью ароматического ядра появляется частичный положительный заряд на атоме кислорода, вызывающий значительную поляризацию О-Н-связи (статический фактор) и увеличение кислотных свойств фенольных соединений в сто миллионов раз ($K_a^{\text{фенола}} \sim 1 \cdot 10^{-10}$, $K_a^{\text{спирта}} \sim 1 \cdot 10^{-18}$):



Необходимо отметить, что за счет большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с углеродом ОН-группа оттягивает на себя электронную плотность бензольного кольца ($-I$ -эффект), но n - π -сопряжение подавляет влияние $-I$ -эффекта и способствует увеличению общей электронной плотности бензольного кольца ($+M$ -эффект ОН-группы), что увеличивает скорость реакций электрофильного замещения.

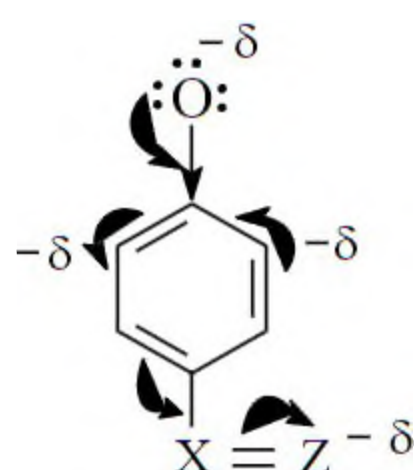
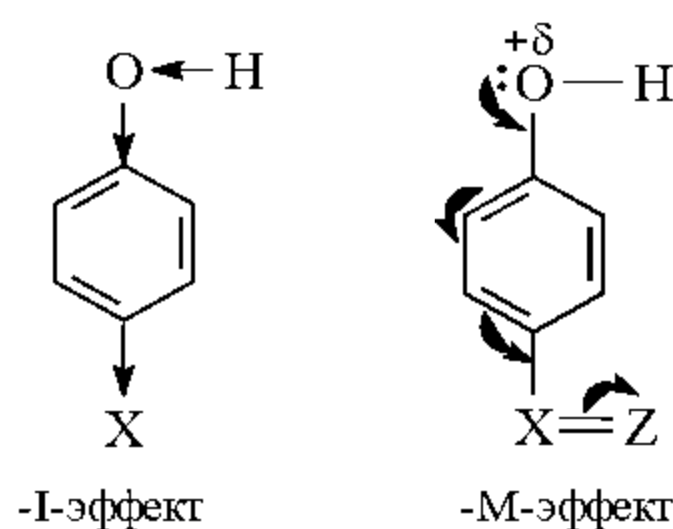
Наибольшая электронная плотность в o - и p -положениях способствует преимущественному образованию o - и p -изомеров продуктов реакций (см. материал о влиянии заместителей I рода на реакции электрофильного замещения в производных бензола).

Образованию фенолят-иона способствует делокализация (в отличие от спиртов) отрицательного заряда атома кислорода среди атомов углерода бензольного кольца (динамический фактор):

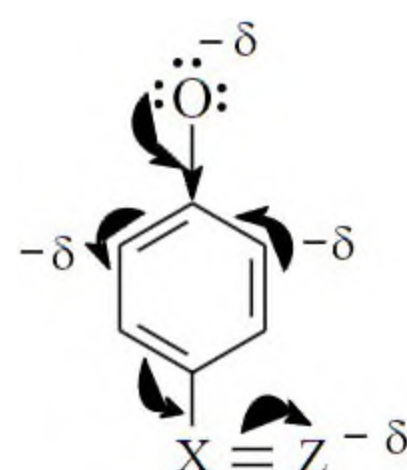


Высокая электронная плотность ароматического ядра значительно увеличивает скорость реакций электрофильного замещения, особенно в *o*- и *p*-положениях по отношению к фенольному гидроксилу.

Замена атома водорода бензольного кольца на электроотрицательные заместители повышает кислотные свойства фенольного гидроксила из-за усиления поляризации ОН-связи, а при наличии заместителей в орто- и пара-положениях дополнительно к $-I$ -эффекту заместителя накладывается $-M$ -эффект, увеличивающий $n-\pi$ -сопряжение гидроксильной группы с π -связями ароматического кольца (статические факторы):

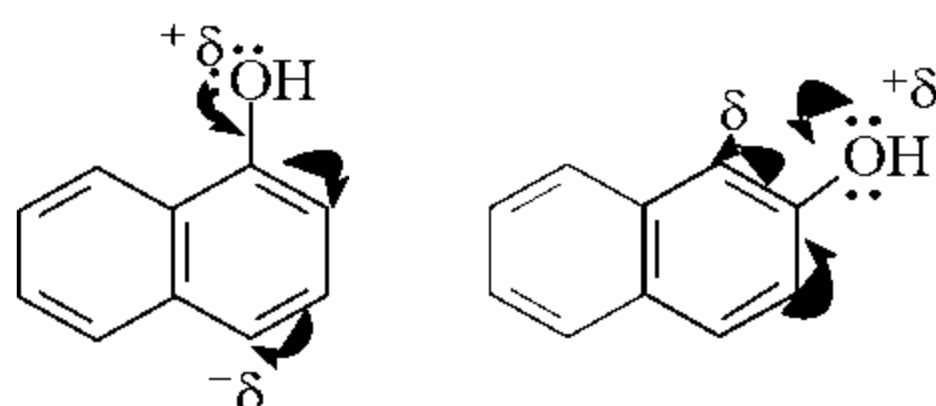


Наиболее важный вклад в усиление кислотных свойств фенольных соединений вносит эффект $n-\pi$ -сопряжения неподеленной пары электронов отрицательно заряженного атома кислорода с π -системой ароматического кольца и заместителя ($-M$ -эффект), увеличивающий степень делокализации отрицательного заряда (динамический фактор):



Введение электронодонорных заместителей уменьшает кислотные свойства фенола из-за противодействия поляризации ОН-связи, эффекту $n-\pi$ -сопряжения гидроксильной группы (статические факторы) и делокализации отрицательного заряда фенолят-аниона (динамический фактор) (табл. 13).

В нафтолах $n-\pi$ -сопряжение протекает в меньшей степени из-за ослабленных ароматических свойств нафталинового ядра:



Фенольные соединения с трудом вступают в реакции нуклеофильного замещения фенольного гидроксила из-за $n-\pi$ -сопряжения ОН-группы с бензольным кольцом, увеличивающего кратность, а следовательно, и прочность связи С–ОН. Реакция проходит только при наличии в молекуле фенола несколько сильных электроноакцепторных заместителей (NO_2 -групп) в орто- и пара-положениях.

Таблица 13

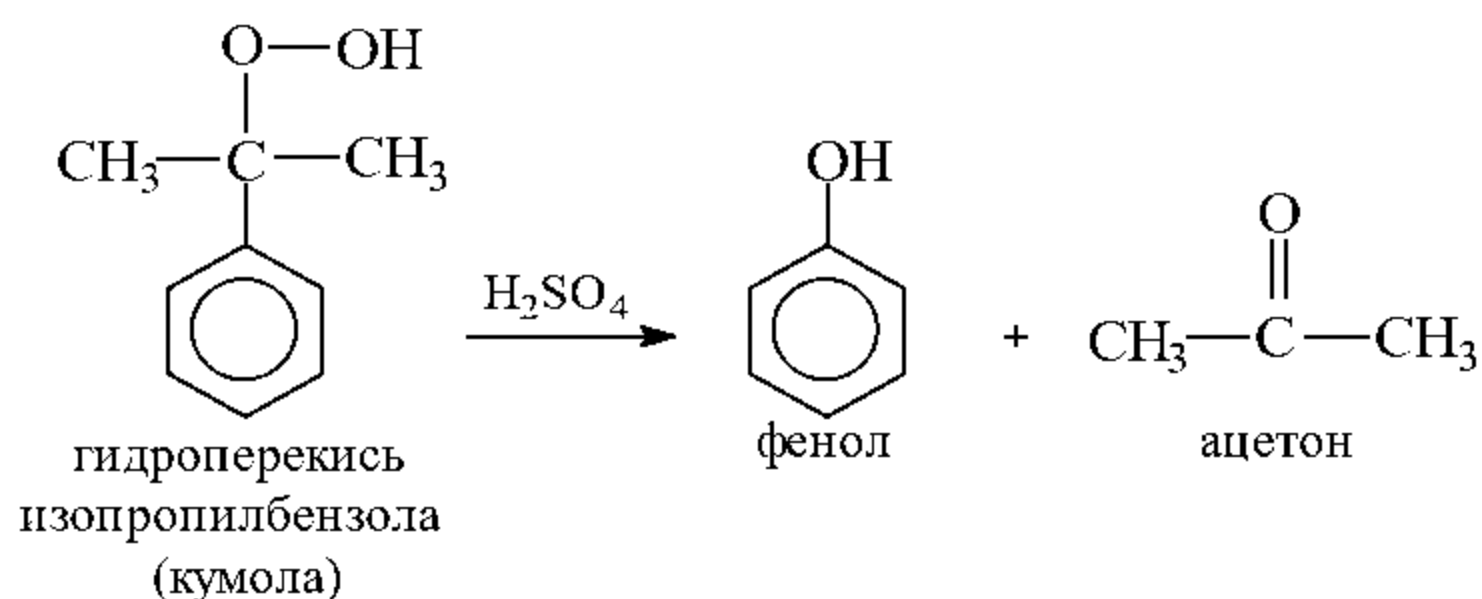
Основные физические характеристики некоторых фенольных соединений

Соединение	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ , г/см ³	$K_a \cdot 10^{-10}$	Растворимость в воде при 25°С, г/100 г H_2O
Фенол	43	182	1,072	1,1	9,3
2-Метилфенол	30	191	1,046	0,63	2,5
3-Метилфенол	11	203	1,034	0,98	2,6
4-Метилфенол	36	202	1,035	0,67	2,3
2-Хлорфенол	9	175	1,235	77	2,8
3-Хлорфенол	33	214	1,268	16	2,6
4-Хлорфенол	43	220	1,306	6,3	2,7
2-Нитрофенол	45	217	1,294	600	0,2
3-Нитрофенол	96	194 (70 мм рт. ст.)	1,485	50	1,4
4-Нитрофенол	114	279 (разл.)	1,479	690	1,7
Пирокатехин	105	240	1,604	1	45
Резорцин	111	281	1,285	3	123
Гидрохинон	170	285	1,358	2	8
α -Нафтол	96	280	1,224	1,4	
β -Нафтол	123	286	1,28	2,3	0,1

7.3. Способы получения фенолов и нафтолов

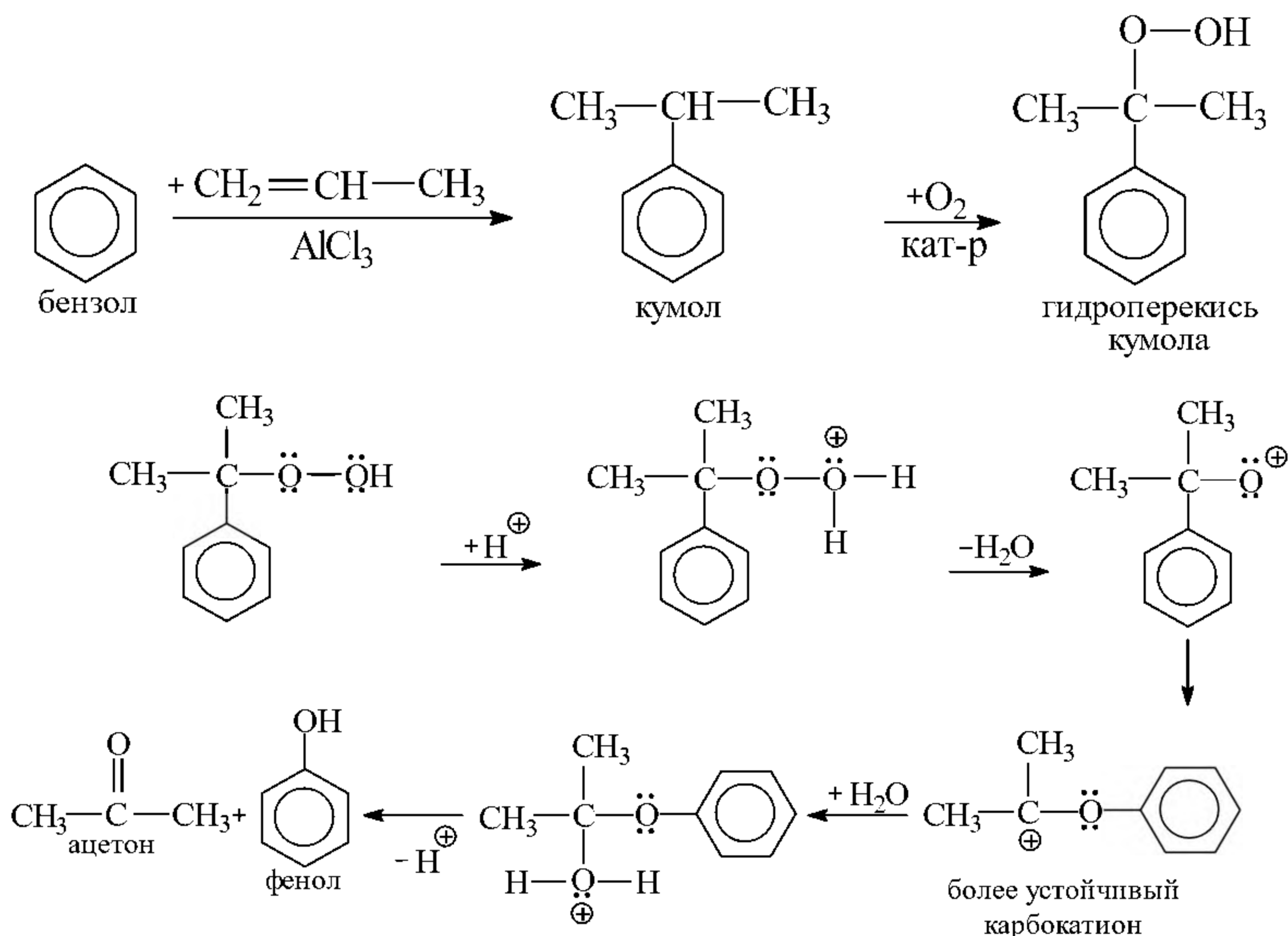
7.3.1. Разложение гидроперекисей алкилбензолов

Кумольный способ совместного промышленного получения фенола и ацетона был разработан в 1949 г. П. Г. Сергеевым, Б. Д. Кружаловым, Р. Ю. Удрисом, М. Е. Немцовым и до настоящего времени является экономически выгодным из-за использования дешевого сырья — пропан-пропиленовой фракции газов крекинга нефти и простоты аппаратного оформления процесса:



Бензол алкилируют пропиленом в условиях реакции Фриделя — Крафтса до образования изопропилбензола (кумола), который далее окисляют кислородом воздуха в присутствии катализатора (CaCO_3 , HCOONa , соли кобальта, марганца и других металлов переменной валентности) до гидроперекиси изопропилбензола (гипериза).

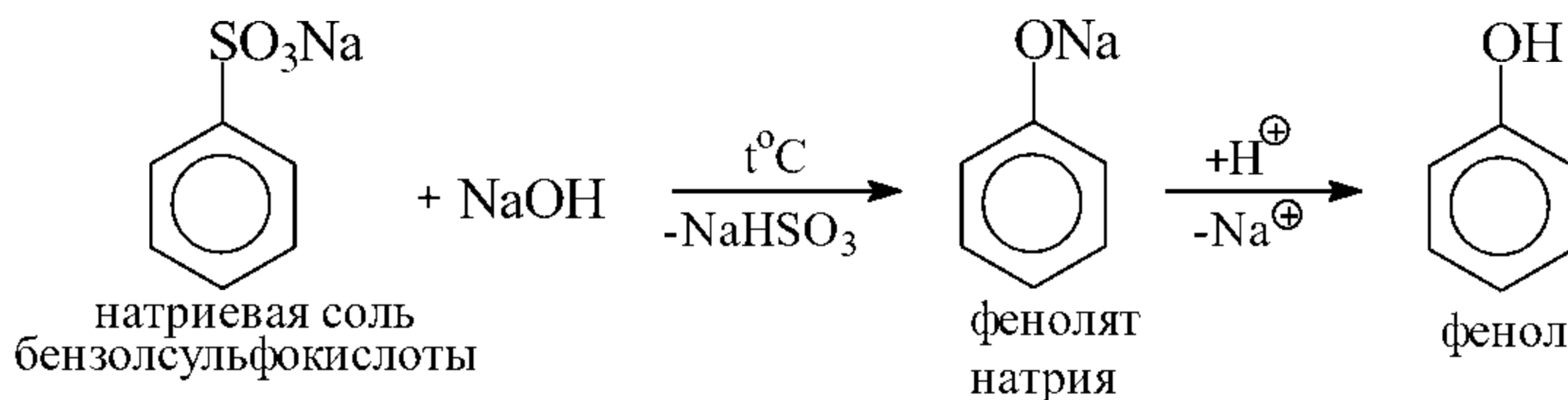
Полученную гидроперекись разлагают серной кислотой до фенола и ацетона:



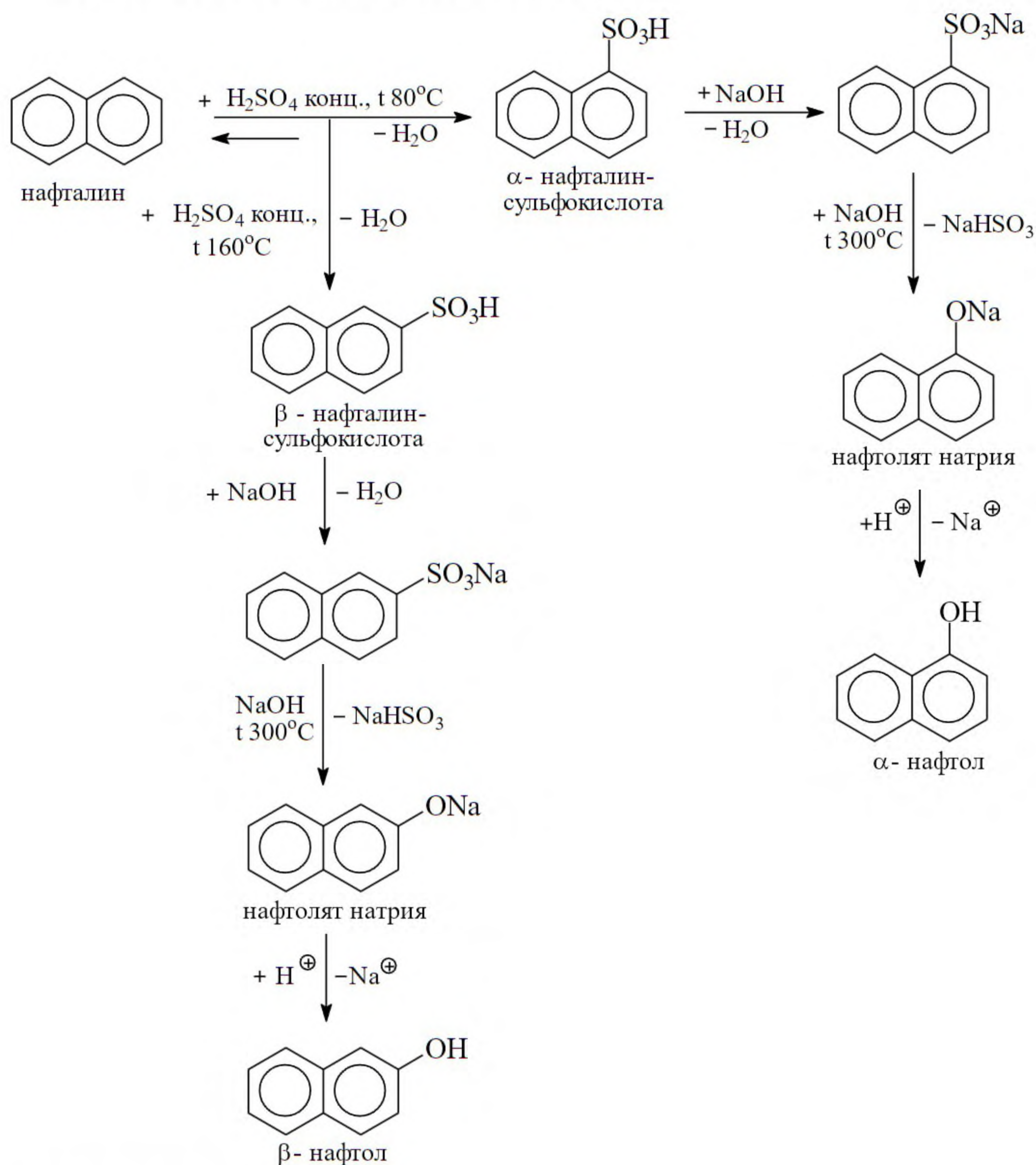
Аналогично фенол может быть получен совместно с метилэтилкетоном из гидроперекиси втор-бутилбензола, получаемого алкилированием бензола 2-бутеном, а ацетон и пара-крезол — кислотным разложением гидроперекиси пара-цимола.

7.3.2. Щелочное плавление соли бензолсульфокислоты

Получение фенола из бензола через бензолсульфокислоту является одним из первых способов получения синтетического фенола:

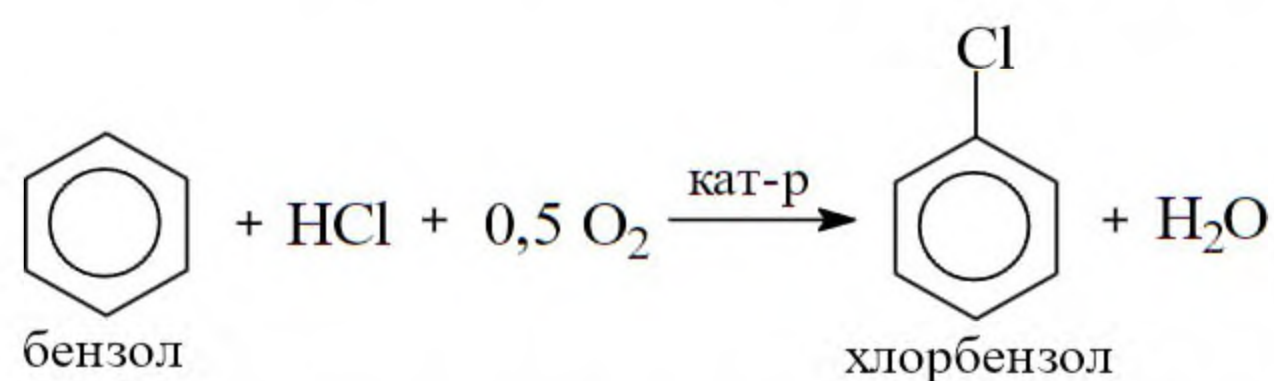


По аналогичной схеме получают α - и β -нафтолы:

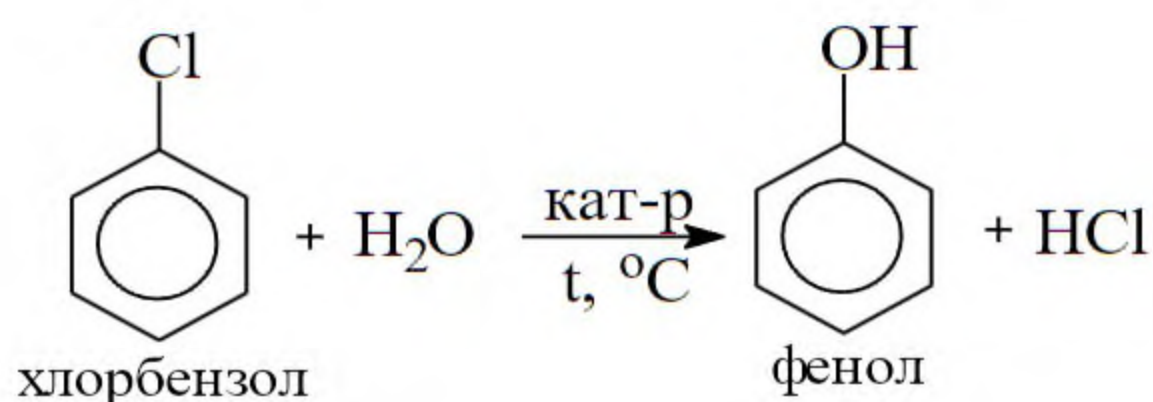


7.3.3. Гидролиз хлорбензола

Используемый в реакции хлорбензол получают окислительным хлорированием бензола хлористым водородом в присутствии катализатора (хлориды меди и железа на окиси алюминия):



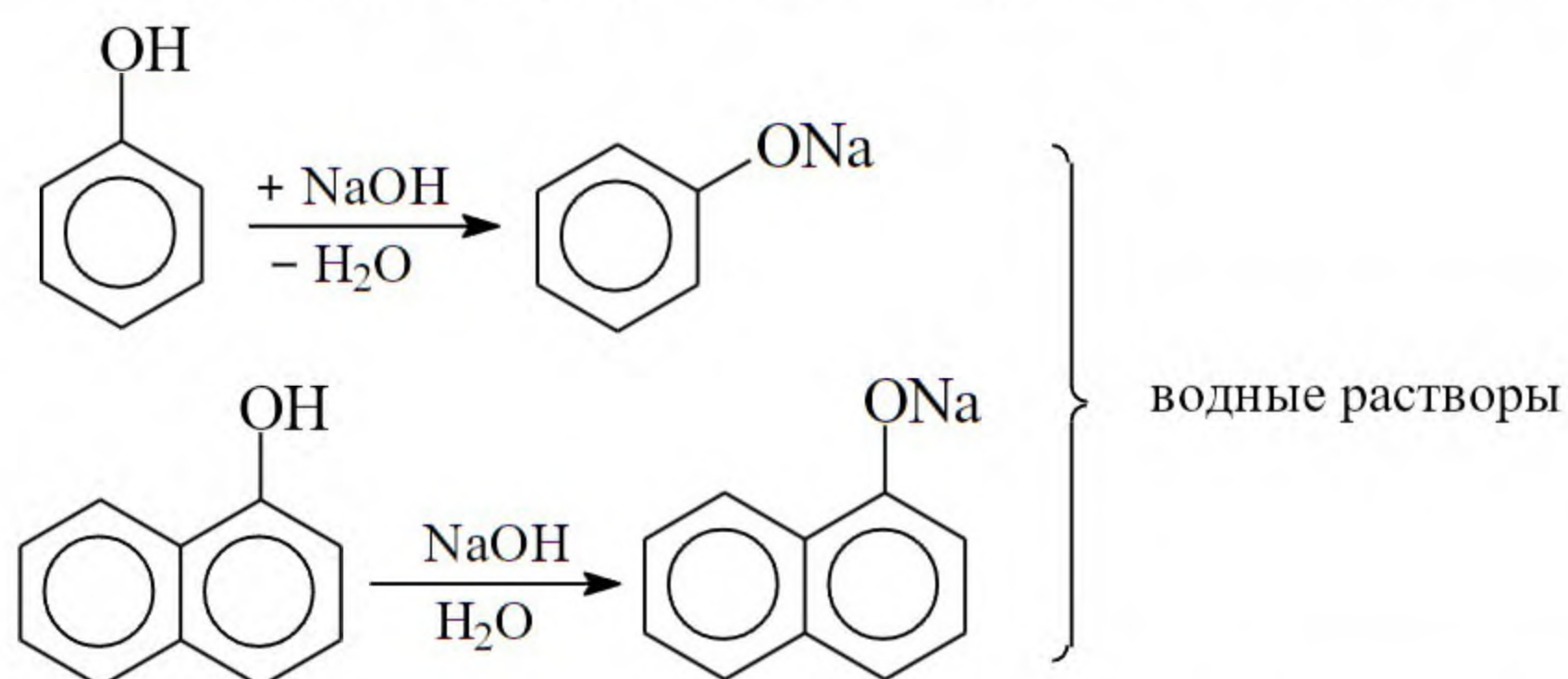
Гидролиз хлорбензола проводят водным раствором щелочи при температуре $360\text{--}400^\circ\text{C}$ и давлении более $30\ \text{МПа}$ или водой при атмосферном давлении и температуре $400\text{--}420^\circ\text{C}$ с использованием в качестве катализатора фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



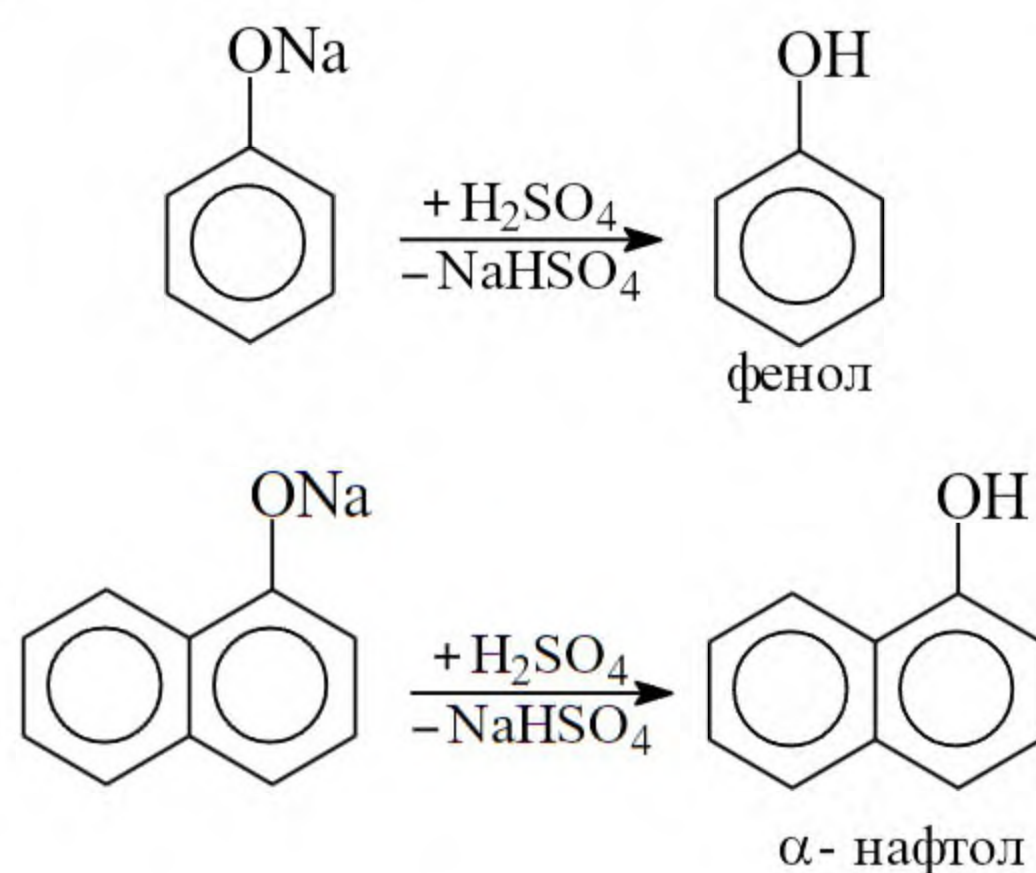
7.3.4. Выделение из каменноугольной смолы

Не потерял своего значения и старый способ получения фенолов и нафтолов — выделение их из побочных продуктов коксования каменных углей.

На первой стадии процесса каменноугольную смолу обрабатывают раствором щелочи и отделяют водные растворы фенолятов и нафтолятов от смолистых примесей:

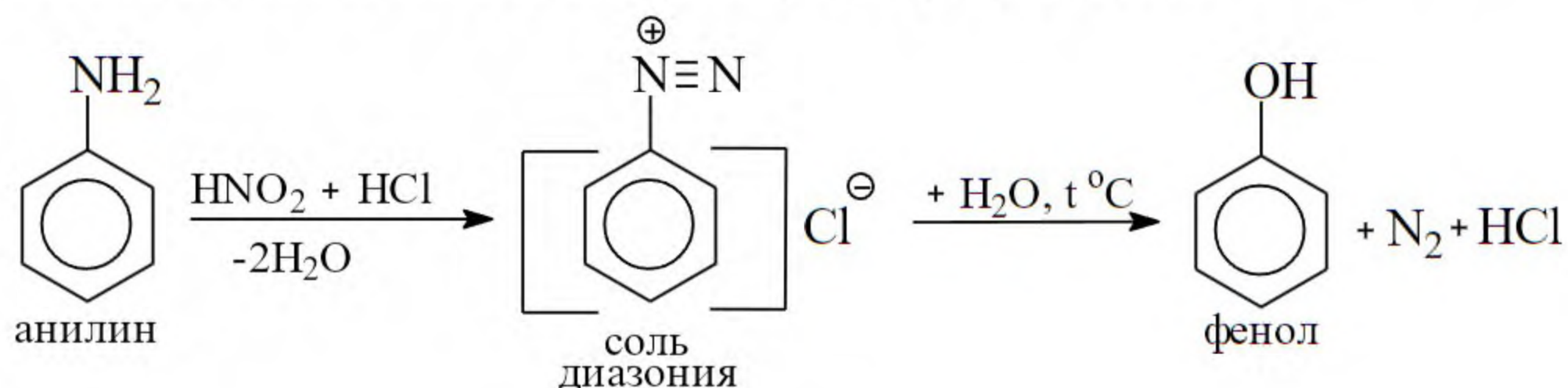


На второй стадии анионы фенольных соединений обрабатывают кислотой и выделяют фенолы и нафтолы:



7.3.5. Получение фенолов из солей диазония

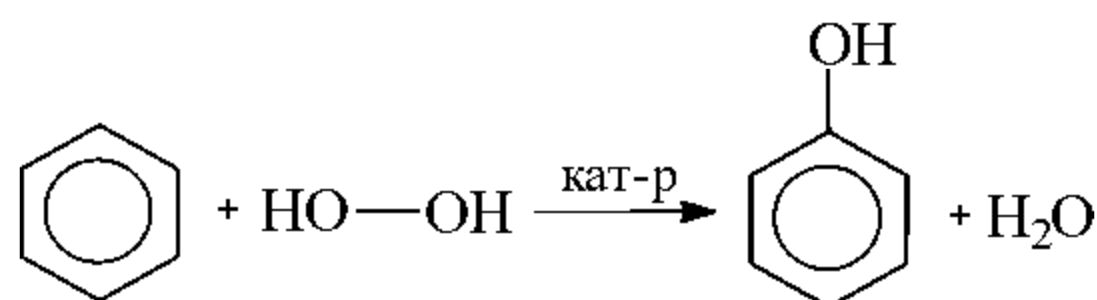
Ароматические амины в присутствии азотистой кислоты образуют диазосоединения, разлагающиеся в водном подкисленном растворе до фенолов:



7.3.6. Гидроксилирование бензола

В последнее время разработаны различные способы замещения атома водорода бензольного кольца на гидроксильную группу.

В качестве реагентов используют перекись водорода, органические надкислоты с применением катализаторов в виде солей меди, железа и некоторых других соединений:



7.3.7. Выделение фенолов из растительного сырья

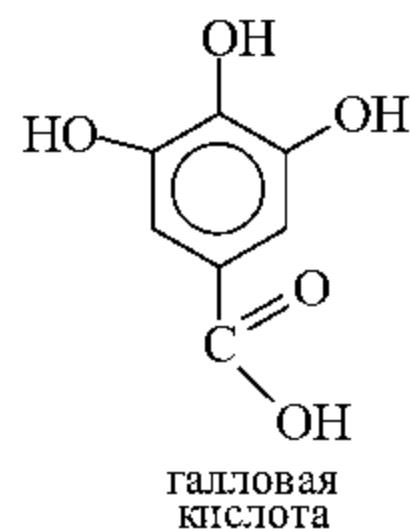
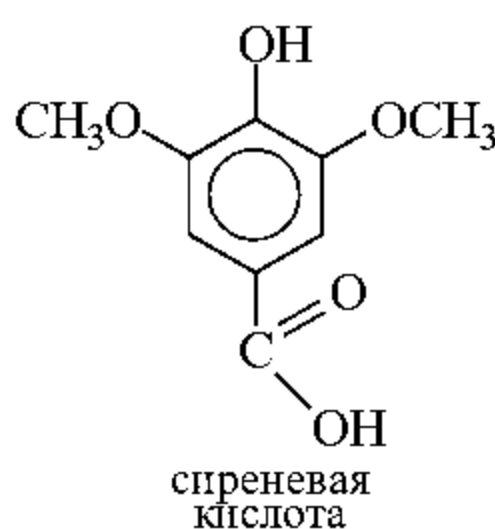
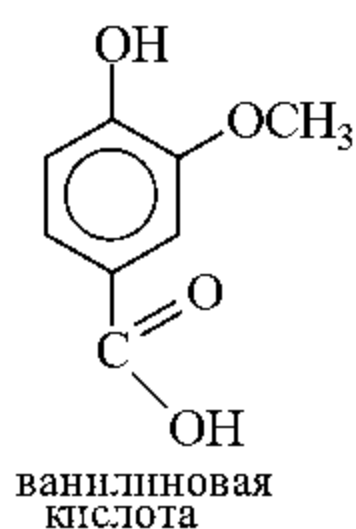
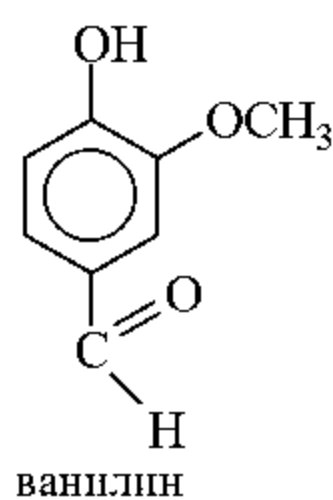
Природные фенольные соединения обладают свойствами физиологически активных веществ, и поэтому их извлекают из растительного сырья или продуктов его переработки с использованием физических методов, не изменяющих строения молекул.

Чаще всего фенольные соединения выделяют с применением экстрагирования, сорбции или перегонки с водяным паром. В некоторых случаях используют более сложную мембранную технологию.

В зависимости от целей применения растительные фенолы выделяют в чистом виде (медицинские препараты) или в виде смесей с другими природными соединениями (косметические средства, пищевые добавки).

Многие фенольные соединения (например, биологически активные флавоноиды) в природе присутствуют в виде гликозидов (содержат фрагменты молекул углеводов).

Флавоноиды в растениях сосредоточены в основном в листьях, цветках и плодах и придают разнообразную окраску (от желтой до красной) растительным тканям.

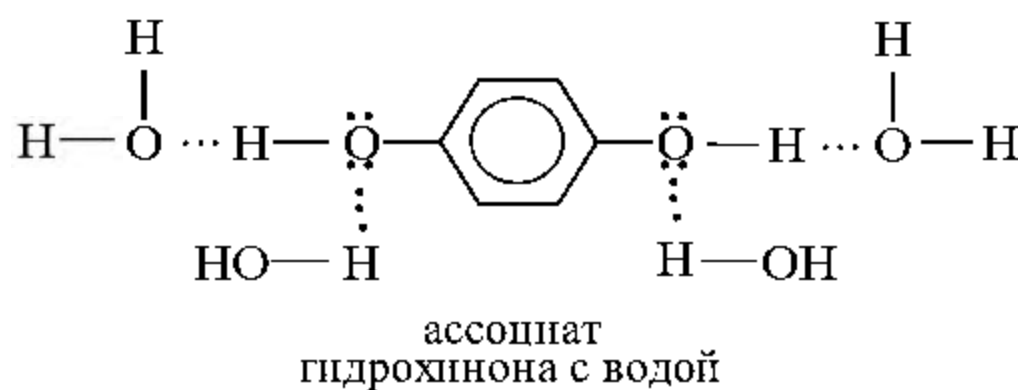
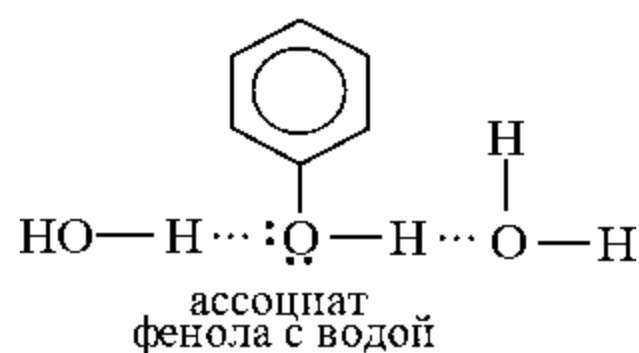


7.4. Физические свойства фенолов и нафтолов

Большинство фенолов и нафтолов представляют собой бесцветные кристаллические вещества с характерным запахом. При наличии в молекуле хромофорных групп (типа NO_2 -группы) фенольные соединения приобретают желтую окраску.

Фенолы трудно растворяются в воде, хорошо — в этаноле и некоторых других органических растворителях.

Растворимость в воде повышается при введении в молекулу фенола полярных заместителей, образующих водородную связь с растворителем:

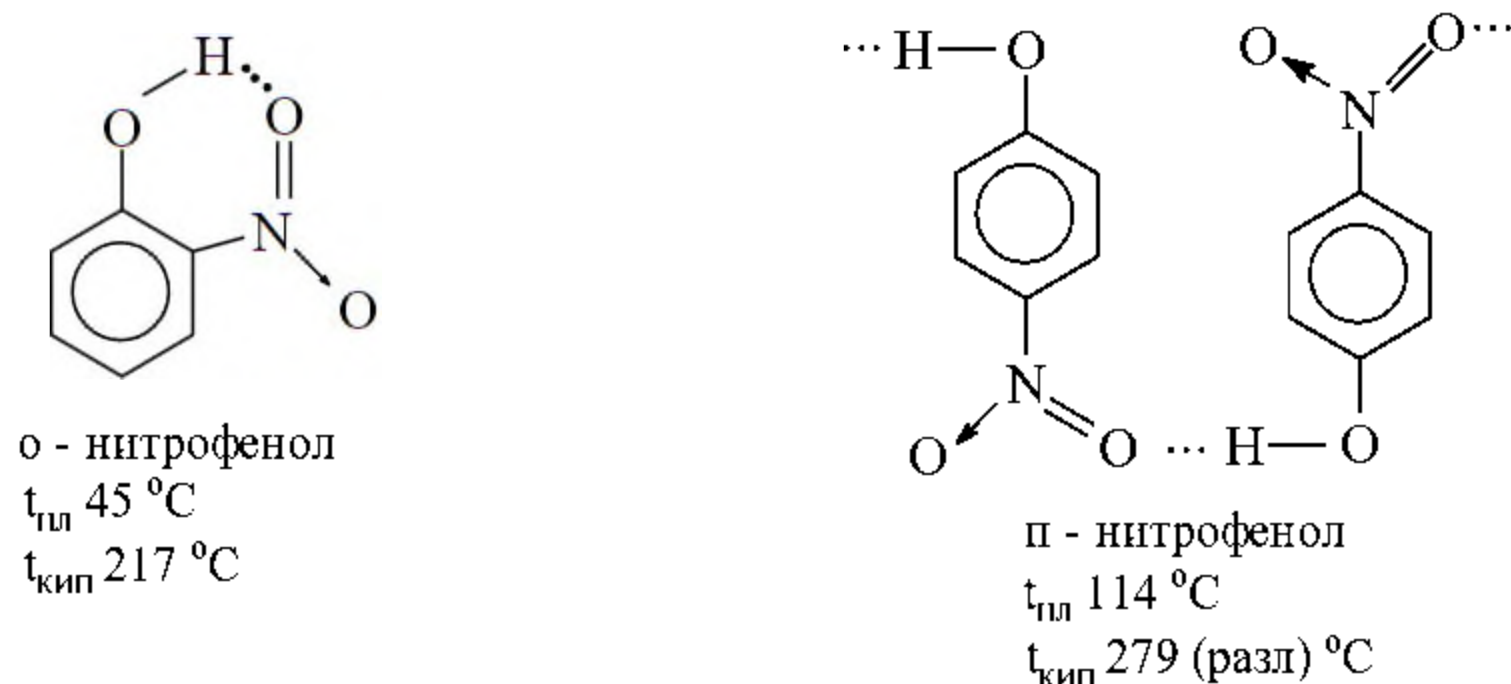


Введение гидрофобных алкильных групп в структуру фенола уменьшает растворимость в воде и увеличивает растворимость в неполярных органических растворителях из-за увеличения взаимодействий сил Ван-дер-Ваальса алкилфенолов с молекулами растворителя.

Из-за наличия в фенолах гидроксильных групп они ассоциируются между собой за счет образования межмолекулярных водородных связей. Увеличение числа гидроксильных групп усиливает ассоциацию молекул и повышает температуры плавления и кипения.

Температуры плавления и кипения замещенных фенолов зависят от природы заместителя и его расположения относительно гидроксильной группы.

Внутримолекулярная водородная связь (*o*-нитрофенол) понижает степень ассоциации молекул, а межмолекулярная водородная связь (*p*-нитрофенол) — увеличивает:



По этой причине *o*-нитрофенол может быть выделен из продуктов реакции нитрования фенола перегонкой с водяным паром.

Многие фенолы и нафтолы являются ядовитыми веществами для живых организмов. Введение в молекулу фенола алкильных, гидроксильных и карбоксильных групп понижает токсичность этих соединений для человека, но они проявляют бактерицидные свойства, т. е. убивают болезнетворные микробы.

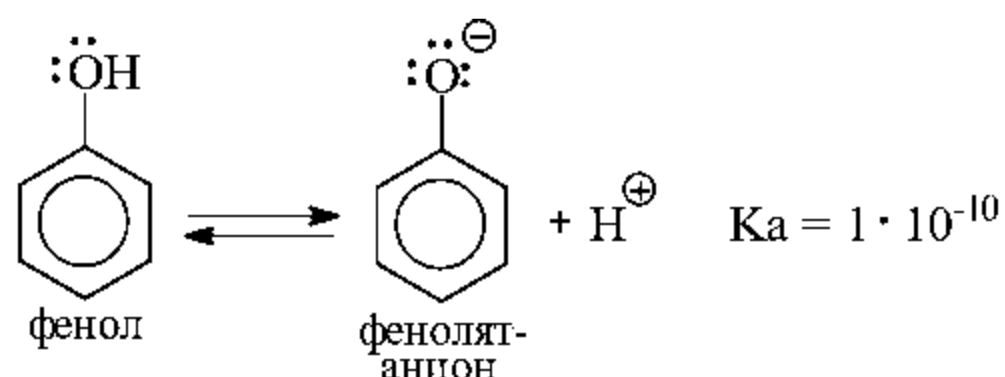
7.5. Химические свойства фенолов и нафтолов

Химические свойства фенольных соединений обусловлены присутствием в структуре молекулы фенольного гидроксила с более высокими кислотными свойствами по сравнению со спиртами, повышенной реакционной способностью бензольного кольца в присутствии ориентанта I рода и высокими восстановительными свойствами.

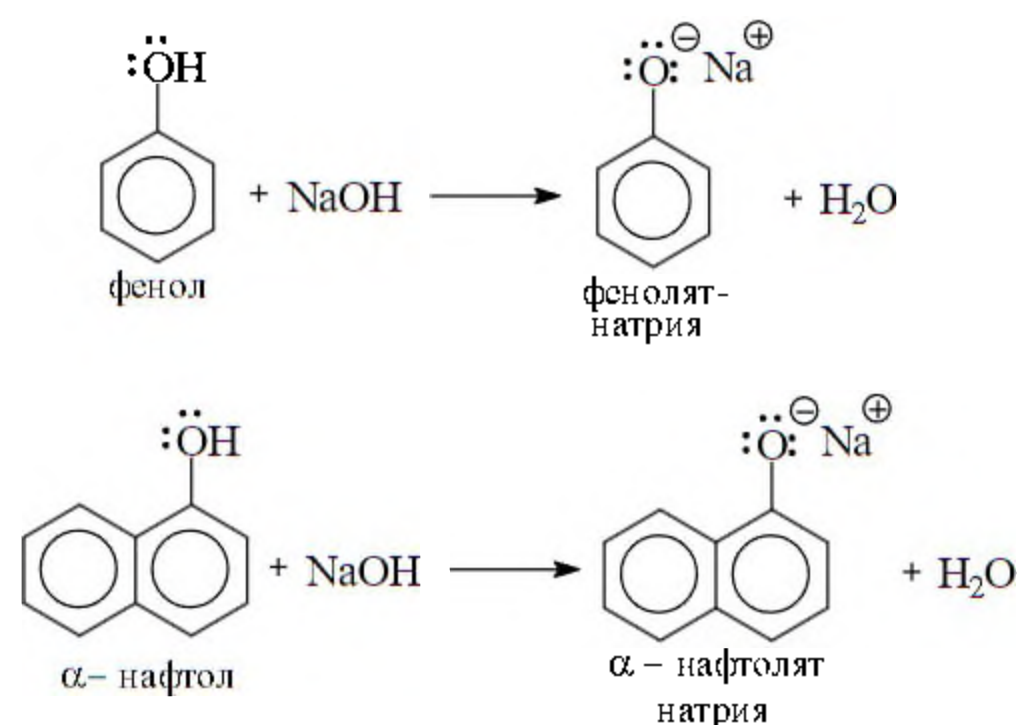
7.5.1. Реакции фенольного гидроксила

7.5.1.1. Кислотность

Фенольные соединения в воде обладают слабыми кислотными свойствами, которые увеличиваются в присутствии электроакцепторных заместителей и уменьшаются в присутствии электронодонорных:



Водные растворы щелочей при взаимодействии с фенолами и нафтолами образуют соли ионного типа — феноляты и нафтоляты:



Кислотные свойства двух- и трехатомных фенолов определяются не только количеством гидроксильных групп, но и их взаимным расположением (табл. 13).

Константа кислотной диссоциации первой ступени увеличивается при согласованном π - π -сопряжении двух гидроксильных групп (K_a резорцина $>$ K_a фенола).

Кислотная диссоциация фенолов по второй ступени затруднена за счет высоких электронодонорных свойств фенолятного атома кислорода.

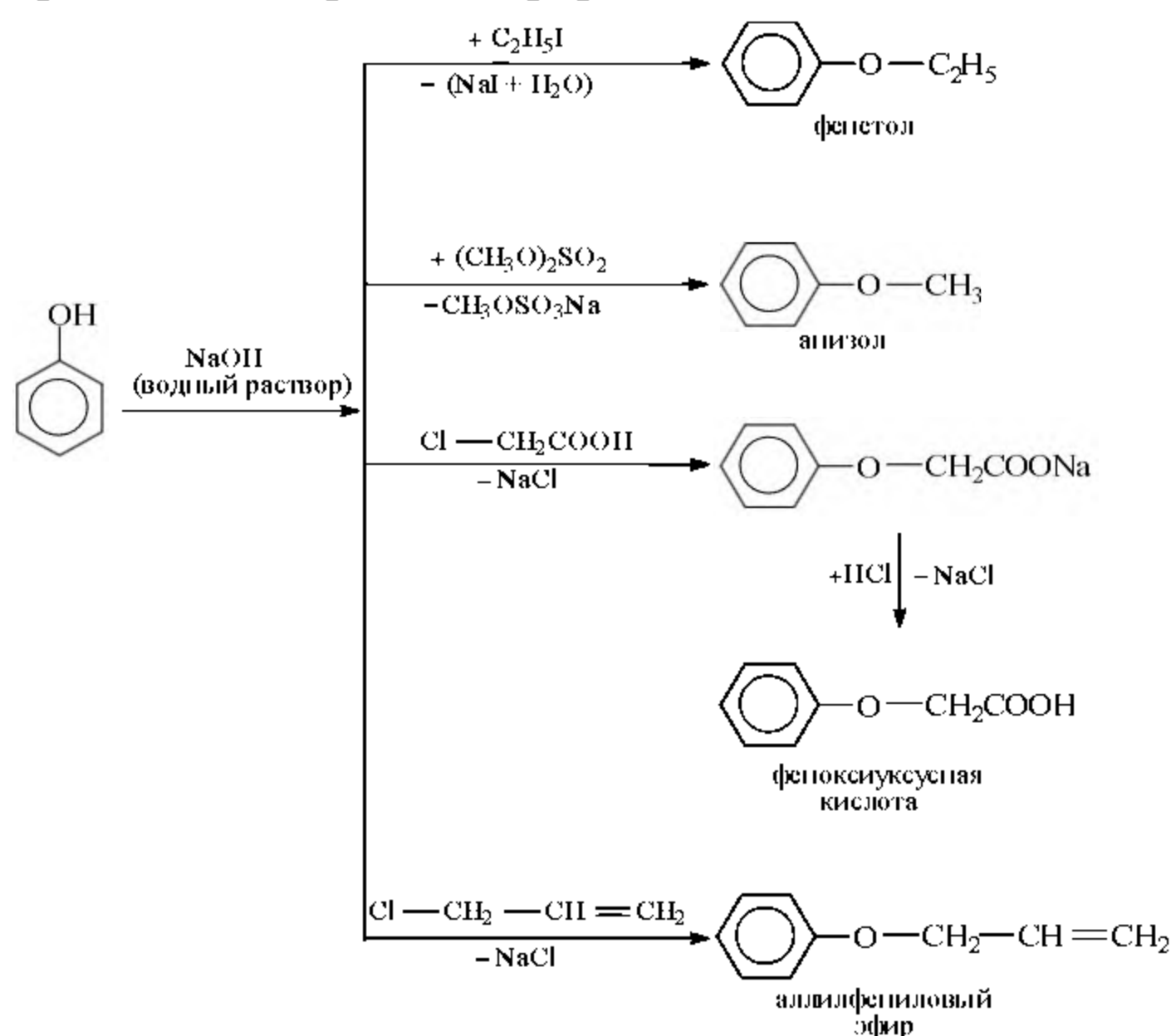
В отличие от органических кислот, фенолы не реагируют с NaHCO_3 из-за более высоких кислотных свойств угольной кислоты, что используется в практике при идентификации фенольного гидроксила.

Фенольные соединения с большим количеством электроноакцепторных групп обладают значительно более высокими кислотными свойствами, динитрофенолы по кислотным свойствам приближаются к органическим кислотам (K_a 2,6-динитрофенола $1,9 \cdot 10^{-4}$; K_a 2,4-динитрофенола $7,8 \cdot 10^{-5}$), а 2,4,6-тринитрофенол имеет K_a $2,0 \cdot 10^{-1}$ и поэтому называется пикриновой кислотой.

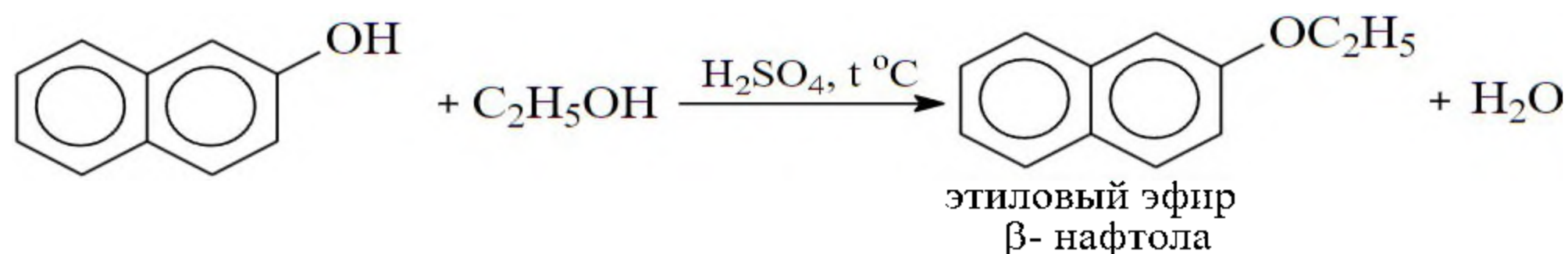
Фенолят-анион обладает высокой электронной плотностью на отрицательно заряженном атоме кислорода и способен выступать в химических реакциях в качестве нуклеофильного реагента.

7.5.1.2. Алкилирование фенольного гидроксила

В присутствии щелочи фенольные соединения образуют феноляты, реагирующие с алкилирующими реагентами (алкилгалогенидами, диметилсульфатом, хлоруксусной кислотой и др.) с образованием простых эфиров (синтез Вильямсона):

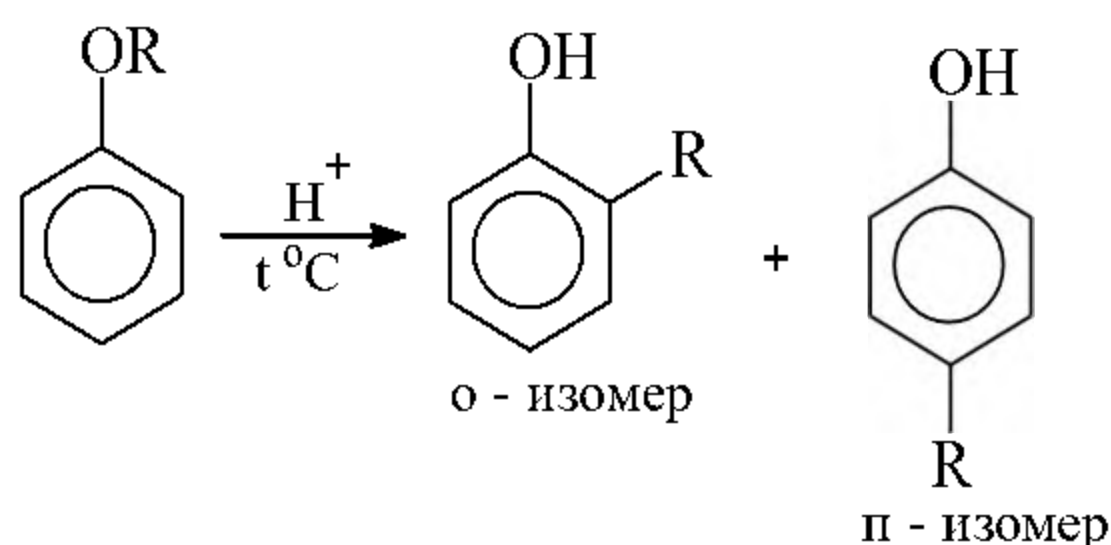


При использовании в качестве алкилирующих реагентов первичных или вторичных спиртов реакцию ведут в кислой среде, так как в условиях процесса спирты дают электрофильный карбокатион, способный к алкилированию фенольного гидроксила:



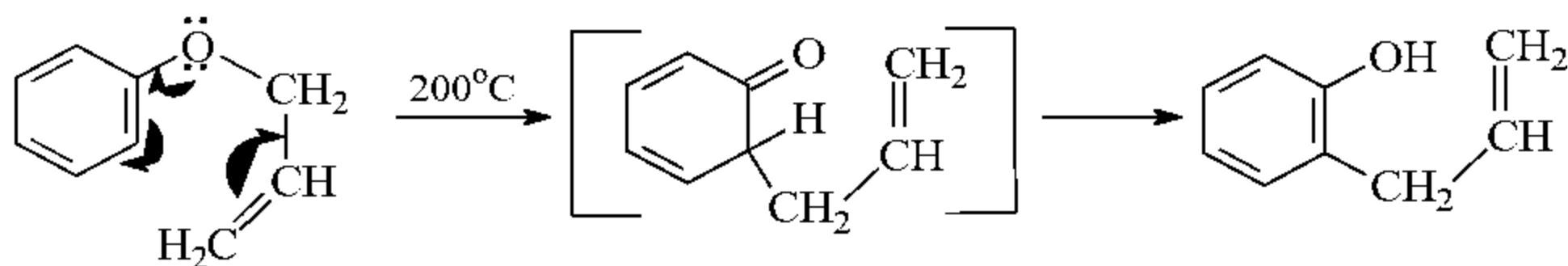
Реакция может осложняться электрофильным алкилированием ароматического ядра.

При нагревании эфиров фенолов с кислотами Льюиса происходит перегруппировка с миграцией алкильной группы в орто- и пара-положения бензольного кольца:



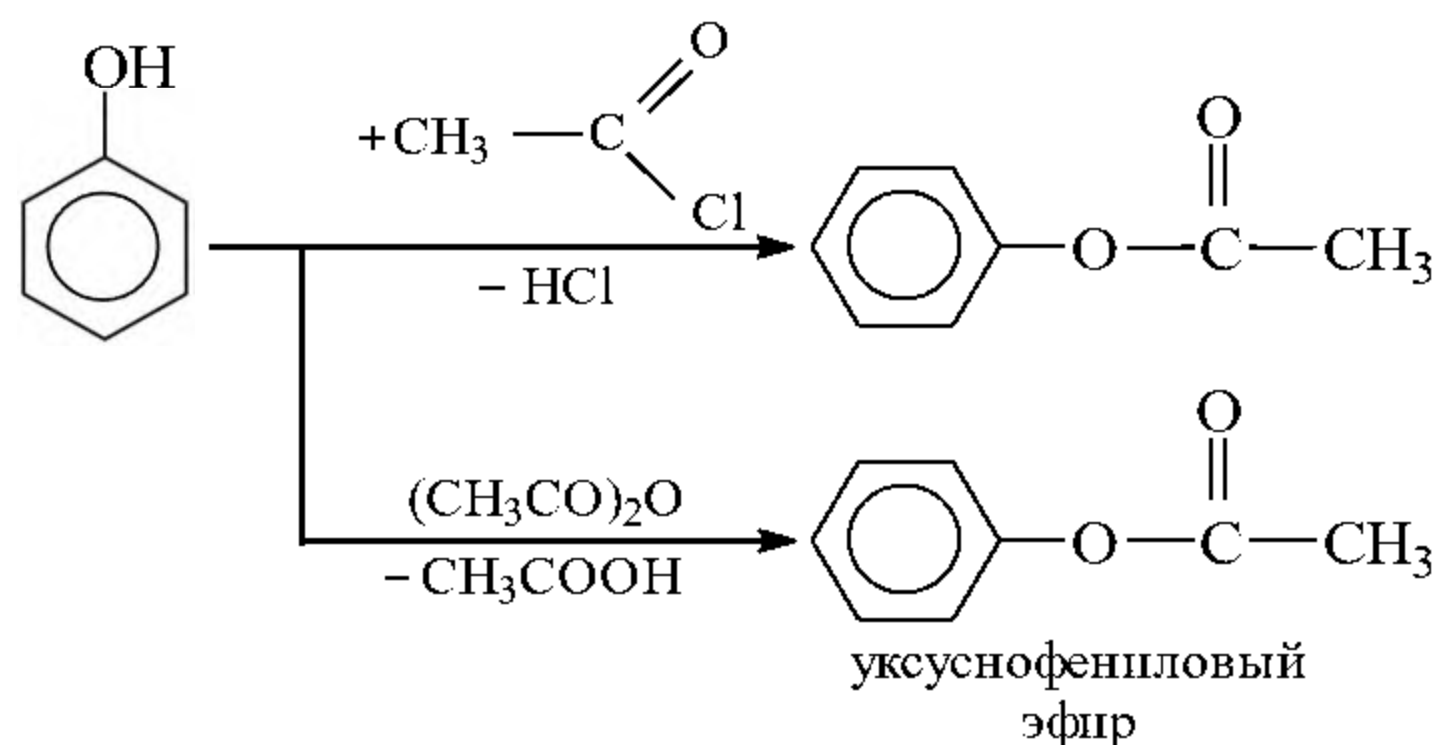
Предполагают, что в кислой среде эфир фенола расщепляется с образованием алкильного карбокатиона, который далее реагирует с фенолом в условиях алкилирования по Фриделю — Крафтсу.

Аллиловый эфир фенола при нагревании образует о-аллилфенол (перегруппировка Кляйзена) без участия кислотного катализатора:



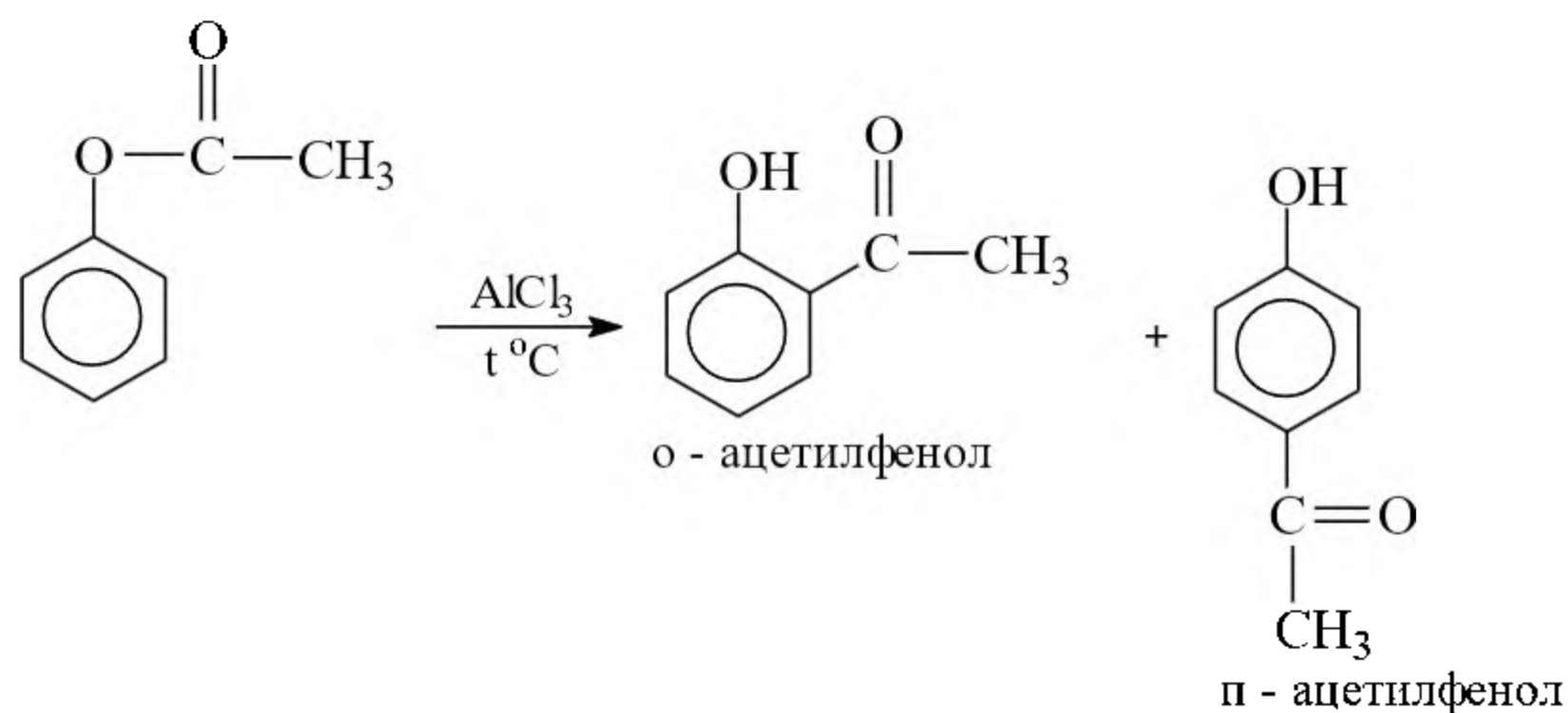
7.5.1.3. Ацилирование фенольного гидроксила

Взаимодействие фенола с ацилирующими реагентами (хлорангидридами и ангидридами кислот) приводит к образованию сложных эфиров:



Реакция лучше проходит в щелочной среде.

Образующиеся сложные эфиры при нагревании в присутствии кислотных катализаторов Льюиса перегруппировываются в орто- и пара-ацилфенолы (перегруппировка Фриса):



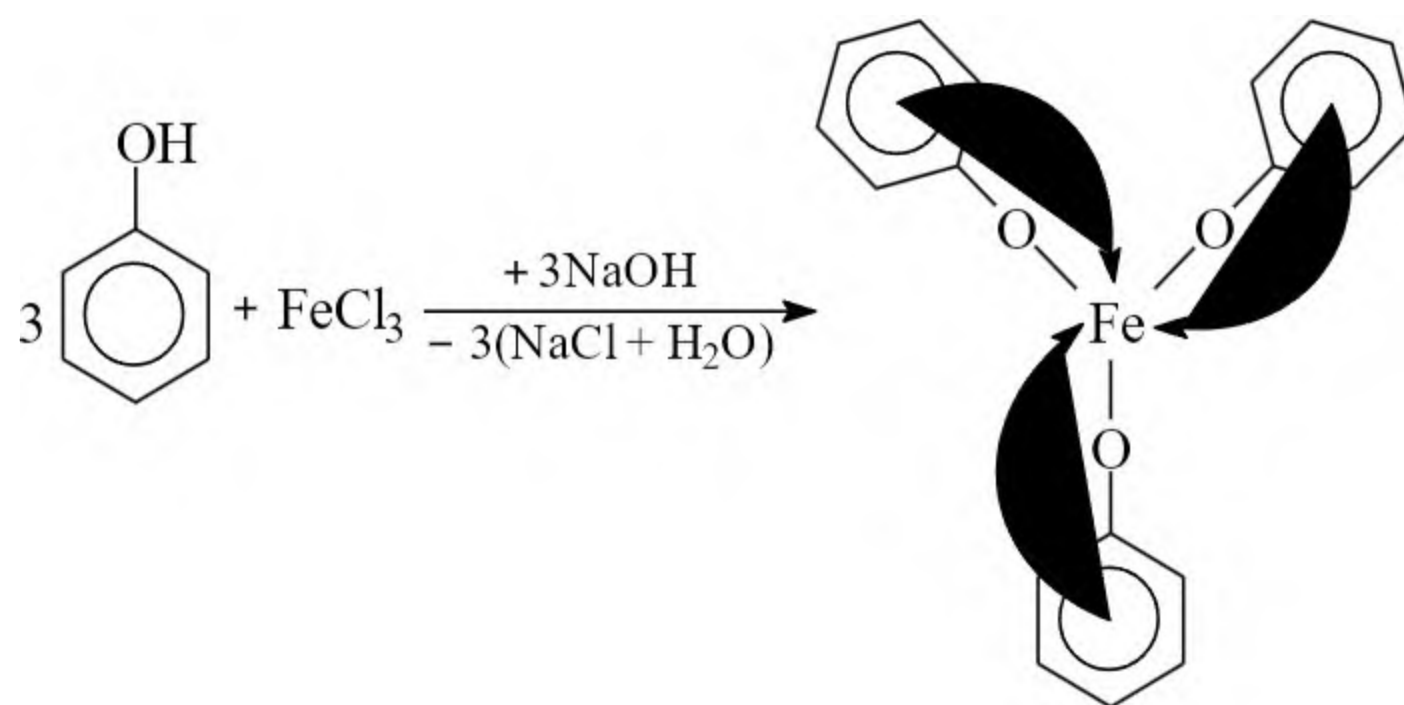
Эту реакцию можно использовать для получения ароматических кетонов с НО-группой в бензольном ядре.

Перегруппировка, по-видимому, происходит из-за образования в условиях реакции ацилий-катиона $R-\overset{\oplus}{C}=O$, который в дальнейшем реагирует в качестве электрофильной частицы в орто- и пара-положениях молекулы фенола (ацилирование фенола по Фриделю — Крафтсу).

7.5.1.4. Комплексообразование с металлами

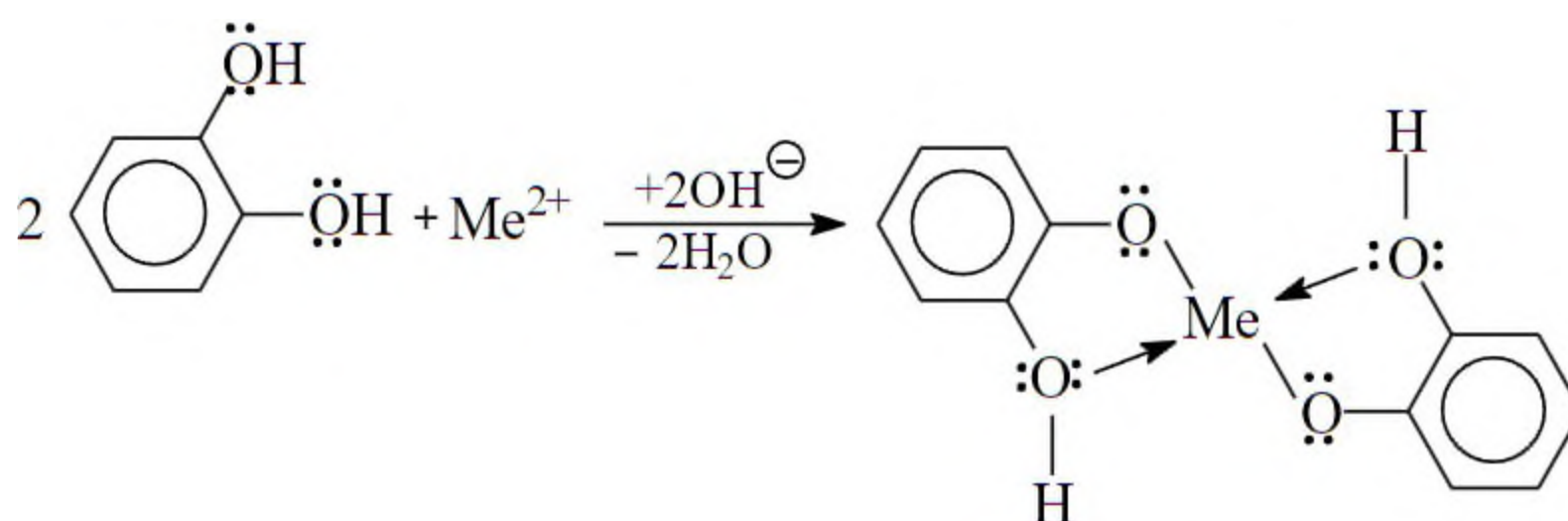
Фенольные соединения с катионами *d*-металлов образуют комплексные соединения. Лучше всего комплексообразование происходит в щелочной среде.

При взаимодействии фенолов с раствором $FeCl_3$ образуются окрашенные комплексные соединения сложного состава, в которых катион металла связан с фенолом не только ковалентной связью «кислород — металл», но и донорноакцепторной связью π -электронов ароматического кольца с валентными *d*-орбиталями катиона металла:



Поскольку каждый фенол образует комплекс определенного цвета (фенол — фиолетовый, пирокатехин — зеленый, пирогаллол — красный и т. д.), то эта реакция используется для идентификации фенольных соединений.

Особенно легко образуют комплексы полифенолы с рядом расположенными гидроксильными группами из-за образования соединений с устойчивой «хелатной» связью:



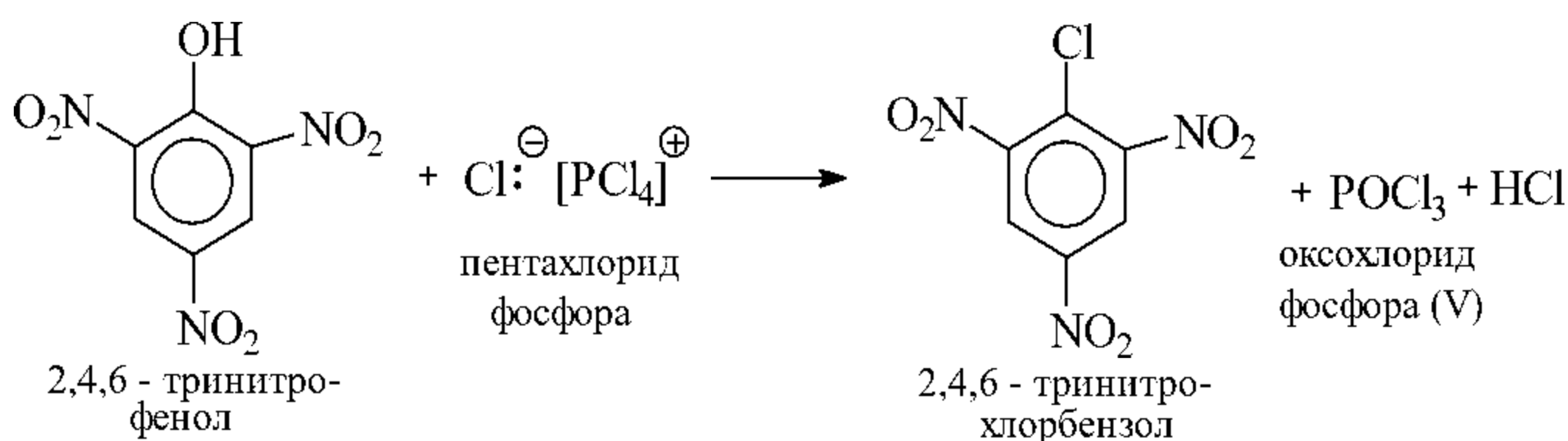
(где Me^{2+} : Co, Ni, Zn, Cu и др.)

Образование комплексов полифенольных соединений ряда пищевых продуктов (особенно растительного происхождения) с катионами микроэлементов или других металлов влияет на биохимические процессы жизнедеятельности человеческого организма и на качество продуктов питания. По этой причине нельзя допускать длительного контакта фенолсодержащих пищевых продуктов с активными металлами (железом, цинком, оловом, алюминием и др.).

7.5.1.5. Замещение фенольного гидроксила

Гидроксильная группа фенола с трудом подвергается реакциям нуклеофильного замещения из-за $n-p$ -сопряжения атома кислорода и бензольного кольца.

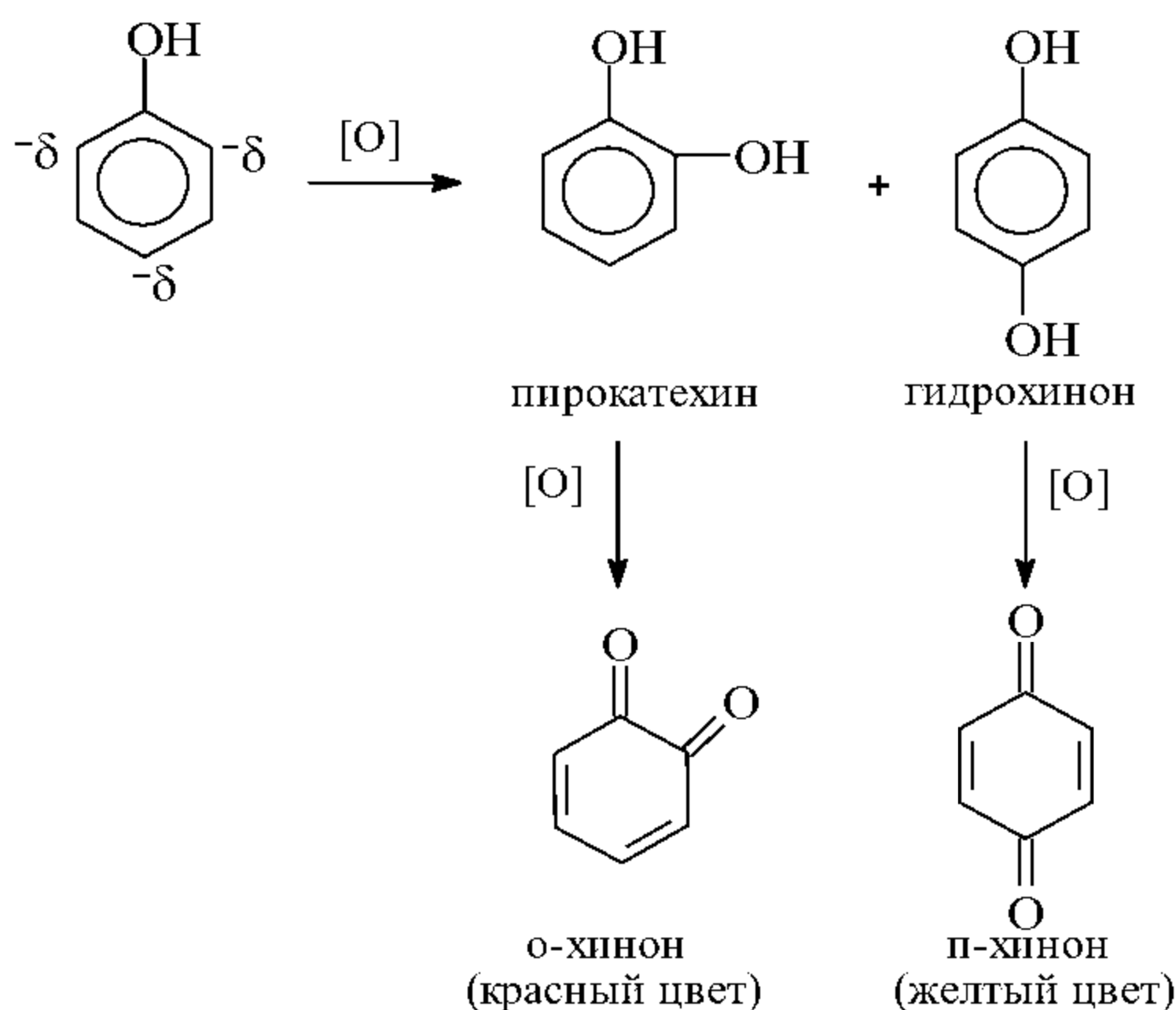
Однако при наличии в молекуле фенола достаточного количества электроноакцепторных групп (стабилизирующих промежуточно образующийся отрицательно заряженный σ -комплекс) реакция нуклеофильного замещения протекает следующим образом:



7.5.2. Окисление фенолов

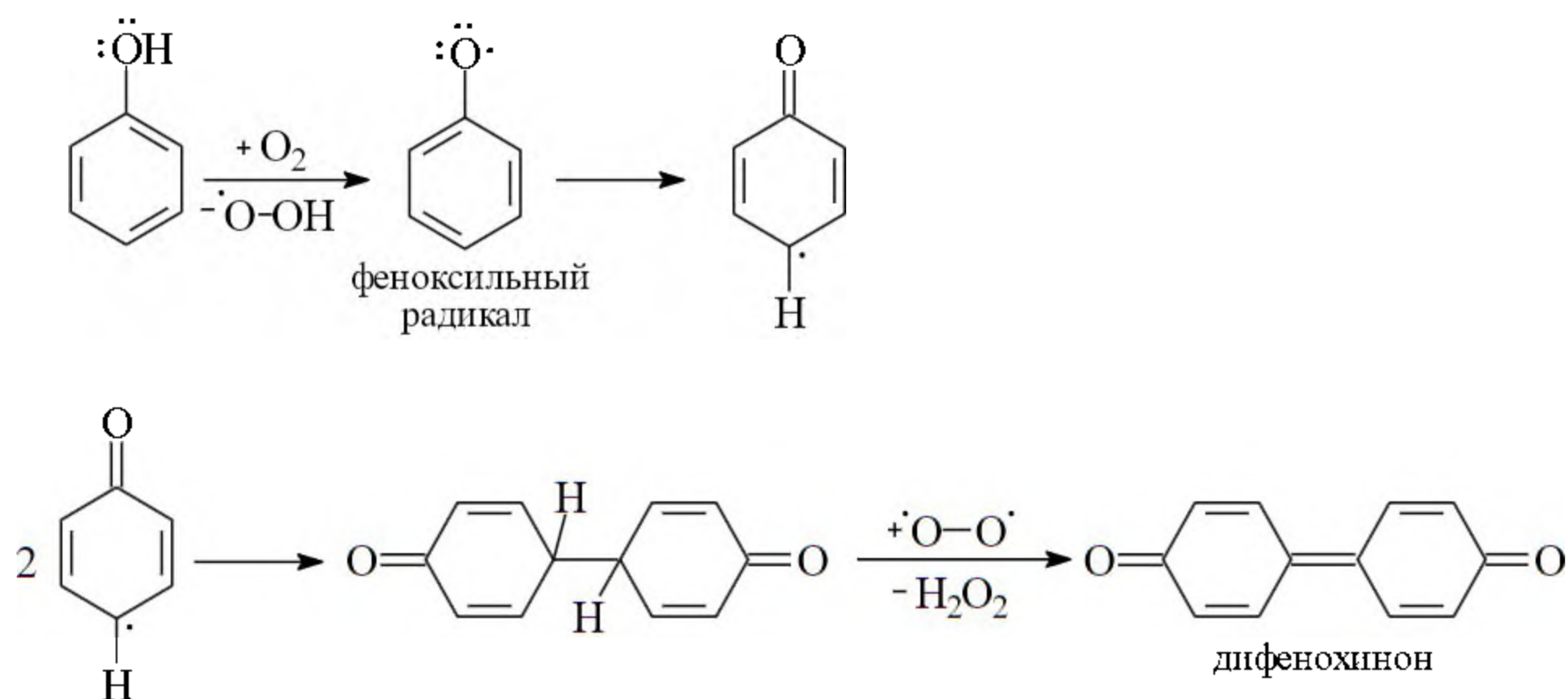
7.5.2.1. Окисление неорганическими окислителями

Фенольные соединения обладают восстановительными свойствами (усиливающимися при накоплении в молекуле гидроксильных групп в орто- и пара-положениях) и при взаимодействии с окислителями замещают атомы водорода бензольного кольца на гидроксильные группы преимущественно в местах повышенной электронной плотности (в орто- и пара-положениях). Образовавшиеся фенолы далее окисляются в соответствующие хиноны:

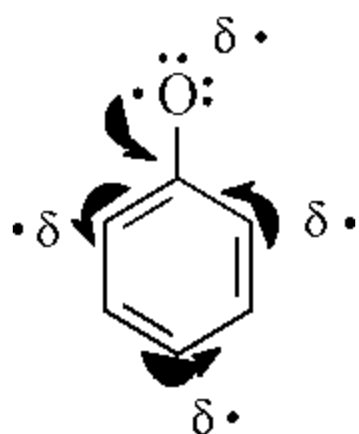


7.5.2.2. Окисление кислородом воздуха. Антиоксидантные свойства

В присутствии кислорода воздуха фенольные соединения окисляются с промежуточным образованием радикалов. Бесцветный фенол на воздухе образует окрашенные соединения:

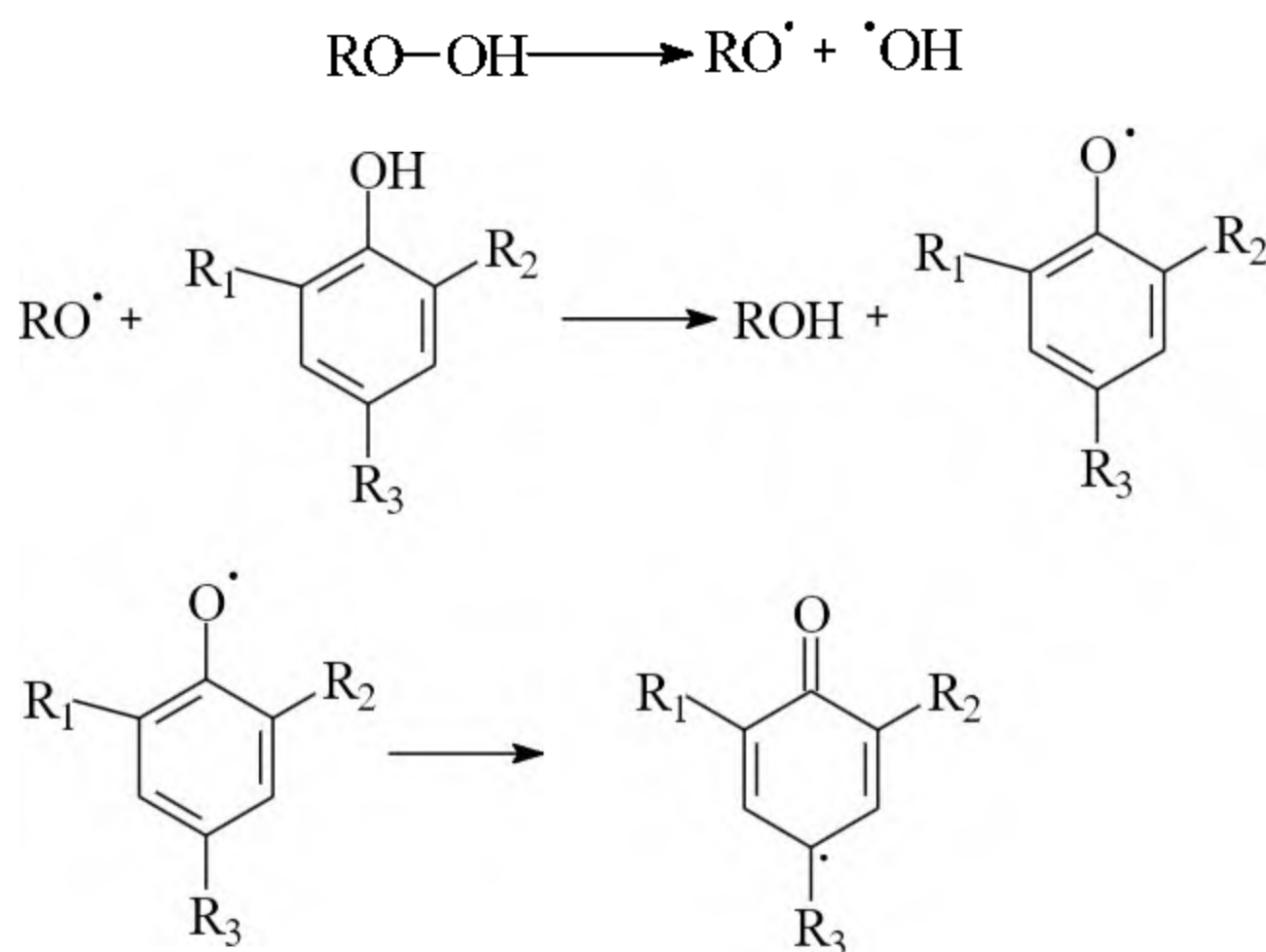


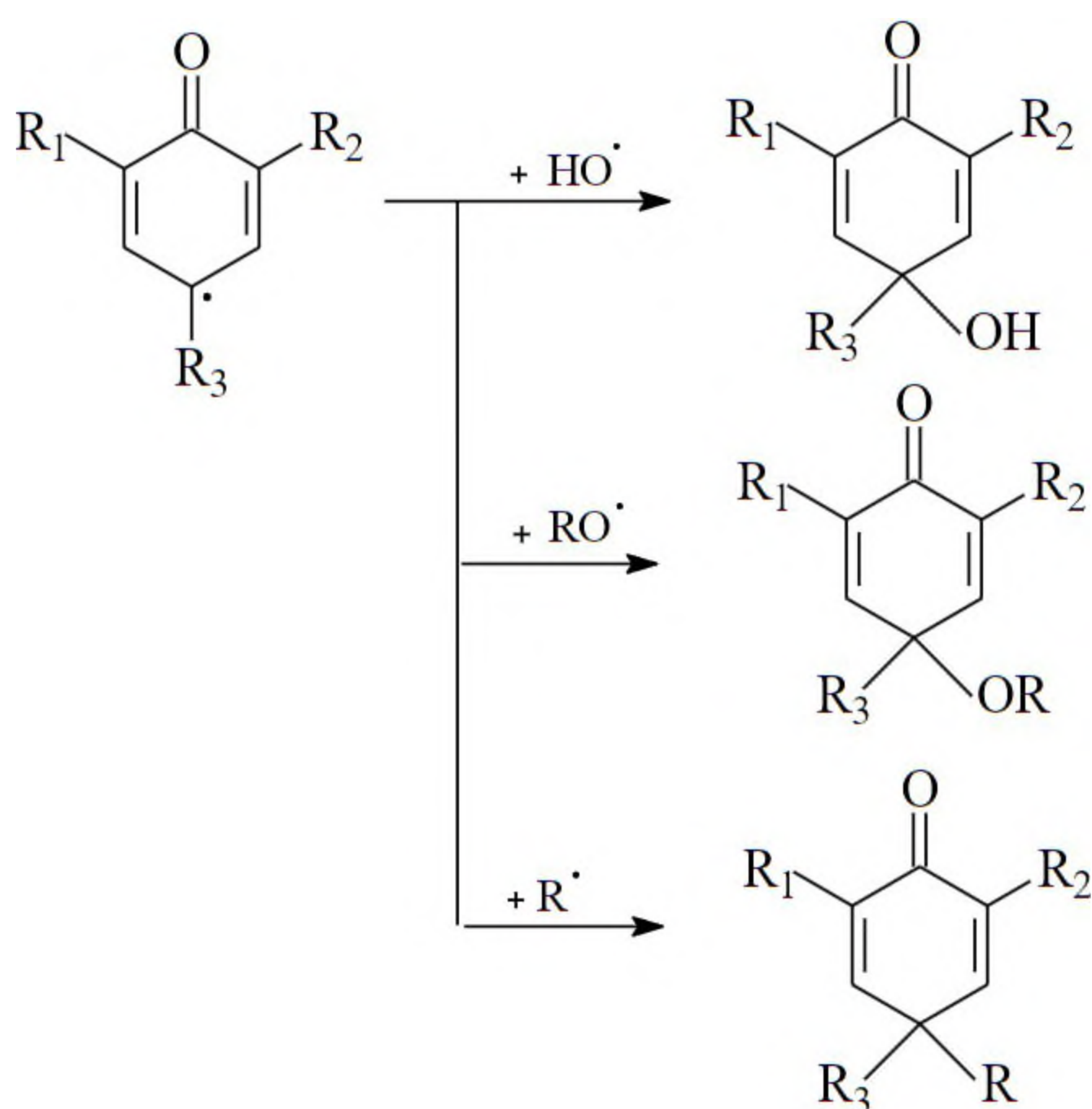
Промежуточно образующийся феноксильный радикал обладает повышенной стабильностью из-за делокализации свободного электрона на атомах углерода бензольного кольца:



Введение в молекулу фенола в орто- и пара-положения электронодонорных объемистых алкильных групп повышает стабильность радикала — такие алкилфенолы (пространственно затрудненные фенолы) используются в качестве антиоксидантов, тормозящих окислительные процессы.

Механизм ингибирования фенольными соединениями цепного окислительного процесса основан на обрыве цепи окисления за счет взаимодействия образующихся при распаде перекисей высокорекционноспособных радикалов с малоактивными феноксильными радикалами:





Фенольные антиоксиданты широко распространены в природе и входят в состав многих пищевых продуктов, защищая их от окисления.

Например, находящийся в растительном масле токоферол (витамин Е) является фенольным соединением, защищающим липиды от окисления.

Фенольные вещества (в виде различных производных) входят практически во все растительные продукты питания (флавоноиды, антоцианы, катехины, дубильные полифенолы и др.).

Антиокислители фенольной природы широко применяются для стабилизации бензинов, замедления старения каучуков, резины и других полимерных изделий.

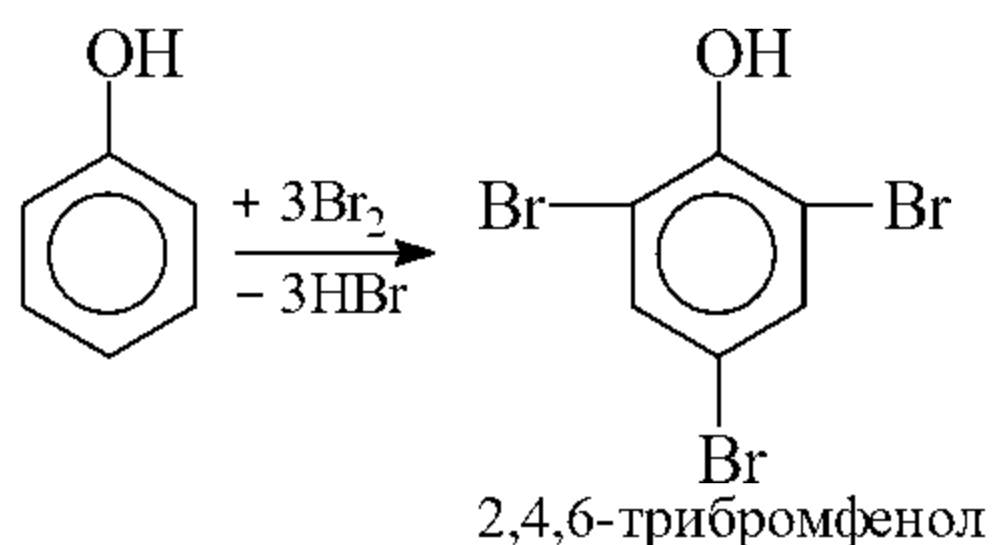
В пищевой промышленности фенольные антиоксиданты применяют для сохранения жиров и масел, сухого молока, кондитерских изделий, рыбных и мясных продуктов, пищевых концентратов.

7.5.3. Реакции электрофильного замещения бензольного кольца

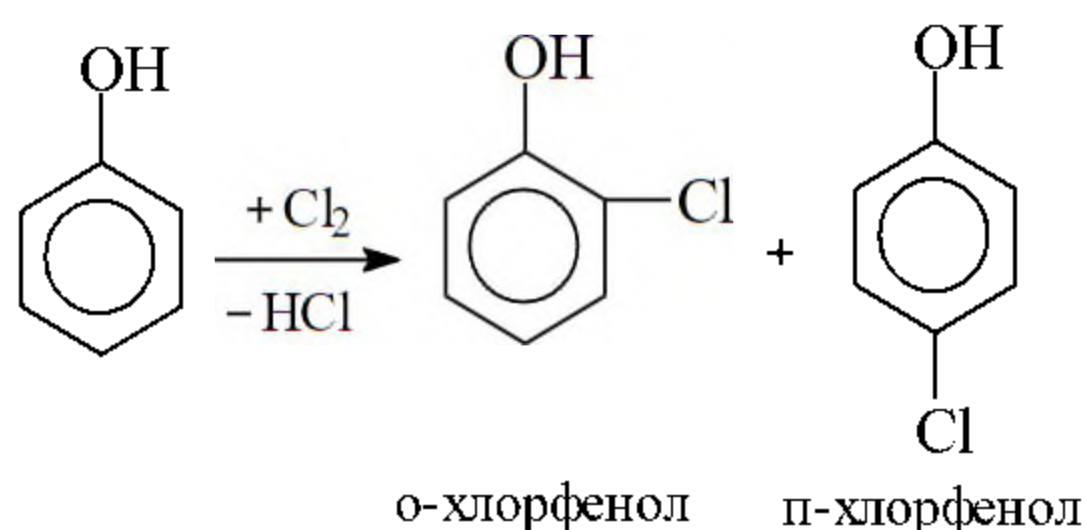
Электронодонорная OH-группа фенолов активирует ароматическое кольцо в реакциях электрофильного замещения, поэтому реакции фенолов протекают значительно быстрее и в более мягких условиях, по сравнению с бензолом, с преимущественным образованием орто- и пара-изомеров.

7.5.3.1. Галогенирование

Фенолы легко галогенируются. Обработка фенола избытком бромной воды ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$) приводит к образованию трибромфенола:

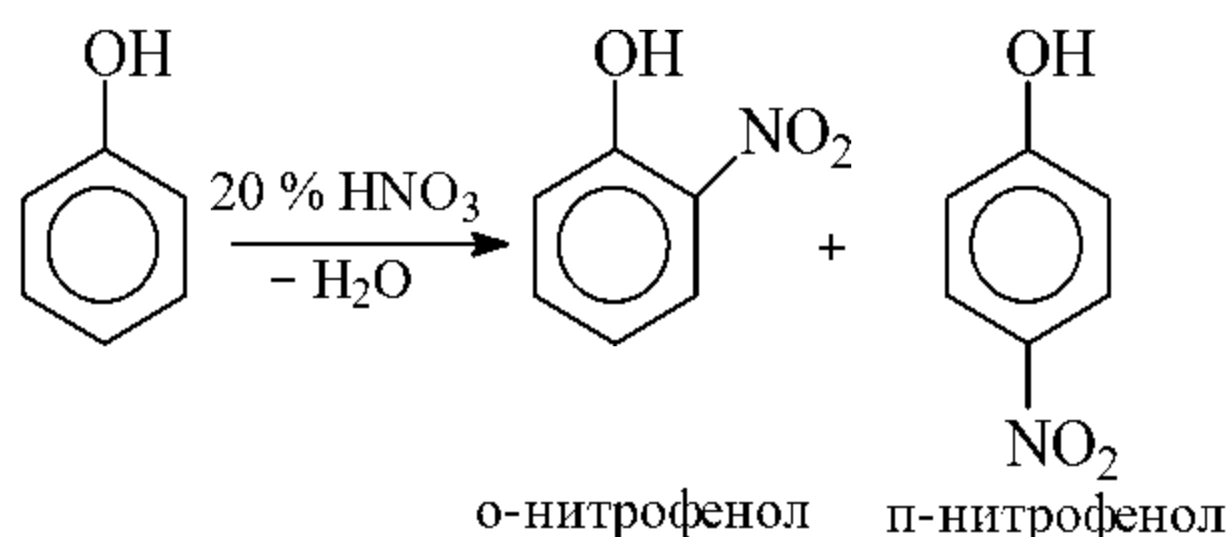


Ядовитые хлорфенолы могут образовываться при хлорировании воды, содержащей фенольные соединения:



7.5.3.2. Нитрование

Фенол легко нитруется при комнатной температуре разбавленной ~20%-ной азотной кислотой с образованием окрашенных в желтый цвет орто- и пара-изомеров.

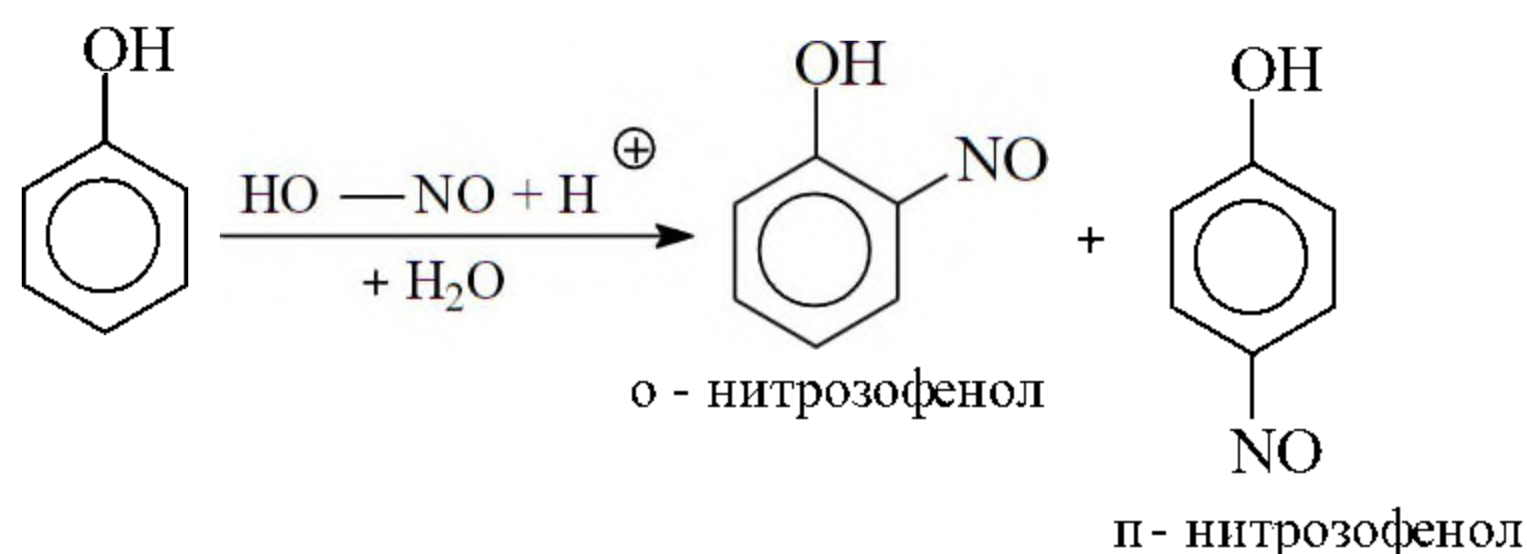


Использование перегонки с водяным паром позволяет отделить более летучий орто-изомер от нелетучего пара-изомера.

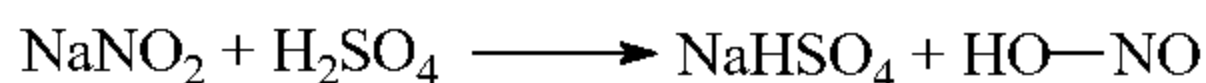
Наличие в феноле электроноакцепторных сульфогрупп защищает его от окисления концентрированной азотной кислотой и окислами азота.

7.5.3.3. Нитрозирование

При обработке фенола азотистой кислотой в кислой среде образуются орто- и пара-нитрозофенолы:



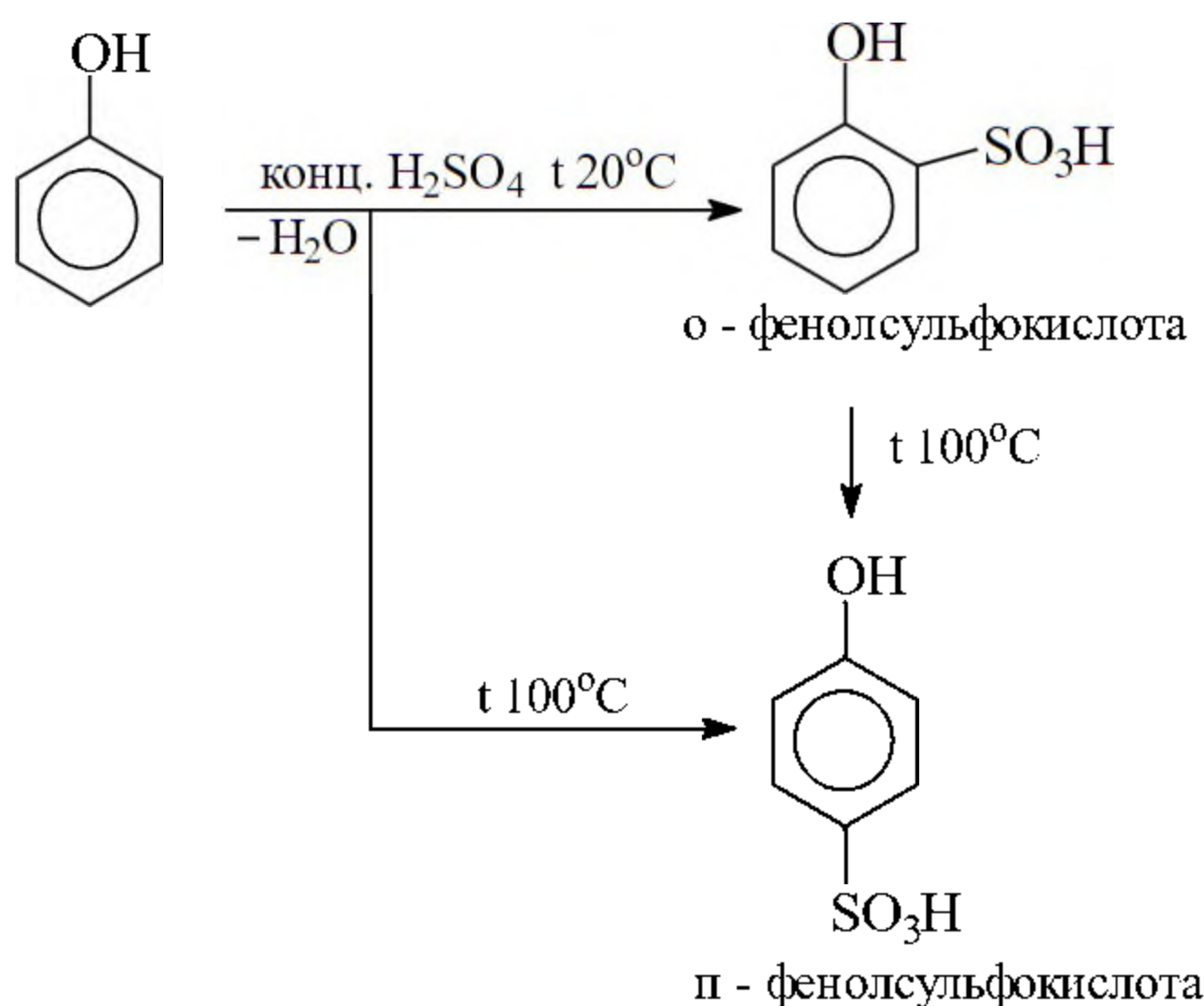
Азотистую кислоту из-за ее низкой стабильности применяют сразу же при обработке нитритов сильной кислотой:



Для предотвращения взаимодействия катиона нитрозония с нуклеофильной водой последнюю связывают избытком кислоты в катион оксония.

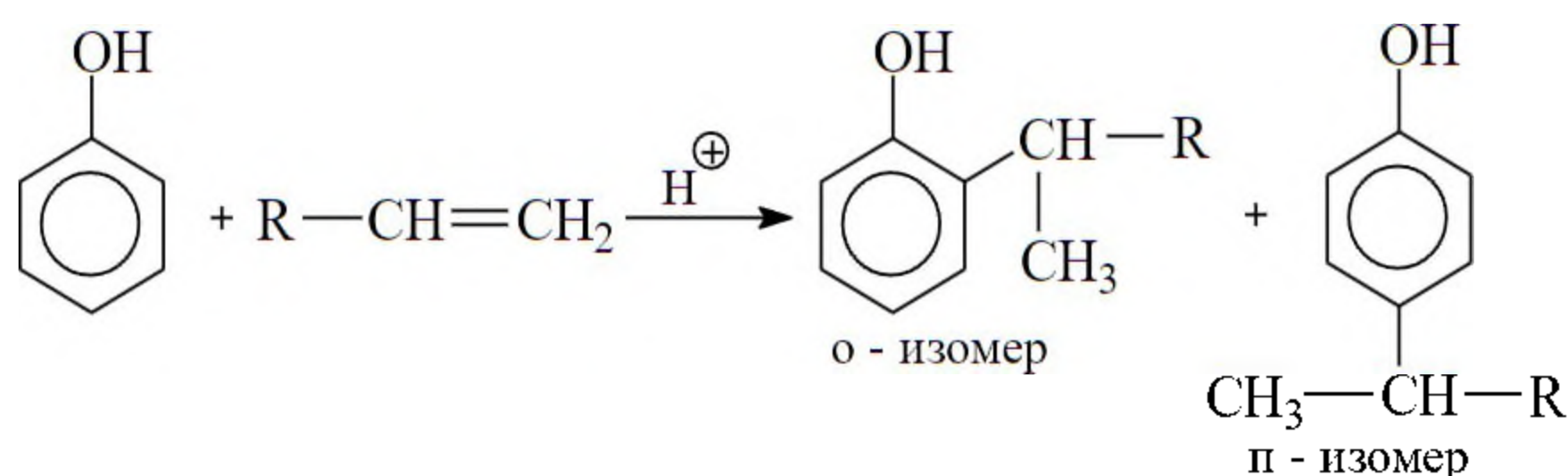
7.5.3.4. Сульфирование

При взаимодействии фенола с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре образуется орто-фенолсульфокислота, нагревание реакционной массы или *o*-изомера до температуры 100°C способствует получению более термодинамически устойчивого изомера — пара-фенолсульфокислоты:



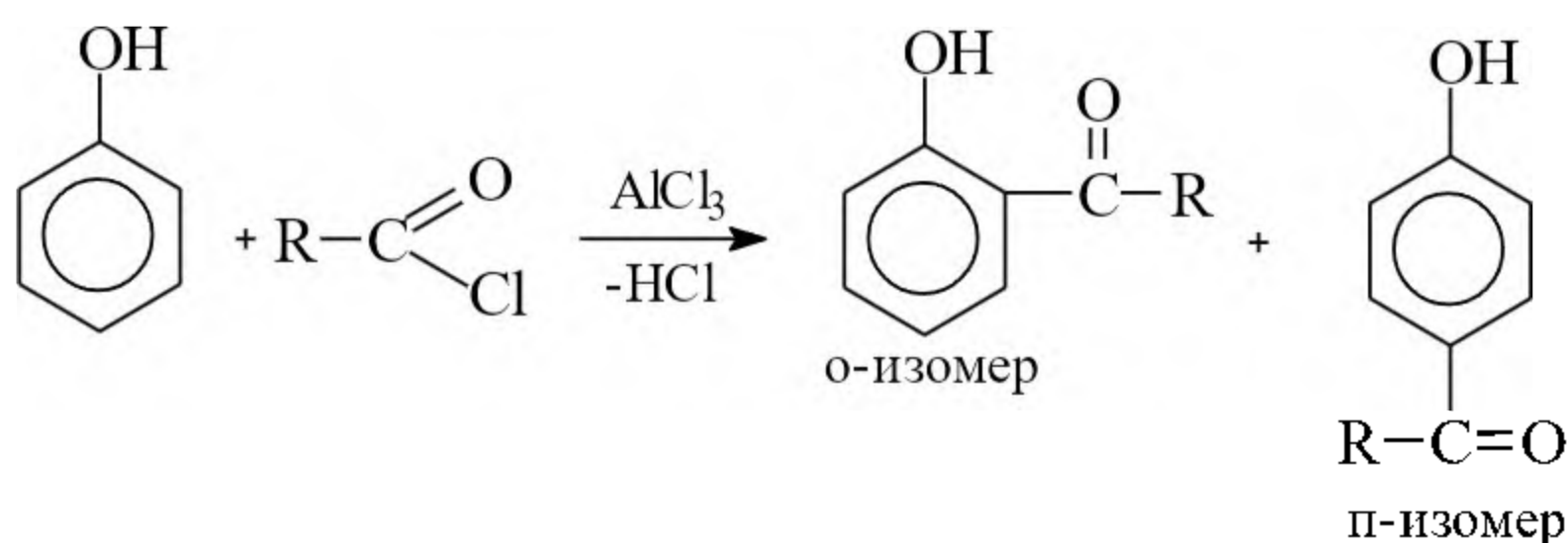
7.5.3.5. Алкилирование

Введение алкильных заместителей в ароматическое ядро фенола проводят в условиях реакции Фриделя — Крафтса с использованием в качестве алкильных реагентов алкенов или спиртов в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3):



7.5.3.6. Ацилирование

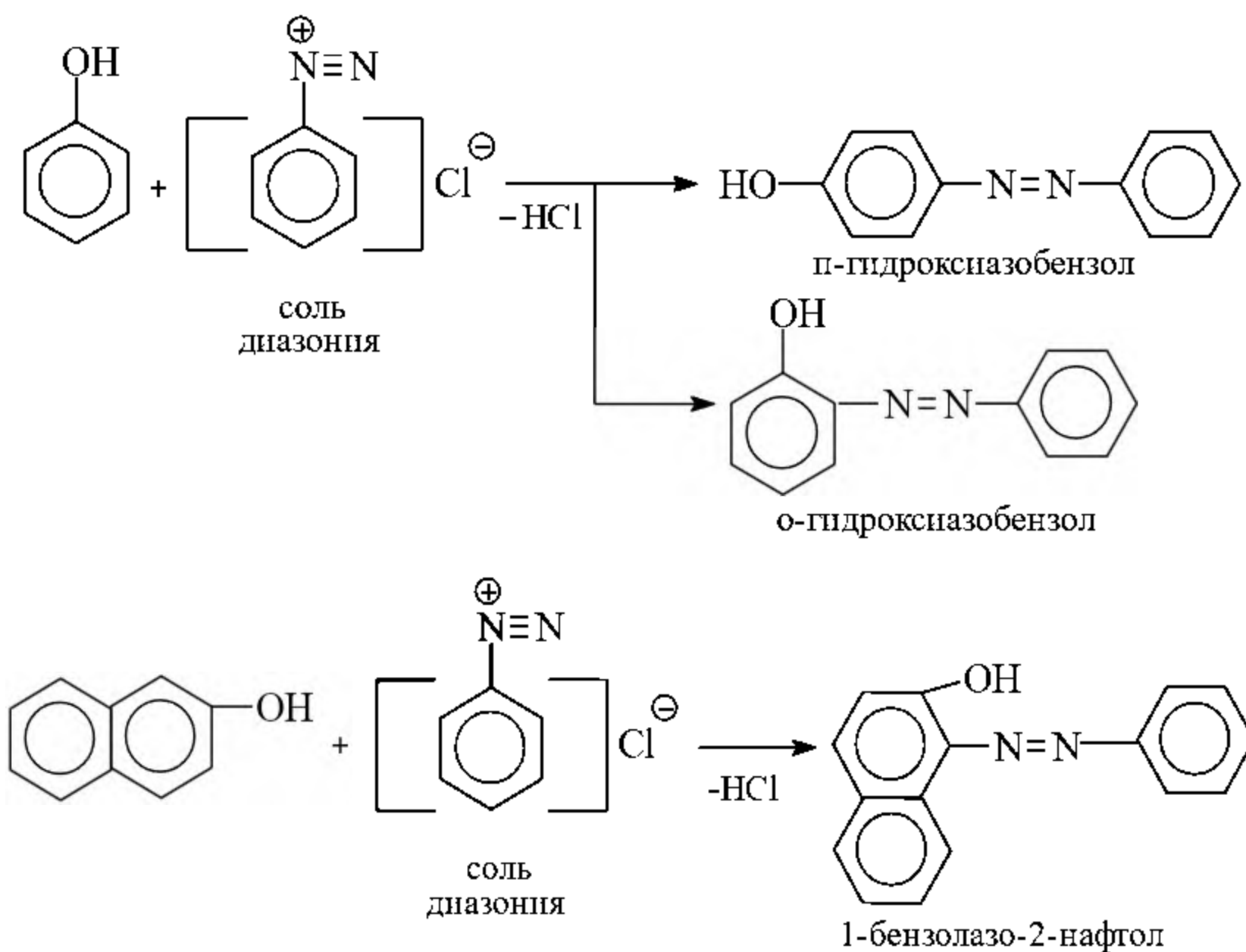
Ароматические кетоны с гидроксильной группой можно получить при взаимодействии ацилирующих реагентов (хлорангидридов кислот) с фенолом в присутствии кислот Льюиса:



Однако чаще всего ацилирование бензольного ядра проводят с использованием перегруппировки Фриса сложных эфиров фенола.

7.5.3.7. Образование азосоединений

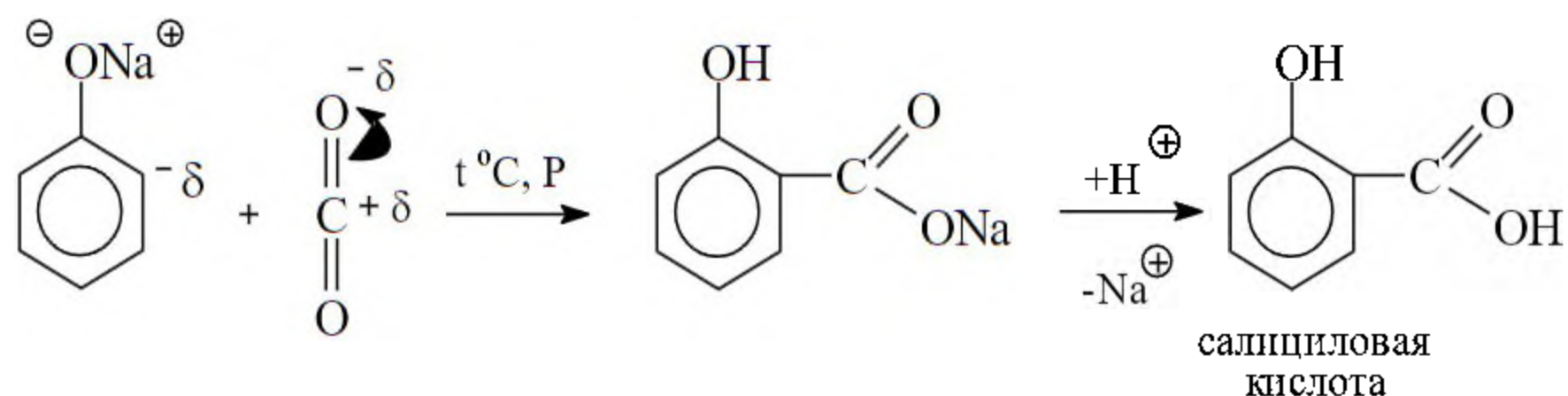
Фенолы и нафтолы при взаимодействии с солями диазония в слабощелочной среде образуют окрашенные азосоединения:



Указанная реакция лежит в основе получения синтетических азокрасителей и колориметрического анализа фенольных соединений.

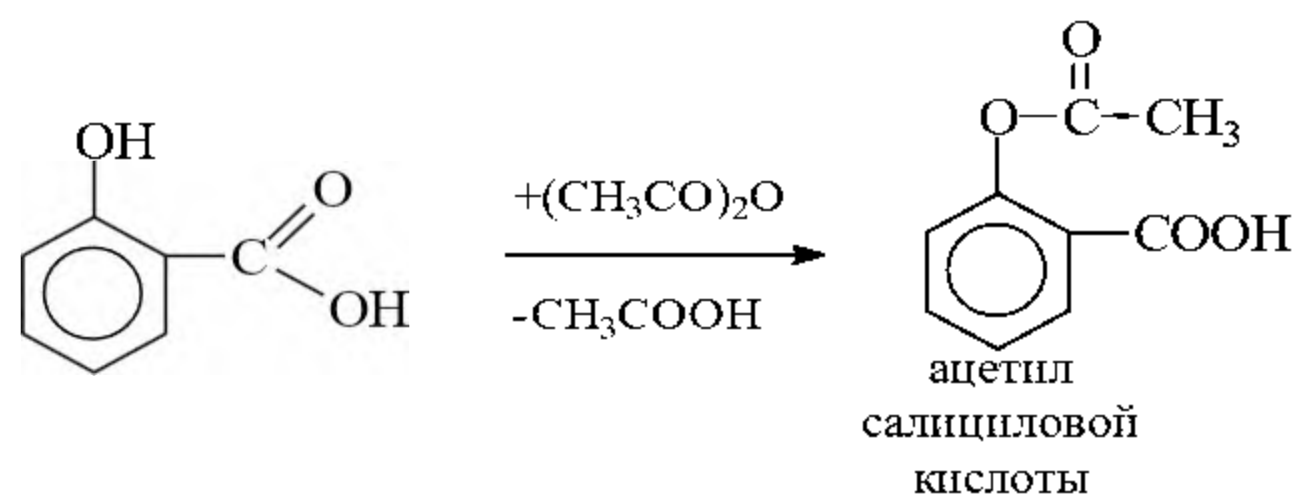
7.5.3.8. Карбоксилирование

Двуокись углерода реагирует с фенолятом натрия при t 125°C и давлении 70 МПа с образованием натриевой соли *o*-гидроксibenзойной кислоты (реакция Кольбе — Шмитта):



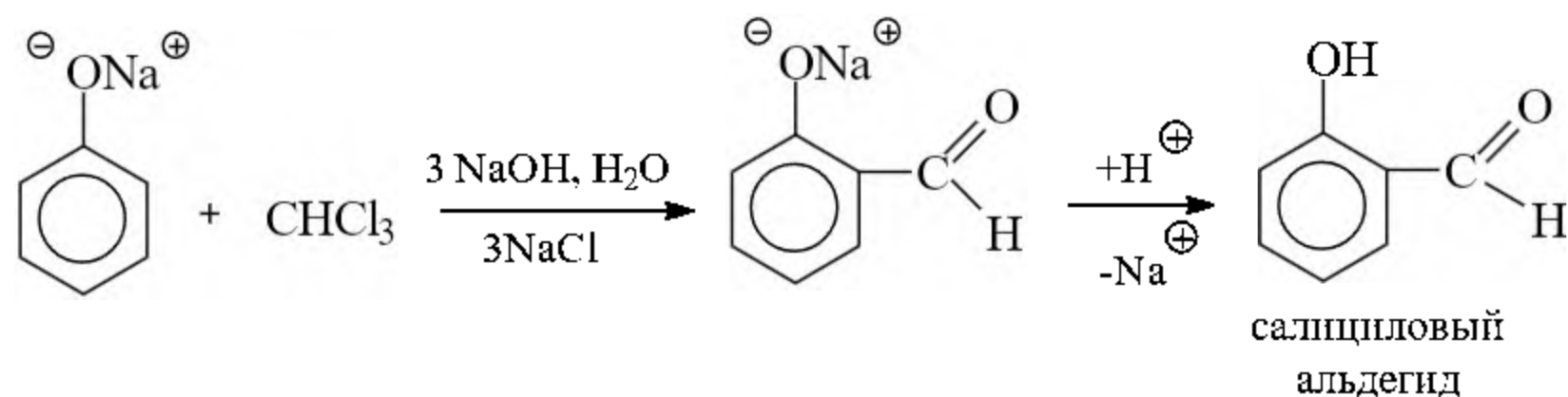
Реакцию открыл Г. Кольбе (1860), а Р. Шмитт оптимизировал условия ее проведения (1885).

Образующаяся салициловая кислота при обработке уксусным ангидридом дает ацетилсалициловую кислоту (аспирин):

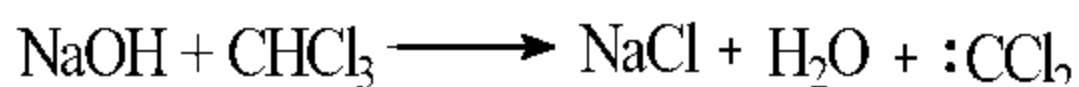


7.5.3.9. Синтез ароматических альдегидов с гидроксильной группой

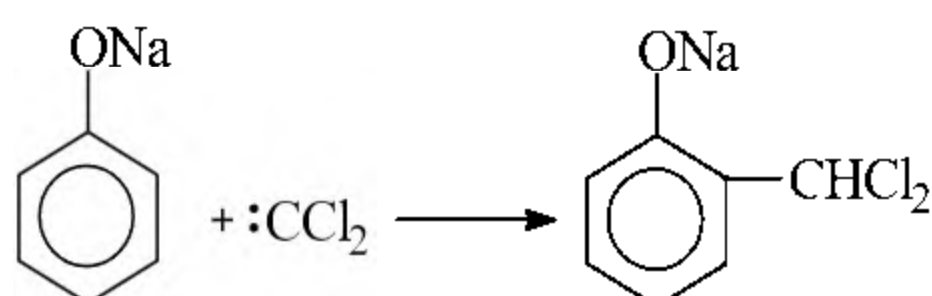
При взаимодействии фенолята натрия с хлороформом в щелочной среде образуется натриевая соль *o*-гидроксibenзальдегида (реакция Реймера — Тимана):



Предполагают, что в присутствии щелочи хлороформ образует электрофильный реагент — дихлорметилен:



Атом углерода дихлорметилена содержит шесть электронов (вместо восьми) и поэтому обладает электрофильными свойствами:

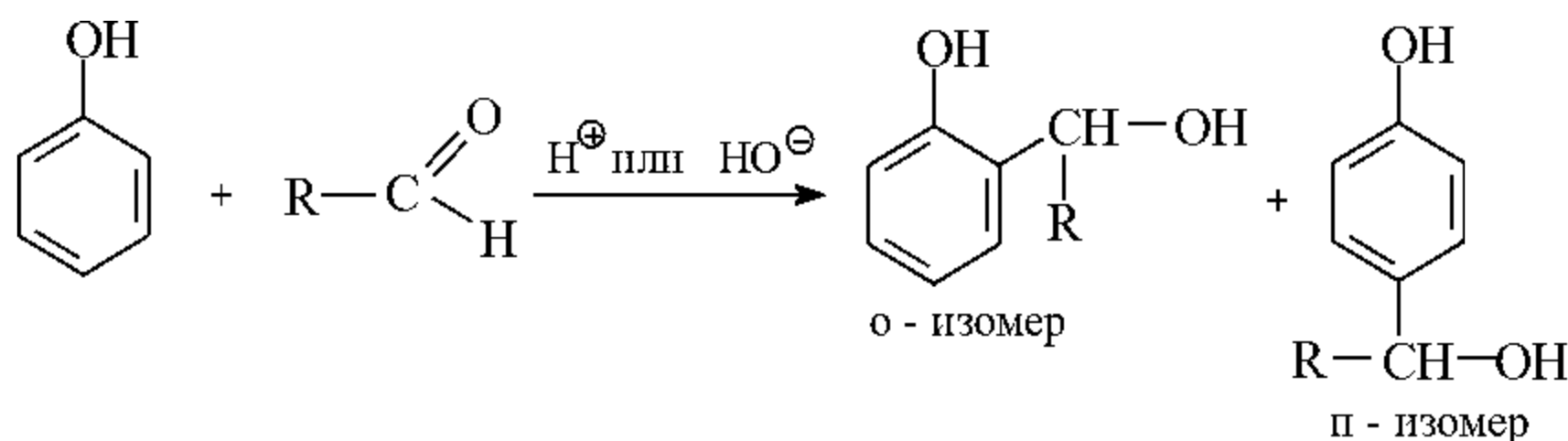


Последующий гидролиз 2-дихлорметилфенолята с подкислением приводит к образованию салицилового альдегида.

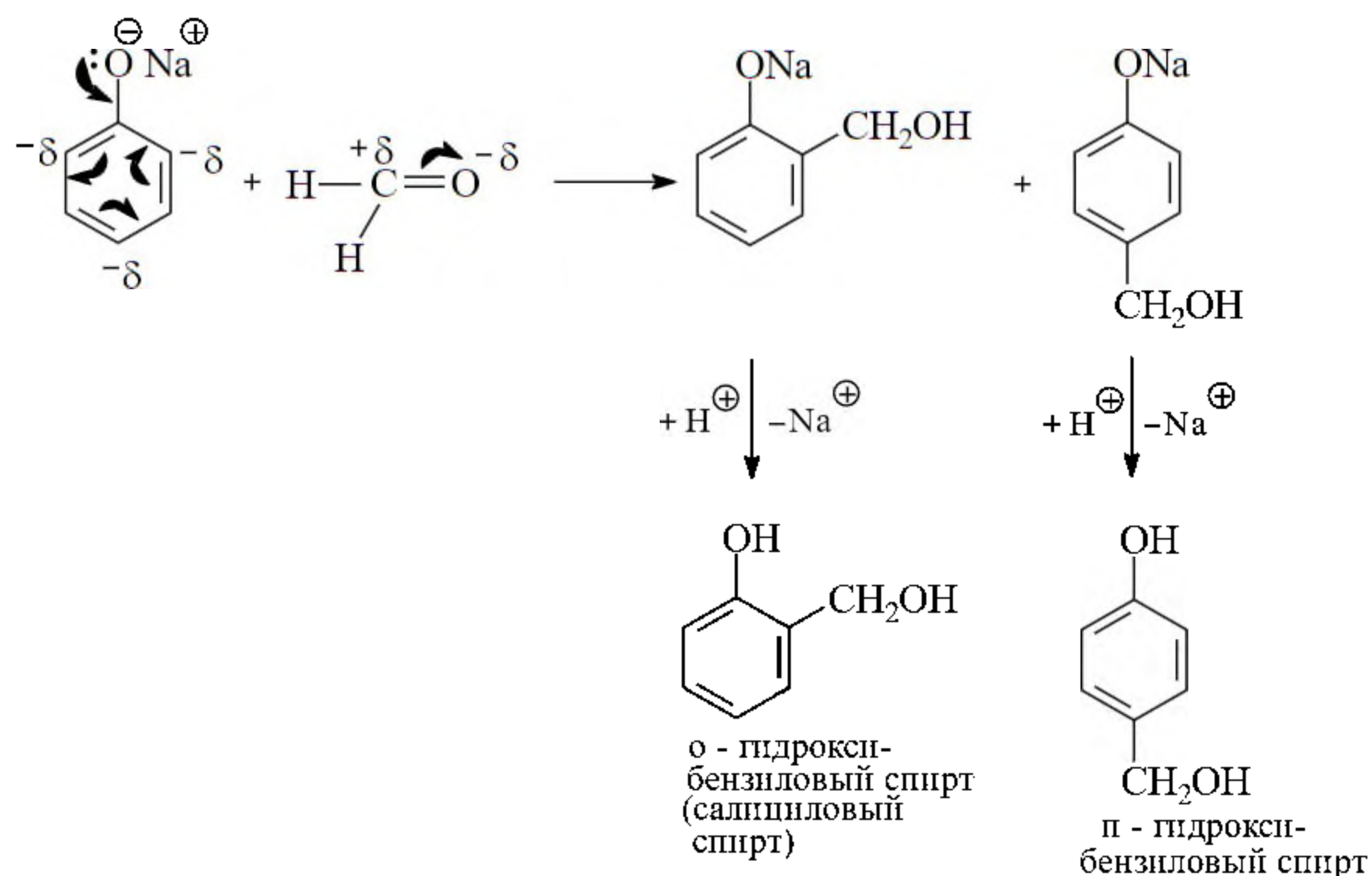
7.5.3.10. Конденсация с оксосоединениями

1. Образование гидроксиметилфенолов и фенолформальдегидных смол.

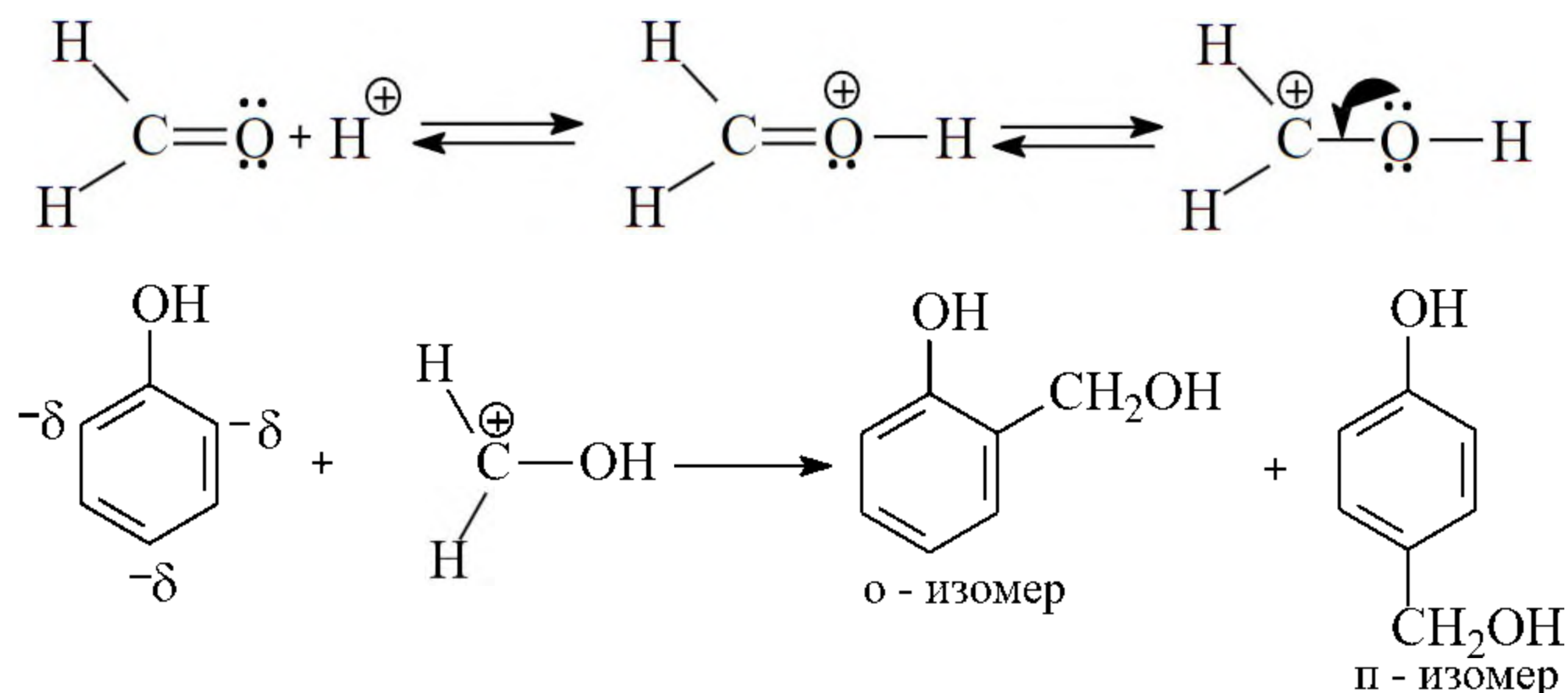
В присутствии кислот или оснований фенольные соединения реагируют с оксосоединениями с образованием гидроксиметилфенолов:



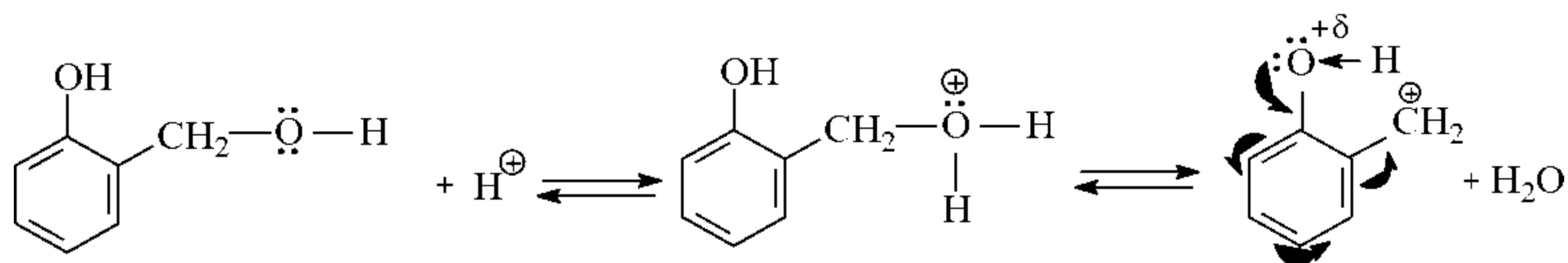
Легче всего в реакции конденсации вступает формальдегид, который в слабощелочной среде образует *о*- и *п*-гидроксibenзиловый спирт:



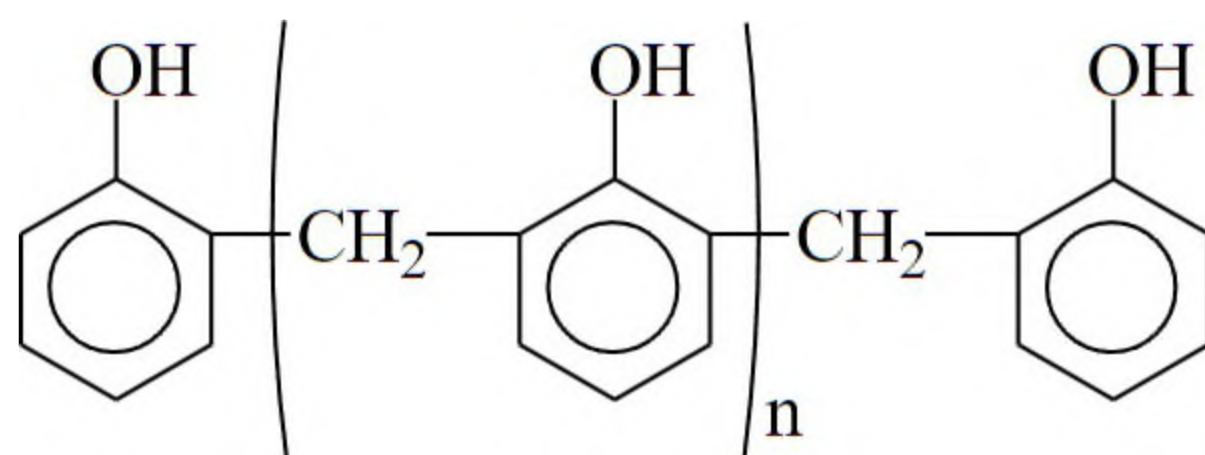
В кислой среде конденсация протекает с промежуточным образованием карбокатионов:



o- и *p*-Гидроксиметилфенолы в кислой среде образуют устойчивые карбокатионы бензильного типа с рассредоточением положительного заряда не только на атомах углерода бензольного кольца, но и фенольном гидроксигруппе:

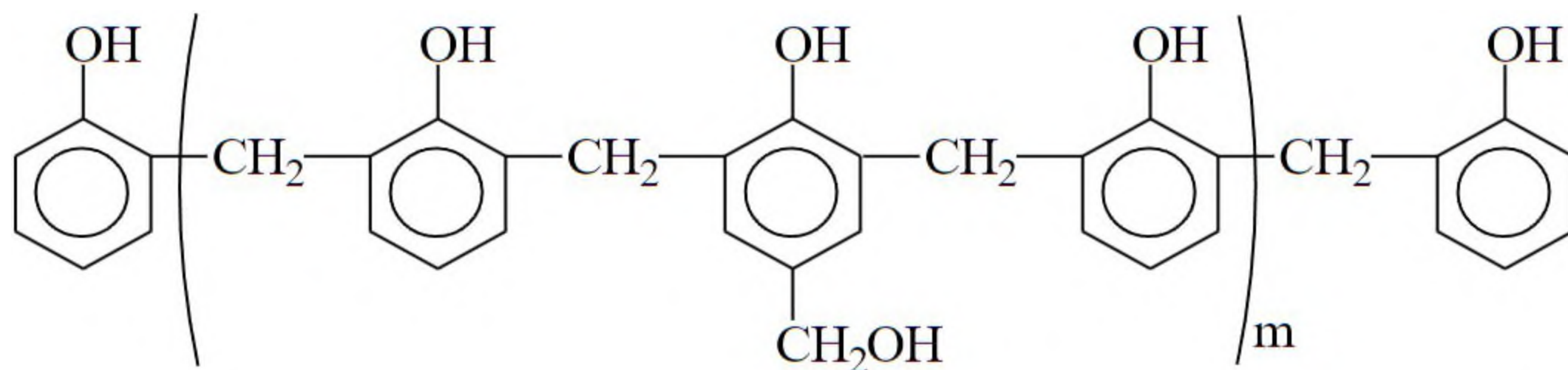


При избытке фенола в реакционной массе промежуточно образующиеся *o*- и *p*-гидроксифенилметил-карбокатионы в качестве электрофильных реагентов взаимодействуют с фенолом с образованием фенолформальдегидных смол линейного строения (новолачные смолы или лаки):

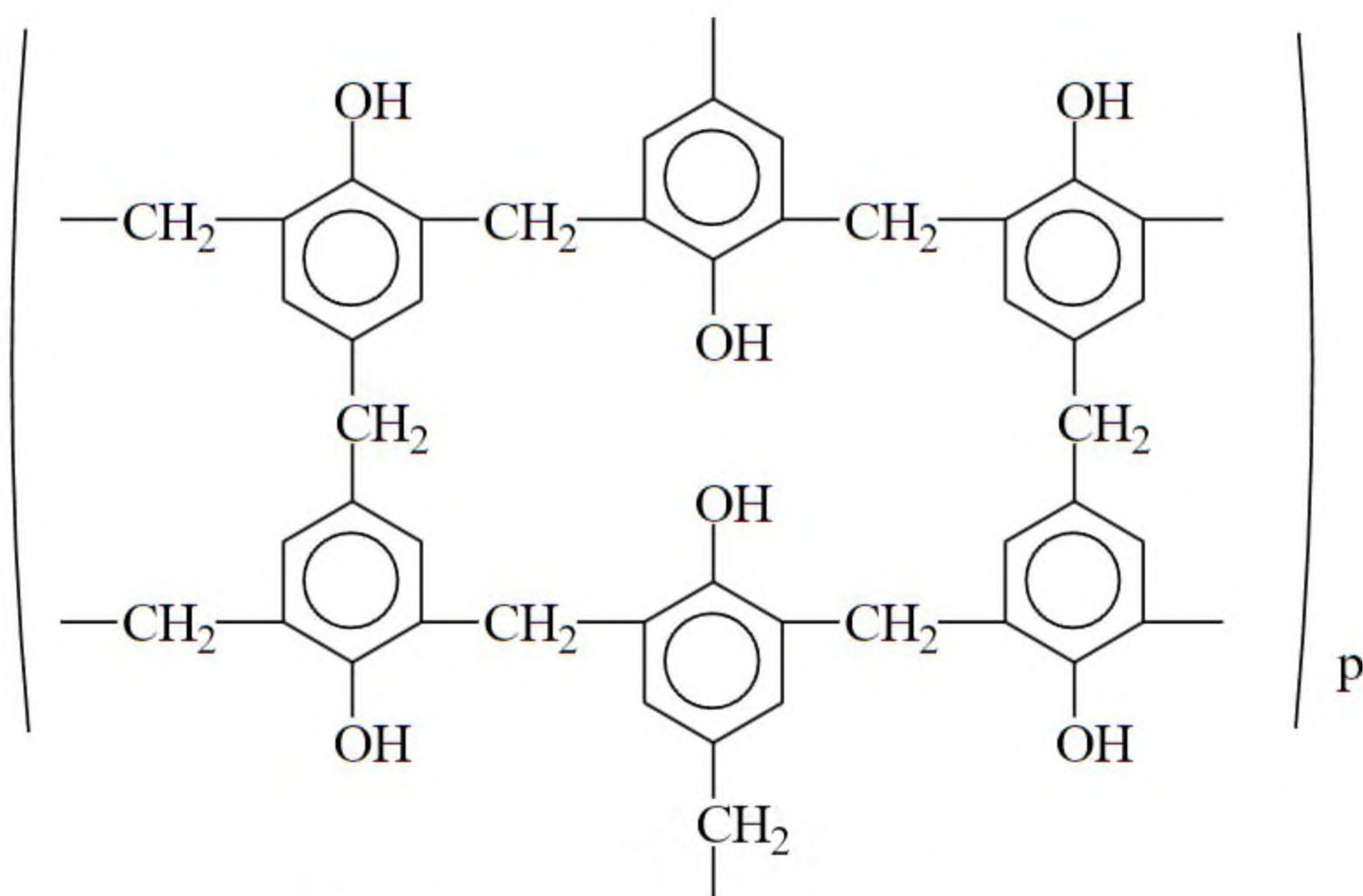


Новолачные смолы обладают термопластичными свойствами и растворяются в полярных органических растворителях (спиртах, кетонах, сложных эфирах).

Конденсация фенола с избытком формальдегида приводит образованию смол со свободными гидроксиметильными группами (термореактивные смолы):

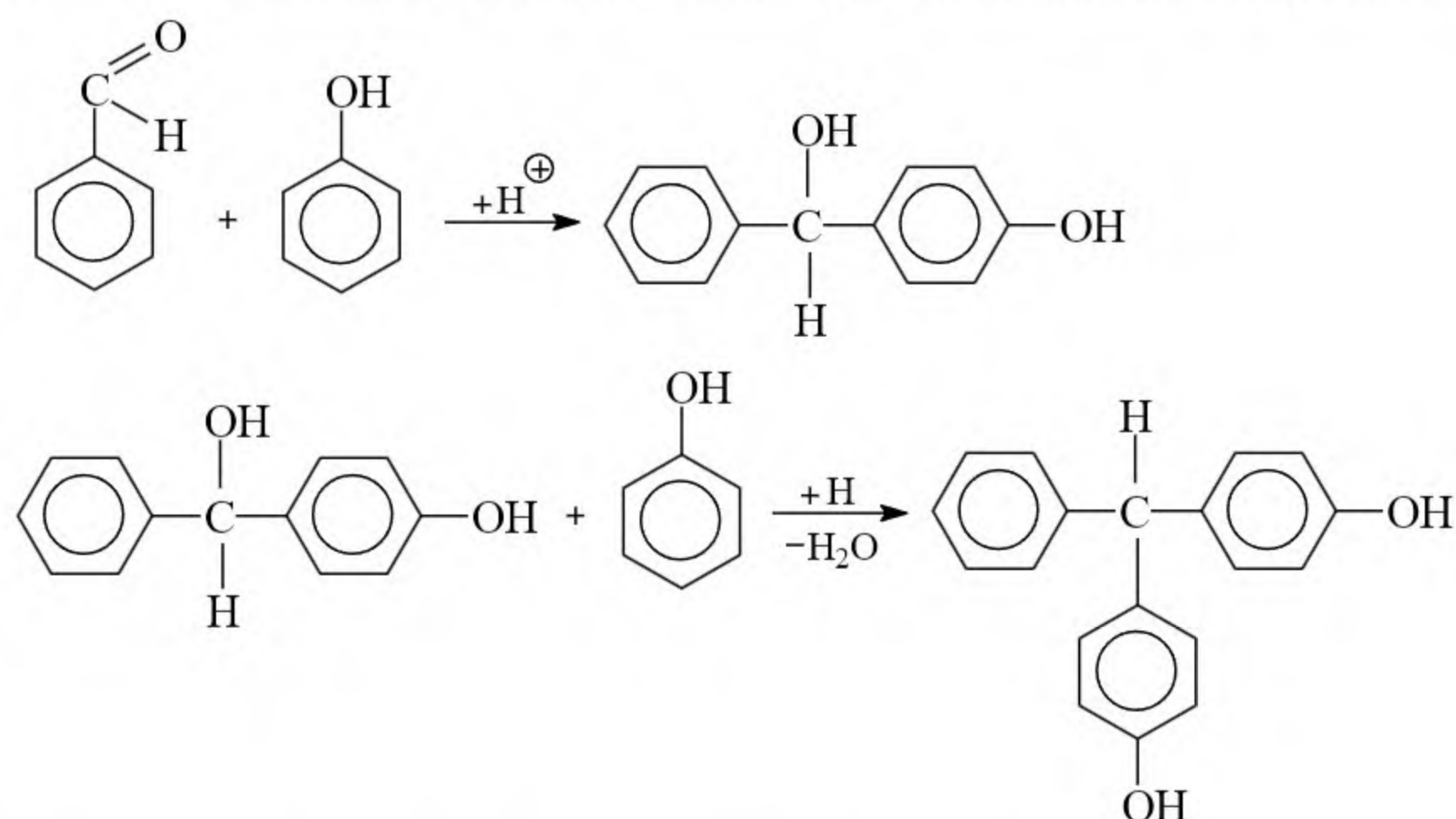


Нагревание термореактивных смол в присутствии кислот вызывает сшивку линейных макромолекул с образованием неплавких и нерастворимых полимеров трехмерной структуры (резинные смолы):



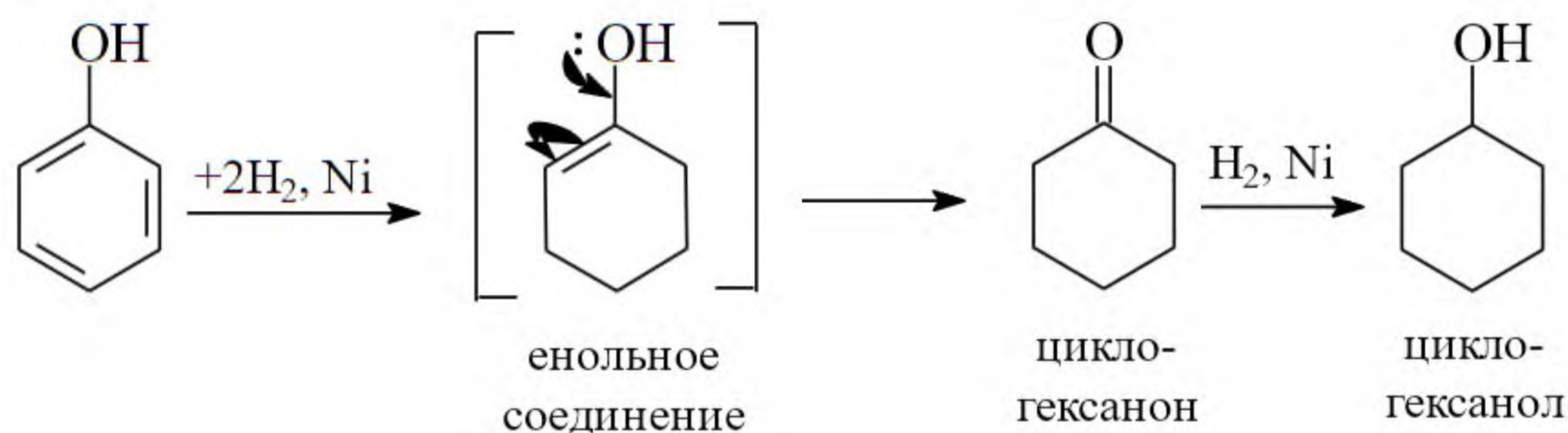
2. Образование трифенилметановых соединений.

Конденсацией фенола с ароматическими альдегидами получают трифенилметаны, используемые в дальнейшем для получения трифенилметановых красителей:



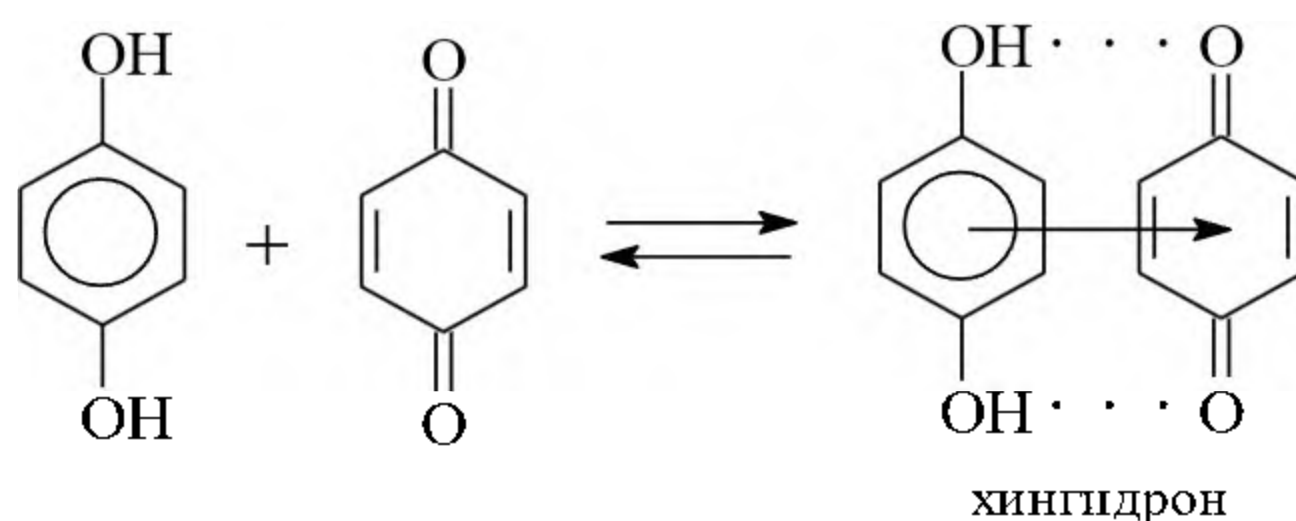
7.5.4. Реакции присоединения бензольного кольца

Ароматическое кольцо фенола (как и бензол) подвергается гидрированию молекулярным водородом в присутствии катализаторов с присоединением двух или трех молей водорода:



7.5.5. Образование комплексов с переносом заряда

Двухатомные фенолы (гидрохинон) обладают π -электронодонорными свойствами и способны образовывать комплексы с π -электроноакцепторными соединениями (n -хинон):



Хингидрон представляет собой комплекс с переносом заряда в виде черно-фиолетовых кристаллов (гидрохинон — бесцветный, *п*-хинон — желтого цвета).

7.6. Отдельные представители и применение фенолов и нафтолов

Фенол (гидроксibenзол, карболовая кислота) C_6H_5OH — бесцветные кристаллы, розовеющие на свету в присутствии кислорода воздуха из-за окисления. Обладает характерным запахом, ядовит, вызывает ожоги при попадании на кожу.

Растворяется в воде, растворах щелочей, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе.

Качественная реакция — фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$.

Получается выделением из каменноугольной смолы, щелочным плавлением бензолсульфокислоты, гидролизом хлорбензола, кислотным разложением гидроперекиси кумола.

Один из важнейших продуктов химической промышленности; используется для получения фенолформальдегидных смол, циклогексанола, нитрофенолов и пикриновой кислоты, пестицидов, красителей, лекарственных препаратов, ароматизаторов.

Водные растворы фенола применяются в качестве антисептика.

Крезолы (метилфенолы, гидрокситолуолы) $CH_3C_6H_4OH$.

Различают *о*-, *м*-, *п*-крезолы. В зависимости от изомера крезолы — бесцветные жидкости или кристаллические соединения с запахом фенола.

Растворяются в воде, растворах щелочей, этиловом спирте, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе.

С раствором $FeCl_3$ *о*-крезол дает темно-фиолетовую окраску, переходящую в зеленую и далее — в грязновато-желтую; *м*-крезол — устойчивую красно-фиолетовую, *п*-крезол — устойчивую чистую темно-синюю окраску.

В виде смеси изомеров крезолы выделяют из каменноугольной смолы с последующей фракционной перегонкой. *о*-Крезол получают алкилированием фенола метанолом, *п*-крезол вырабатывают щелочным плавлением *п*-толуолсульфокислоты.

Крезолы применяют для производства крезоло-альдегидных смол, красителей и в качестве дезинфекционных средств.

Как и фенол, крезолы ядовиты, вызывают ожоги кожи и слизистых путей.

Гидрохинон (1,4-дигидроксibenзол, 4-гидроксифенол) $C_6H_4(OH)_2$ — бесцветное кристаллическое вещество.

Растворяется в воде, лучше в растворах щелочей, спирте, бензоле, хлороформе, ацетоне.

Получают восстановлением *п*-бензохинона. Обладает восстанавливающими свойствами.

Используется в составе проявляющего вещества в фотографии, как антиоксидант жиров и масел, ингибитор полимеризации, для получения красителей.

Обладает раздражающим действием.

Резорцин (1,3-дигидроксибензол, 3-гидроксифенол) $C_6H_4(OH)_2$ — бесцветное кристаллическое вещество. Растворяется в воде, растворах щелочей, ацетоне, спирте, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе.

Получают щелочным плавлением *m*-бензолдисульфокислоты.

Применяют в производстве резорцино-формальдегидных смол, в качестве антиоксидантов. Обладает раздражающим действием.

Пирокатехин (1,2-дигидроксибензол, 2-гидроксифенол) $C_6H_4(OH)_2$ представляет собой бесцветные кристаллы, на свету в присутствии воздуха окисляется в коричневый цвет.

Растворяется в воде, спирте, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне. Обладает сильными восстановительными свойствами.

Пирокатехин получают гидролизом *o*-хлорфенола, при сухой перегонке лигнина.

Применяется в производстве лекарственных средств (с использованием хлоруксусной кислоты вырабатывают адреналин), как антисептик, проявитель в фотографии, для получения красителей.

Нафтолы (α -нафтол, или 1-гидроксинафталин, β -нафтол, или 2-гидрокси-нафталин) $C_{10}H_7OH$ — бесцветные кристаллические вещества со своеобразным запахом.

Плохо растворяются в воде, растворяются в растворах щелочей, спирте, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе. Обладают раздражающим действием.

Нафтолы получают щелочным плавлением нафталинсульфокислот и специальными методами. Применяют в производстве нафтолсульфокислот, азокрасителей, антиоксидантов.

Природные фенольные соединения входят в состав многих растительных продуктов питания и создают их аромат, цвет, вкус, биоактивность, влияют на сохранность и др.

Некоторые фенолы используют в качестве пищевых добавок (антиоксидантов, пищевых красителей).

ГЛАВА 8. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

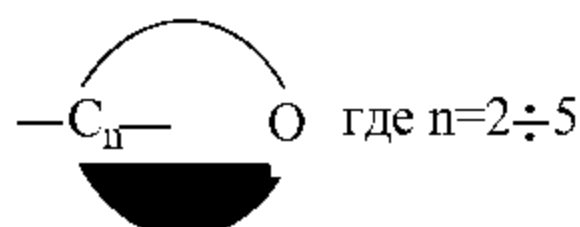
8.1. Классификация

К простым эфирам (или оксидам) относятся органические соединения, содержащие атом кислорода, соединенный с двумя одинаковыми или разными углеводородными радикалами:



Эфиры с одинаковыми радикалами называются симметричными, с разными — несимметричными или смешанными.

Если атом кислорода входит в состав циклического углеводорода, то такие эфиры называются циклическими:



По характеру углеводородных связей эфиры классифицируются на насыщенные, ненасыщенные и ароматические. Ароматические оксиды отличаются от свойств других эфиров и рассматриваются в главе «Гетероциклические соединения».

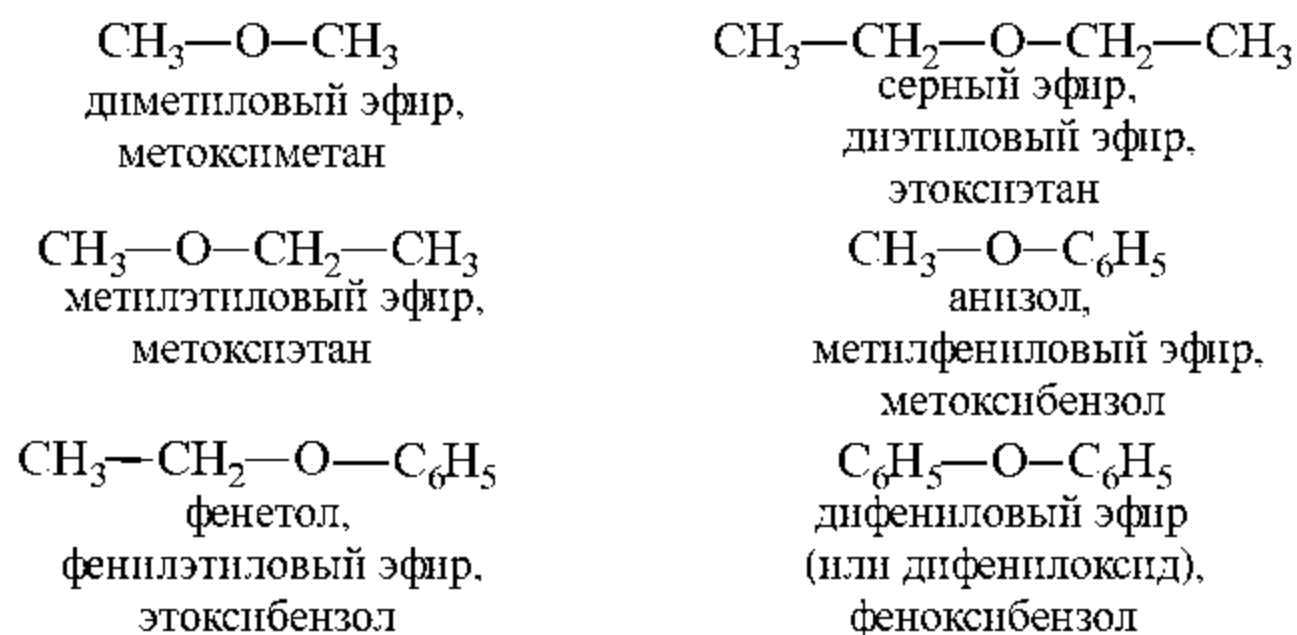
8.2. Нециклические простые эфиры

В зависимости от строения углеводородных радикалов ациклические эфиры подразделяются на диалкиловые ($R-O-R$ или $R-O-R_1$) — радикалы (R, R_1) относятся к насыщенным или ненасыщенным углеводородам жирного ряда, диариловые ($Ar-O-Ar$ или $Ar-O-Ar_1$) — радикалы (Ar, Ar_1) относятся к ароматическим углеводородам и смешанные алкилароматические $R-O-Ar$.

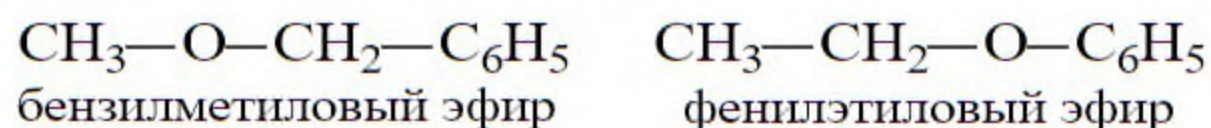
8.2.1. Номенклатура. Изомерия

Для наименования эфиров могут применяться тривиальные названия (серный эфир, анизол, фенол и др.), но в большинстве случаев используют радикало-функциональную номенклатуру, в которой название эфиров складывается из наименования радикалов с добавлением слова «эфир» (иногда «оксид») — название функциональной группы простых эфиров.

В заместительной номенклатуре ИЮПАК для наименования простых эфиров к названию углеводорода прибавляют приставки алкокси- (RO) или арилокси- (ArO). В качестве основы названия (главная цепь) выбирают радикал с большим числом атомов углерода или более сложного строения:



Изомерия простых эфиров обусловлена изомерией углеводородных радикалов и положением атома кислорода в составе молекулы:

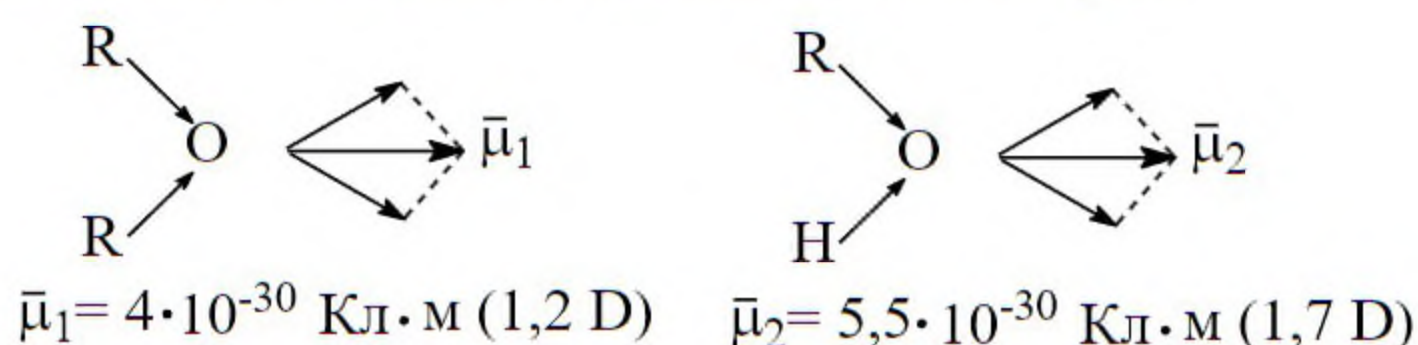


8.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций простых эфиров

В соответствии с теорией типов простые эфиры рассматриваются как производные воды с замещением атомов водорода на углеводородные радикалы или как производные гидроксилсодержащих соединений (спиртов, фенолов, нафтолов) с заменой атома водорода гидроксила на углеводородный радикал.

Имеющаяся аналогия в строении молекул воды, спиртов и эфиров обуславливает и некоторые общие свойства этих соединений.

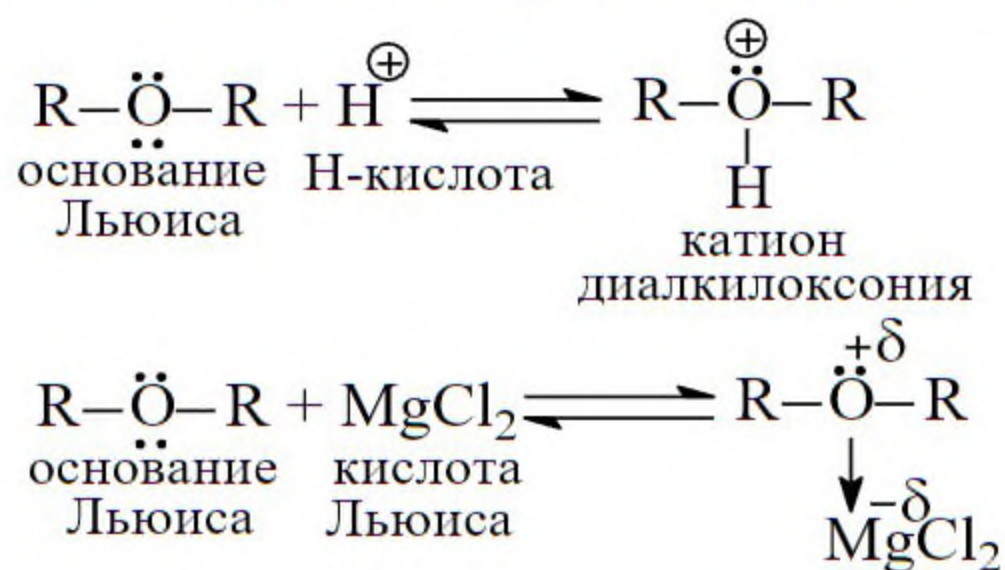
Как и спирты, простые эфиры содержат полярные С–О-связи и поэтому обладают дипольным моментом, хотя и несколько меньшим, чем спирты:



Наличие дипольного момента способствует более сильному притяжению молекул эфиров друг к другу по сравнению с неполярными или малополярными углеводородами и соответственно увеличивает температуру кипения.

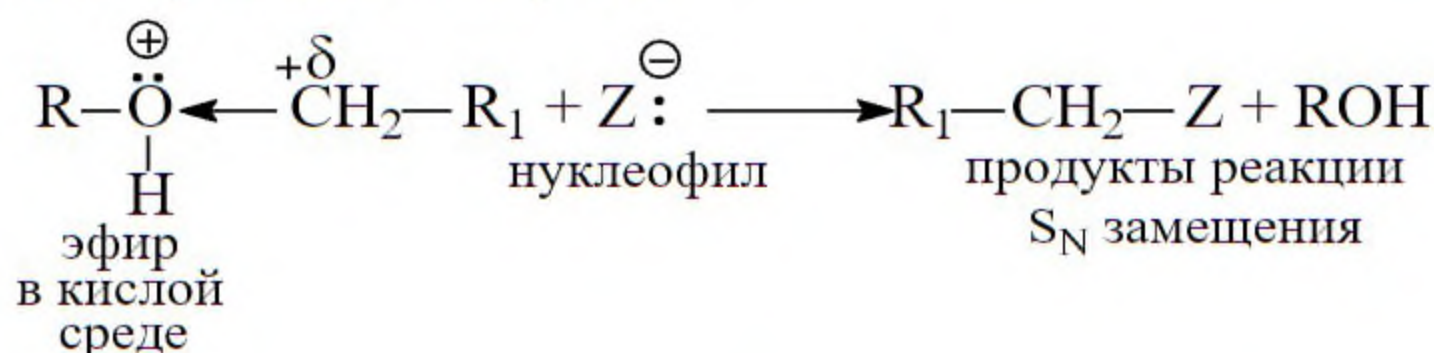
Однако из-за отсутствия прочных межмолекулярных водородных связей эфиры имеют более низкие температуры кипения, чем спирты (при одинаковом вкладе сил Ван-дер-Ваальса, определяемых молекулярной массой).

Повышенная электронная плотность на атоме кислорода и наличие неподеленных пар электронов способствуют проявлению *основных и электронодонорных свойств эфиров*, их способности реагировать с протонсодержащими кислотами и кислотами Льюиса:



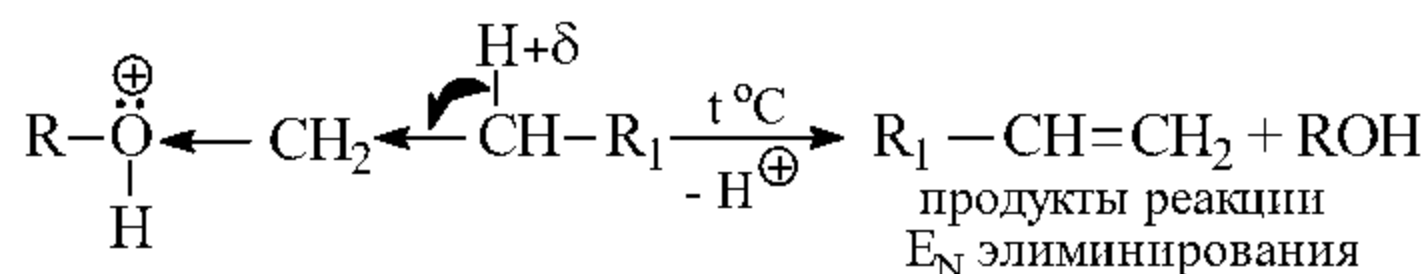
Присутствие в молекуле эфира электроотрицательного атома кислорода поляризует связь С–О и способствует образованию (как и в спиртах) частичных положительных зарядов на α- и β-атомах углерода углеводородного радикала.

Наличие электрофильного центра на α-атоме углерода создает условия для протекания *реакций нуклеофильного замещения алкоксильной группы в кислой среде* аналогично замещению гидроксила в спиртах.



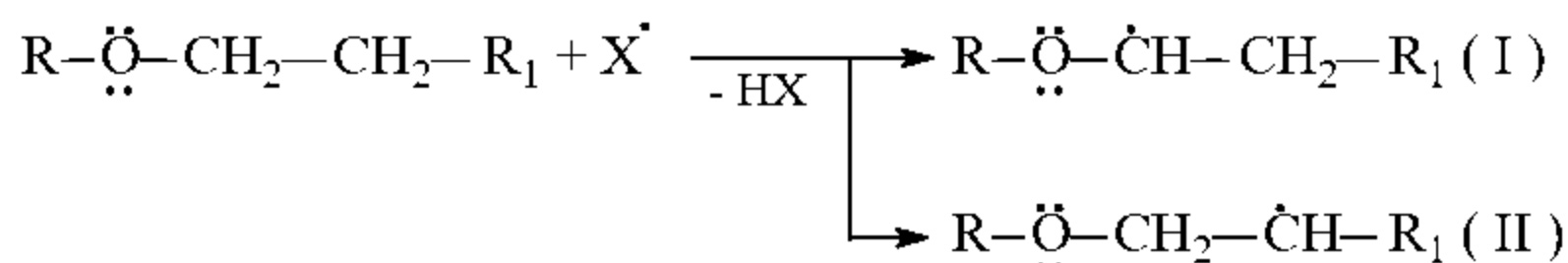
Как и в спиртах, нуклеофильное замещение протекает по S_N2 -механизму, если в расщепляемой С–О-связи эфира атом углерода является первичным, и по механизму S_N1 — для вторичных и третичных атомов углерода (механизмы реакций — см. главу «Спирты»).

Наличие у β -атома углерода углеводородного радикала эфира частичного положительного заряда создает повышенную кислотность атома водорода С–Н-связи и **возможность протекания реакции элиминирования (E_N) в кислой среде** аналогично реакции дегидратации для спиртов:



Химические свойства углеводородных радикалов молекулы простого эфира зависят от природы углерод-углеродных связей.

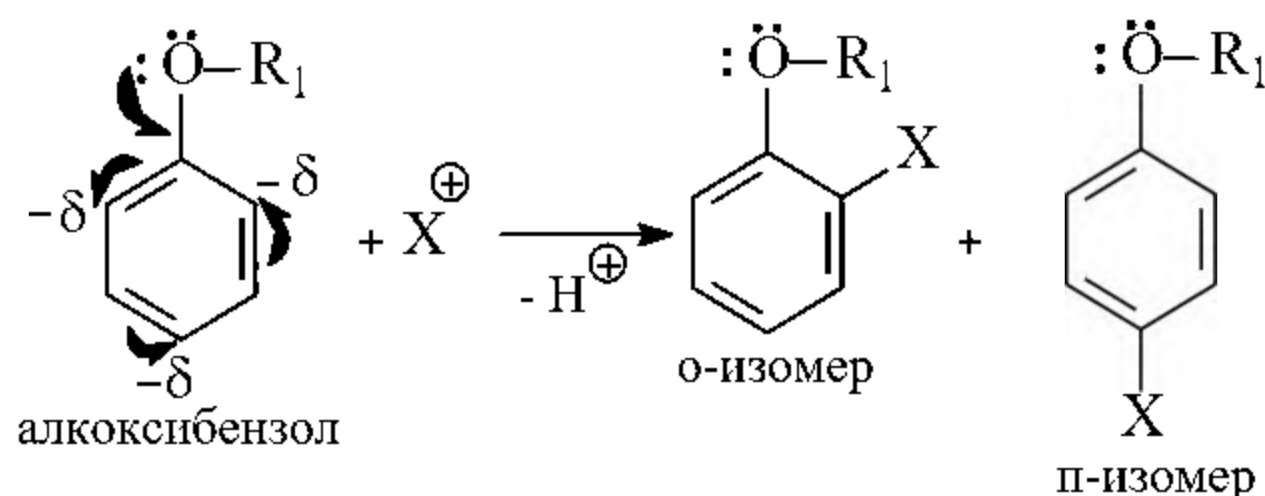
Эфиры с насыщенными углеводородными радикалами вступают в реакции радикального замещения (галогенирования) и окисления С–Н-связи у α -атома углерода (как и в спиртах) из-за повышенной стабильности промежуточного образующегося радикала за счет сопряжения одноэлектронной p -орбитали углерода с неподеленной парой электронов атома кислорода:



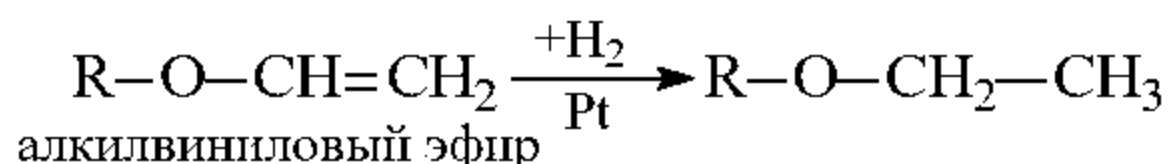
Радикал I более стабилен из-за делокализации свободного электрона:



Для простых эфиров с ароматическим радикалом реализуются реакции электрофильного замещения бензольного кольца в присутствии алкоксильного заместителя I рода с преимущественным образованием орто- и пара-изомеров:



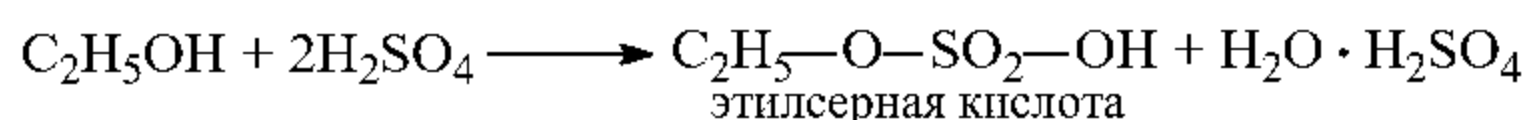
Эфиры с ненасыщенными углеводородными радикалами вступают в реакции присоединения и полимеризации:



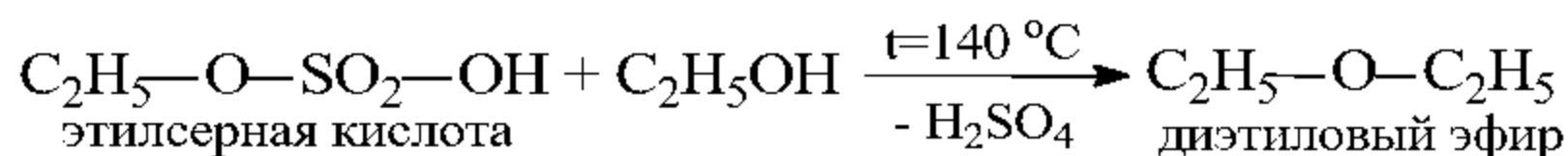
8.2.3. Способы получения простых эфиров

8.2.3.1. Межмолекулярная дегидратация спиртов

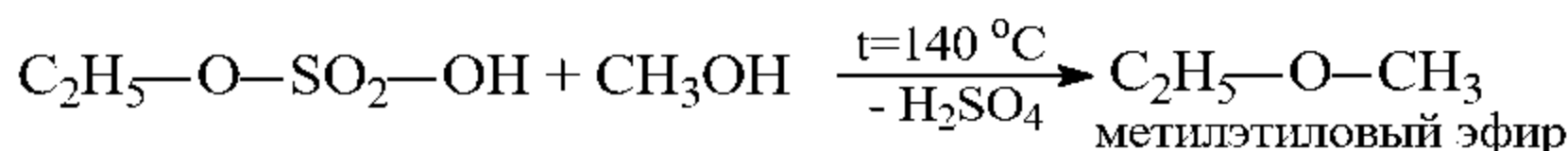
Для получения простых эфиров спирты вначале обрабатывают избытком концентрированной серной кислоты для связывания выделяющейся воды:



В дальнейшем к этилсерной кислоте добавляют спирт и нагревают реакционную массу:



Обычно этой реакцией получают симметричные эфиры, но при необходимости к промежуточно образующейся этилсерной кислоте можно добавлять и другой спирт:

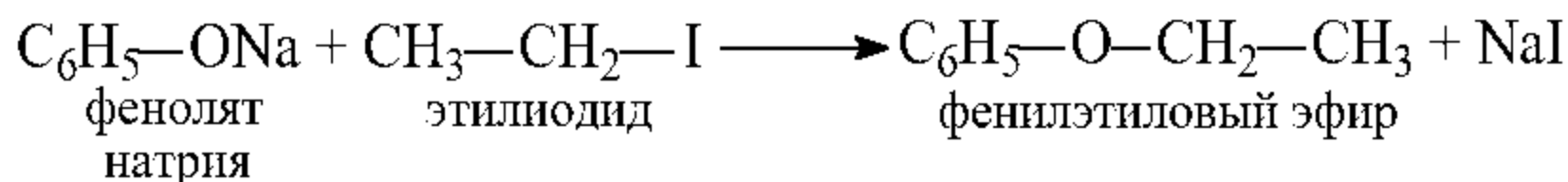


8.2.3.2. Взаимодействие алкоголятов щелочных металлов с галогенуглеводородами (реакция Вильямсона)

Реакцией Вильямсона можно получать симметричные и несимметричные простые эфиры:



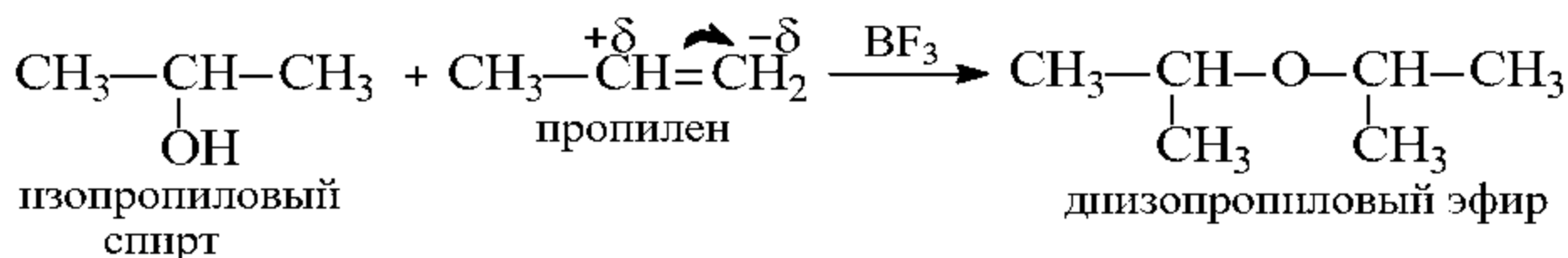
При получении смешанных алкиларилэфиров в качестве реагентов используются фенолят щелочного металла и алкилгалогенид, а не алкоголят и галогенбензол — из-за низкой скорости нуклеофильного замещения атома галогена в бензольном кольце:



В качестве галогенуглеводородов чаще всего применяют первичные йод- и бромалкилы (подробнее см. главу «Галогенуглеводороды»).

8.2.3.3. Алкилирование спиртов алкенами

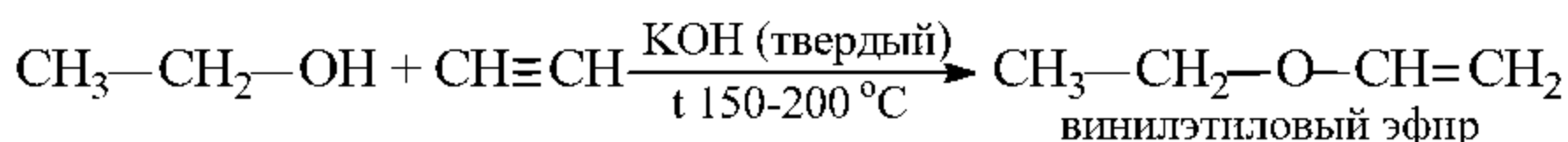
В присутствии кислотных катализаторов Льюиса спирты присоединяются к алкенам за счет расщепления О—Н-связи:



(подробнее см. главы «Алкены» и «Спирты»).

8.2.3.4. Взаимодействие спиртов с алкинами

Для получения простых алкилвиниловых эфиров используют реакцию взаимодействия ацетилена со спиртами (см. главу «Ацетиленовые углеводороды»):



8.2.4. Физические свойства простых эфиров

Первые два представителя — диметиловый и метилэтиловый эфиры — газы; начиная с диэтилового эфира — жидкости (табл. 14).

Основные физические свойства нециклических простых эфиров

Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ , г·см ³
Диметиловый эфир	–140	–24	0,661
Диэтиловый эфир	–116	34,6	0,714
Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир	–122	91	0,736
Диизопропиловый эфир	–60	69	0,735
Дивиниловый эфир	—	35	0,773
Метилфениловый эфир, анизол	–37,3	154	0,994
Этилфениловый эфир, фенетол	–33	172	—
Дифениловый эфир	27	259	1,072

Эфиры обладают чаще всего приятным запахом, большинство плохо растворимы в воде, хорошо — во многих органических растворителях, эфиры сами являются растворителями неполярных органических соединений.

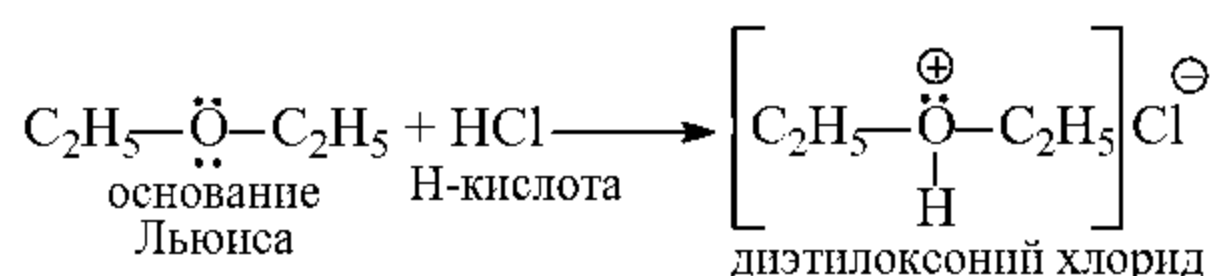
8.2.5. Химические свойства простых эфиров

Простые эфиры имеют более низкую химическую активность по сравнению со спиртами и фенолами и не расщепляют связь «кислород — углерод» в присутствии реагентов с низкой активностью.

Наличие в молекуле электроотрицательного атома кислорода с неподеленными электронами придает этим соединениям основные и нуклеофильные свойства, а также увеличивает активность углеводородных радикалов.

8.2.5.1. Основность. Образование комплексов

Из-за основных свойств атома кислорода эфиры растворяются в концентрированных протонсодержащих кислотах (H₂SO₄, HCl и др.) с образованием диалкилоксониевых соединений и выделением тепла:



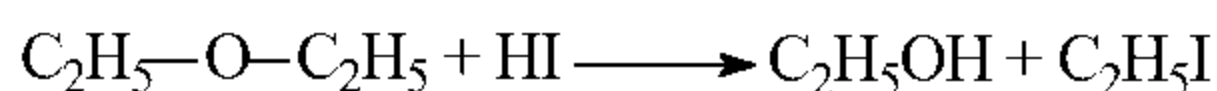
Благодаря электронодонорным свойствам неподеленной пары электронов кислорода эфиры образуют комплексные соединения с донорно-акцепторной связью с солями металлов, обладающих кислотными свойствами по Льюису (MgCl₂, SnCl₄, BF₃ и др.):



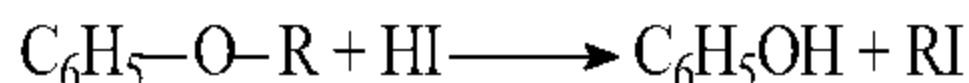
8.2.5.2. Расщепление связи R–OR

Простые эфиры не гидролизуются водными растворами кислот и щелочей.

Концентрированная йодистоводородная кислота разлагает эфир с образованием спирта и галогеналкила:



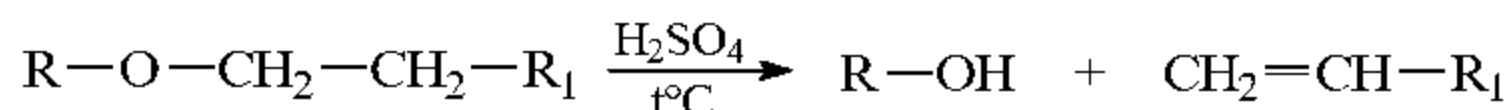
Алкилароматические эфиры расщепляются с образованием фенола и алкилгалогенида из-за более прочной связи «ароматическое кольцо — кислород»:



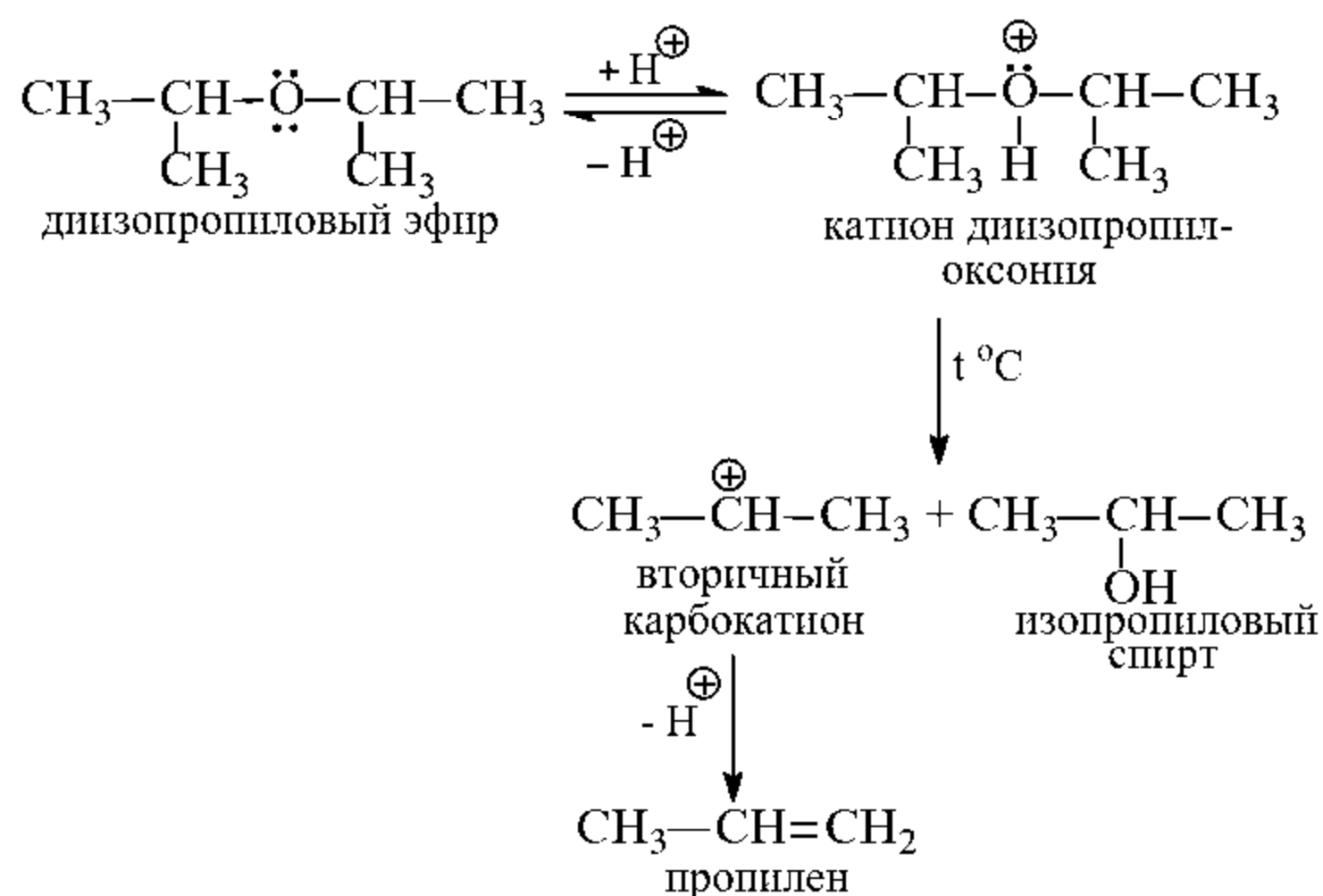
Расщепление происходит и при взаимодействии эфиров с концентрированными HBr и H₂SO₄ (возможны параллельные реакции).

8.2.5.3. Реакции элиминирования

При нагревании простых эфиров в присутствии сильных кислот (конц. H₂SO₄) образуются алкен и алифатический спирт:



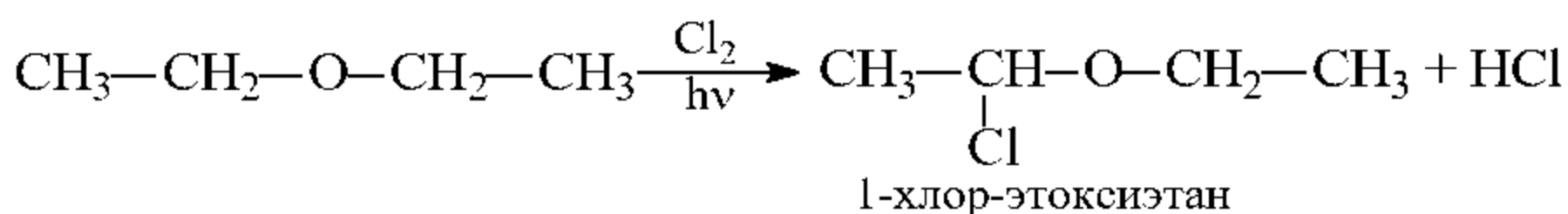
С наибольшим выходом реакция элиминирования происходит для простых эфиров, содержащих вторичный или третичный атом углерода у эфирного кислорода из-за большей легкости промежуточного образования карбокатиона:



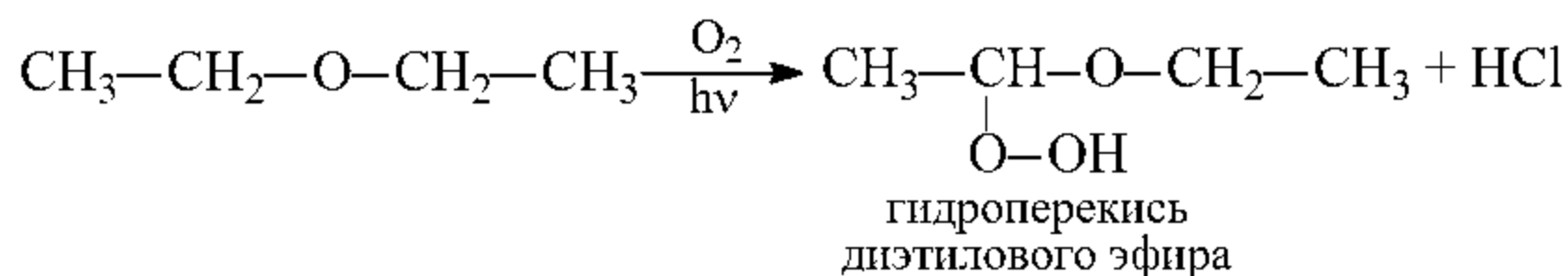
Применяющаяся серная кислота выводит из реакционной массы выделяющийся спирт, превращая его в оксониевое соединение.

8.2.5.4. Реакции углеводородного радикала

Углеводородные алифатические радикалы насыщенных эфиров вступают в реакции радикального замещения водорода у α-атома углерода:



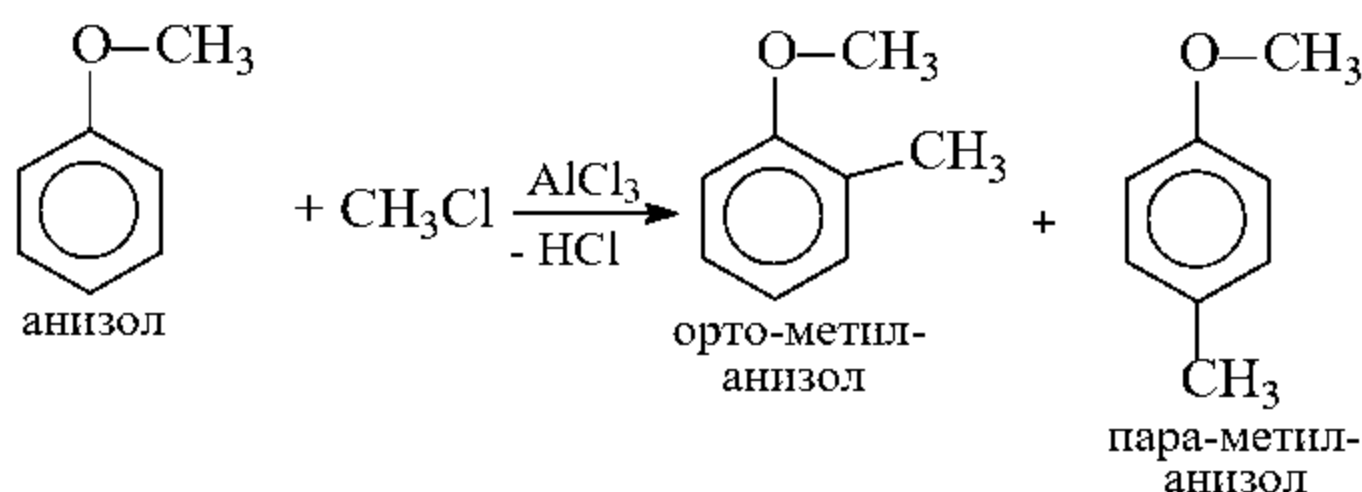
При хранении на свету простые эфиры окисляются кислородом воздуха с образованием взрывоопасных перекисных соединений:



Перекисные соединения образуются также и при отгонке простых эфиров.

Легкость окисления простых эфиров кислородом воздуха обуславливает их повышенную пожаро- и взрывоопасность.

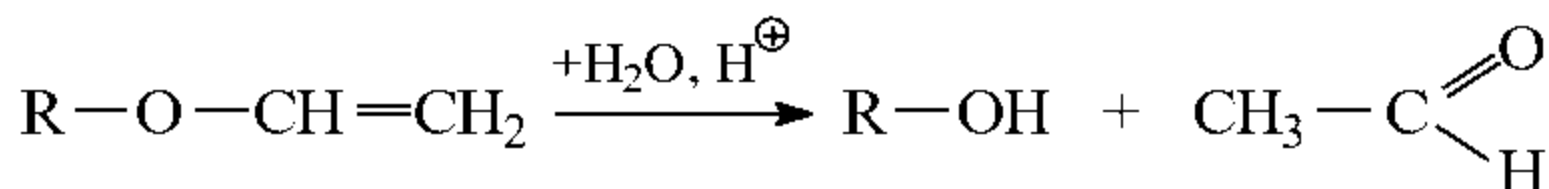
Углеводородные ароматические радикалы простых эфиров вступают в реакции фильного замещения в бензольном кольце с преимущественным образованием пара-изомеров по отношению к эфирной связи:



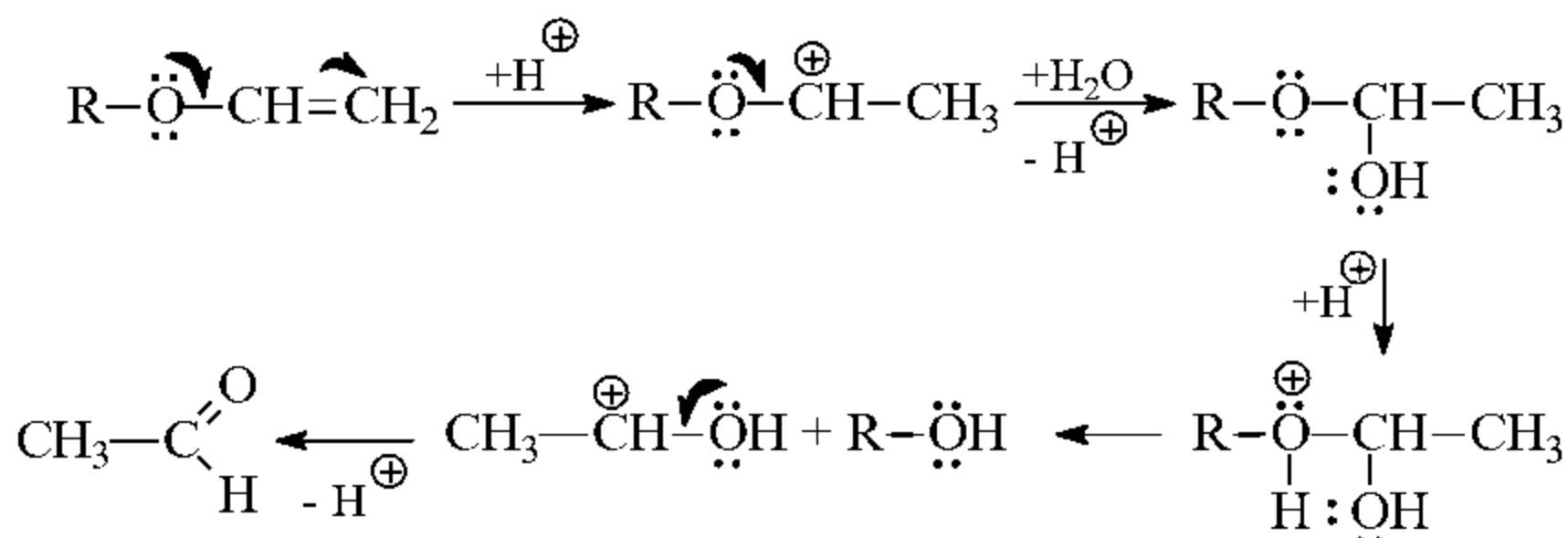
Алкилвиниловые эфиры вступают в реакции присоединения и полимеризации ненасыщенного углеводородного радикала:



Отличительной особенностью алкилвиниловых эфиров является легко протекающий гидролиз в кислой среде с образованием уксусного альдегида и спирта:



В отличие от насыщенных простых эфиров, процесс протекает с гидратацией π -связи:



8.2.6. Отдельные представители и применение простых эфиров

Диэтиловый эфир, этоксиэтан, серный эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ — бесцветная подвижная жидкость с эфирным запахом, горюч. Широко применяется в качестве органического растворителя, обладает анестезирующим действием.

Эфиры фенолов: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_3$ — анизол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ — фенол — высококипящие жидкости с приятным запахом, применяются в парфюмерной промышленности.

8.3. Циклические простые эфиры

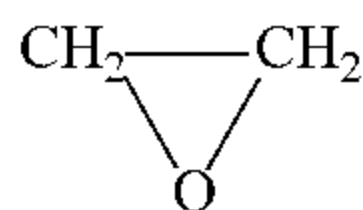
8.3.1. Классификация. Номенклатура

Циклические простые эфиры классифицируются по величине цикла и количеству атомов кислорода.

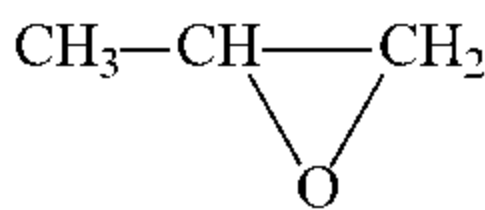
По величине цикла эфиры подразделяются на трехчленные (этиленоксиды, эпоксиды, или α -окиси), четырехчленные (триметиленоксиды, или β -окиси), пятичленные

(тетраметиленоксида, или γ -окси), шестичленные (пентаметиленоксида, или δ -окси) и макроциклические (краун-эфиры).

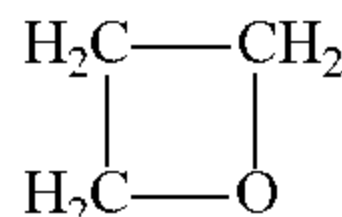
Для построения названий циклических эфиров используют приставку эпокси- с указанием порядковых номеров атомов углерода, связанных с кислородом; допускается применять номенклатуру гетероциклов:



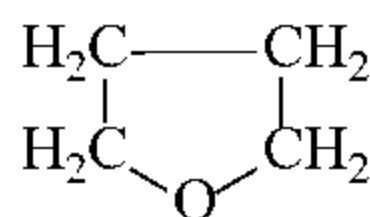
эпоксиэтан,
этиленоксид,
 α -окись этилена



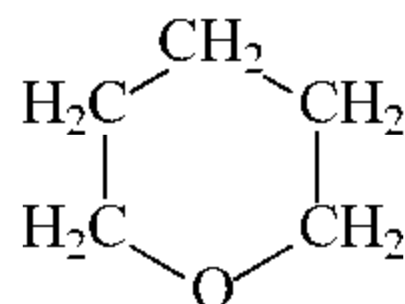
1,2-эпоксипропан,
пропиленоксид,
 α -окись пропилена



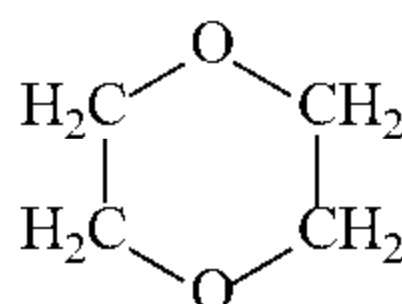
1,3-эпоксипропан,
триметиленоксид



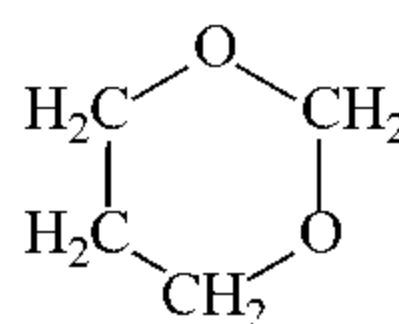
1,4-эпоксибутан,
тетраметиленоксид,
тетрагидрофуран



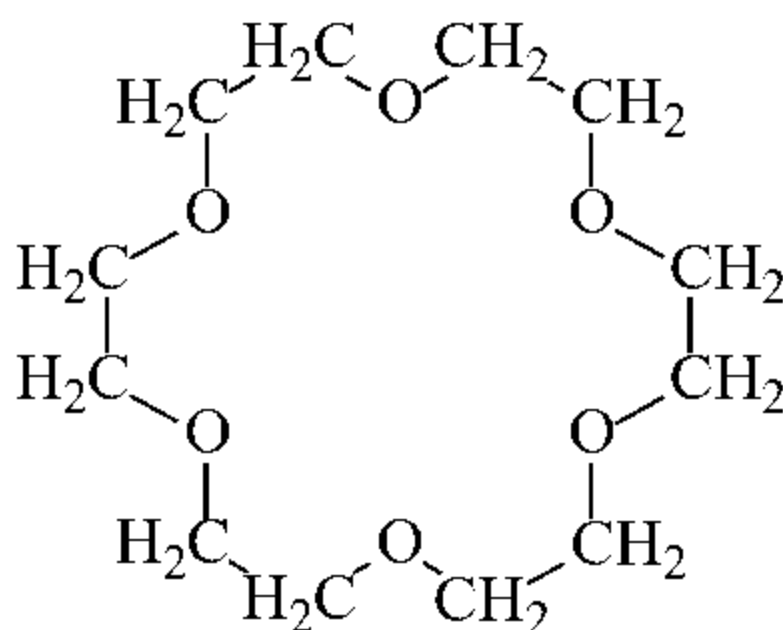
1,5-эпоксипентан,
пентаметиленоксид,
тетрагидропиран



1,4-диоксан



1,3-диоксан



краун-эфир
типа 18-краун-6
(содержит 18 атомов
в цикле, в том числе
6 атомов кислорода)

Среди циклических эфиров наибольшее значение имеют этиленоксид, тетрагидрофуран, тетрагидропиран и 1,4-диоксан, хотя в последнее время все большее применение находят краун-эфиры, используемые для образования соединений включения (клатратов) за счет полости макроцикла и донорных атомов кислорода с неорганическими и органическими молекулами.

8.3.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций циклических простых эфиров

Циклические пяти- и шестичленные простые эфиры содержат атомы углерода и кислорода с валентными углами, не отличающимися от ациклических эфиров, и поэтому химические свойства этих соединений совпадают со свойствами нециклических эфиров (устойчивость к гидролизу разбавленными кислотами и щелочами, основные и донорные свойства, легкость окисления кислородом воздуха с образованием гидроперекисных соединений).

Следует отметить, что циклические простые эфиры лучше растворяются в воде из-за образования прочных водородных связей с более пространственно доступным эфирным кислородом, соединенным с алифатическим углеводородом циклического типа.

Среди циклических эфиров наибольшей реакционной способностью обладают α -окиси, содержащие напряженный трехчленный кислородсодержащий гетероцикл с ковалентными связями «бананового» типа.

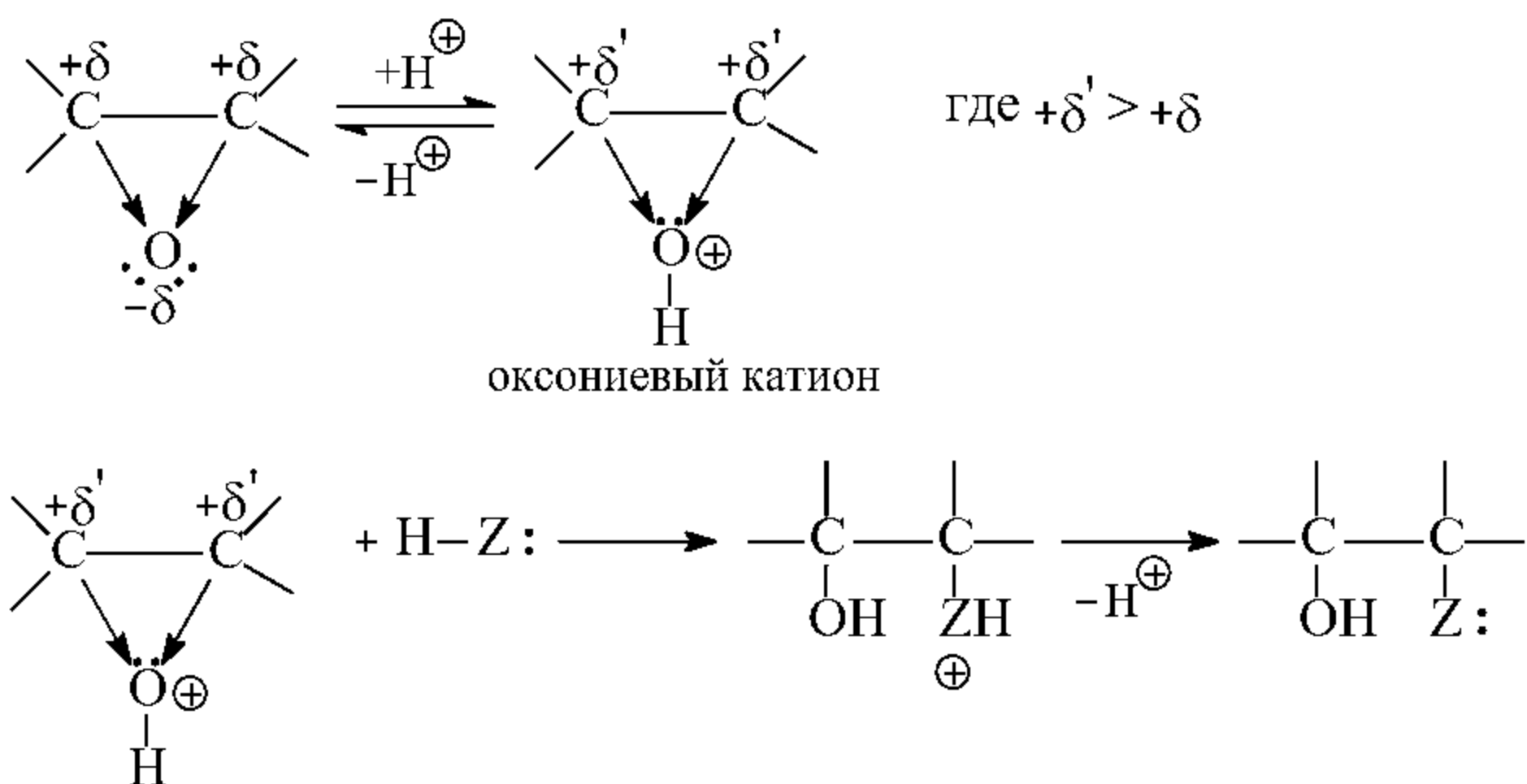
Наличие в структуре α -окисного цикла «банановых» связей обуславливает их меньшую прочность и повышенную реакционную способность по сравнению с обычными σ -связями.

Электроотрицательный кислород поляризует ковалентные связи гетероцикла и уменьшает электронную плотность на атомах углерода, придавая им электрофильный характер в химических реакциях.

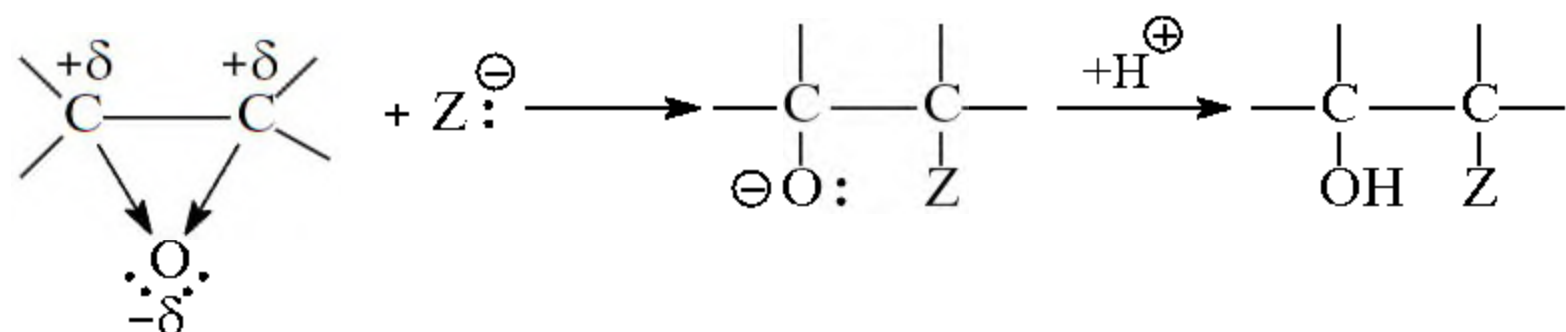
Повышенная электронная плотность на атоме кислорода с двумя неподеленными парами электронов способствует проявлению им электронодонорных и основных свойств.

Из изложенного следует, что α -окиси вступают в реакции раскрытия цикла с нуклеофильными реагентами.

В присутствии реагентов со слабыми нуклеофильными свойствами (вода, спирты и др.) реакцию лучше всего проводить в кислой среде, так как образующийся в этих условиях оксониевый катион α -окиси значительно быстрее вступает в реакцию из-за более выраженных электрофильных свойств атомов углерода:



Реакции с сильно основными реагентами (алкоголяты щелочных металлов, аммиак и его производные, металлоорганические соединения и др.) протекают с высокой скоростью без применения кислотного катализатора:

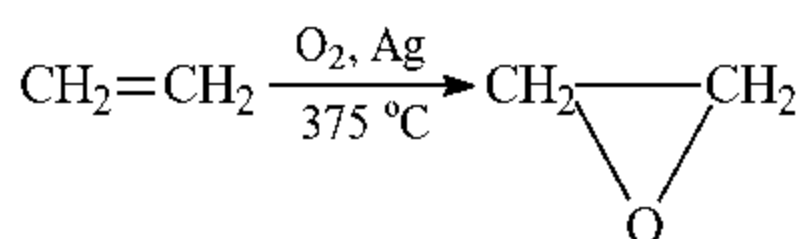


8.3.3. Способы получения циклических простых эфиров

8.3.3.1. Получение α -окисей

1. Прямое окисление этилена.

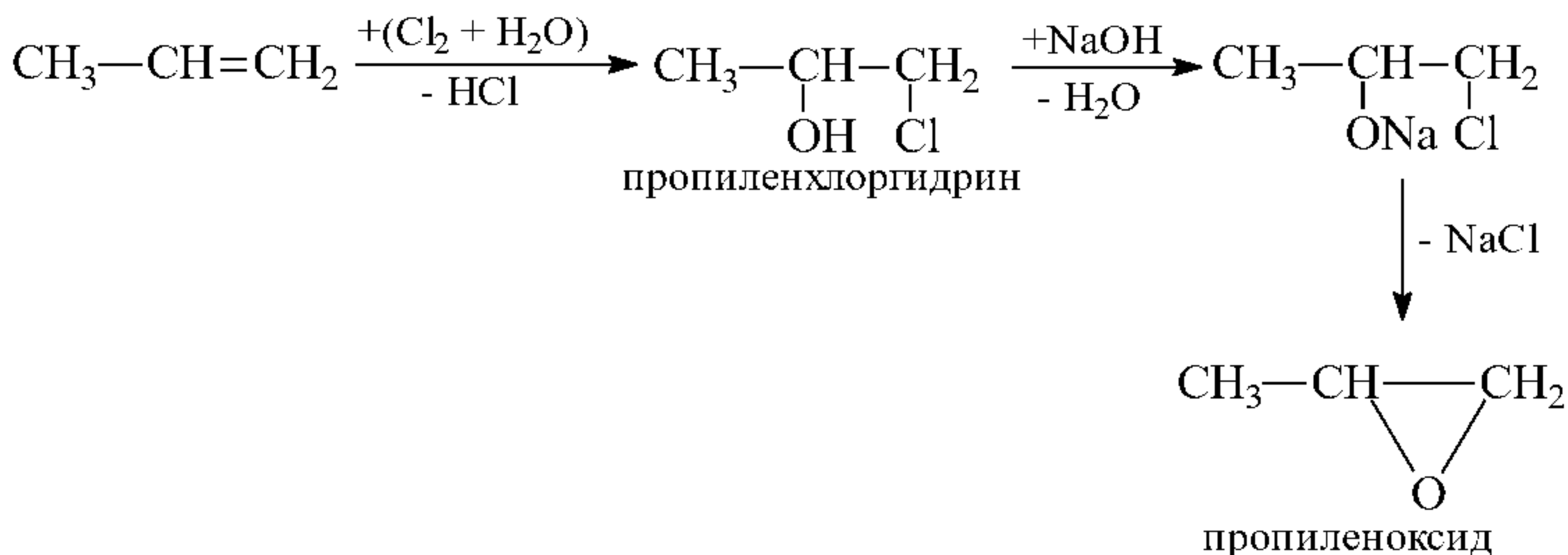
Оксид этилена получают в промышленности окислением кислородом или кислородом воздуха в присутствии металлического серебра:



Исследователи считают, что введение гидроксильной группы во многие природные ненасыщенные соединения происходит через промежуточное образование α -окиси при окислении углерод-углеродной связи кислородом воздуха в присутствии соответствующих ферментов (оксигеназ).

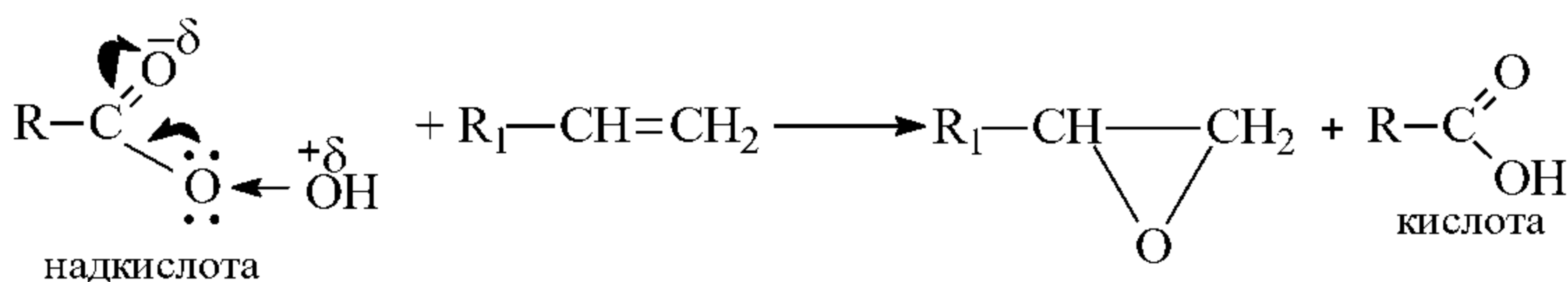
2. Хлоргидринный способ.

Окись этилена и пропилена в промышленности получают дегидрохлорированием соответственно этиленхлоргидрина или пропиленхлоргидрина в присутствии щелочи (внутримолекулярная реакция получения простых нециклических эфиров по Вильямсону):



3. Реакция Прилежаева.

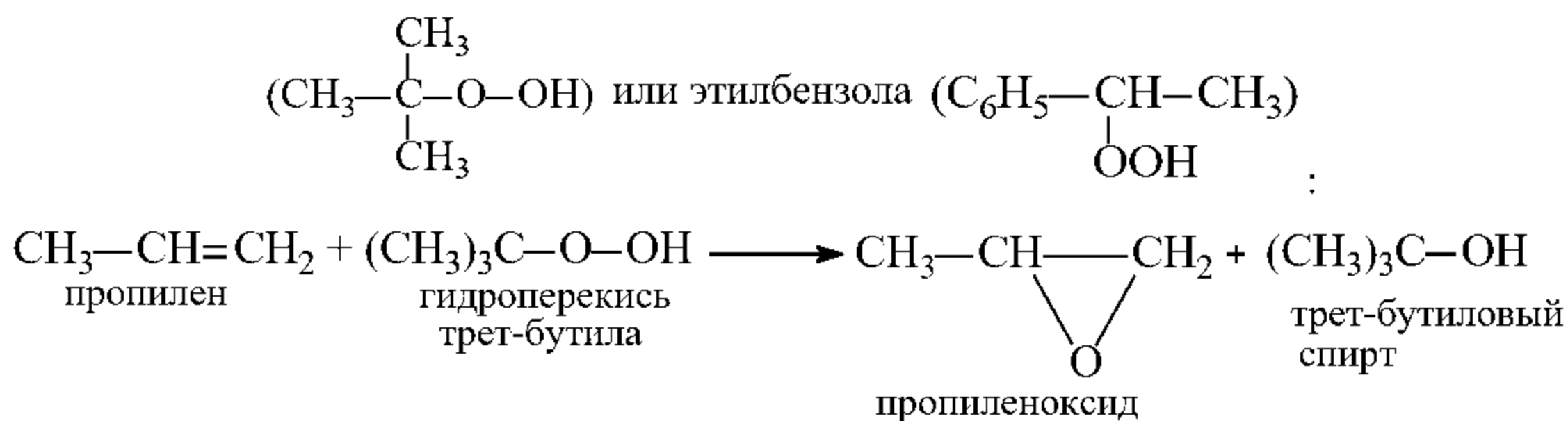
Н. А. Прилежаев (1909) предложил получать α -окиси окислением олефинов органическими перекисными кислотами (надкислотами), содержащими электрофильную гидроксильную группу:



Алкильные и фенильные заместители при двойной связи усиливают ее донорные свойства и облегчают реакцию эпексидирования, наличие сопряженной двойной связи или электроноакцепторных заместителей затрудняют ее.

4. Эпексидирование перекисями.

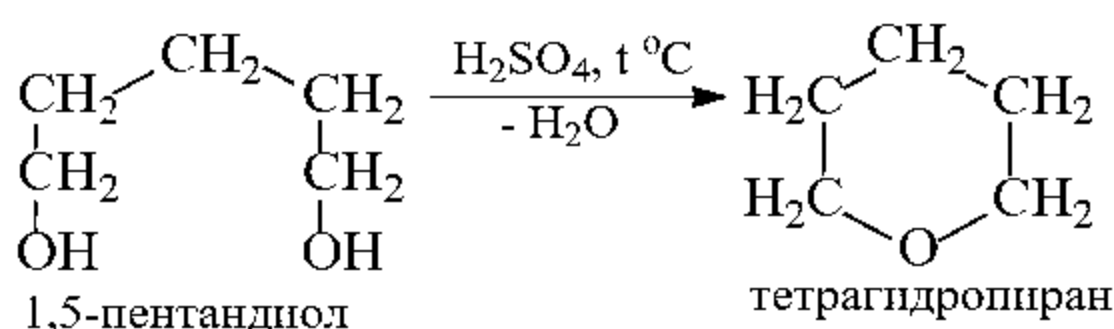
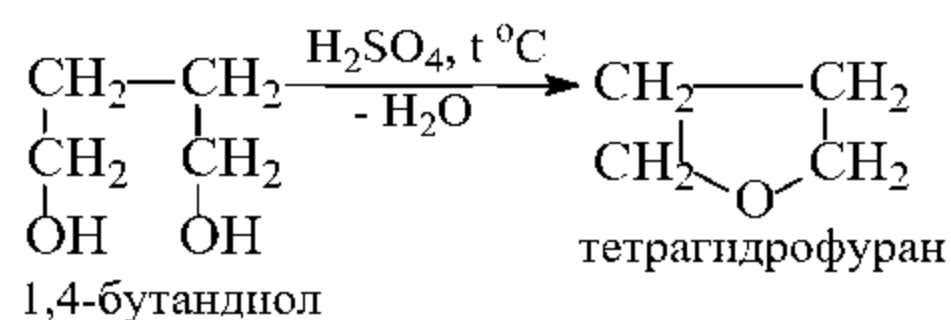
Окись пропилен получают эпексидированием гидроперекисями трет-бутила



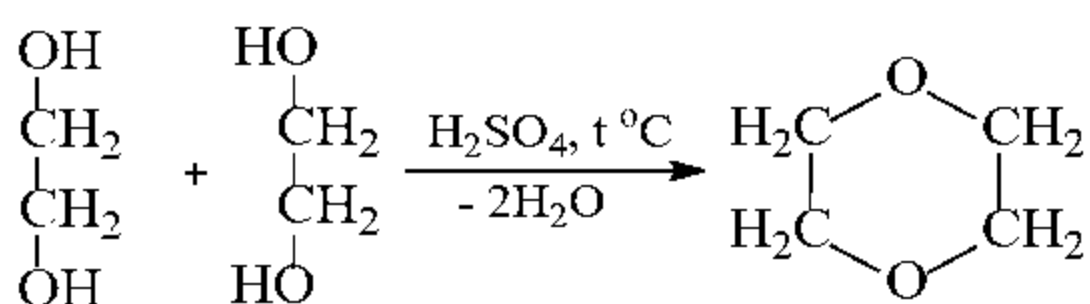
8.3.3.2. Получение пяти- и шестичленных циклических простых эфиров

1. Циклизация двухатомных спиртов.

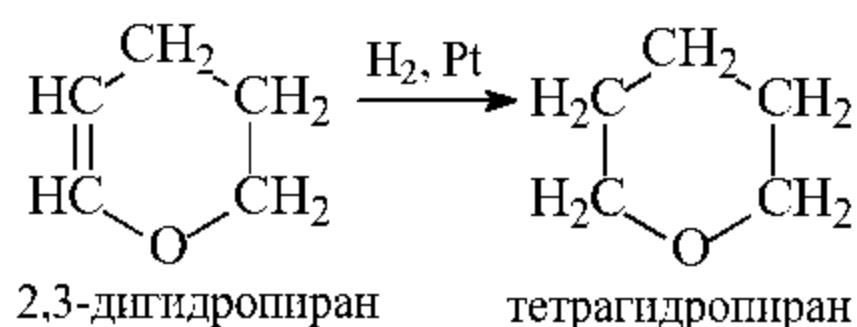
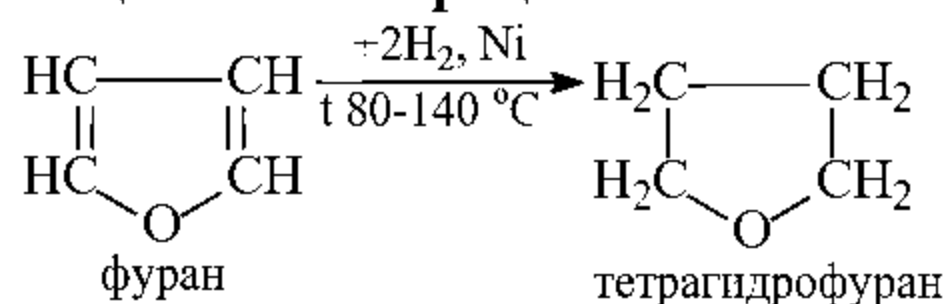
Тетрагидрофуран и тетрагидропиран получают внутримолекулярной дегидратацией в присутствии H_2SO_4 соответственно 1,4-бутандиола или 1,5-пентандиола:



Межмолекулярная дегидратация этиленгликоля приводит к получению 1,4-диоксана:



2. Гидрирование ненасыщенных гетероциклов.



8.3.4. Физические свойства циклических простых эфиров

Молекулы циклических простых эфиров являются соединениями с более фиксированными конформациями углеводородного фрагмента, поэтому для них характерны более сильные межмолекулярные взаимодействия, увеличивающие температуры кипения по сравнению с нециклическими эфирами (табл. 15).

Таблица 15

Основные физические свойства циклических простых эфиров

Название	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность ρ , г/см ³
α -Окись этилена (этиленоксид)	-112,5	10,7	0,8711
α -Окись пропилена (пропиленоксид)	-112,1	34,2	0,8313
Тетрагидрофуран (тетраметиленоксид, оксолан)	-108	66	0,888
Тетрагидропиран (пентаметиленоксид, оксан)	-49	88	0,8851
1,4-Диоксан*	13	101,7	1,0338

Примечание.* 1,2- и 1,3-Диоксаны по строению и свойствам молекул не относятся к простым эфирам (1,2-диоксан — циклическая перекись, 1,3-диоксан — циклическая ацеталь).

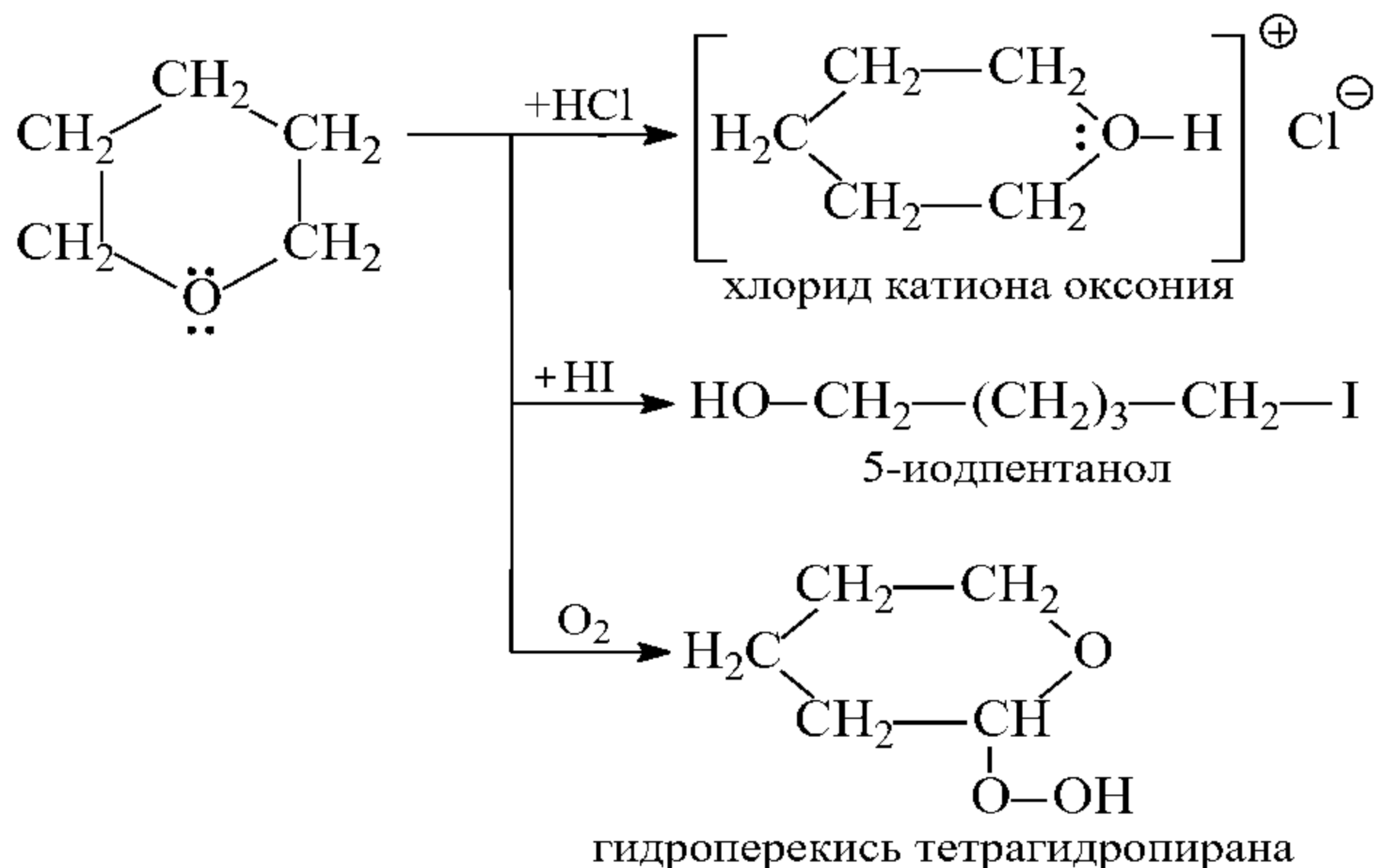
Циклические простые эфиры растворяются в воде, спиртах и других органических растворителях. Эфиры сами являются растворителями органических и некоторых неорганических соединений.

8.3.5. Химические свойства циклических простых эфиров

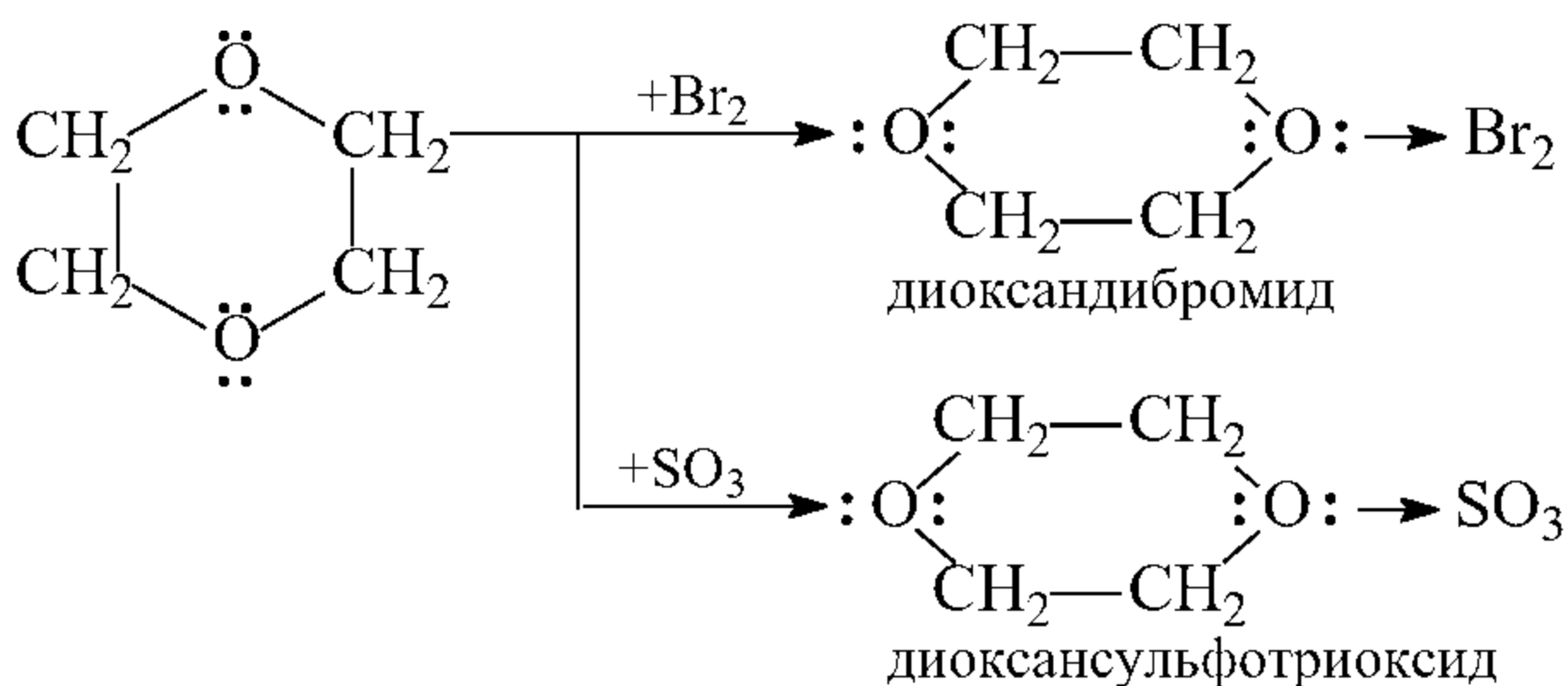
Химические свойства циклических простых эфиров повторяют некоторые свойства ациклических соединений и связаны со стабильностью самого цикла с учетом присутствующего в молекуле атома кислорода.

8.3.5.1. Шестичленные циклические эфиры

Шестичленные циклические эфиры (тетрагидропиран) содержат ненапряженные циклические углерод-углеродные и углерод-кислородные связи с валентными углами ациклических соединений, и поэтому они не отличаются по химическим свойствам от нециклических эфиров:

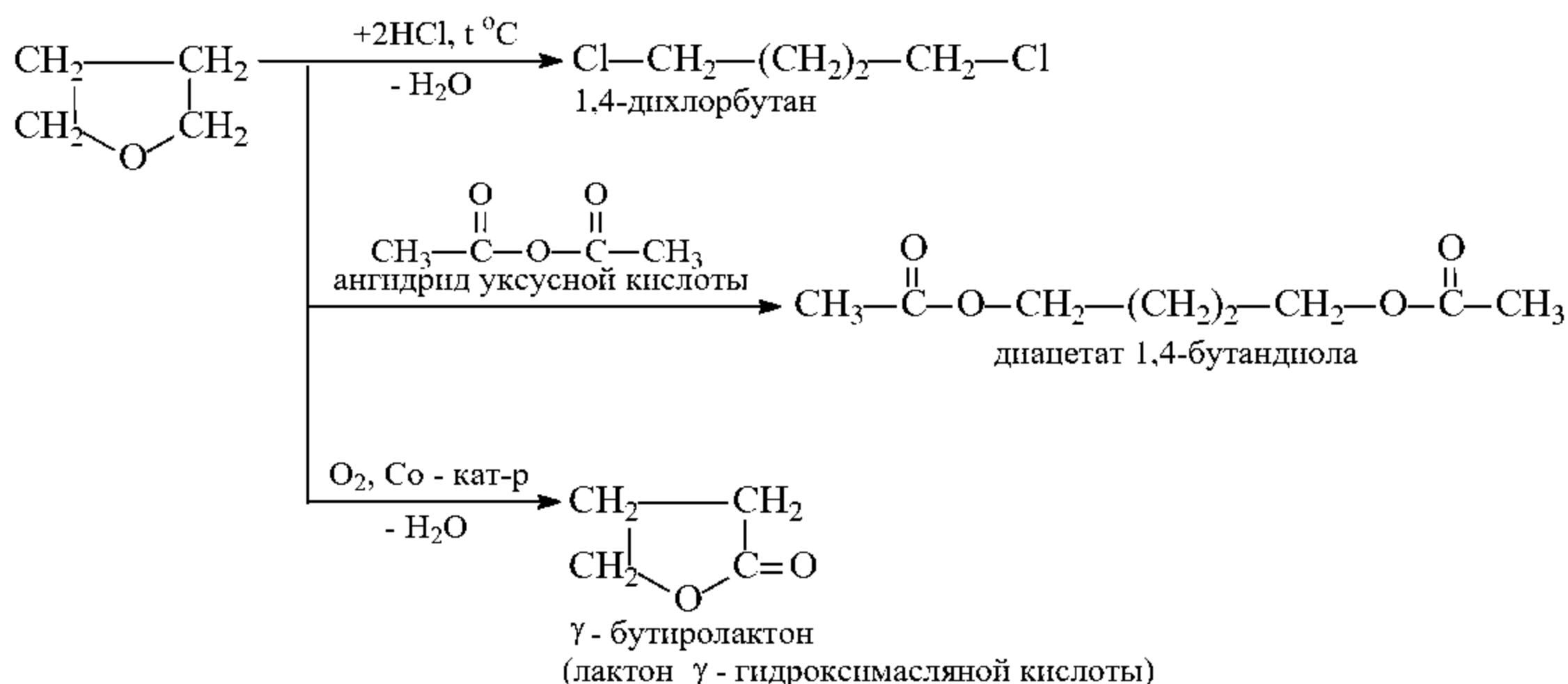


Шестичленный циклический эфир с двумя электронодонорными атомами кислорода (1,4-диоксан) образует комплексные соединения с рядом неорганических реагентов кислотного типа:

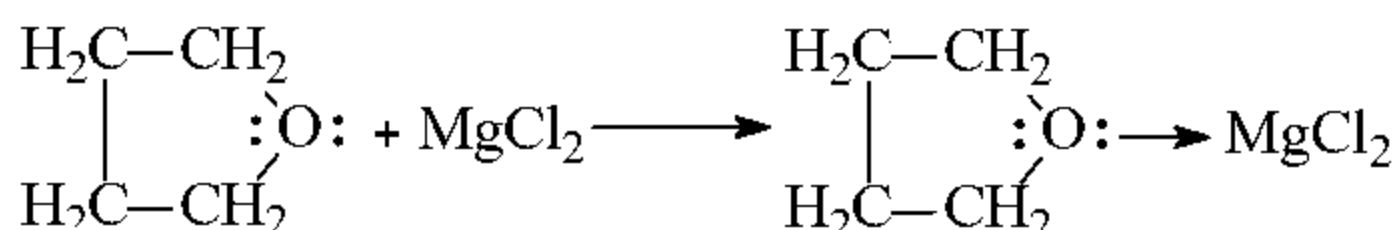


8.3.5.2. Пятичленные циклические эфиры

Пятичленные циклические эфиры (тетрагидрофуран) содержат более напряженные циклические углерод-углеродные и углерод-кислородные связи, чем шестичленные эфиры (более подробно см. главу «Циклоалканы»), и поэтому в присутствии кислотных реагентов фурановый цикл расщепляется легче:



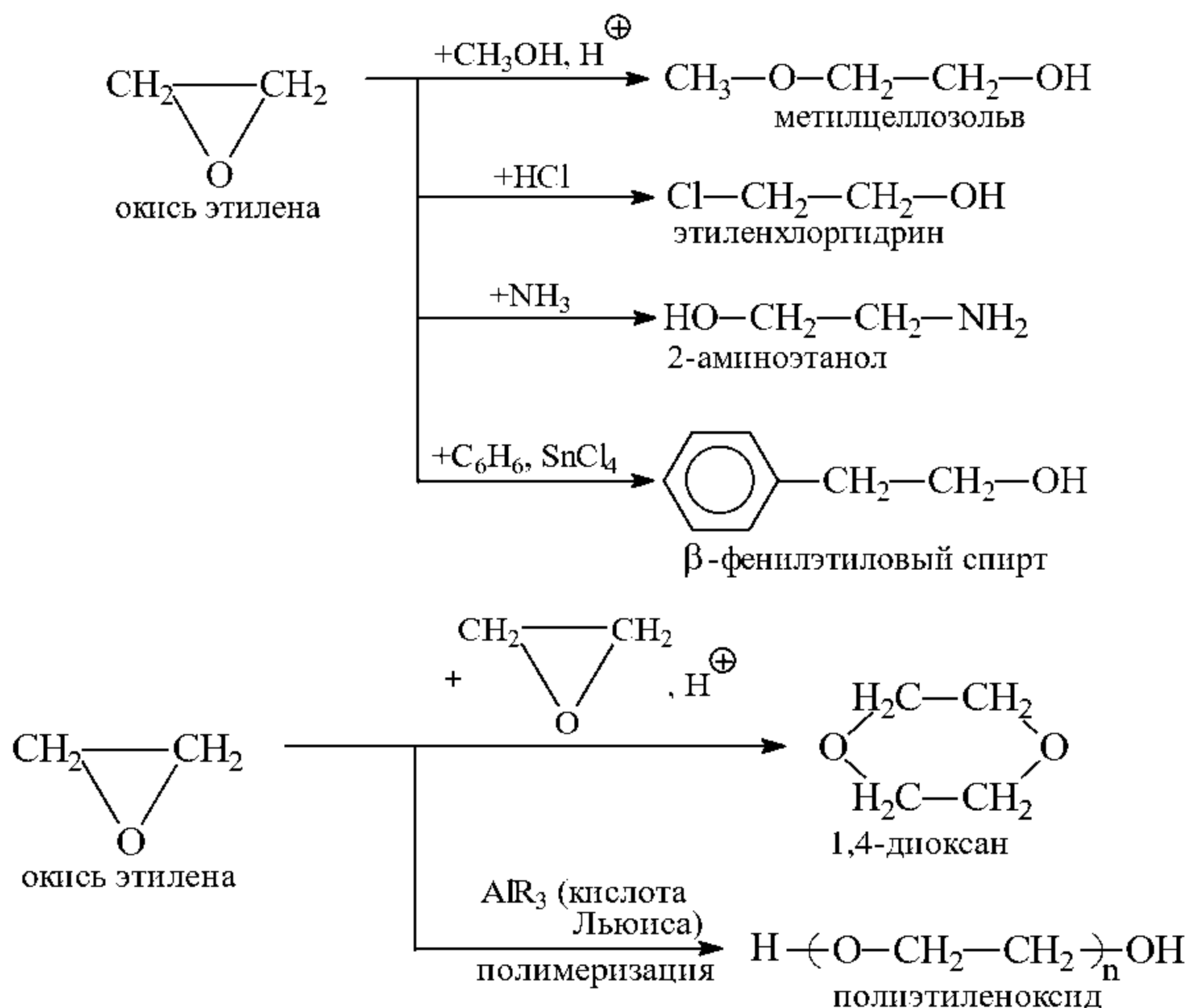
Тетрагидрофуран из-за электронодонорных свойств эфирного кислорода образует комплексные соединения с некоторыми солями металлов и металлоорганическими соединениями:



8.3.5.3. Трехчленные циклические эфиры (α -окиси)

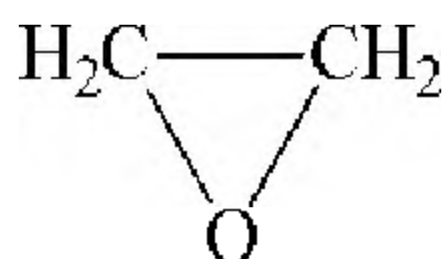
α -Окиси содержат напряженный трехчленный цикл с электронодонорным атомом кислорода и поэтому обладают высокой реакционной способностью.

Все химические реакции с нуклеофильными или электрофильными реагентами сопровождаются раскрытием цикла, а некоторые реакции сопровождаются олигомеризацией или полимеризацией α -окисей:



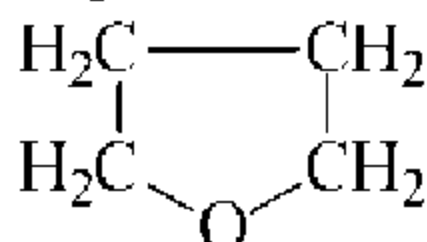
8.3.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение циклических простых эфиров

Окись этилена применяется в производстве этиленгликолей, полиэтиленгликолей, полиэтиленоксида и сополимеров с окисью пропилена, полиэтилентерефталата, целлозольвов, поверхностно-активных веществ, этаноламинов и др.



α -Окисный цикл присутствует в некоторых природных соединениях (например, в оксикаротиноидах).

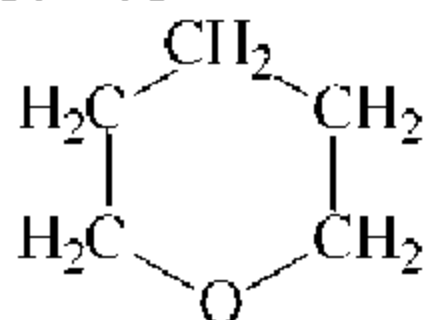
Тетрагидрофуран применяется в качестве растворителя; сырьевой источник для получения некоторых эластомеров, янтарной и адипиновой кислот, 1,3-бутадиена.



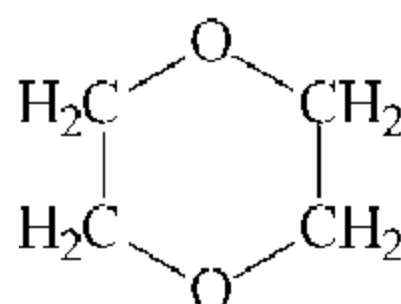
Фурановый цикл является структурной основой молекул некоторых моносахаров.

Тетрагидропиран применяется в качестве растворителя.

Пирановый цикл является структурной основой молекул моносахаров.



1,4-Диоксан применяется в качестве растворителя. Аддукты с галогенами — галогенирующие реагенты, с SO_3 — сульфирующие реагенты.



ГЛАВА 9. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

9.1. Классификация

Карбонильными, или оксосоединениями, называют вещества, содержащие карбо-

нильную (оксо-) группу $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$.

По природе заместителей у оксогруппы карбонильные соединения классифицируются на альдегиды и кетоны.

Оксосоединения, у которых оксогруппа связана с углеводородным радикалом и атомом водорода ($\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—H}$), называются альдегидами; функциональная группа $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—H}$ называется альдегидной.

Оксосоединения, у которых оксогруппа связана с двумя одинаковыми или разными углеводородными радикалами ($\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—R}$ или $\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—R}_1$), называются кетонами; функциональная группа $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ называется кетонной.

В зависимости от строения и характера углерод-углеродных связей углеводородных радикалов, связанных с оксогруппой, различают насыщенные и ненасыщенные алифатические ациклические и циклические, ароматические и гетероциклические оксосоединения.

Кетоны с двумя различными по природе углеводородными радикалами относятся одновременно к различным классам углеводородов.

По количеству карбонильных групп различают монокарбонильные, дикарбонильные и поликарбонильные соединения.

α,β -Ненасыщенные дикарбонильные соединения с атомами углерода оксо-групп в составе шестичленного цикла называются хинонами.

9.2. Монокарбонильные соединения (альдегиды и кетоны)

9.2.1. Номенклатура. Строение. Изомерия

Альдегиды часто получают наименование по тривиальному названию кислот, в которые они превращаются при окислении (муравьиный альдегид, уксусный альдегид).

Первый член гомологического ряда алифатических кетонов ($\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—CH}_3$) имеет тривиальное название — ацетон.

Другие простые по строению кетоны именуют по радикало-функциональной номенклатуре с перечислением названий углеводородных радикалов и добавлением наименования функциональной группы «кетон». Порядок перечисления производится по алфавиту и определяется первой буквой наименования радикала.

По заместительной номенклатуре ИЮПАК при отсутствии в молекуле более старших функциональных групп названия альдегидов образуются добавлением суффикса -аль к названию главной углеродной цепи (с включением в ее состав атома углерода альдегидной группы), рассматриваемой в качестве углеводорода с тем же числом углеродных атомов.

Названия кетонов образуются добавлением суффикса -он с указанием цифрой порядкового номера атома углерода главной цепи, входящего в состав оксогруппы. При этом нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с того конца, к которому ближе расположен карбонильный углерод.

Если атом углерода альдегидной группы не входит в состав главной углеродной цепи, то в качестве суффикса используется -карбальдегид.

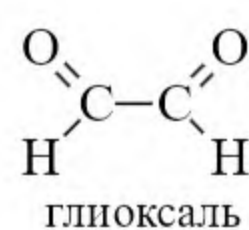
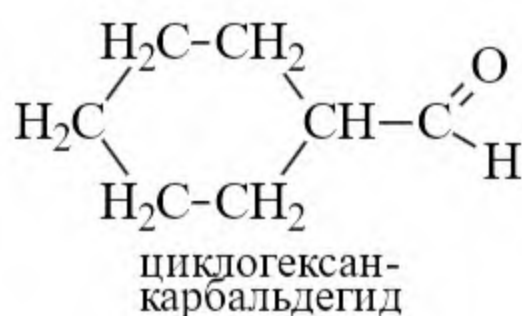
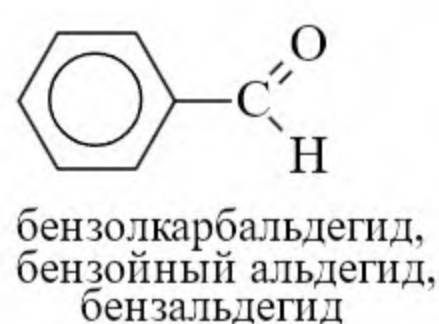
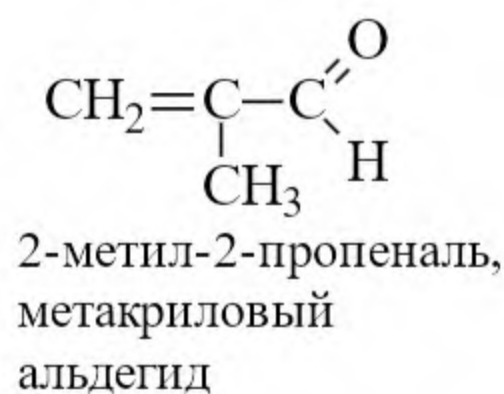
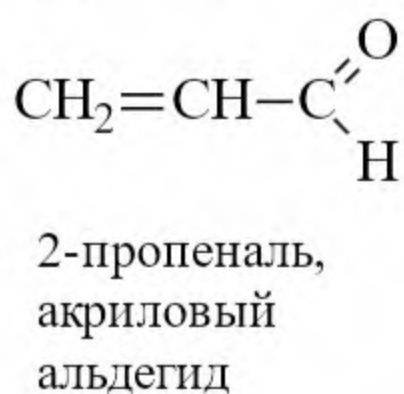
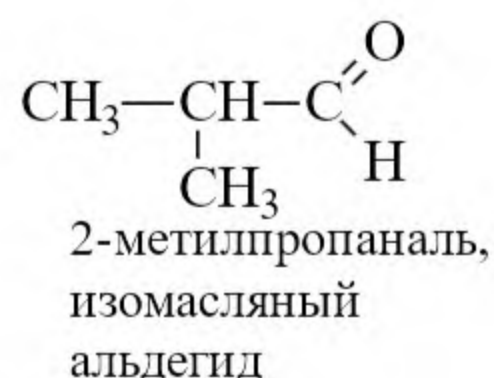
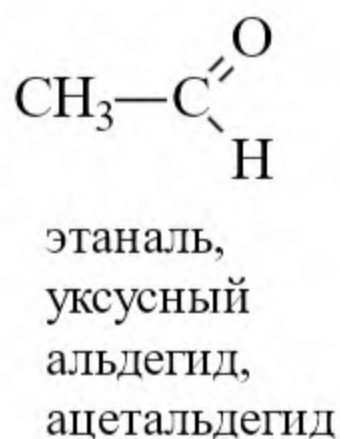
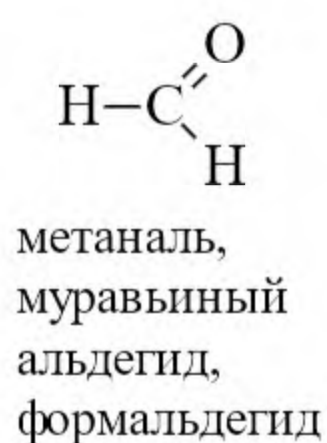
При наличии в молекуле более старших функциональных групп присутствие альдегидной или кетонной группы указывается приставкой оксо- (при включении атома углерода альдегидной группы в главную углеродную цепь) с указанием цифрой порядкового номера атома углерода главной цепи, входящего в оксогруппу.

Если атом углерода альдегидной группы не включен в главную углеродную цепь, то используется приставка формил- с указанием цифрой места нахождения альдегидной группы в главной цепи.

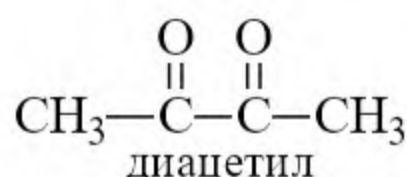
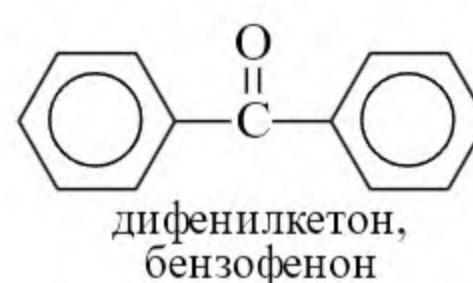
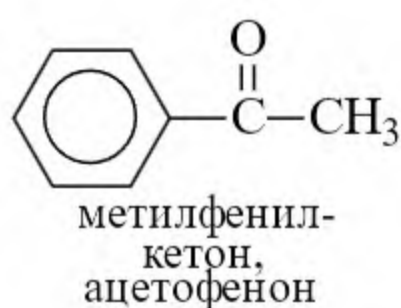
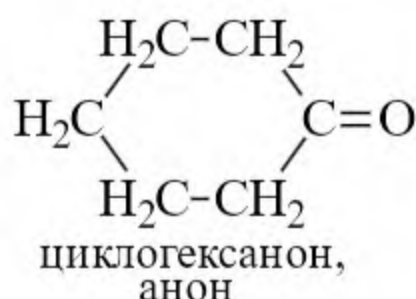
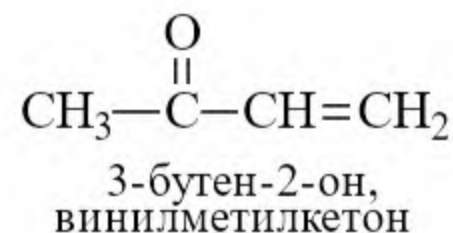
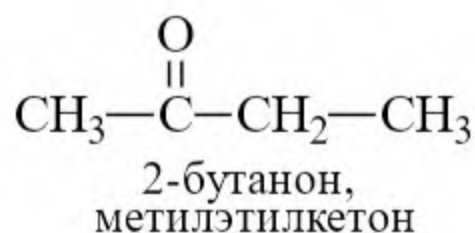
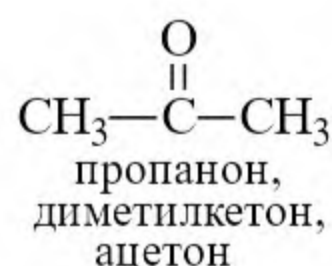
Изомерия альдегидов обуславливается изомерией только углеводородного радикала, а изомерия кетонов связана с изомерией углеводородных радикалов и положением карбонильной группы в углеродной цепи.

В качестве примеров приводятся следующие карбонильные соединения:

а) альдегиды



б) кетоны



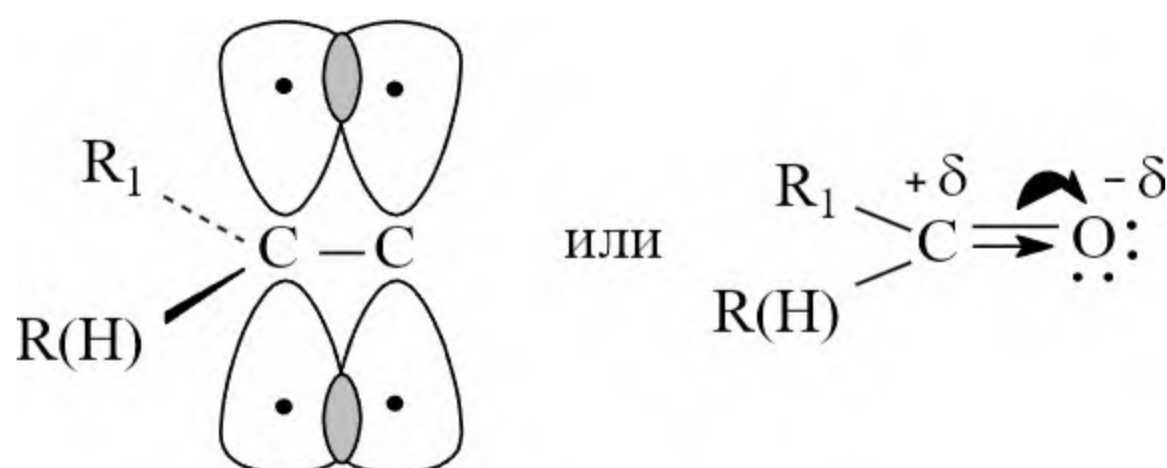
9.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций монокарбонильных соединений

9.2.2.1. Строение и свойства карбонильной группы

Альдегиды и кетоны относятся к числу наиболее реакционноспособных органических соединений, причем альдегиды активнее кетонов. Высокая активность оксосоединений связана с наличием в их молекуле карбонильной группы и ее влиянием на свойства углеводородных радикалов.

Карбонильная группа по своему электронному строению похожа на двойную углерод-углеродную связь алкенов и содержит sp^2 -гибридизированный атом углерода, образующий расположенные в одной плоскости три σ -связи под углами 120° — две σ -связи с заместителями у карбонильной группы (атом углерода углеводородного радикала и атом водорода у альдегидов или атомы углерода двух углеводородных радикалов у кетонов) и одну поляризованную σ -связь с атомом кислорода карбонильной группы со смещением максимума электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома.

Не вступившая в гибридизацию одноэлектронная p -орбиталь углерода перекрывается с одноэлектронной p -орбиталью кислорода и образует подвижную и легко поляризуемую π -связь, также смещенную в сторону кислорода:



Атом кислорода карбонильной группы имеет повышенную электронную плотность из-за наличия двух неподеленных пар электронов и смещения к нему максимумов электронных плотностей ковалентных связей.

Однако более высокие электронодонорные и основные свойства карбонильного кислорода по отношению к гидроксильному и эфирному атомам кислорода в основном связаны со значительным сдвигом в его сторону легко поляризуемой π -связи.

При взаимодействии с электрофильными реагентами кислород карбонильной группы проявляет нуклеофильные свойства с образованием оксониевых соединений, изомеризующихся в гидроксикарбокатионы:



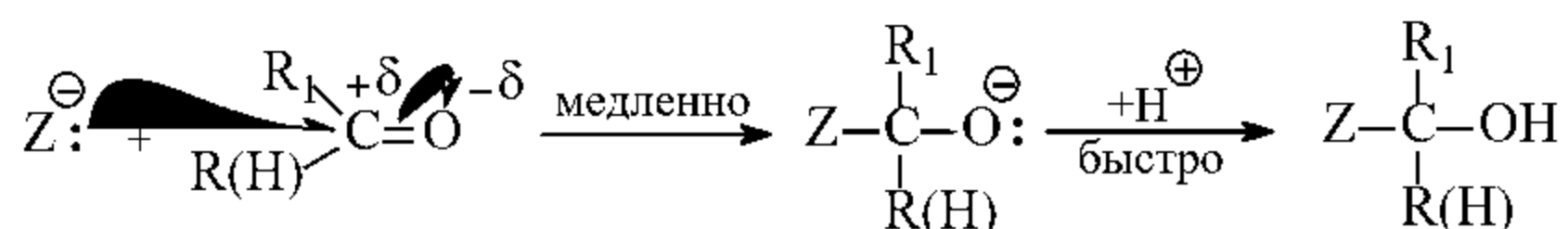
Образующийся гидроксикарбокатион обладает большей стабильностью по сравнению с обычными алкилкарбокатионами (а значит, и легче образуется) из-за возможности делокализации положительного заряда за счет сопряжения с n -электронами кислорода:



Благодаря плоскостному строению карбонильная группа доступна для электрофильных реагентов, расположенных сверху и снизу от нее.

Атом углерода карбонильной группы имеет пониженную электронную плотность с более высоким частичным положительным зарядом по сравнению с гидроксилсодержа-

щим углеродом, что обуславливает повышенные электрофильные свойства в реакциях нуклеофильного присоединения (A_N) — основном типе реакций оксосоединений:



В процессе реакции нуклеофильного присоединения sp^2 -гибридизированный атом углерода карбонильной группы с валентными углами σ -связей 120° превращается в sp^3 -гибридизированный атом углерода с валентными углами $109,5^\circ$.

Уменьшение валентных углов сближает заместители в пространстве, что повышает внутреннюю энергию молекулы. Пространственные препятствия тем больше, чем объемнее заместители (углеродные радикалы у карбонила и молекулы реагента), и этот фактор является одной из причин более высокой реакционной способности альдегидов по сравнению с кетонами.

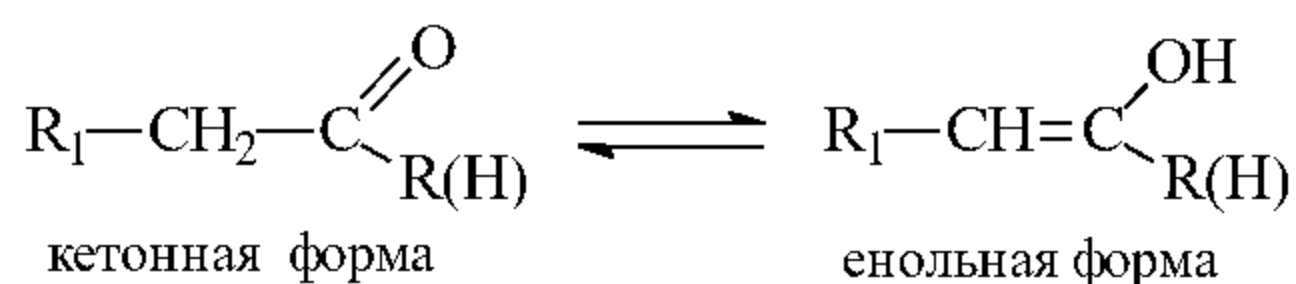
Второй причиной различной реакционной способности оксосоединений в реакциях нуклеофильного присоединения является величина частичного положительного заряда на атоме углерода.

Введение в углеводородный радикал заместителей, снижающих электронную плотность у атома углерода карбонильной группы, увеличивает его способность взаимодействовать с нуклеофильными реагентами, и наоборот, электронодонорные заместители, повышающие электронную плотность у углеродного атома, снижают ее. Именно этим объясняется большая реакционная способность альдегидов и кетонов алифатического ряда по сравнению с оксосоединениями ароматического ряда.

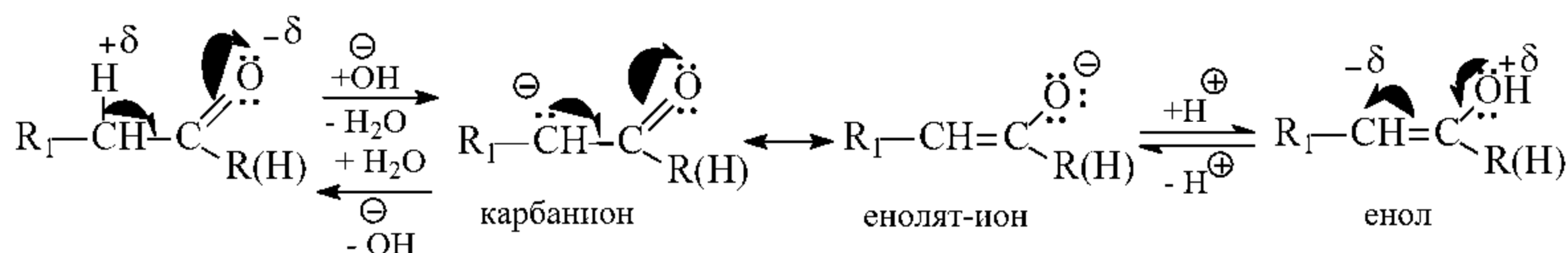
9.2.2.2. Реакции углеводородных радикалов. Кето-енольная таутомерия

Как и в алкенах, π -связь карбонильной группы влияет на химические свойства углеводородных заместителей.

В алкановых оксосоединениях с α -СН-связью электроотрицательная карбонильная группа вызывает образование равновесной енольной формы — кето-енольная таутомерия:

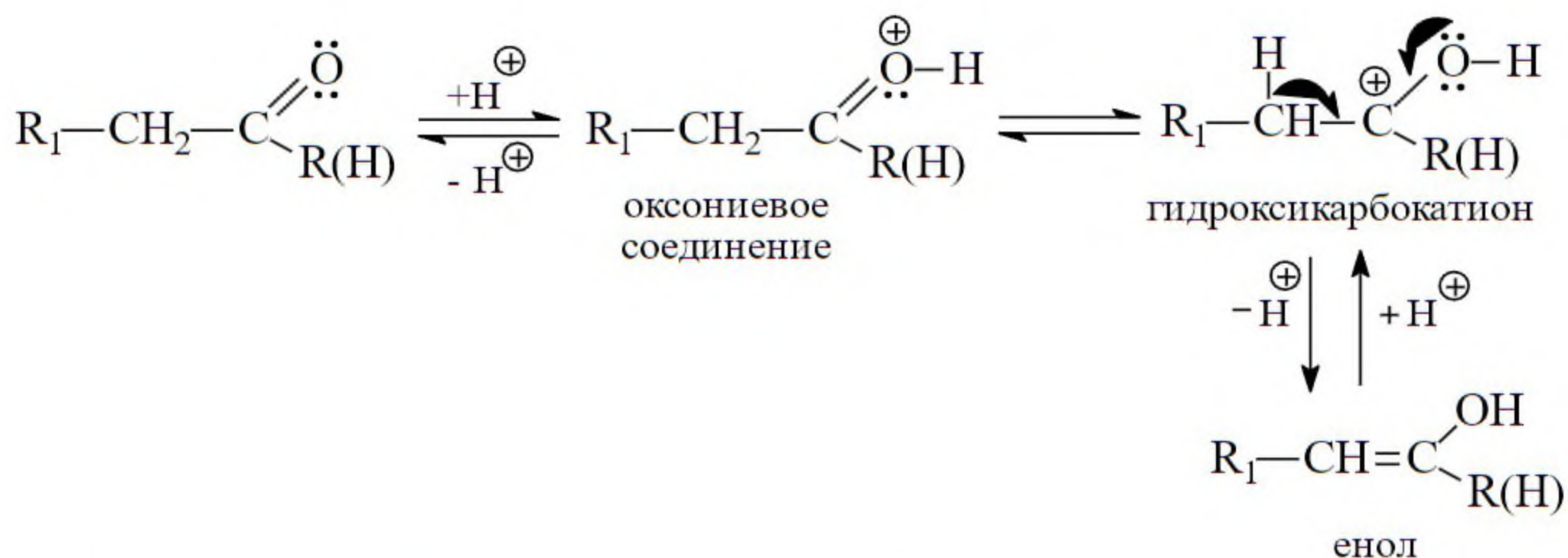


Поляризованная π -связь способствует протонизации α -СН-связей углеводородного заместителя из-за эффекта сверхсопряжения в исходной молекуле (статический фактор) и стабилизации образующегося под действием основного реагента карбаниона за счет делокализации отрицательного заряда p -орбитали α -атома углерода n - π -сопряжением с карбонильной группой (динамический фактор):



В качестве основных реагентов могут быть сильные и слабые основания (KOH, NaOH, C_2H_5ONa , CH_3COONa и др.).

Процесс енолизации карбонильного соединения может происходить и в кислой среде за счет протонирования атома кислорода карбонильной группы:

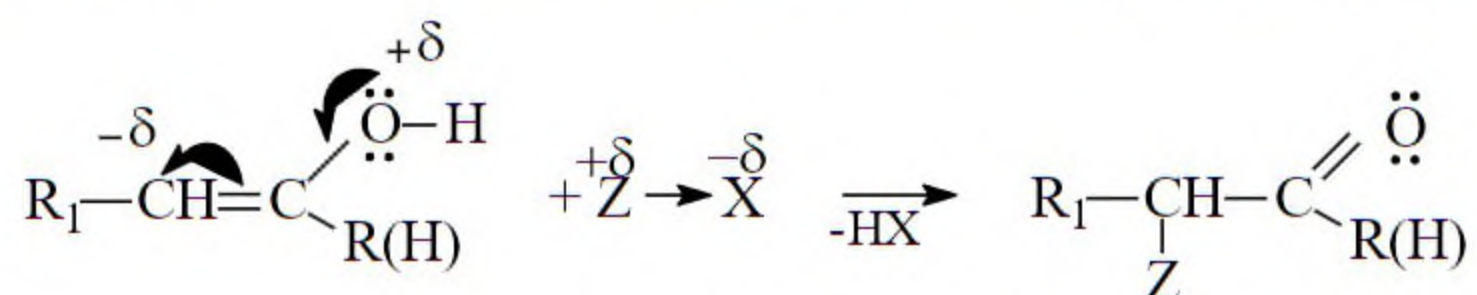


Промежуточно образующееся оксониевое соединение изомеризуется в гидроксикарбокатион с делокализацией положительного заряда за счет n - p -сопряжения неподеленной пары электронов атома кислорода с вакантной p -орбиталью углерода и эффекта сверхсопряжения с α -C—H-связями алкильной группы.

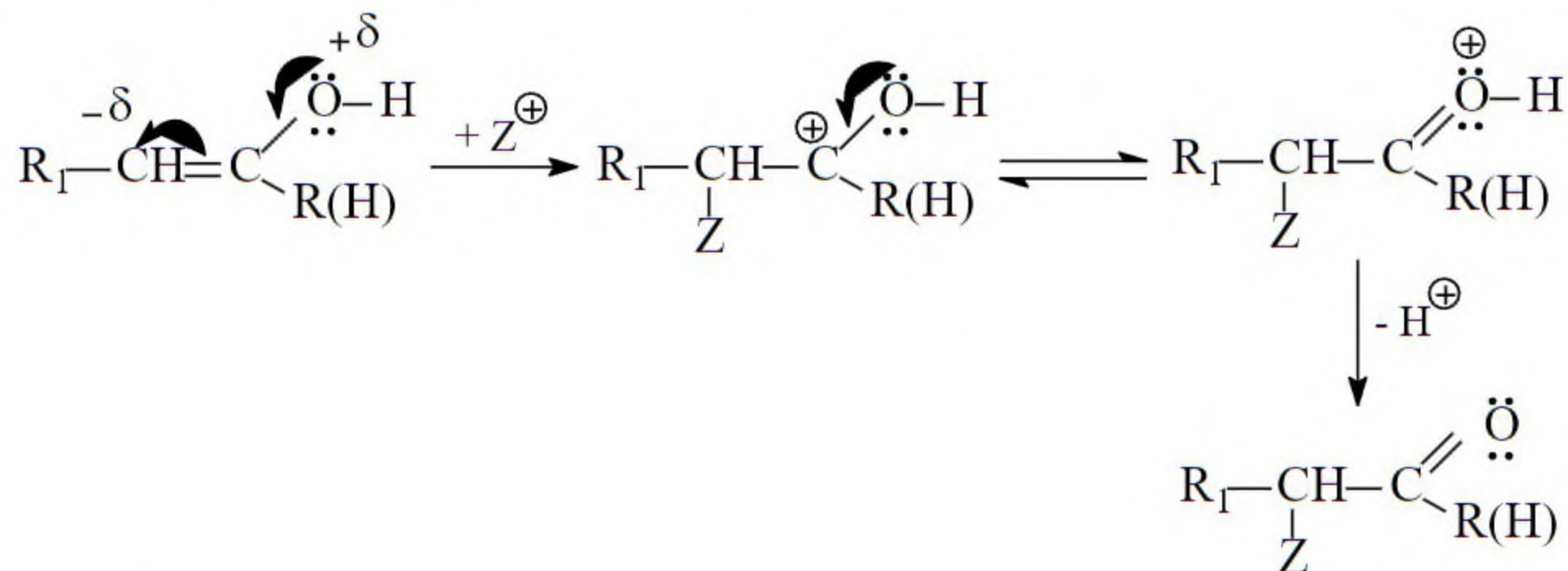
Таким образом, алифатические карбонильные соединения с α -C—H-связями в щелочной или кислой среде могут находиться не только в кето-, но и в енольной форме.

Доля каждой из таутомерных форм в равновесии определяется строением карбонильного соединения и условиями реакции (полярность растворителя, температура и др.).

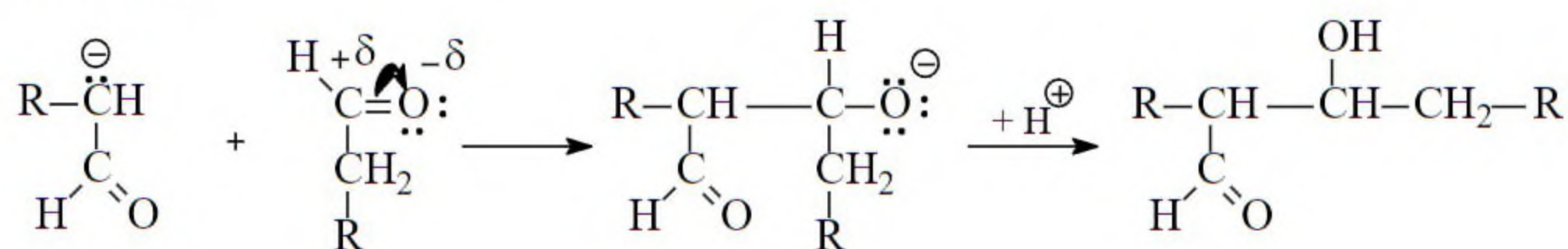
Енольная форма оксосоединения может реагировать с присутствующими в реакционной массе электрофильными реагентами за счет электронодонорных свойств π -связи:



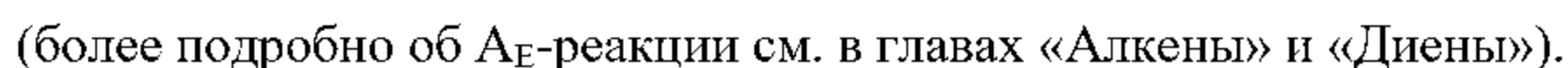
В процессе электрофильного присоединения образующийся гидроксикарбокатион изомеризуется до оксоформы:



В щелочной среде оксосоединение образует карбанион, который выступает в качестве нуклеофильного реагента и может взаимодействовать с другой молекулой оксосоединения, приводя к образованию димера — продукта реакций конденсации карбонильных соединений:



Присоединение поляризованной молекулы реагента к α,β -ненасыщенным оксоединениям происходит по A_E -механизму в соответствии с распределением электронной плотности по концам сопряженной системы π -связей:


$$^{\delta+}\text{CH}_2=\overset{-\delta}{\text{CH}}-\overset{\delta+}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{-\delta}{\text{O}} + \overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{-\delta}{\text{Z}} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Z} \end{array}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$$

Chemical reaction scheme showing the electrophilic aromatic substitution of benzaldehyde. The reactant is benzaldehyde, with partial positive charges (δ^+) on the ring carbons and a partial negative charge (δ^-) on the oxygen. It reacts with an electrophile X^+ to form a substituted benzaldehyde (with substituent X at the 3-position) and a proton H^+ .

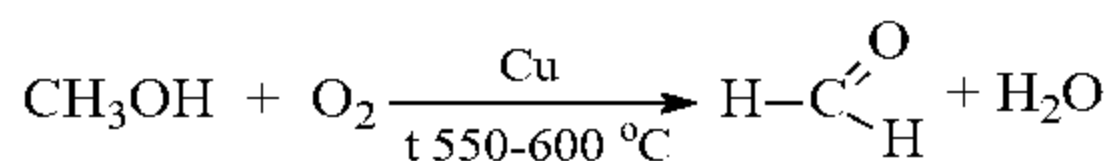
9.2.3. Способы получения монокарбонильных соединений

При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных — кетоны:



265

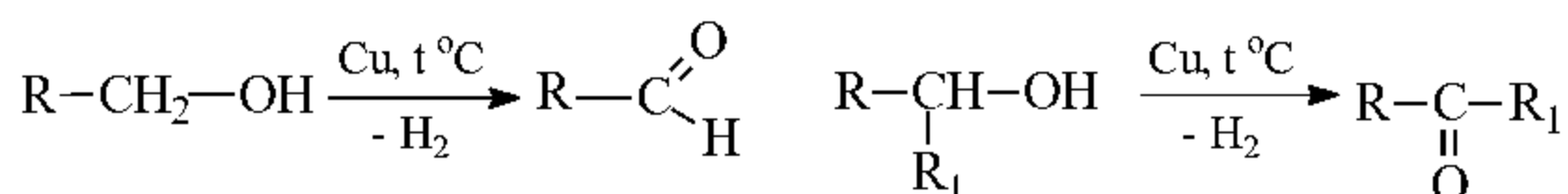
В промышленности формальдегид получают окислением метилового спирта кислородом воздуха:



(более подробно см. главу «Спирты»).

9.2.3.2. Дегидрирование спиртов

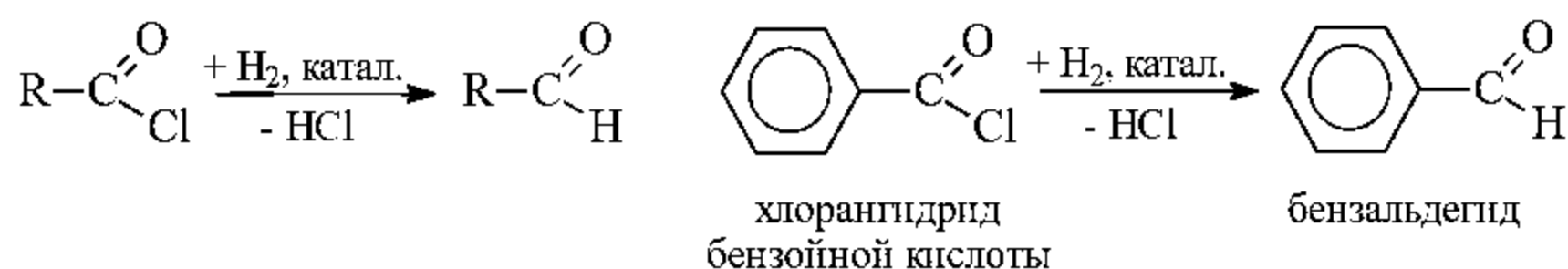
При дегидрировании первичных спиртов (нагревание в присутствии медного катализатора) образуются альдегиды, вторичных — кетоны:



(более подробно см. главу «Спирты»).

9.2.3.3. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот

При взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с молекулярным водородом в мягких условиях восстановления образуются альдегиды (восстановление по Розенмуду):

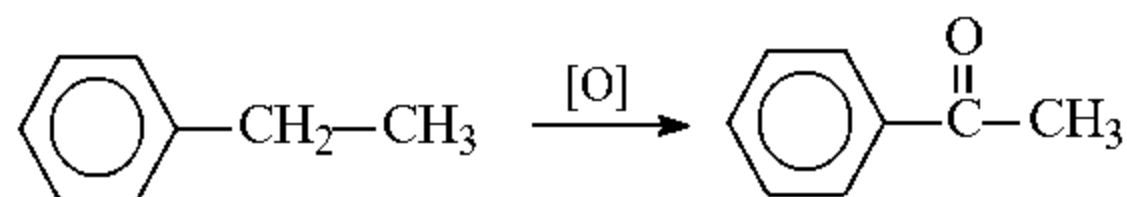


В качестве катализатора применяют отравленный серой палладий, нанесенный на BaSO_4 .

Восстановление производных кислот может быть осуществлено при более низкой температуре с использованием наиболее реакционноспособных гидридных соединений типа $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$.

9.2.3.4. Окисление алкилбензолов

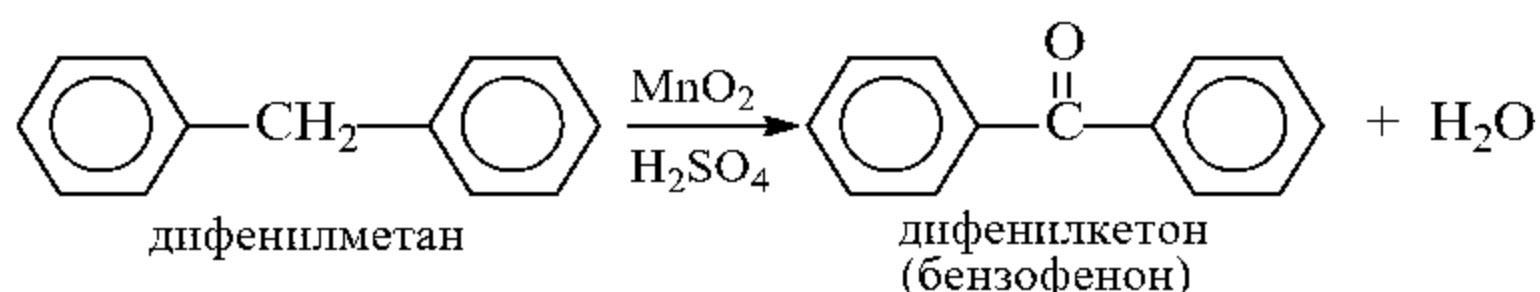
При окислении алкилбензолов в мягких условиях (окисление только α -C-H-связей алкильной группы) с использованием таких реагентов, как CrO_3 в уксусном ангидриде, MnO_2 в H_2SO_4 и других образуются оксосоединения:



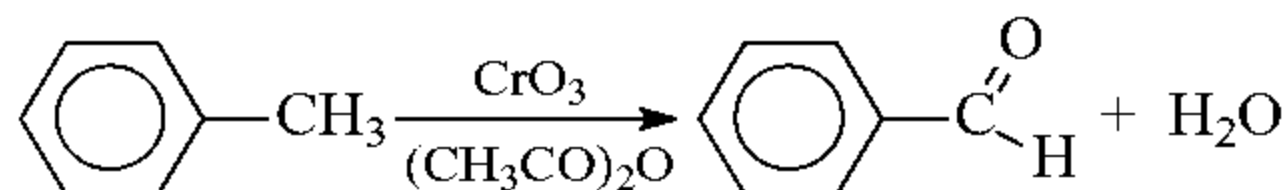
(см. также главу «Арены»).

Однако из-за возможности дальнейшего окисления легкоокисляющихся оксосоединений этот способ чаще всего применяют в тех случаях, когда образующийся кетон из-за строения молекулы далее не окисляется (например, дифенилкетон), или условия реакции окисления подбираются с учетом необходимости выведения из процесса оксосоединений за счет химического блокирования реакционноспособных групп.

Так, в условиях мягкого окисления дифенилметана образуется только дифенилкетон:

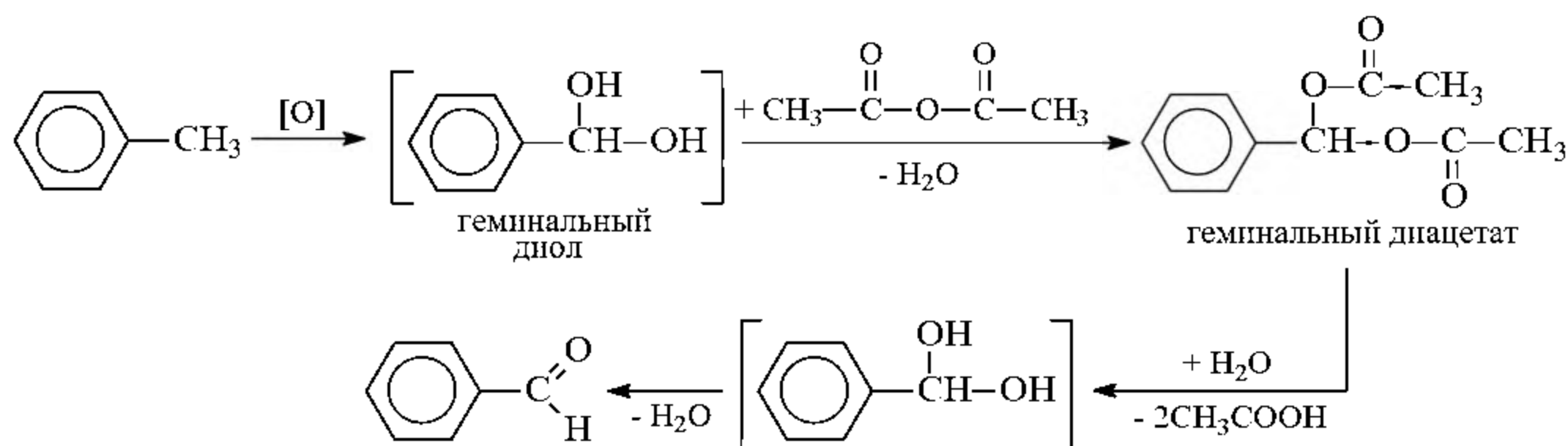


При окислении метилбензола (толуола) CrO_3 в присутствии уксусного ангидрида метильная группа окисляется до альдегидной:



Уксусный ангидрид применяют для предотвращения окисления бензальдегида до бензойной кислоты за счет выведения его из реакции в виде неокисляемого в этих условиях ацилированного геминального диола.

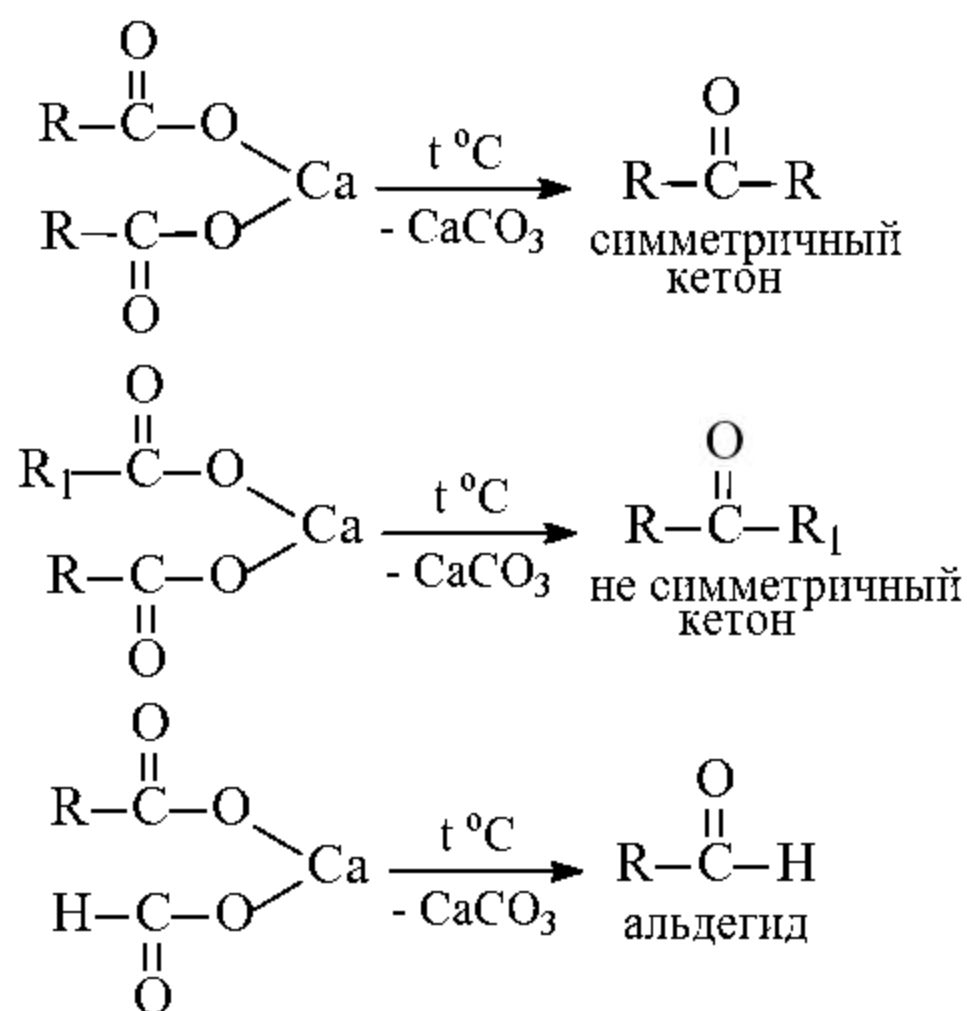
Гидролиз диацетата приводит к образованию альдегида:



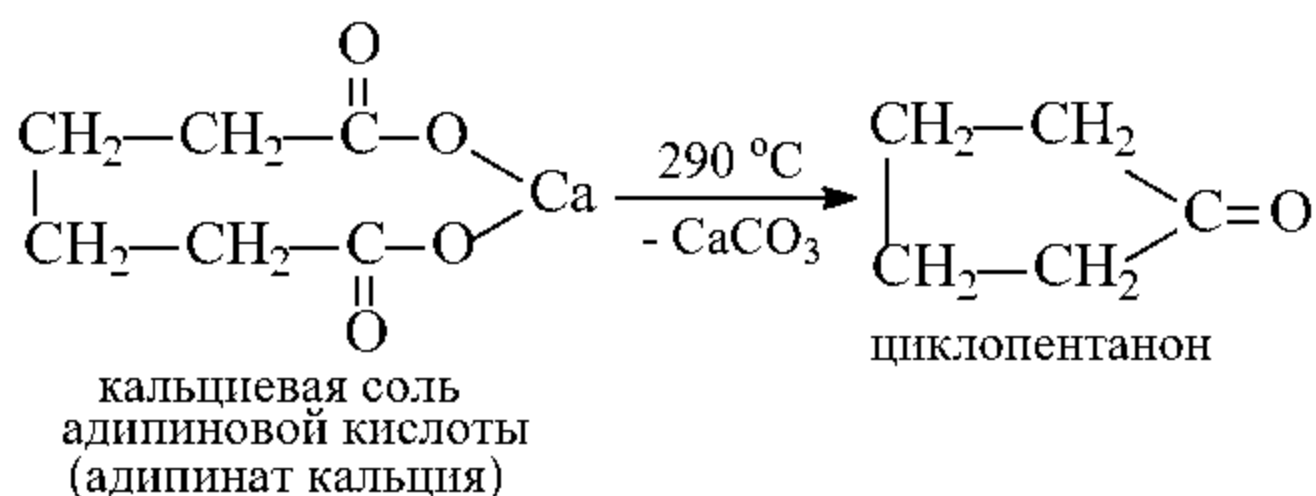
9.2.3.5. Термическое разложение алифатических карбоновых кислот и их солей

При сухой перегонке кальциевых или бариевых солей алифатических карбоновых кислот происходит пиролиз этих соединений с образованием кетонов или альдегидов для солей с ацильной группой муравьиной кислоты.

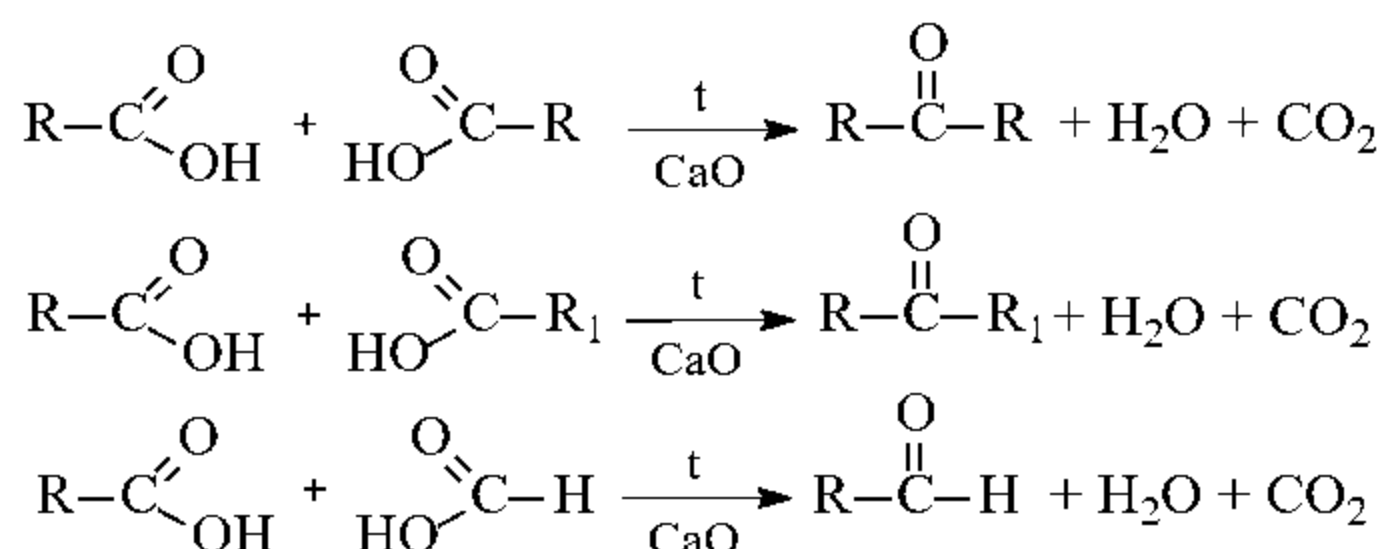
Строение образовавшегося оксоединения зависит от строения кислотного остатка соли:



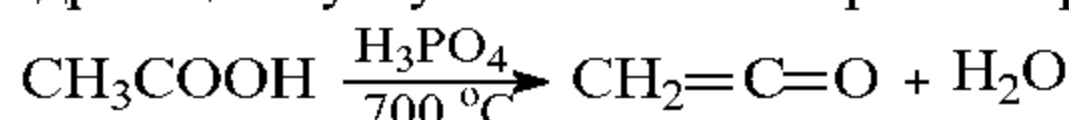
Соли двухосновных кислот с 6 или 7 атомами углерода образуют соответственно 5- или 6-членные циклические кетоны:



Кетоны и альдегиды могут быть также получены при пропускании паров кислот ($t = 400\text{--}500^\circ\text{C}$) над катализаторами, содержащими оксиды кальция, бария, цинка и некоторых других металлов:



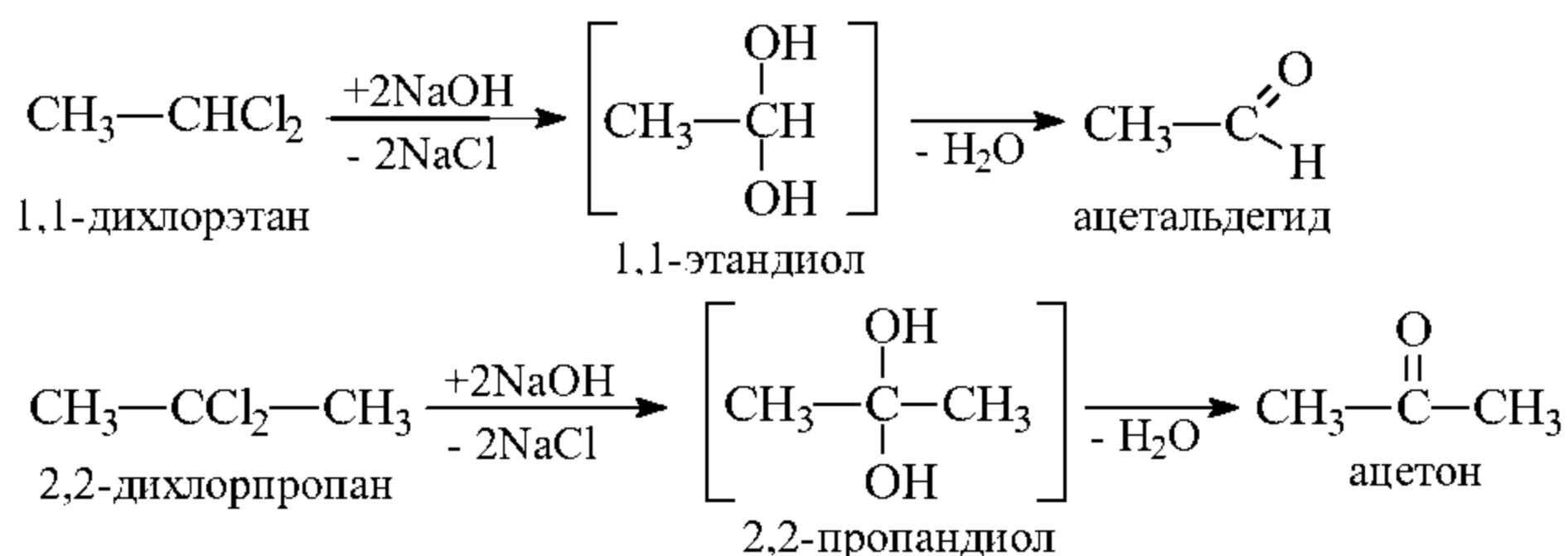
Ненасыщенный кетон с кумулированными двойными связями может быть получен внутримолекулярной дегидратацией уксусной кислоты при её пиролизе:



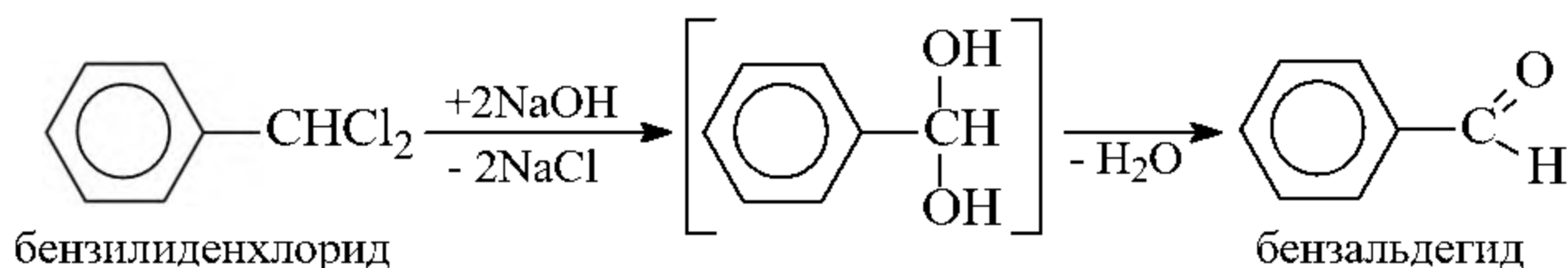
9.2.3.6. Гидролиз геминальных дигалогенуглеводородов

При обработке геминальных дигалогенопроизводных алифатических или алкилароматических углеводородов (с атомами галогена в алифатическом радикале) водным раствором щелочи происходит гидролиз с образованием оксоединений.

При гидролизе геминальных дигалогенуглеводородов, содержащих два атома галогена у крайнего углеродного атома, образуются альдегиды, а в других случаях — кетоны:



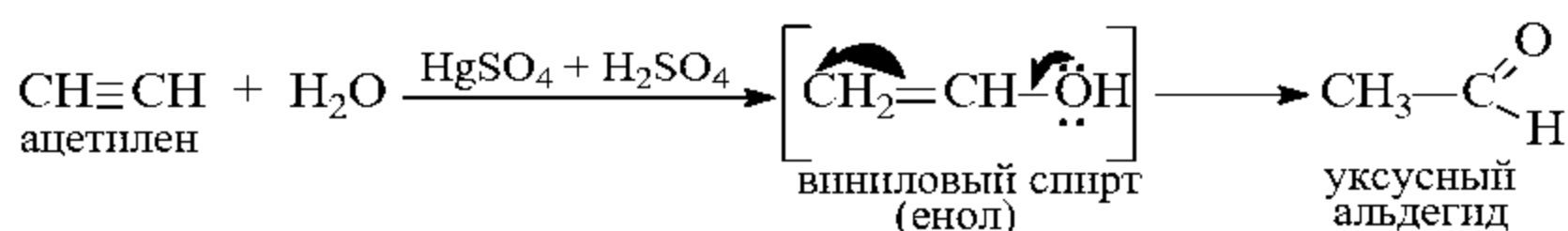
Из-за легкости получения алкилароматических дигалогенуглеводородов этим способом получают ароматические альдегиды или кетоны:

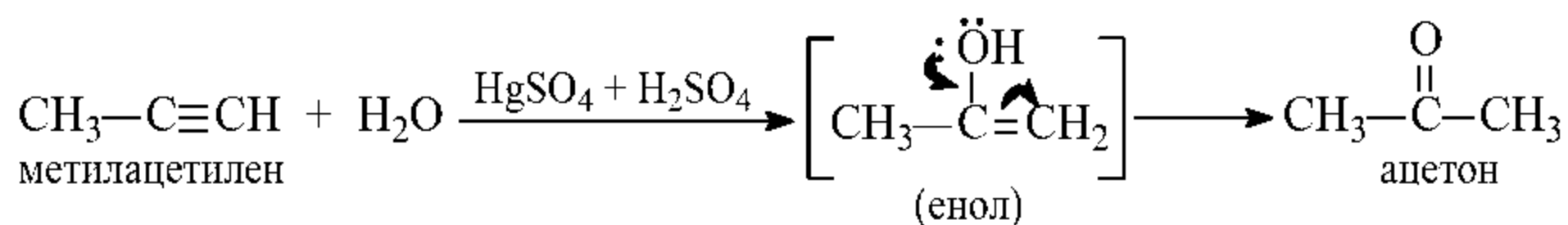


(более подробно условия и механизм гидролиза галогенуглеводородов описаны в главе «Галогенуглеводороды»).

9.2.3.7. Гидратация ацетилена и его гомологов (реакция Кучерова)

М. Г. Кучеров предложил получать оксоединения гидратацией ацетилена и его гомологов в присутствии HgSO_4 и H_2SO_4 :





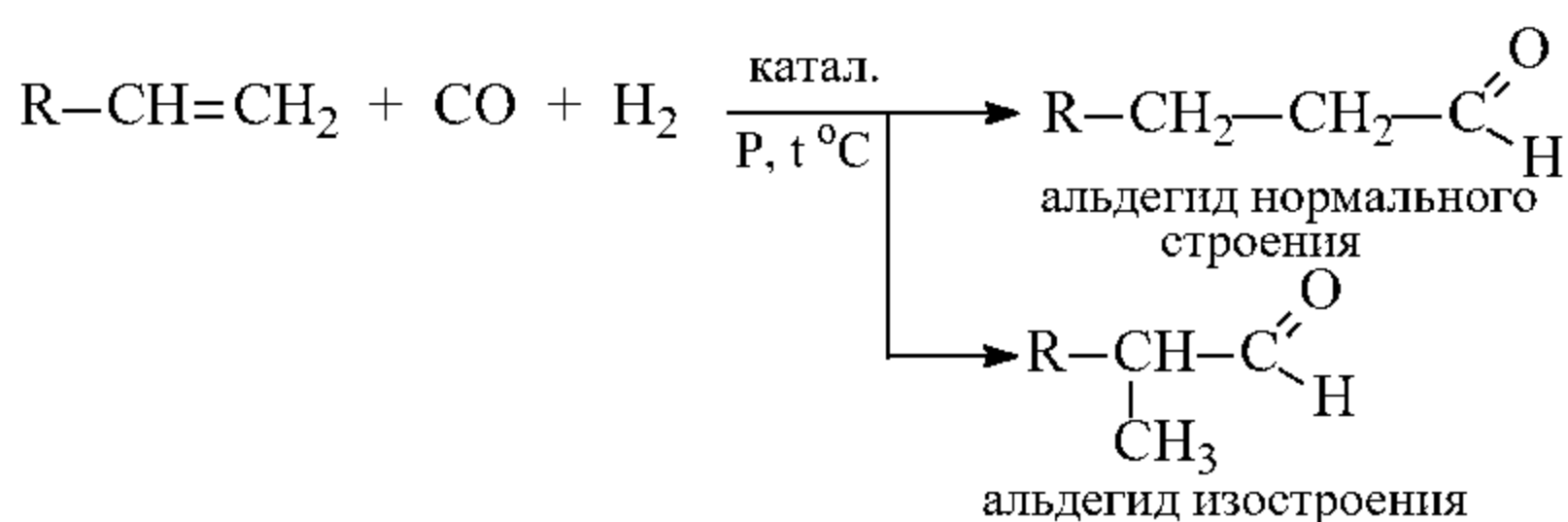
В качестве промежуточных продуктов гидратации образуются неустойчивые енольные соединения, изомеризующиеся в оксосоединения.

Метод используется в промышленности для получения уксусного альдегида из ацетилен.

(Более подробно условия и механизм гидратации описаны в главе «Алкины».)

9.2.3.8. Оксосинтез

Альдегиды могут быть получены в результате присоединения CO и H₂ к алкенам в условиях высокого давления и высокой температуры с использованием никелевых и кобальтовых катализаторов:

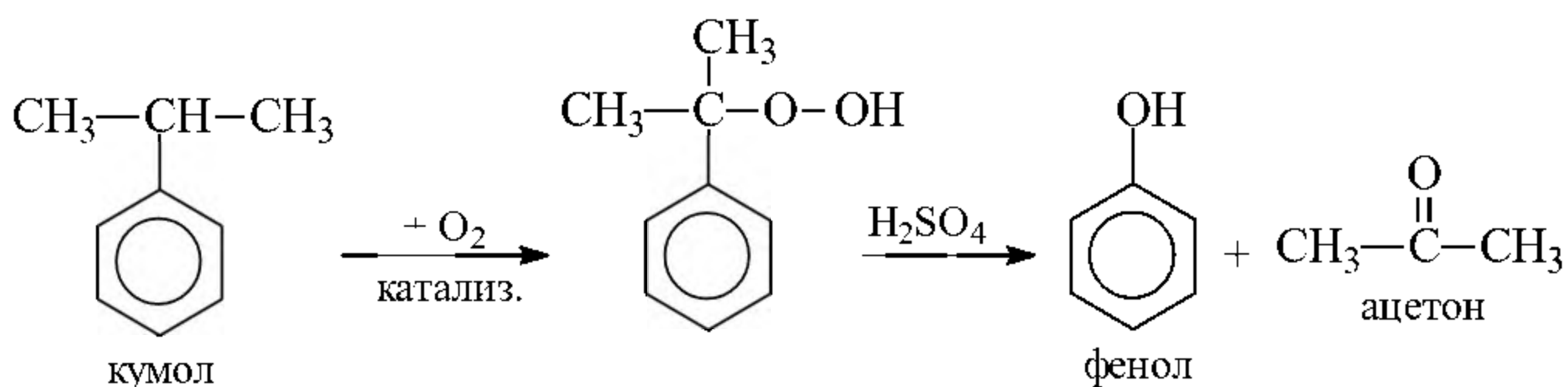


В реакцию вступают все алкены.

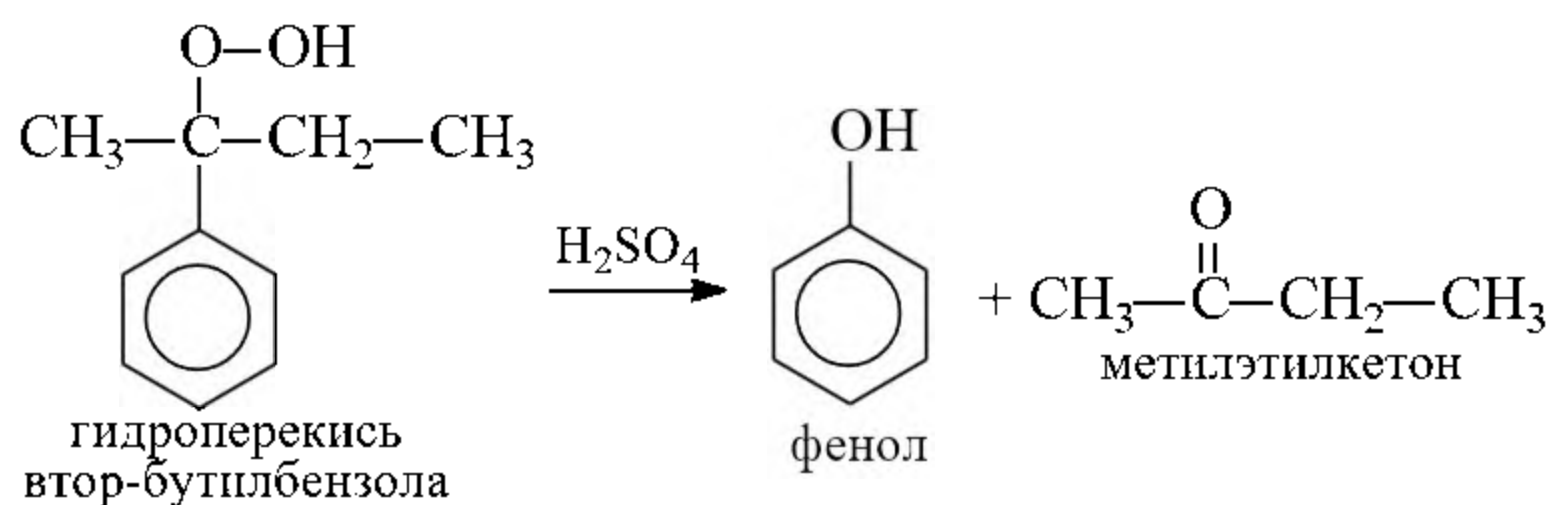
Это важный промышленный способ синтеза альдегидов, позволяющий использовать дешевое сырье — продукты крекинга при переработке нефти (более подробно см. главу «Алкены»).

9.2.3.9. Кислотное разложение гидроперекисей алкилбензолов

Ацетон в промышленности вырабатывают совместно с фенолом кислотным разложением гидроперекиси изопропилбензола (кумола), которую получают при окислении алкилбензола кислородом воздуха:



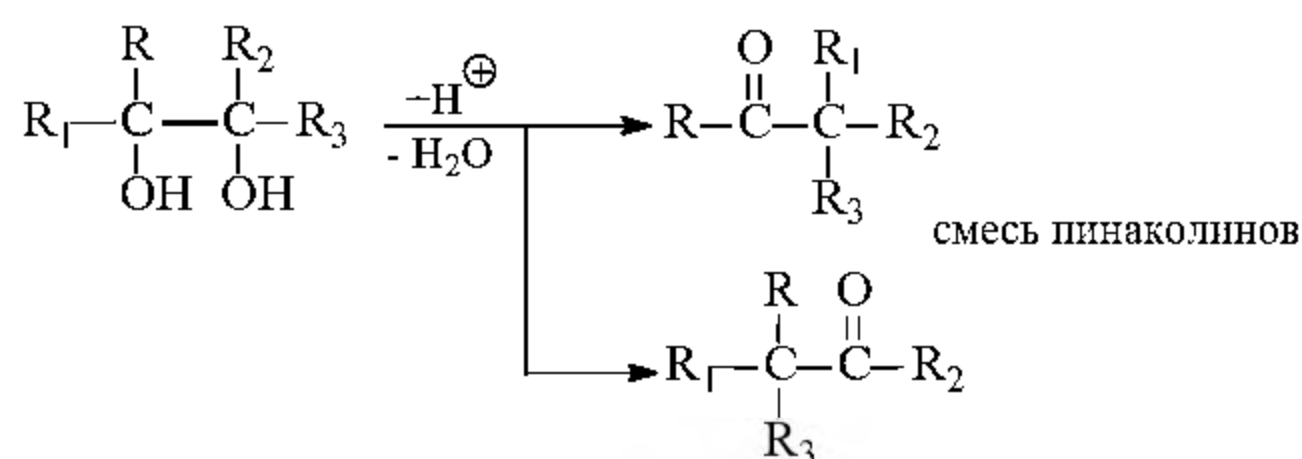
Аналогично метилэтилкетон может быть получен совместно с фенолом кислотным разложением гидроперекиси втор-бутилбензола:



(более подробно см. главу «Фенолы»).

9.2.3.10. Пинаколиновая перегруппировка

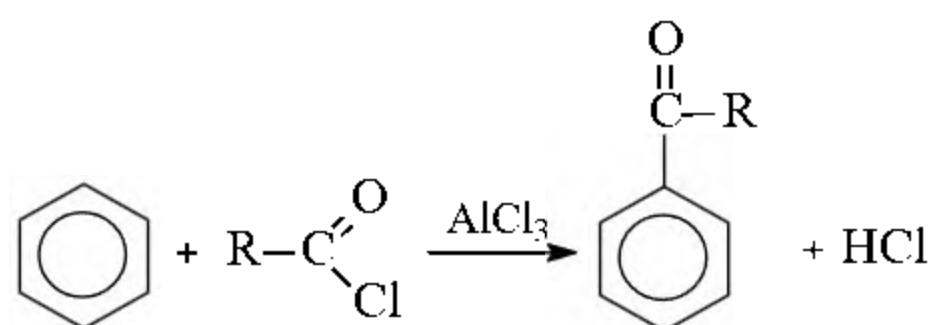
Третичные гликоли в кислой среде перегруппировываются в кетоны — пинаколины:



Процесс сопровождается промежуточным образованием карбокатионов, изомери-зующихся в более устойчивые гидроксикарбокатионы с последующим превращением в карбонильные соединения.

9.2.3.11. Ацилирование аренов

Ароматические кетоны получаются при взаимодействии хлорангидридов карбо-новых кислот с ароматическими углеводородами в присутствии AlCl_3 или другого кис-лотного катализатора по Льюису (ацилирование аренов по Фриделю — Крафтсу):

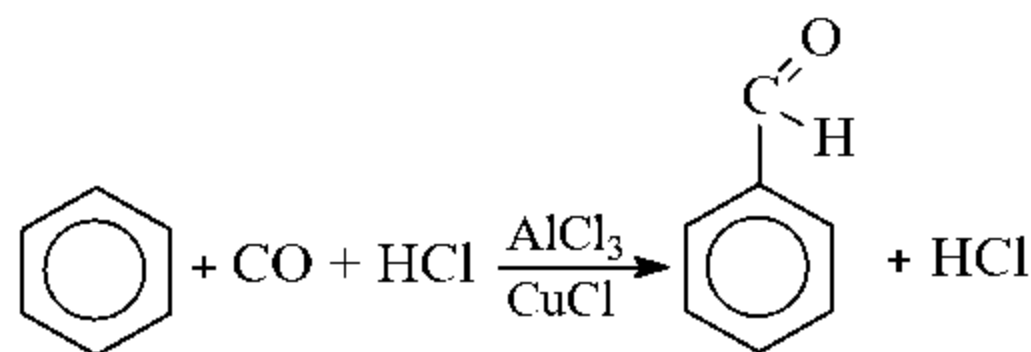


В процессе реакции хлористый ацетил под действием AlCl_3 превращается в аци-лий-катион, который вступает в электрофильную реакцию замещения атома водорода бензольного кольца только с достаточно электронодонорными свойствами π -связи.

Ароматические углеводороды с дезактивирующими электроноакцепторными за-местителями II рода в реакцию ацилирования не вступают (более подробно условия и ме-ханизм реакции ацилирования см. в главе «Арены»).

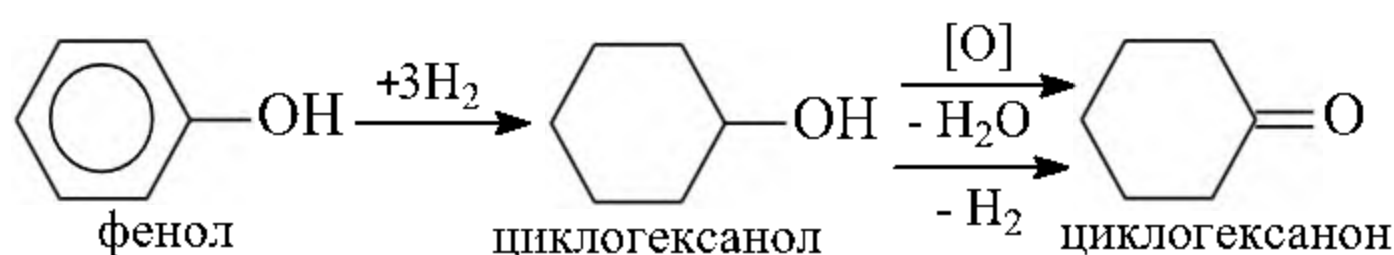
9.2.3.12. Формилирование аренов

Для получения бензальдегида и его замещенных можно использовать способ непосредственного введения в ароматическое кольцо альдегидной группы (формилирова-ние аренов) с использованием смеси CO и HCl в присутствии кислотных катализаторов по Льюису — AlCl_3 и CuCl (реакция Гаттермана — Коха, 1897 г.):



9.2.3.13. Получение алифатических циклических кетонов (циклоалканонов)

При восстановлении фенолов молекулярным водородом в присутствии никеля под давлением образуется циклогексанол, который при окислении или дегидрировании (пропускают над мелкоизмельченной медью при температуре $250\text{--}280^\circ\text{C}$) переходит в циклогексанон:



9.2.4. Физические свойства альдегидов и кетонов

Основные физические свойства наиболее важных представителей альдегидов и кетонов приведены в таблице 16.

Муравьиный альдегид — газ, остальные альдегиды и кетоны — жидкости или твердые вещества.

Температуры кипения альдегидов и кетонов ниже, чем у спиртов и кислот с тем же числом атомов углерода в молекуле в связи с отсутствием межмолекулярных водородных связей.

Так, температура кипения *n*-бутанола 117°C, масляного альдегида — 75,1°C, а масляной кислоты — 163,5°C. Кетоны кипят при более высоких температурах, чем соответствующие альдегиды.

Оксосоединения с разветвленной цепью углеродных атомов имеют более низкие температуры кипения, чем оксосоединения нормального строения.

Низшие альдегиды — соединения с резким специфическим запахом, причем у альдегидов запах более резкий, чем у кетонов. Высокомолекулярные альдегиды (C₁₀ и C₁₂) обладают приятным запахом, применяются в парфюмерии.

Альдегиды и некоторые кетоны участвуют в формировании вкуса и аромата хлеба, вина и ряда других пищевых продуктов.

Альдегиды и кетоны легче воды, многие из них хорошо в ней растворимы.

Таблица 16

Основные физические свойства альдегидов и кетонов

Название	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность ρ, г/см ³
Муравьиный альдегид, формальдегид	−92	−19,2	0,815
Уксусный альдегид, ацетальдегид	−122,6	20,8	0,781
Пропионовый альдегид, пропаналь	−81	49,1	0,807
Масляный альдегид, бутаналь	−97	75,1	0,817
Бензальдегид	−56	178,1	1,046
Акролен, пропеналь	−88	52,5	0,841
Кротоновый альдегид	−76,5	104	0,859
Ацетон, пропанон	−95,3	56,1	0,781
Циклогексанон	−31,2	155,4	0,946
Бензофенон	48	306	—
Метилфенилкетон, ацетофенон	19,8	202,0	1,028
Глюксаль	15	50,4	1,140
Салициловый альдегид	−7	196	1,167

9.2.5. Химические свойства альдегидов и кетонов

Химические свойства оксосоединений обусловлены присутствием в молекуле карбонильной группы, природой связей углеводородного радикала, а также взаимным влиянием карбонила и углеводородного радикала на свойства этих фрагментов молекулы.

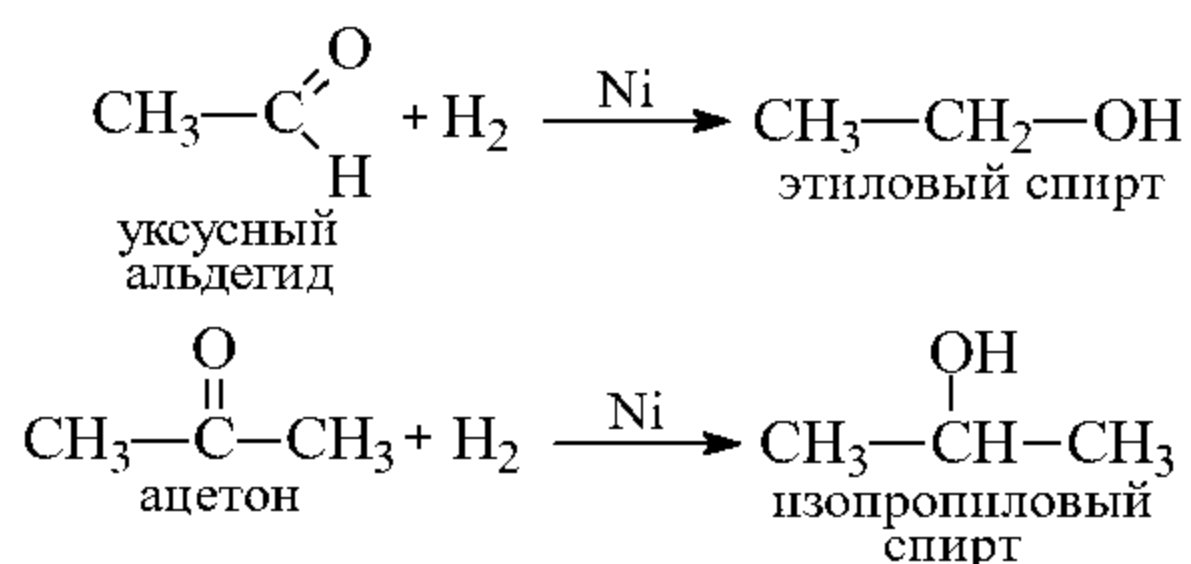
9.2.5.1. Реакции карбонильной группы

Реакции присоединения

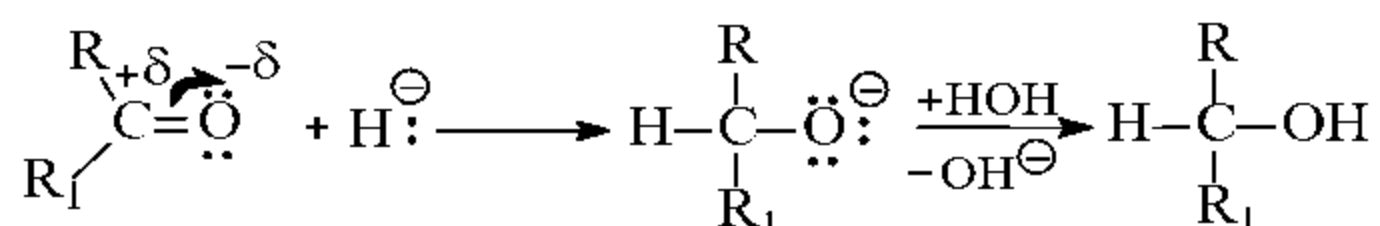
1. Восстановление.

При восстановлении оксосоединений в мягких условиях образуются спирты, а в более жестких — углеводороды.

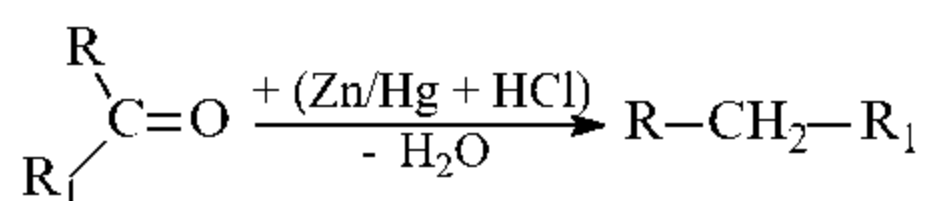
Каталитическое гидрирование (H_2 в присутствии Ni, Pt, Pd) и восстановление атомарным водородом ($\text{HCl} + \text{Zn}$, $\text{HCl} + \text{Sn}$) превращают альдегиды в первичные спирты, а кетоны — во вторичные:



Восстановление оксосоединений алюмогидридом лития (LiAlH_4) до спиртов происходит за счет нуклеофильной атаки гидрид-аниона по карбонильной группе:

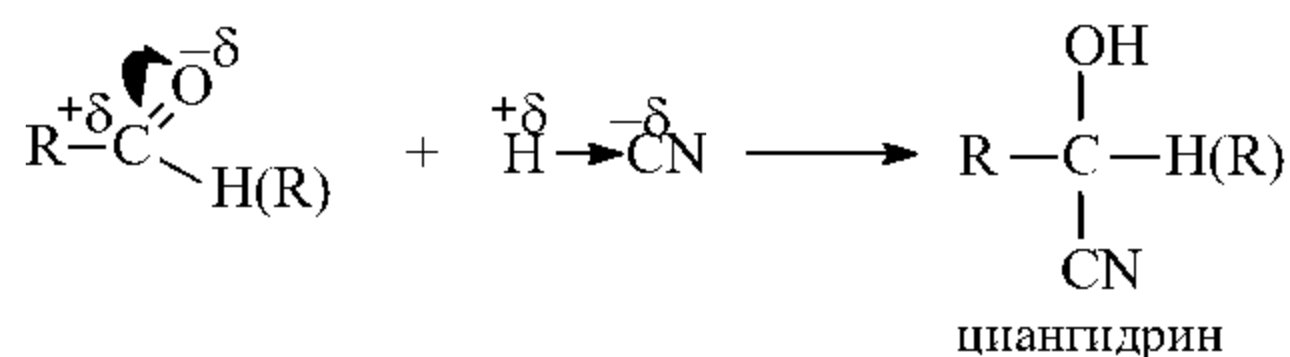


Применение амальгамированного цинка с соляной кислотой (восстановление по Клемменсену) дает углеводород:

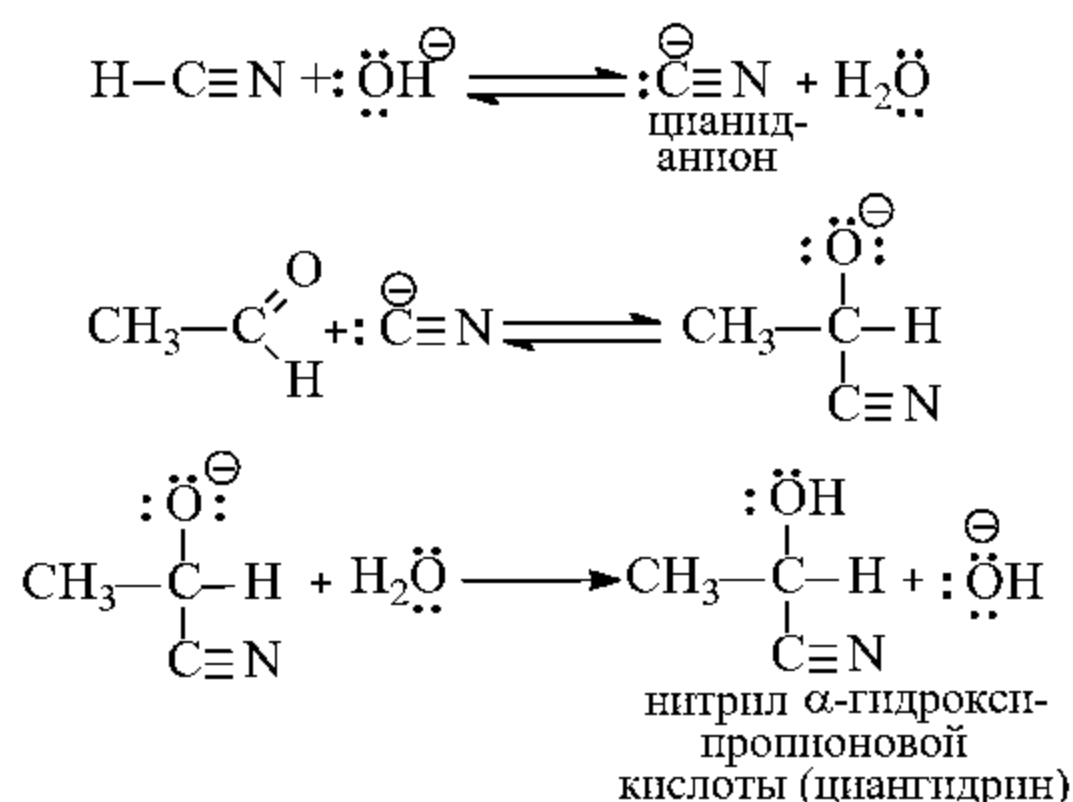


2. Присоединение синильной кислоты (цианид-аниона).

Присоединение синильной кислоты к оксосоединениям приводит к образованию α -гидроксинитрилов (циангидринов):



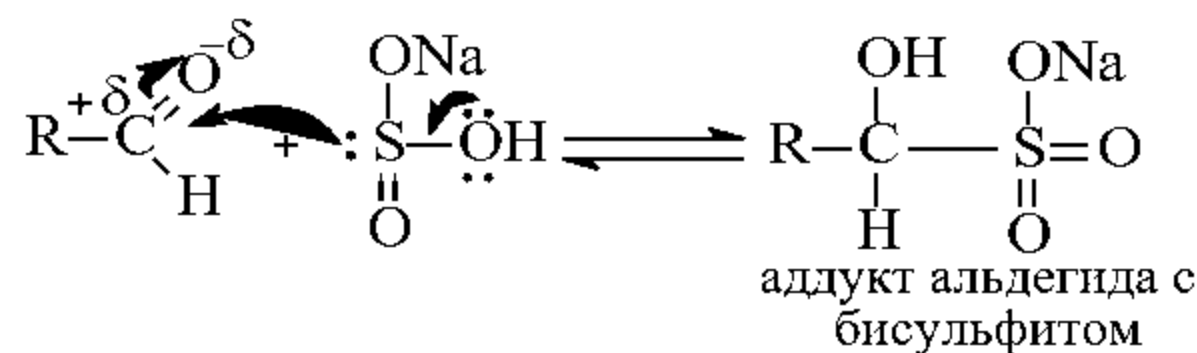
Реакция протекает по A_N -механизму в присутствии основания; роль гидроксил-аниона заключается в образовании при его взаимодействии с цианистым водородом цианид-аниона, являющегося активным нуклеофилом. При отсутствии основания реакция практически не происходит (основной катализ):



На практике для получения циангидрина синильную кислоту добавляют к смеси цианистого натрия и карбонильного соединения.

Реакцию применяют для получения α -гидрокси- и α -аминокислот.

3. Присоединение гидросульфита натрия.



Гидросульфит (бисульфит) натрия содержит неподеленную пару электронов с электронодонорными свойствами на атоме серы и за счет этого вступает в реакцию нуклеофильного присоединения преимущественно к альдегидам.

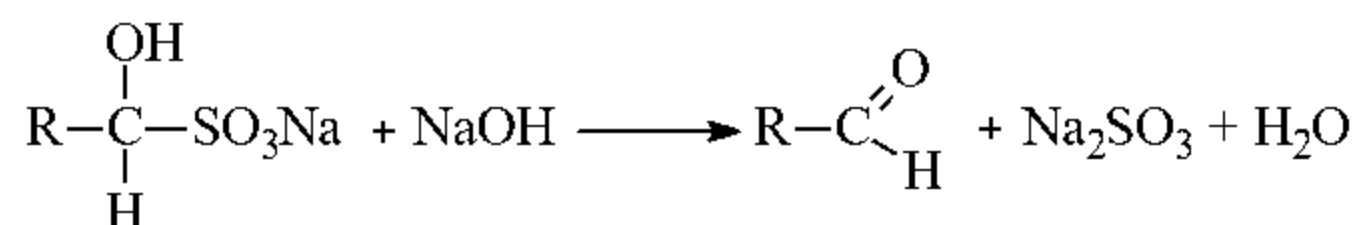
Протекание реакции преимущественно с альдегидами, а не с кетонами связано с большим объемом молекулы реагента и увеличивающимися пространственными препятствиями между заместителями при атоме углерода из-за его перехода из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние, проявляющимися в наибольшей степени для кетонов с объемными алкильными группами.

Из кетонов в эту реакцию вступают только наиболее реакционноспособные ме-

тилкетоны ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) и некоторые кетоны алициклического ряда (например, циклогексанон).

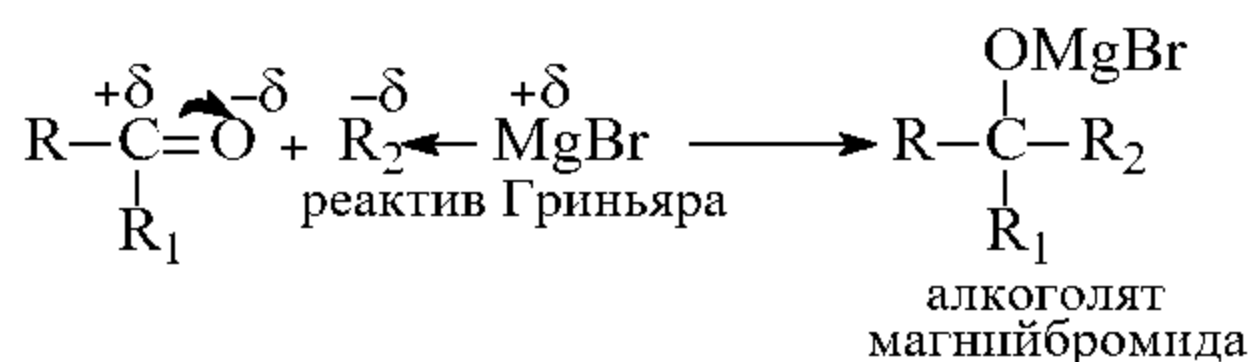
Реакция обратима: при добавлении кислоты или основания аддукт разрушается с образованием исходных продуктов.

При нагревании со слабым щелочным раствором (раствор карбоната калия) бисульфитные производные разлагаются:



4. Присоединение металлоорганических соединений.

Металлоорганические соединения (например, реактив Гриньяра) легко присоединяются к карбонильной группе в соответствии с поляризацией молекул субстрата и реагента:



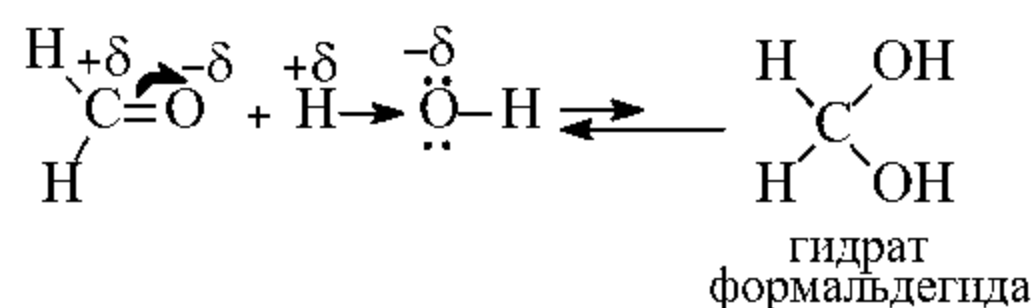
Углеводородный радикал реактива Гриньяра имеет повышенную электронную плотность на связанном с металлом атоме углерода и поэтому присоединяется к частично положительно заряженному карбонильному углероду, а галогенид металла с пониженной электронной плотностью — к атому кислорода, имеющему частичный отрицательный заряд.

Реакцию используют для получения спиртов, проводя гидролиз образовавшегося алкоголята (подробнее см. главу «Спирты»).

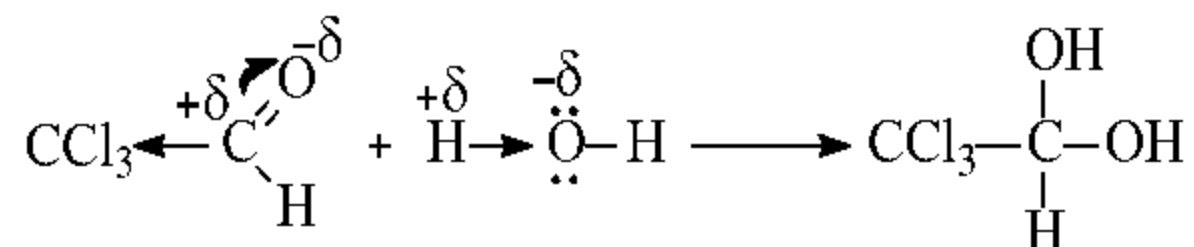
5. Присоединение воды.

Наиболее реакционноспособные альдегиды с атомами водорода у карбонильной группы (формальдегид) и высоким частичным положительным зарядом на атоме углерода (например, хлораль из-за наличия в молекуле группы CCl_3 с сильным $-\text{I}$ -эффектом) могут реагировать с молекулой воды с образованием гидратов различной устойчивости.

Формальдегид образует неустойчивый гидрат только в водном растворе со смещением равновесия в сторону исходных веществ:



Хлораль образует устойчивый гидрат:

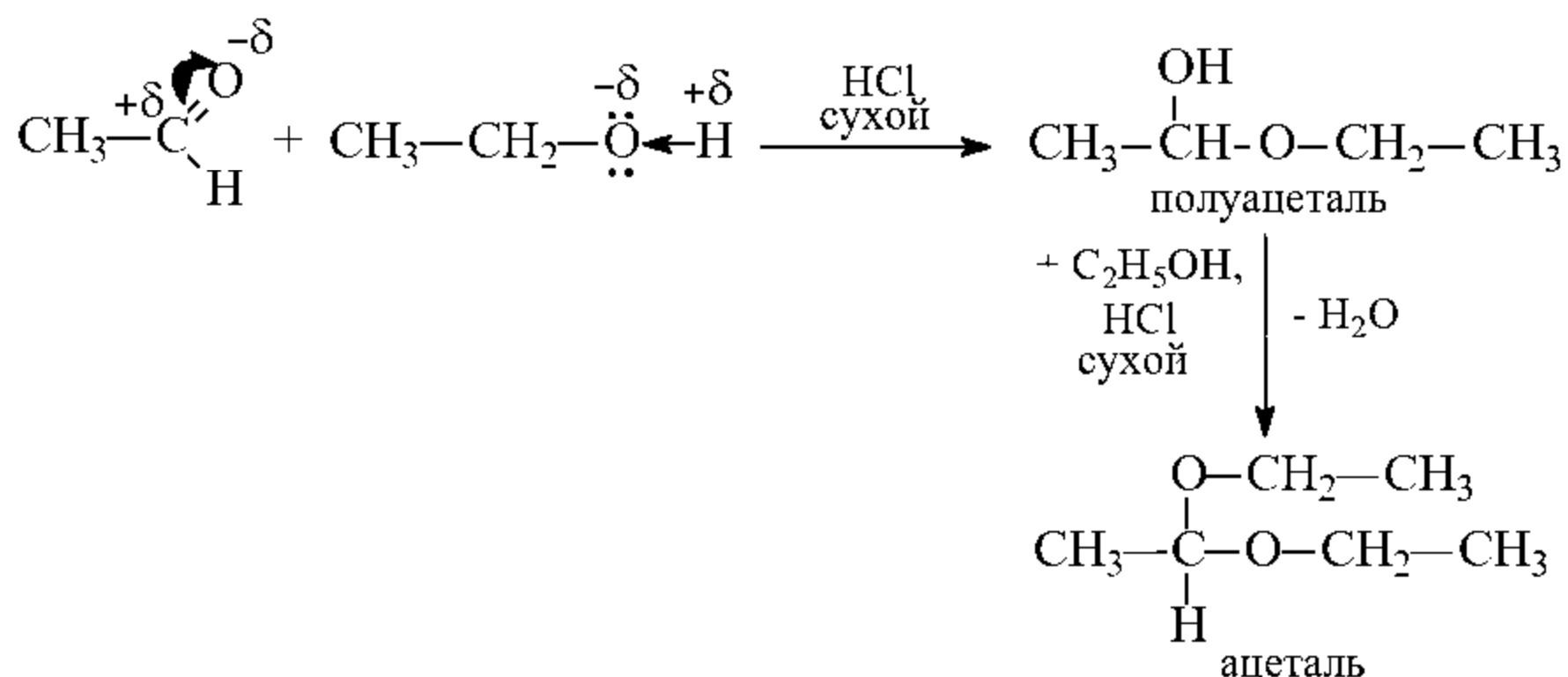


6. Присоединение спиртов. Образование ацеталей.

При взаимодействии альдегидов со спиртами в присутствии каталитических количеств безводной минеральной кислоты образуются ацетали, которые можно рассматривать как простые эфиры, образованные диолом, содержащим две гидроксильные группы у одного углеродного атома, и двумя молекулами спирта.

В качестве промежуточного продукта образуется полуацеталь.

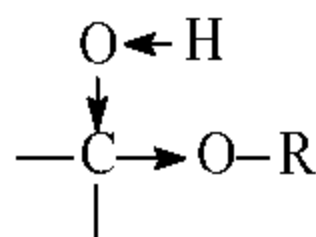
Процесс протекает при небольшом нагревании, чаще всего — с использованием сухого HCl:



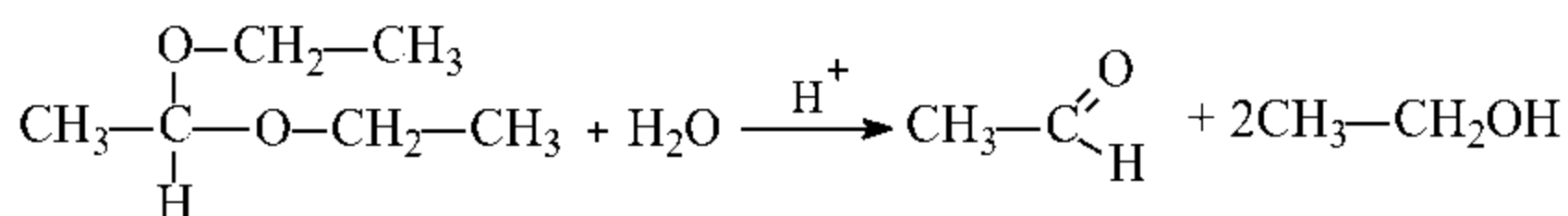
Образование полуацетала происходит за счет реакции нуклеофильного присоединения (A_N) молекулы спирта к протонированной карбонильной группе.

Полуацеталь образует ацеталь в результате межмолекулярной дегидратации между полуацетальным гидроксильным и гидроксильной группой второй молекулы спирта.

Молекула полуацетала содержит гидроксильную группу с повышенными кислотными свойствами (полуацетальный гидроксил) из-за $-I$ -эффекта электроотрицательной алкоксильной группы:



Ацетали (в отличие от простых эфиров) легко гидролизуются в присутствии разбавленных минеральных кислот до альдегида и спирта (механизм гидролиза является обратным механизмом образования ацеталей):

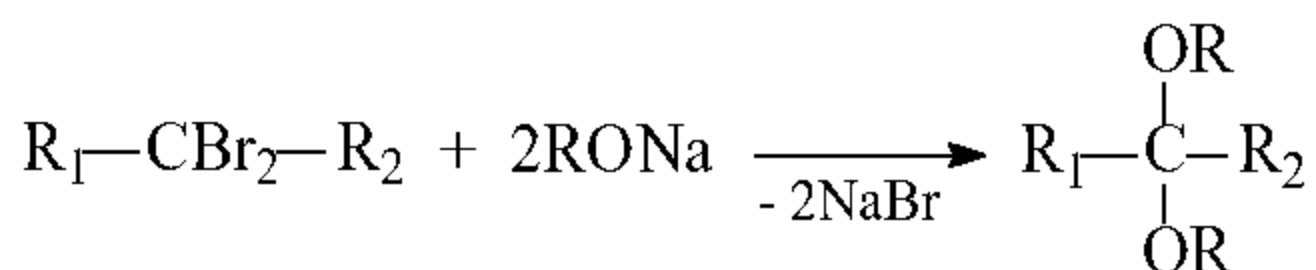


Ацетали — приятно пахнущие бесцветные жидкости, устойчивы к щелочному гидролизу, хорошо растворяются во многих органических растворителях и плохо — в воде.

Они играют большую роль в процессах биосинтеза сложных органических соединений, участвуют в формировании запаха ряда пищевых продуктов. Состав ацеталей вина существенно влияет на его букет.

Для получения аналогичных производных кетонов — кеталей — применяются специальные методы из-за трудности осуществления реакции между спиртами и менее реакционноспособными кетонами.

Кетали можно получить реакцией Вильямсона, применяемой для получения простых эфиров:



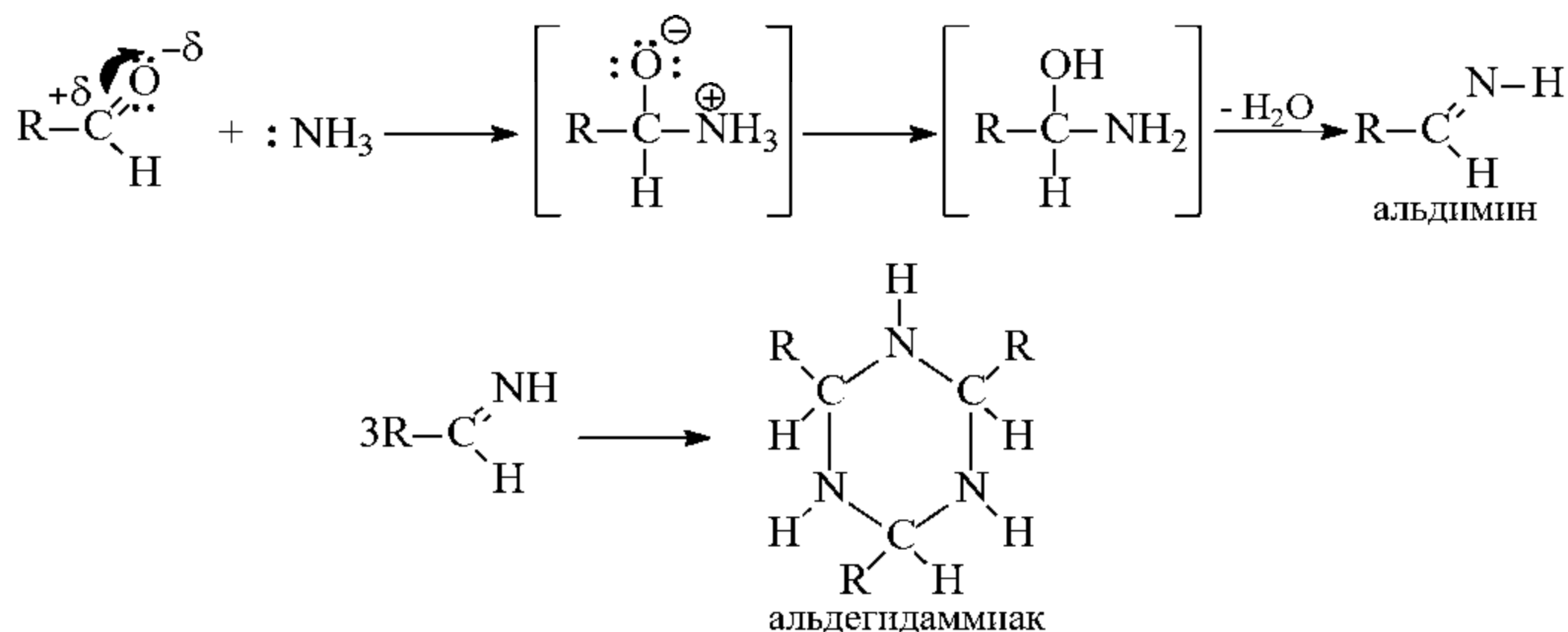
(подробнее см. главу «Простые эфиры»).

Реакции замещения атома кислорода

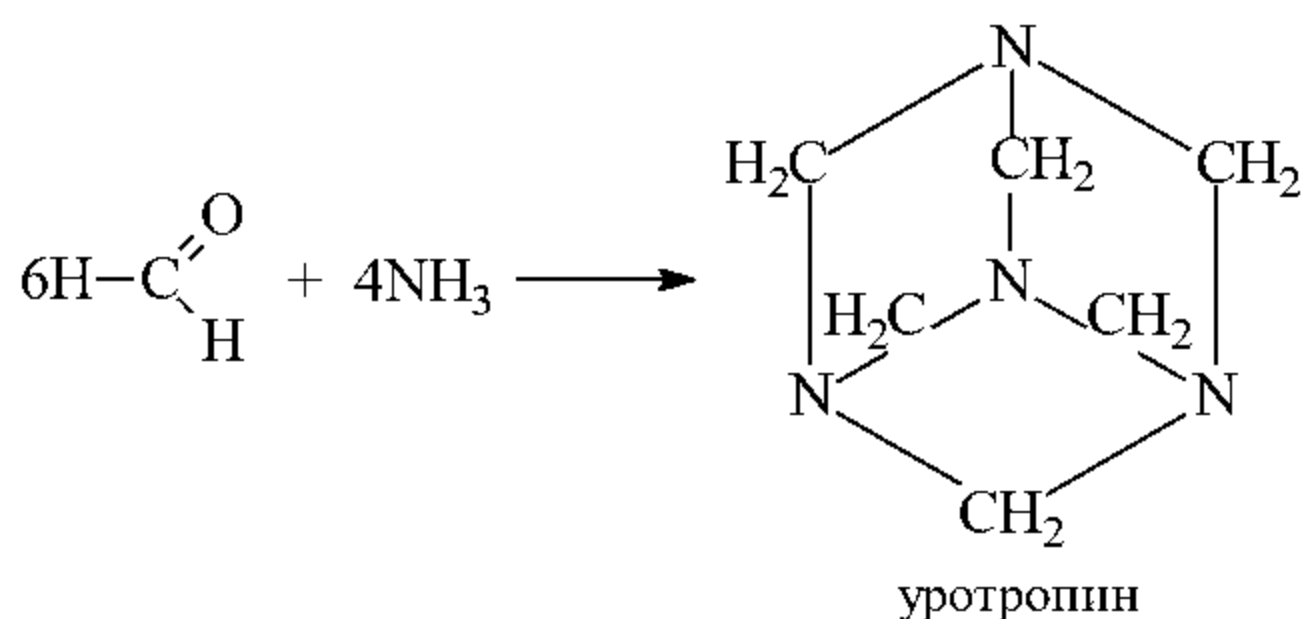
В реакциях замещения альдегиды и кетоны обменивают кислород на другие атомы. Процесс замещения для многих реакций является двухстадийным: на первом этапе карбонильная группа присоединяет нуклеофильный реагент (A_N -присоединение), а на втором — происходит дегидратация промежуточно образовавшегося соединения.

1. Взаимодействие с аммиаком.

Аммиак реагирует с альдегидами с образованием высокореакционноспособных альдиминов, которые тримеризуются за счет разрыва двойной $C=N$ -связи в шестичленное гетероциклическое соединение:

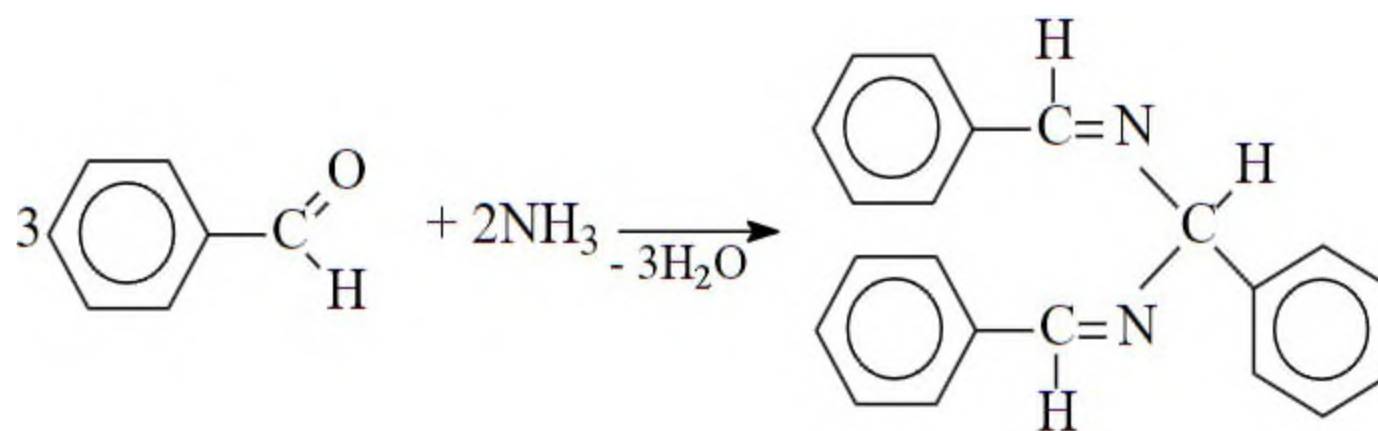


А. М. Бутлеров показал, что формальдегид с аммиаком образует гексаметилен-тетрамин (уротропин), используемый в медицине и химической промышленности для получения взрывчатых веществ (гексагена):

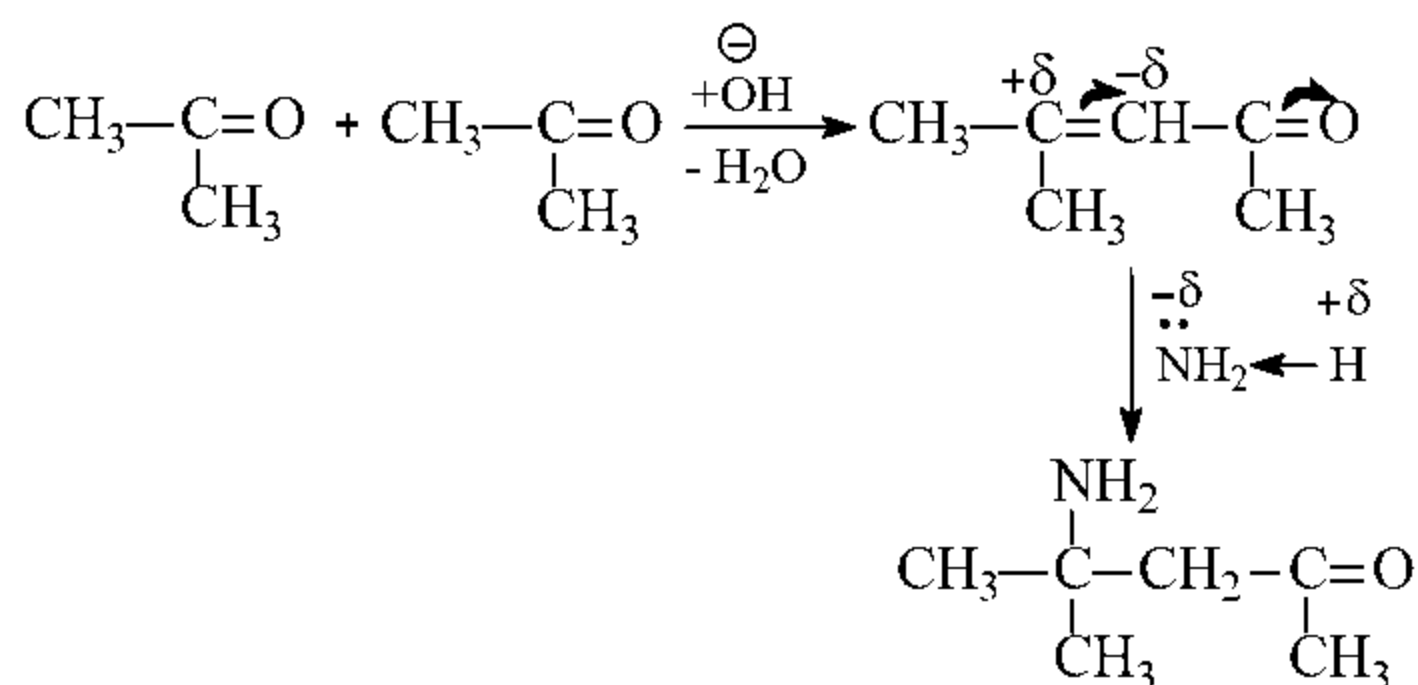


Уротропин — продукт олигимеризации промежуточно образующегося метиленимина $\text{CH}_2=\text{NH}$.

Ароматические альдегиды образуют с аммиаком гидробензамиды:

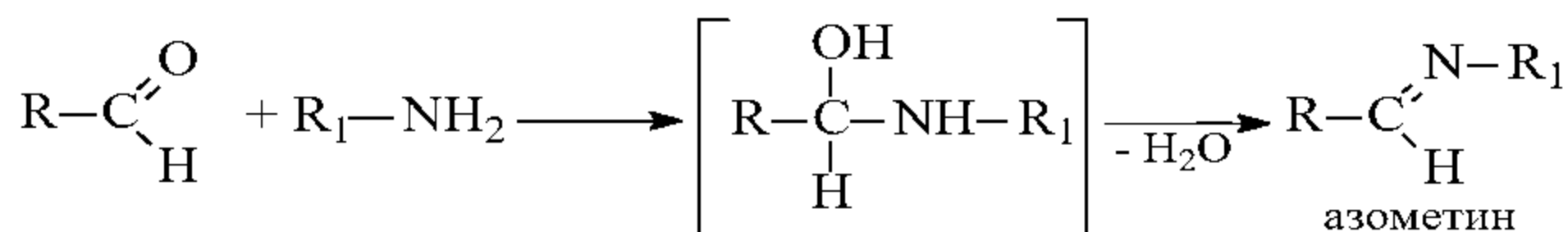


Кетоны не реагируют с аммиаком по карбонильной группе, а в его присутствии (аммиак выступает на данном этапе реакции в качестве основания) вначале вступают в реакцию конденсации с образованием непредельного кетона с меньшей активностью карбонильной группы, который далее реагирует с аммиаком по двойной углерод-углеродной связи:



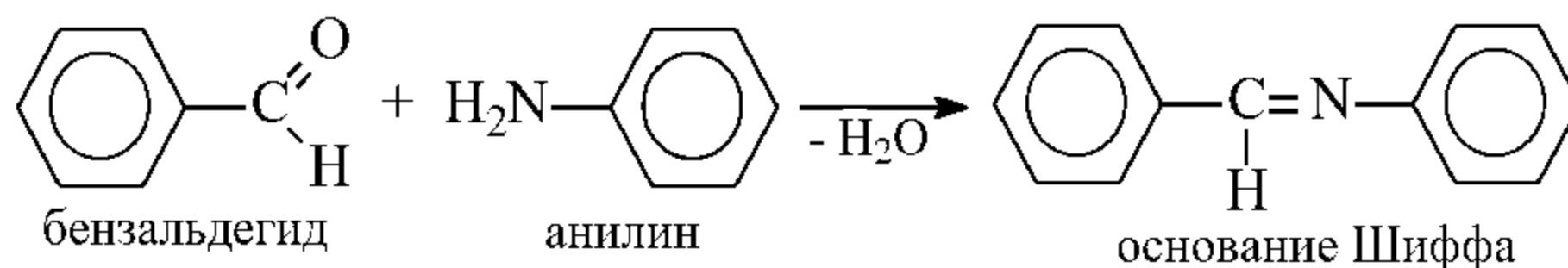
2. Взаимодействие с аминами.

Первичные амины с альдегидами и кетонами образуют азометины, или основания Шиффа (Г. Шифф, 1864 г.):



Алифатические азометины в обычных условиях являются неустойчивыми соединениями и легко образуют олигомеры.

Стабильные азометины (основания Шиффа) образуются при взаимодействии ароматических альдегидов и ароматических аминов:

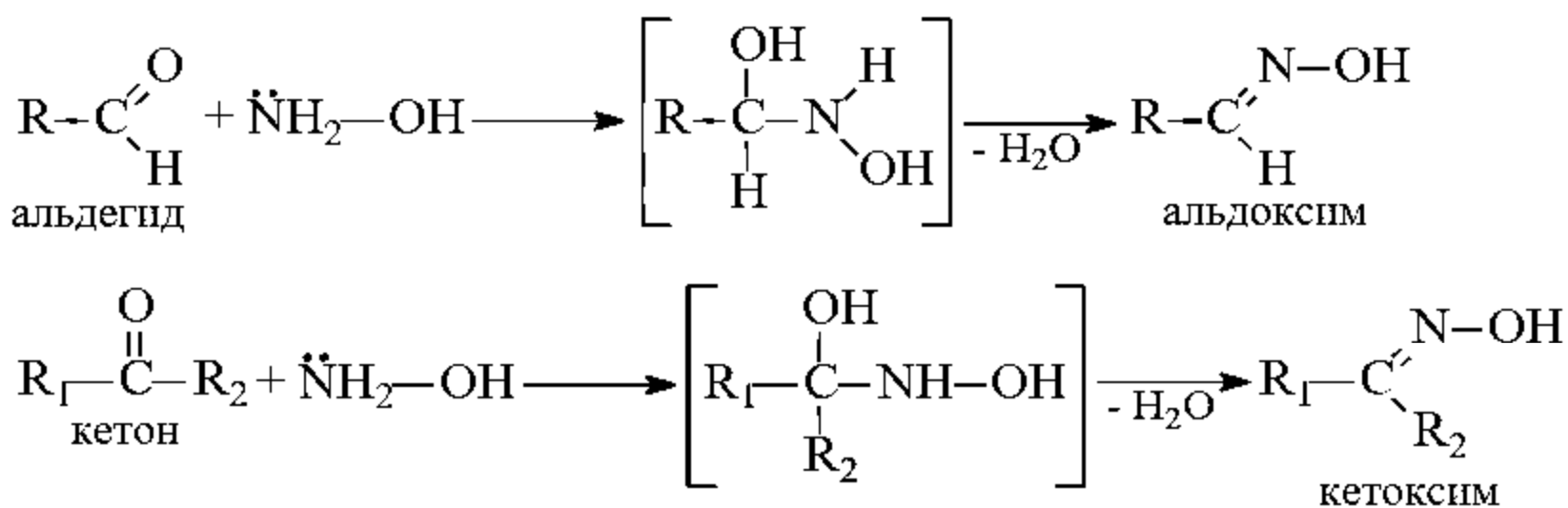


Азометины являются слабыми основаниями и подобно оксосоединениям вступают в реакции присоединения по поляризованной $\text{C}=\text{N}$ -связи.

В кислых водных растворах азометины присоединяют воду и превращаются в исходные карбонил и амин.

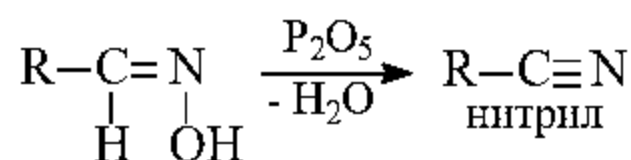
3. Взаимодействие с гидроксиламином. Перегруппировка Бекмана.

Гидроксилламин (с менее основными свойствами, чем аммиак) присоединяется к карбонильной группе альдегидов и кетонов по нуклеофильному механизму с образованием промежуточного продукта, дегидратация которого дает соответственно альдоксим и кетоксим:

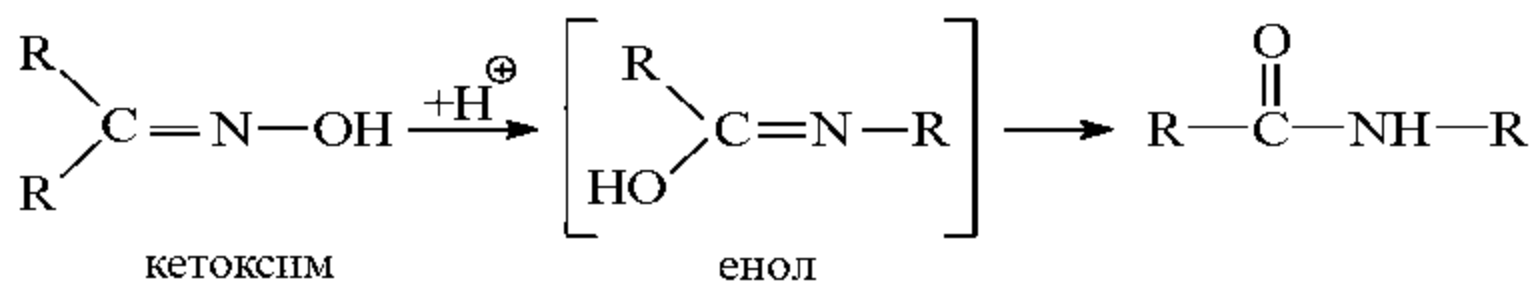


Если в реакции применяется солянокислый гидроксилламин ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), то количество выделяющейся соляной кислоты эквивалентно вступившему в реакцию оксосо-единения и ее количественное определение используется для количественного анализа альдегидов и кетонов.

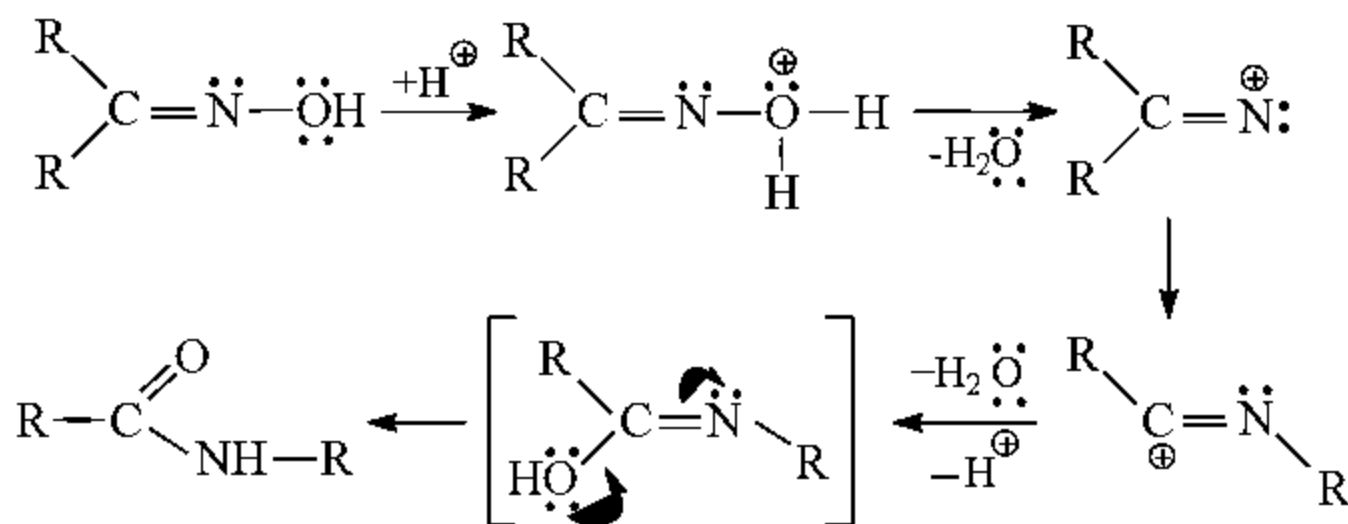
При дегидратации альдоксимов в присутствии водоотнимающих средств образуются нитрилы:



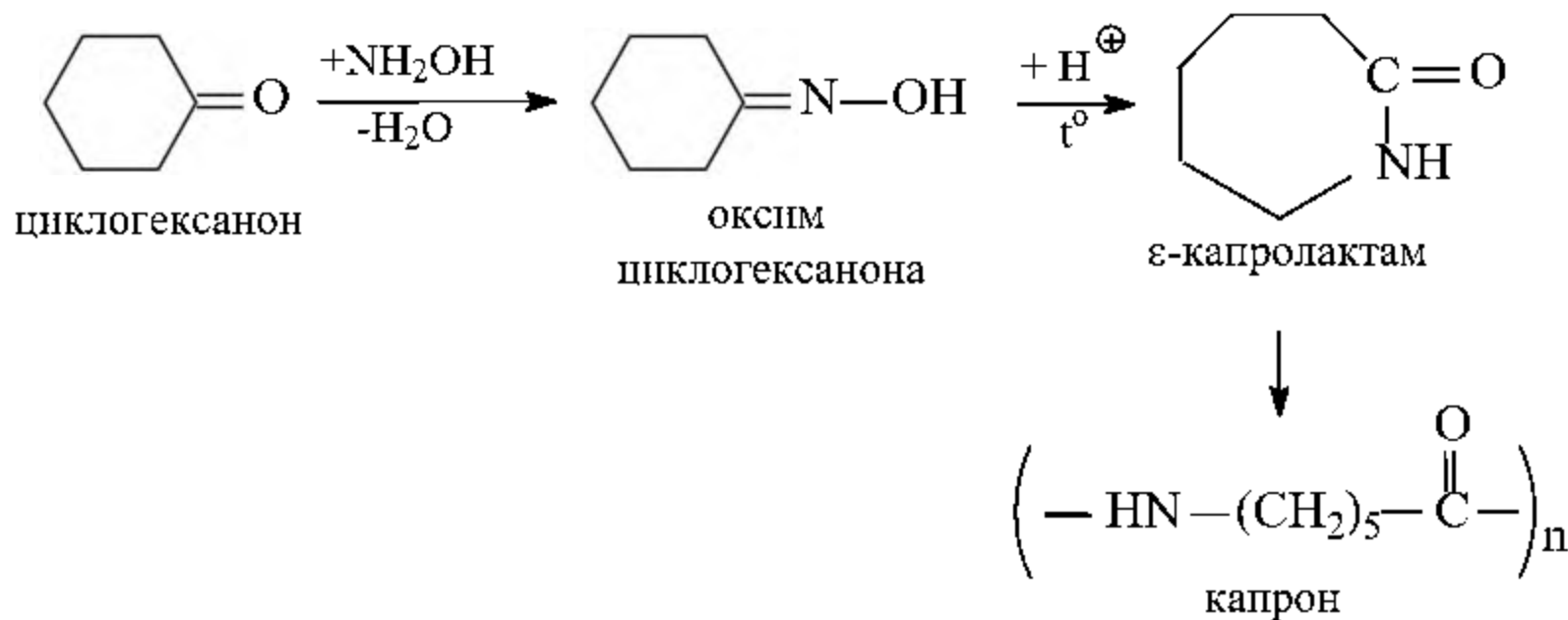
В кислой среде (H_2SO_4) альдоксимы и кетоксимы претерпевают перегруппировку Бекмана с образованием N-замещенных амидов кислот:



Перегруппировка протекает по механизму:



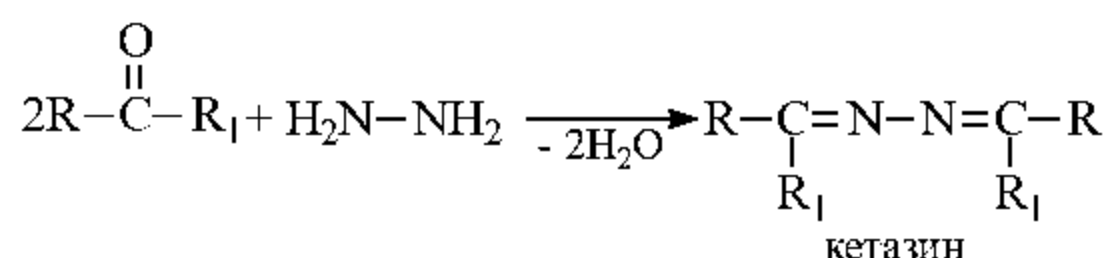
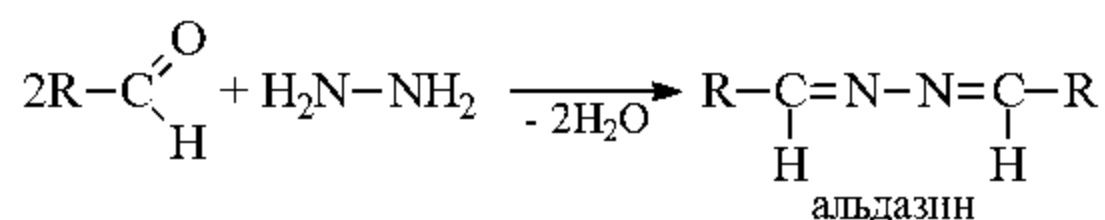
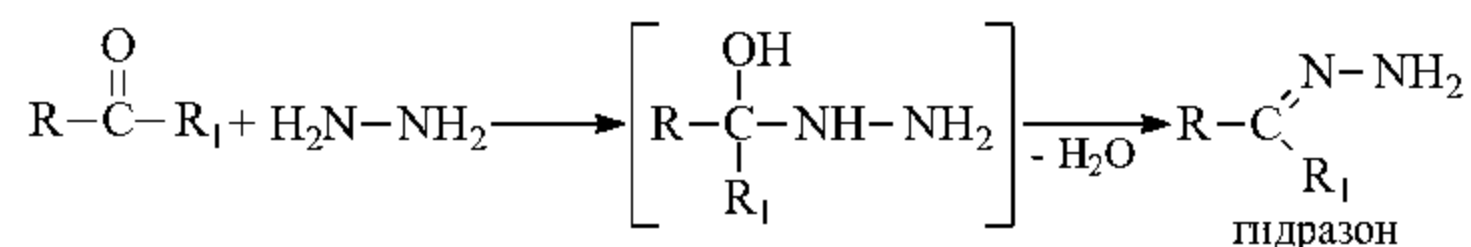
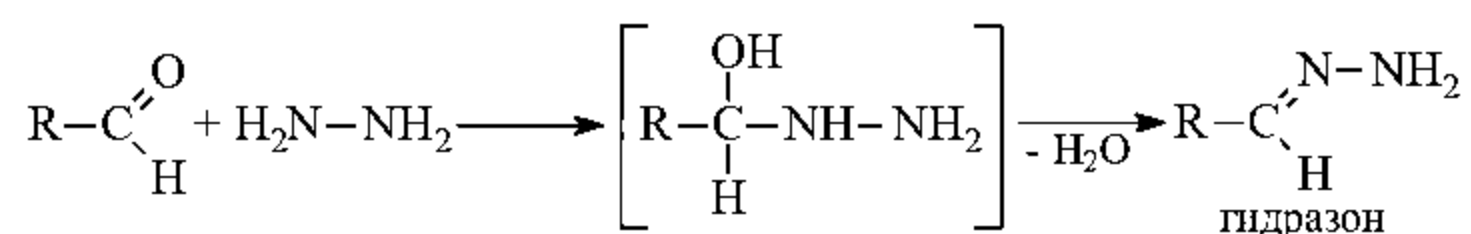
Реакция используется в промышленности для получения ϵ -капролактама с последующей полимеризацией в поли- ϵ -капроамид (капрон, перлон, полиамид-6):



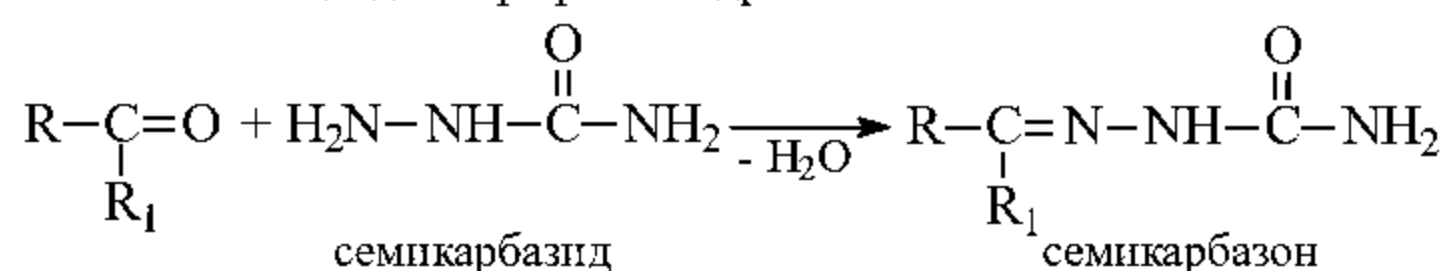
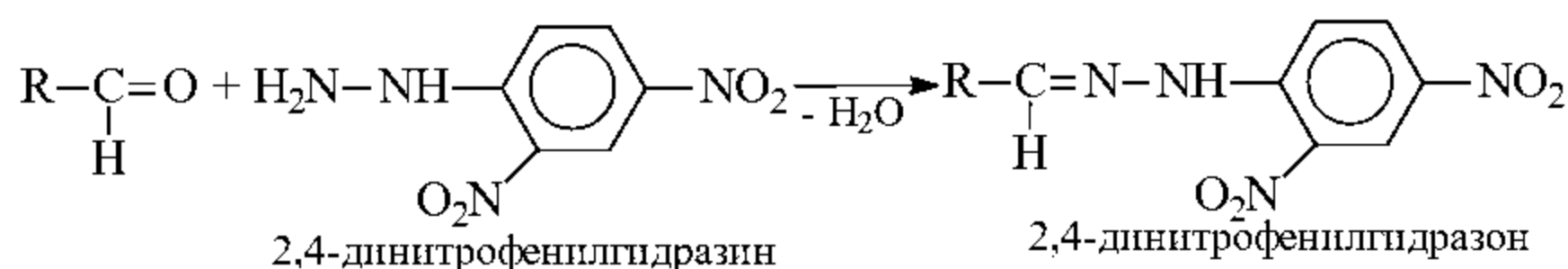
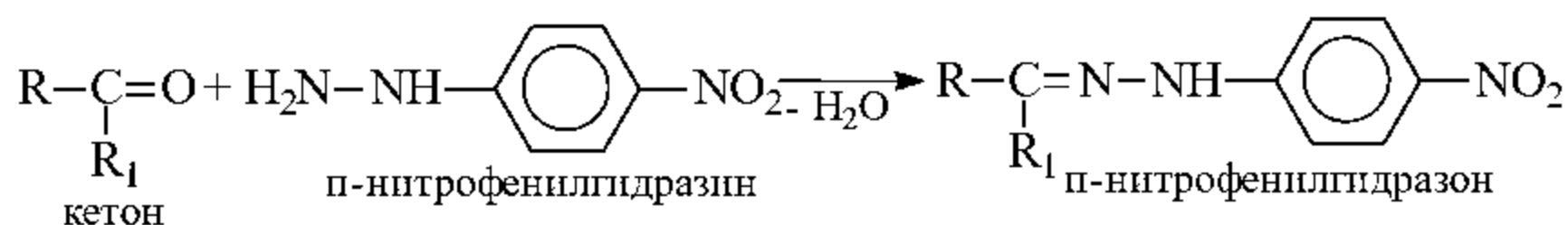
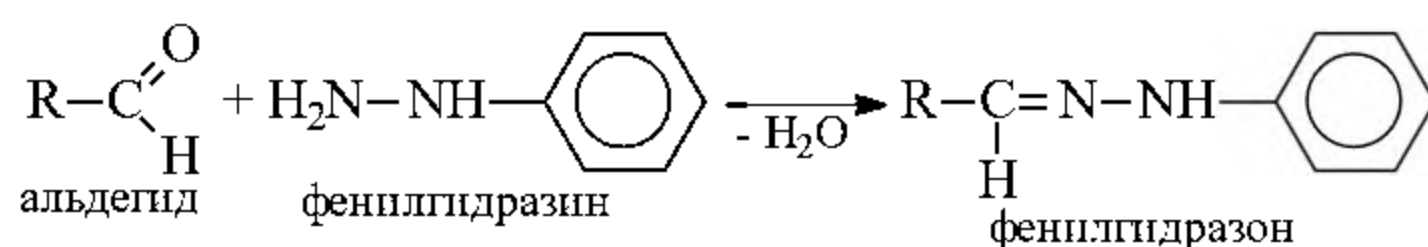
4. Взаимодействие с гидразином и его производными.

Молекула гидразина содержит две аминогруппы, каждая из которых вступает в реакцию с карбонильной группой оксосоединения.

При эквимолекулярном соотношении реагирует только одна аминогруппа гидразина с образованием гидразона, при избытке оксосоединения реагируют две аминогруппы и образуются альд- или кетазины:



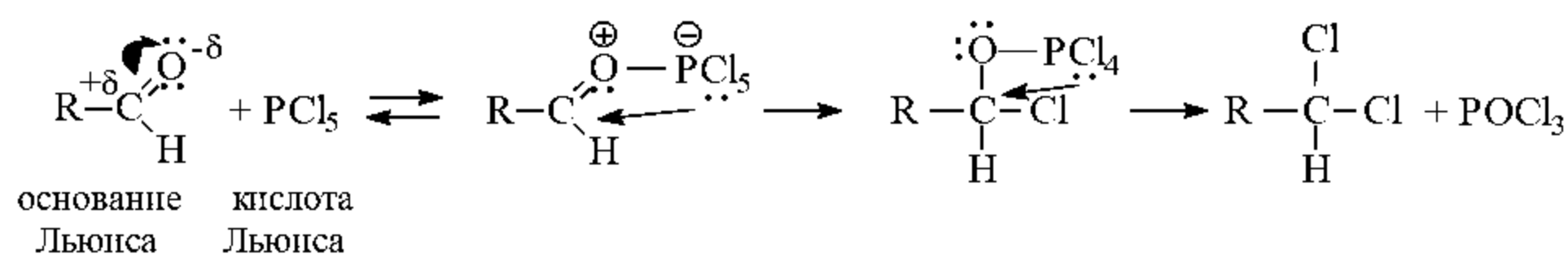
Замещенные гидразины вступают в реакцию с оксосоединениями только за счет одной аминогруппы с образованием гидразонов — кристаллических соединений (с характерными температурами плавления), что и используется для выделения и очистки карбонильных соединений, а также для их качественного и количественного анализа:



Введение нитрогрупп в бензольное кольцо фенилгидразина способствует появлению желтого цвета в гидразонах из-за образования хромофорной группы сопряженных π-связей, поглощающих свет в видимой области спектра.

5. Взаимодействие с галогенангидридами неорганических кислот.

Альдегиды и кетоны в реакциях с нуклеофил- и галогенсодержащими атомами с вакантными *d*-орбиталями (кислотами Льюиса типа PCl_5 , PBr_5 и др.) выступают в качестве оснований Льюиса с образованием на первом этапе реакции продуктов присоединения по карбонильной группе, а затем — продуктов замещения карбонильного атома кислорода на галогены:

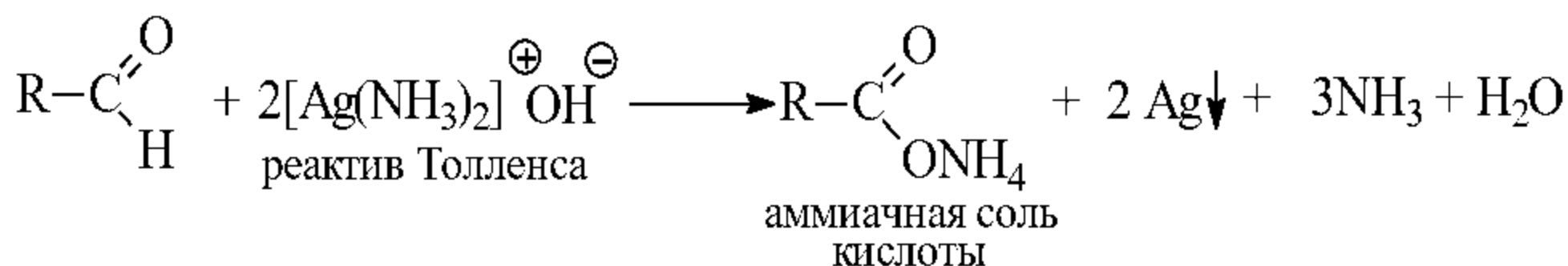


Реакция используется для получения геминальных дихлоруглеводородов.

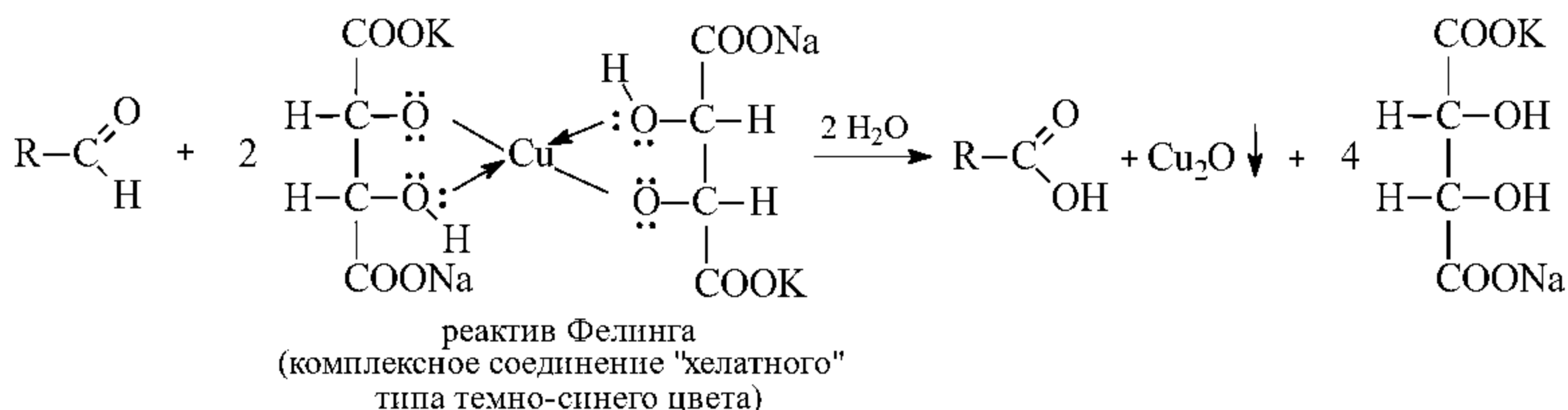
Реакции окисления

1. Окисление альдегидов.

Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот (или их солей в слабощелочной среде) с тем же числом атомов углерода, что и в оксосоединении, при действии таких слабых окислителей, как реактивы Толленса (аммиачный раствор гидроксида серебра) и Фелинга (раствор комплексного соединения гидроксида меди с калий-натриевой солью винной кислоты):



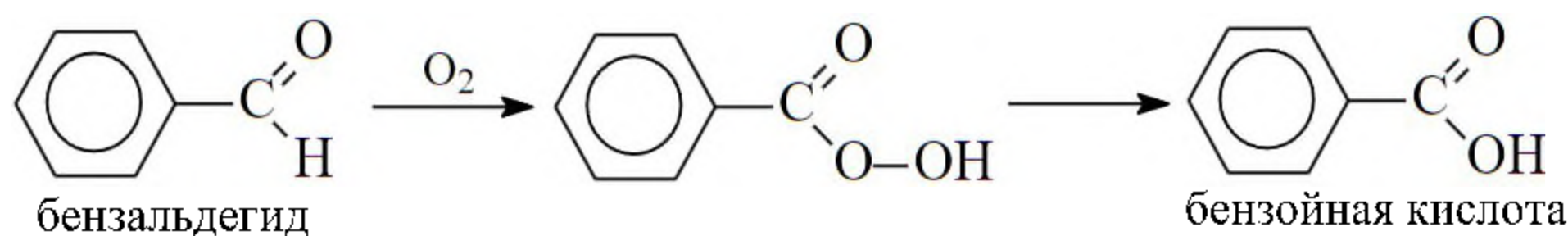
По окончании окисления выделяющееся металлическое серебро тонким слоем покрывает стенки пробирки в виде зеркального слоя, и поэтому эта реакция получила название «реакция серебряного зеркала». Она используется для изготовления елочных украшений и зеркал.



При окислении альдегидов реактивом Фелинга его темно-синяя окраска исчезает, а образуется осадок Cu_2O кирпично-красного цвета.

Обе реакции являются качественными на альдегидную группу.

Ароматические альдегиды легко окисляются до кислот кислородом воздуха по радикально-цепному механизму с промежуточным образованием гидроперекисных соединений:



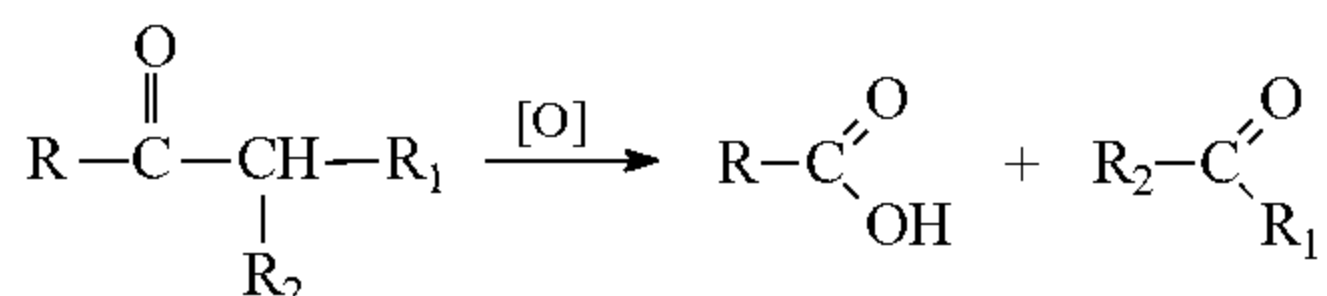
(подробнее механизм радикально-цепного окисления см. в главе «Алканы»).

2. Окисление кетонов.

Окисление кетонов происходит с меньшей скоростью, чем альдегидов, под действием более сильных окислителей в кислой среде ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4) с разрывом углерод-углеродных связей и образованием смеси только органических кислот, или кислот и кетонов с меньшей молекулярной массой по сравнению с исходным оксосоединением:

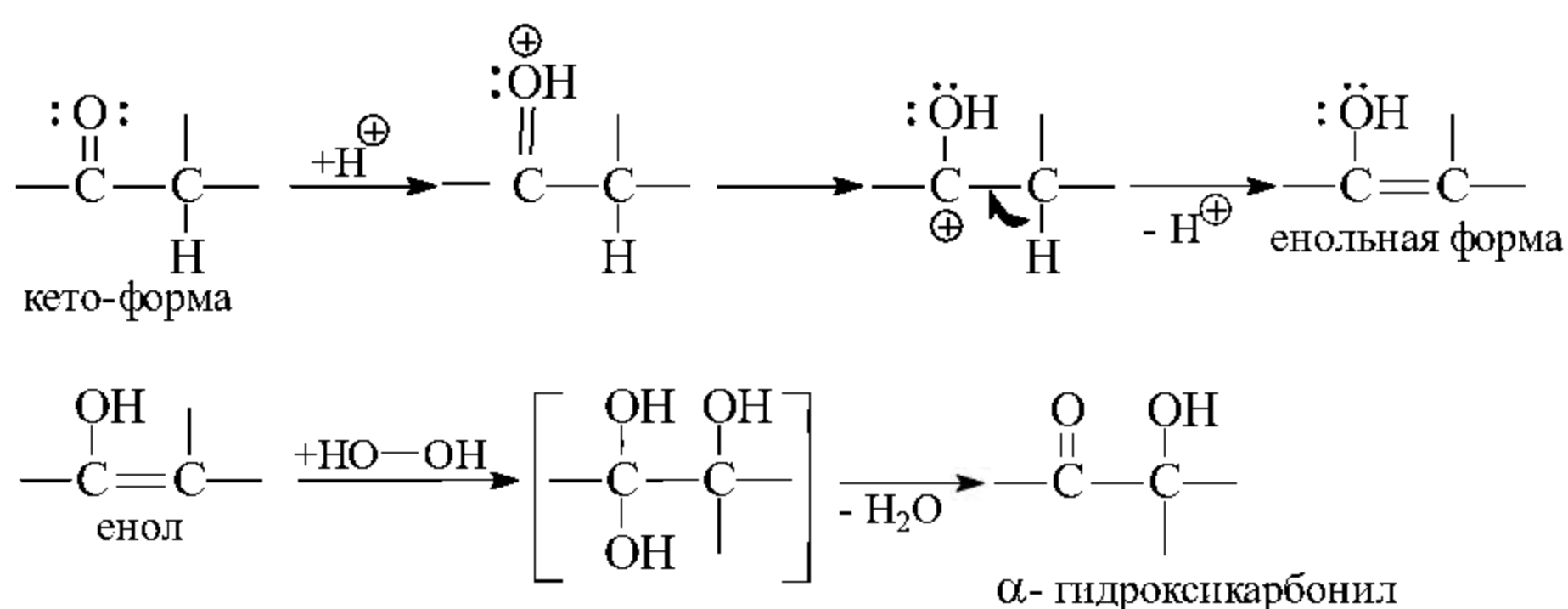
Исследованиями А. Н. Попова и Е. Е. Вагнера установлены закономерности окисления кетонов (правило Попова — Вагнера).

В процессе реакции в первую очередь окисляются активированные карбонильной группой α -СН-связи с образованием α -гидроксикарбонильных соединений, которые при наличии α -СН-связей далее окисляются до α -дикарбонильных соединений.

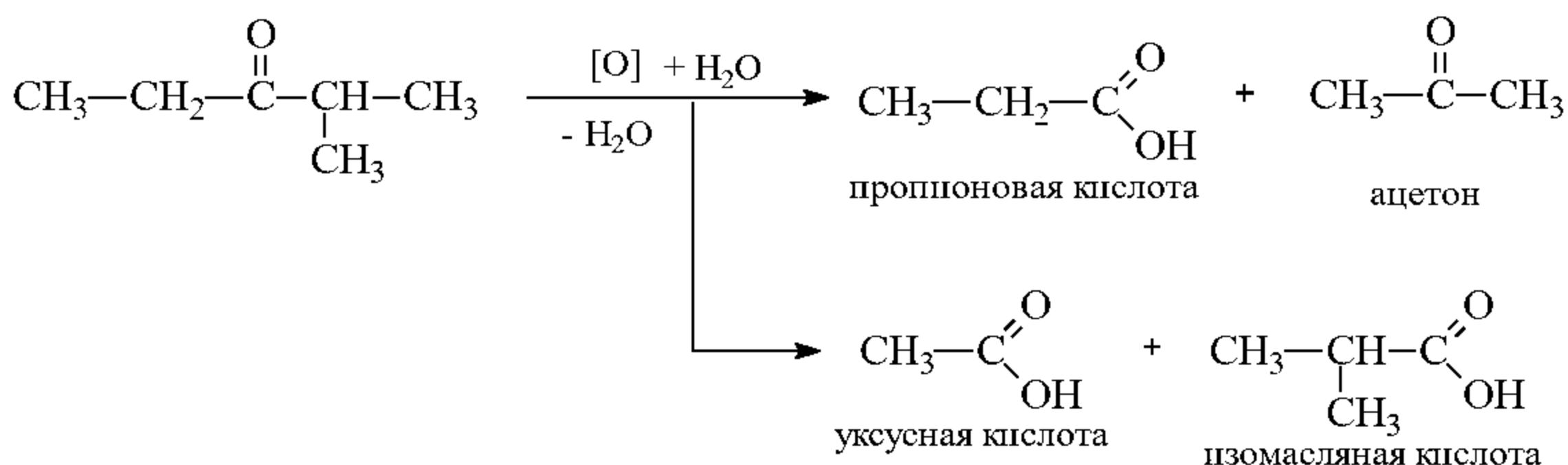


α -Дикарбонильные или α -гидроxicарбонильные соединения без α -СН-связей в условиях реакции разрывают углерод-углеродную связь между окисленными атомами углеродов с одновременным присоединением гидроксильных групп перекиси водорода, всегда присутствующей в реакционной массе окислительных процессов.

Окисление кетонов происходит с обеих сторон по отношению к карбонильной группе, но легче всего окисляются α -СН-связи у третичного атома углерода, более медленно — у вторичного атома углерода, что может быть связано с окислением промежуточно образующейся π -связи из-за кето-енольной таутомерии оксосоединений в кислой среде:



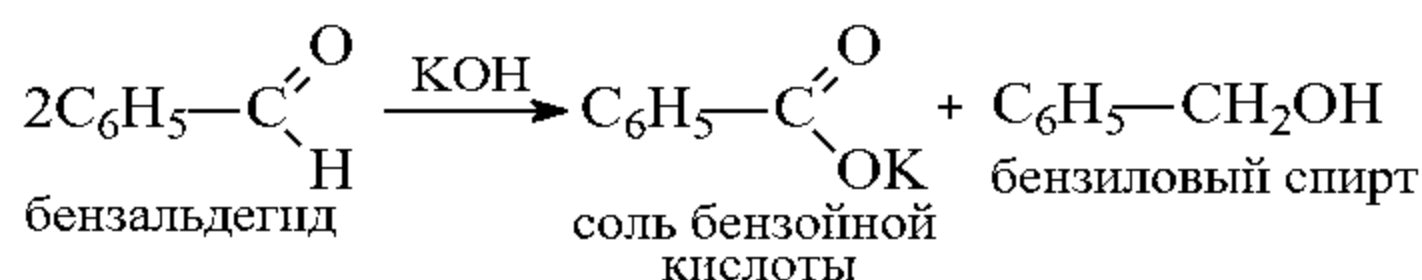
Например, окисление изопропилэтилкетона приводит к образованию следующих продуктов реакции:



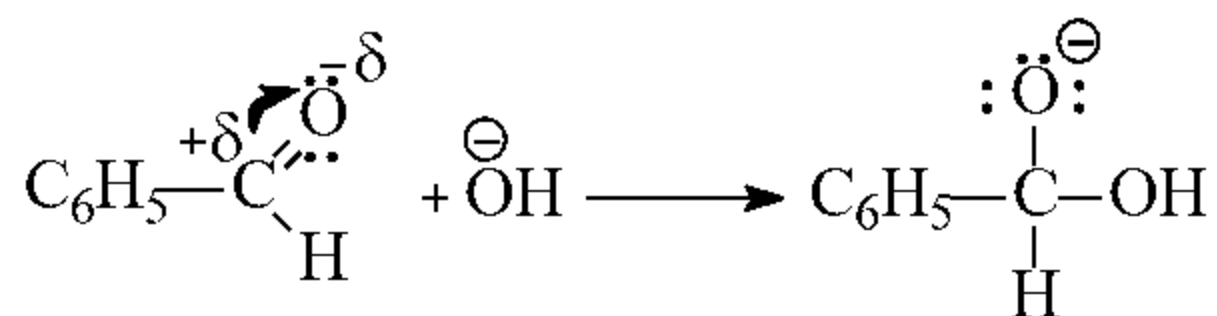
Анализ продуктов окисления позволяет определить строение исходного кетона.

3. Реакция Канниццаро.

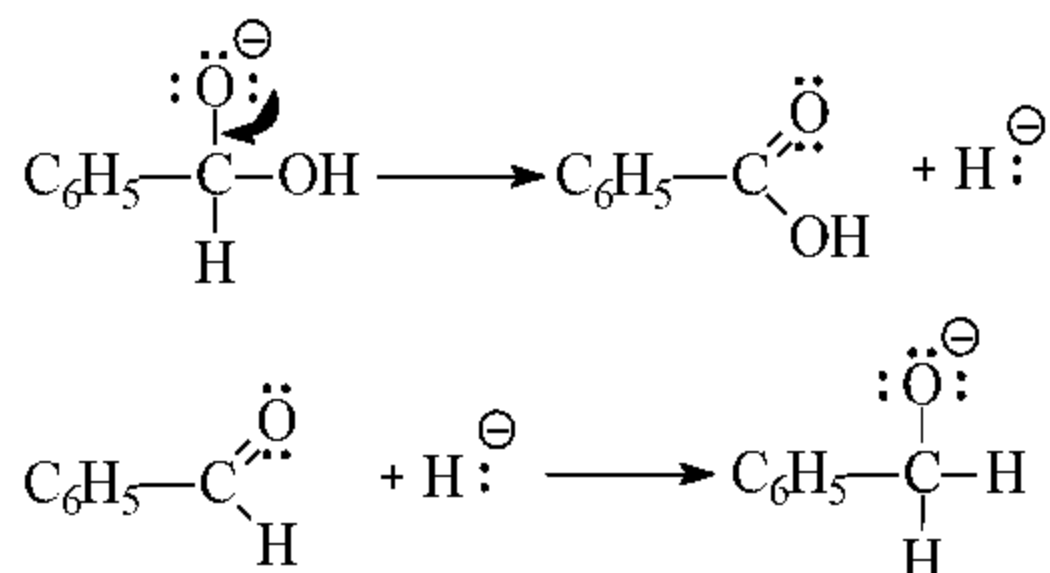
Молекула альдегида (без α -СН-связей) в присутствии раствора концентрированной щелочи окисляется до соли органической кислоты за счет другой молекулы альдегида, которая при этом восстанавливается до спирта:



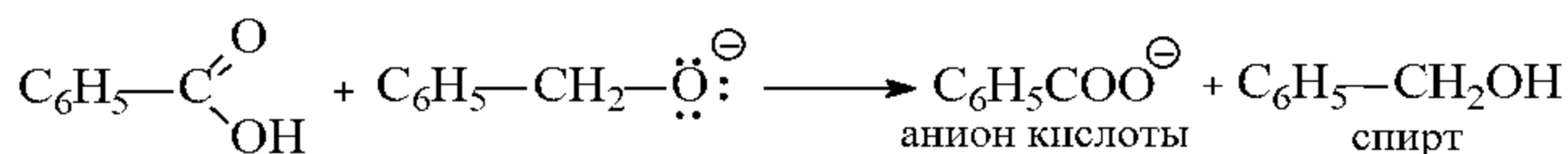
Процесс включает реакцию нуклеофильного присоединения аниона гидроксила к атому углерода карбонильной группы с промежуточным образованием алкоголята геминального диола:



Отрицательно заряженный атом кислорода в алкоголят-анионе способствует отщеплению гидрид-аниона с одновременным его нуклеофильным присоединением к карбонильному атому углерода второй молекулы альдегида:



Образовавшаяся карбоновая кислота отдает протон карбоксильной группы отрицательно заряженному атому кислорода гидроксильной группы, обладающему более высокими основными свойствами по сравнению с карбоксилат-анионом:

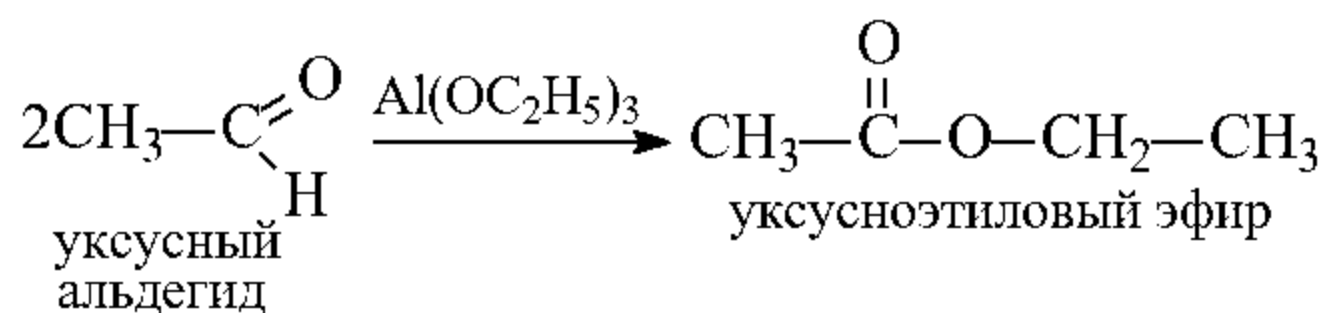


Наряду с бензальдегидом в реакцию Канниццаро вступают формальдегид и другие альдегиды без α -СН-связей.

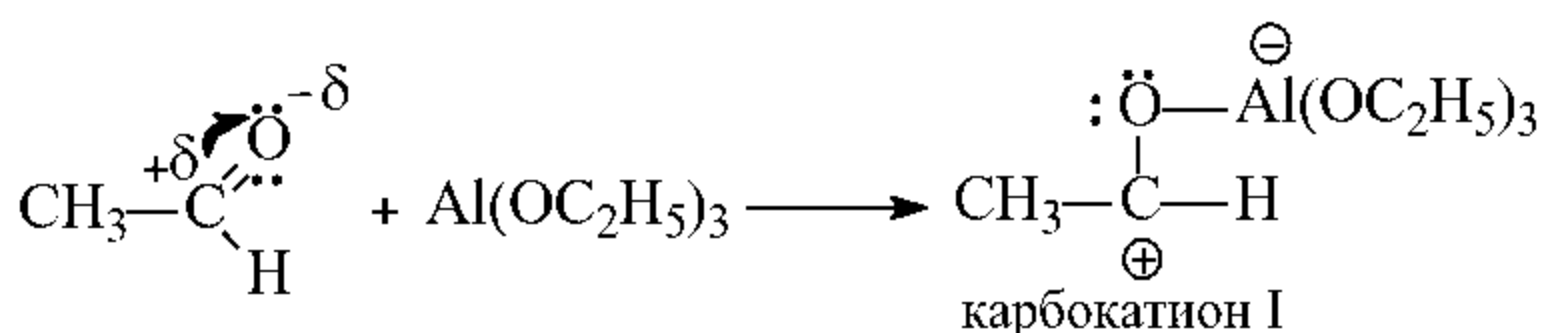
Альдегиды с α -СН-связями в присутствии концентрированного раствора щелочи вступают в реакции альдольной и кротоновой конденсации.

4. Реакция Тищенко.

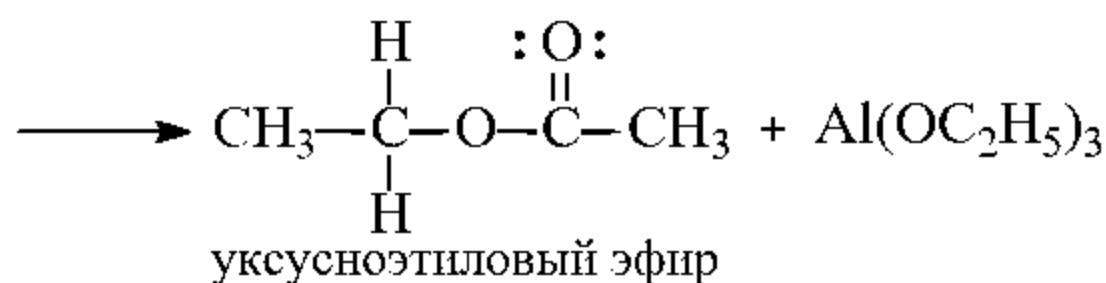
В. Е. Тищенко показал, что в неводной среде алифатические альдегиды под действием алкоголята алюминия (кислоты Льюиса) образуют сложные эфиры из-за окисления одной молекулы альдегида до органической кислоты с одновременным внутримолекулярным восстановлением второй молекулы альдегида до спирта:



Реакция протекает за счет электрофильного присоединения этилата алюминия (как кислоты Льюиса) к карбонильному атому кислорода с основными свойствами (основание Льюиса):



Образовавшийся карбокатион I с положительным зарядом на атоме углерода карбонила обладает кислотными свойствами (по Льюису) и поэтому реагирует со второй молекулой альдегида по карбонильному атому кислорода (основание Льюиса) с образованием нового карбокатиона II:



Реакции полимеризации

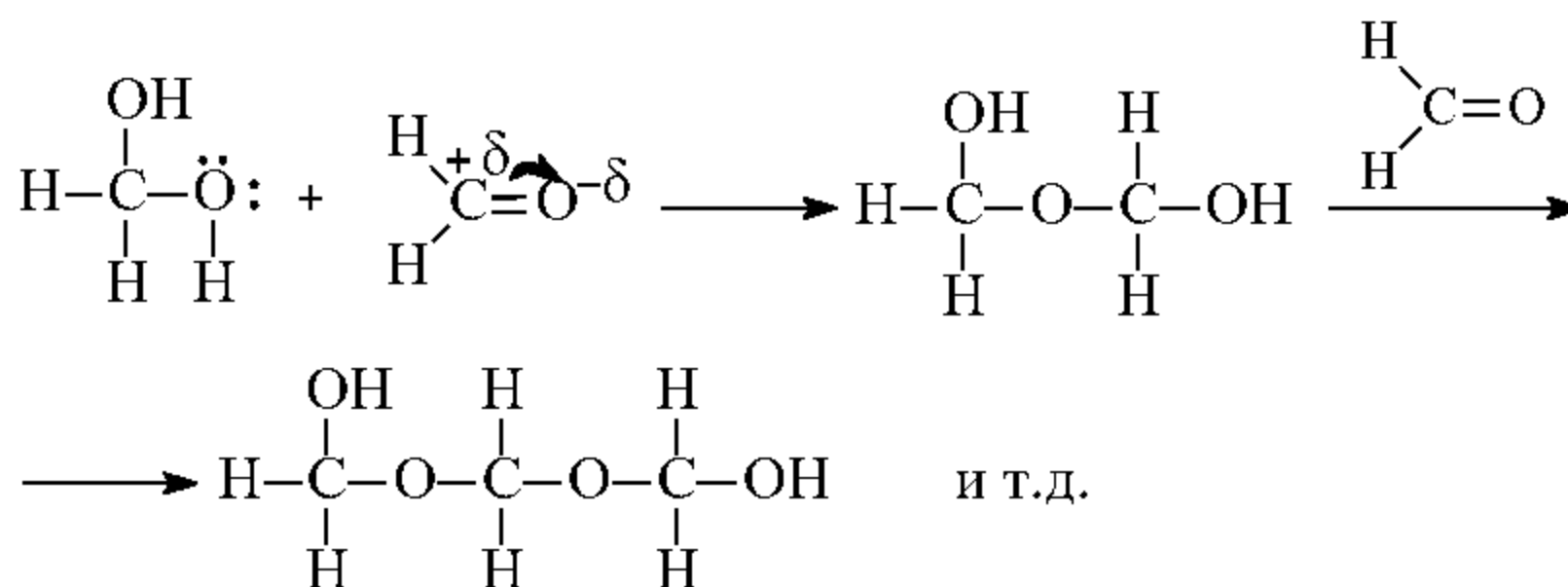
Формальдегид в газообразном состоянии образует циклический тример:


$$n\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-)_{n-1}\text{OH}$$

параформ (n=100÷200)

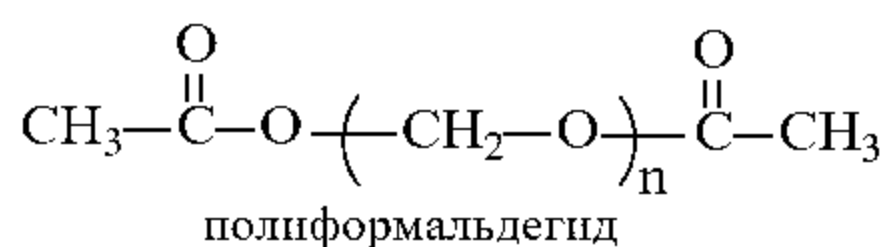
$$\text{H}-\overset{+\delta}{\text{C}}=\overset{-\delta}{\text{O}} + :\ddot{\text{O}}-\text{H} \rightleftharpoons \text{H}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$$

гидрат
формальдегида



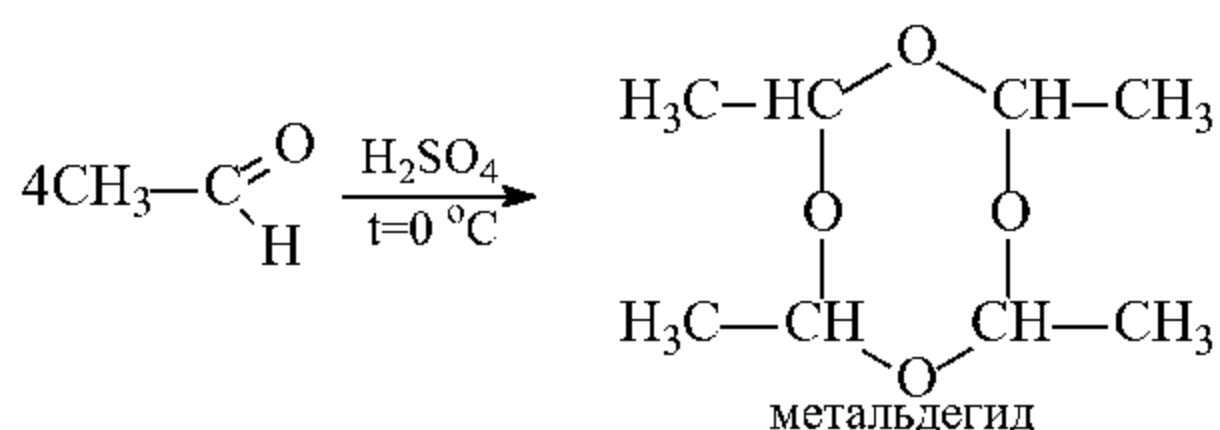
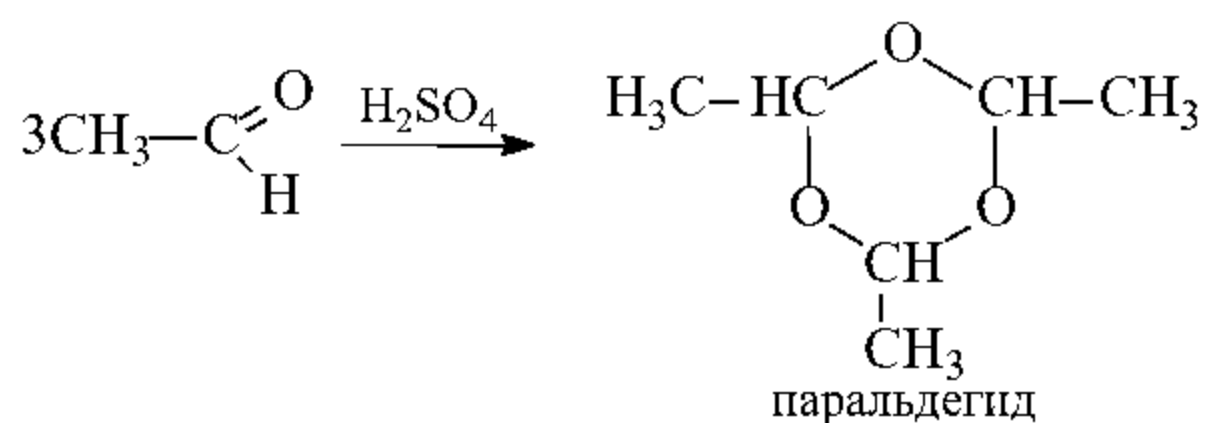
Параформ является нестойким полимером и при нагревании или действии водного раствора щелочи он деполимеризуется, образуя газообразный формальдегид.

В промышленности полимеризуют сухой формальдегид с образованием полимера — полиформальдегида. Для предотвращения деполимеризации в концевых гидроксильных группах атом водорода заменяют на алкильные или ацильные радикалы:



Полиформальдегид имеет более высокую молекулярную массу ($n > 1000$), обладает рядом ценных свойств и применяется для изготовления деталей машин в машиностроении, приборостроении и других отраслях промышленности.

Уксусный альдегид в кислой среде образует тримеры и тетрамеры:



Метальдегид используется в качестве твердого горючего (сухой спирт).

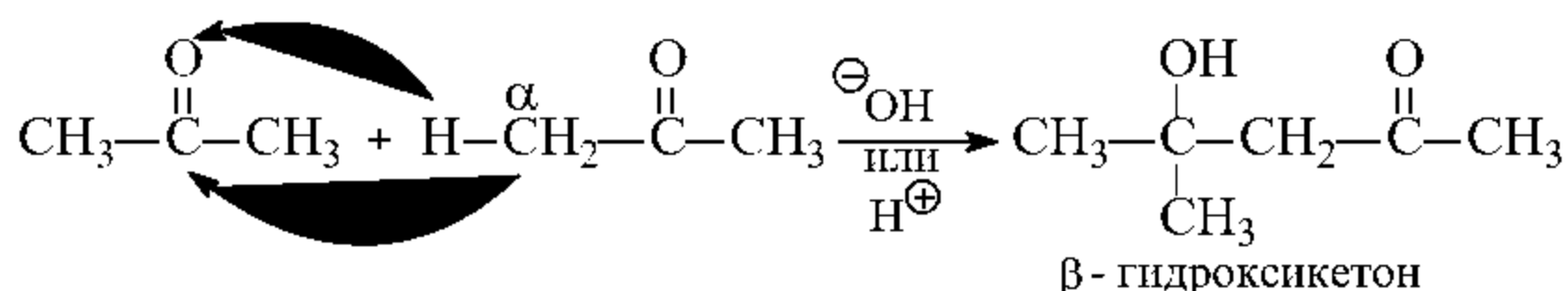
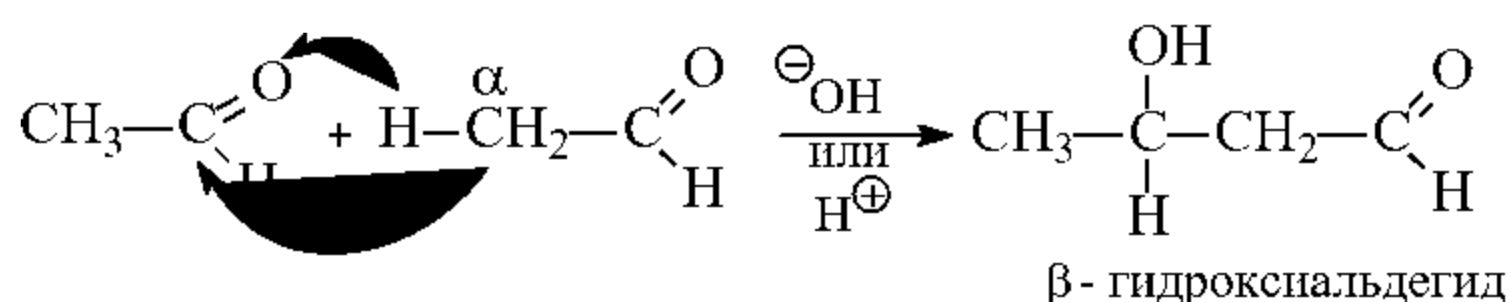
Оба олигомера легко деполимеризуются при нагревании в присутствии H_2SO_4 .

Реакции конденсации

1. Альдольная конденсация.

Альдегиды или кетоны с α -СН-связями в присутствии растворов щелочей или кислот соединяются друг с другом с образованием соответственно β -гидроксиальдегида или β -гидроксикетона. Эта реакция получила название альдольной конденсации.

Альдольная конденсация для альдегидов и кетонов может быть представлена уравнениями:



Альдольная конденсация протекает в два этапа.

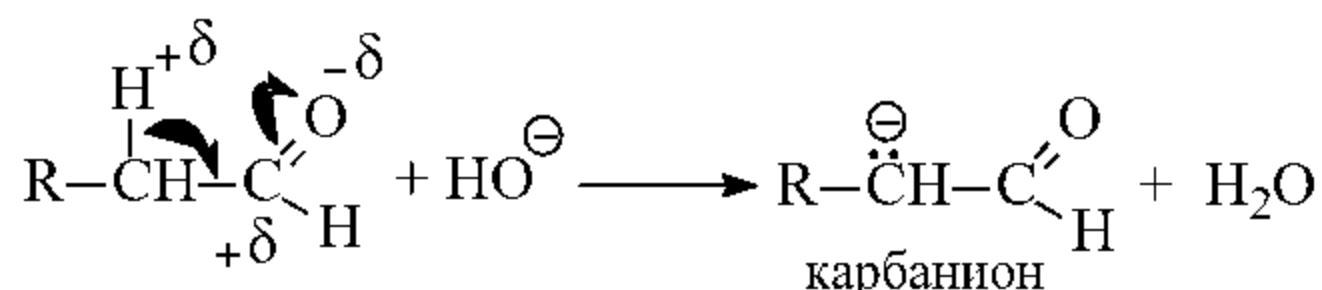
На 1-м этапе молекула оксосоединения под воздействием щелочного или кислотного катализатора образует на α -углеродном атоме алифатического радикала нуклео-

фильный центр (карбанион при щелочном катализе и двойную углерод-углеродную связь енольного типа при кислотном катализе).

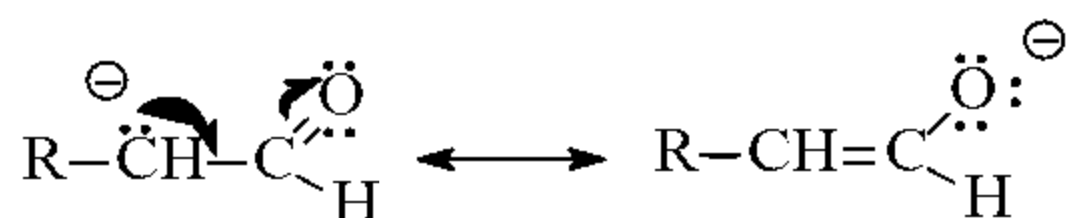
На 2-м этапе молекула карбонильного соединения нуклеофильным атомом углерода присоединяется к электрофильному углероду карбонильной группы второго оксосоединения, образуя соответствующий продукт конденсации.

В условиях щелочного катализа альдольная конденсация альдегида протекает по следующему механизму:

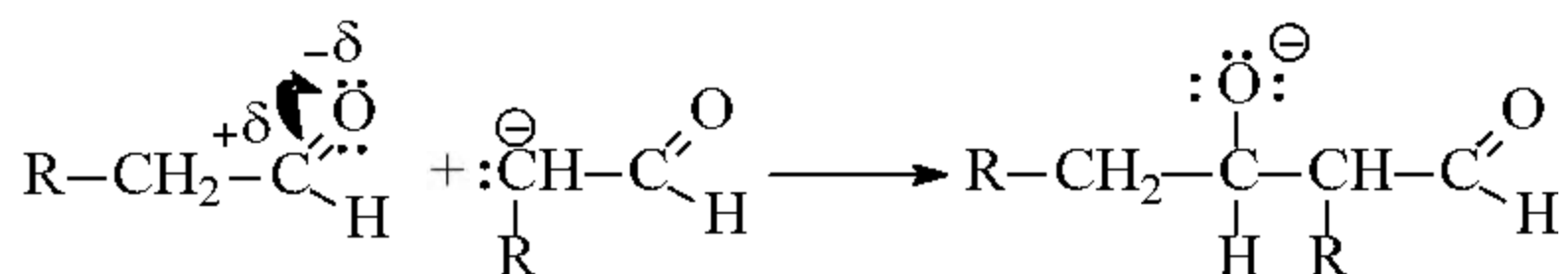
На 1-м этапе гидроксил-анион отрывает катион водорода от протонизированной α -СН-связи с образованием карбаниона:



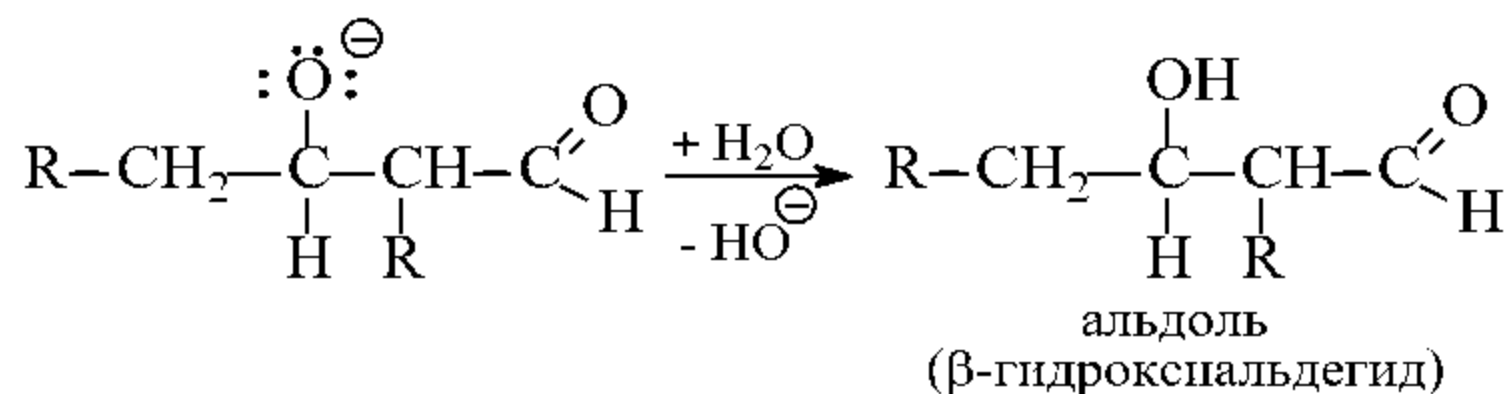
Карбанион обладает повышенной стабильностью из-за возможности делокализации отрицательного заряда:



На 2-м этапе образовавшийся карбанион присоединяется к электрофильному атому углерода карбонильной группы второй молекулы альдегида (A_N -присоединение):

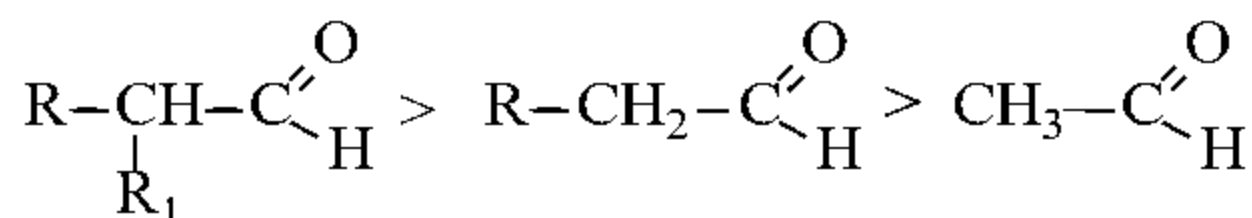


Реакция завершается регенерацией гидроксил-аниона при взаимодействии промежуточно образовавшегося алколят-аниона с молекулой воды, используемой в качестве растворителя:



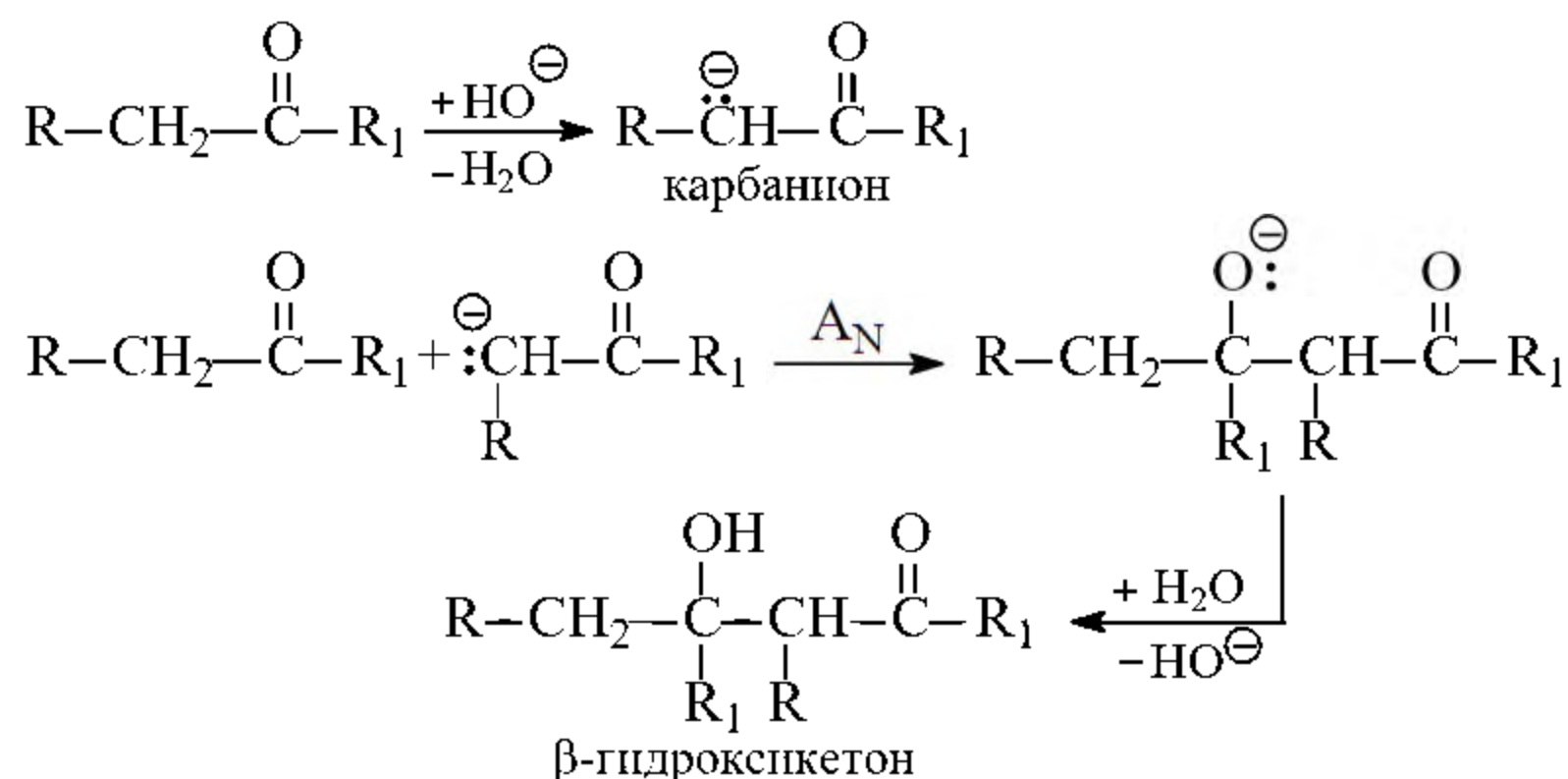
Образовавшийся димер альдегида содержит одновременно две функциональные группы: альдегидную и гидроксильную — спиртовую или алкогольную, и поэтому получил название «альдоль» (альдегидалкоголь), а вид реакции называется альдольной конденсацией.

Склонность альдегидов к образованию альдоля падает с уменьшением степени влияния карбонильной группы на протонизацию α -СН-связей:

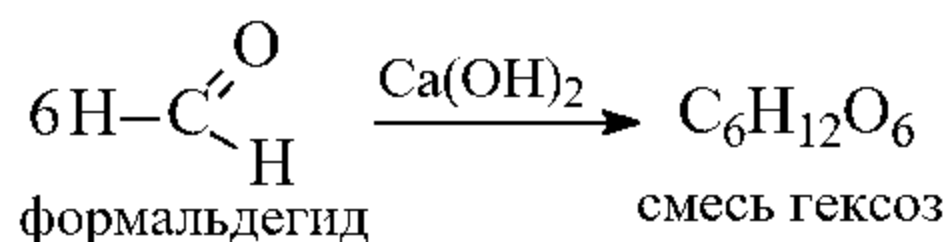


Для образования альдолей предпочтительно использовать более низкую температуру с целью предотвращения дегидратации β -гидроксиальдегида в α,β -ненасыщенное карбонильное соединение.

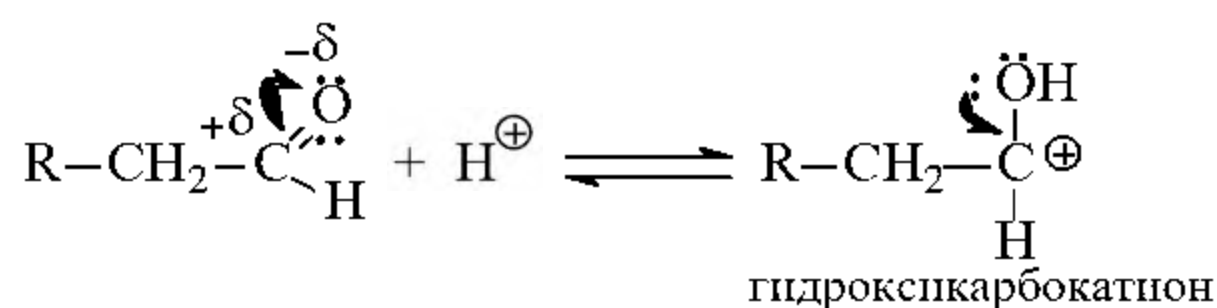
Алифатические кетоны вступают в реакцию альдольной конденсации по аналогичному механизму:



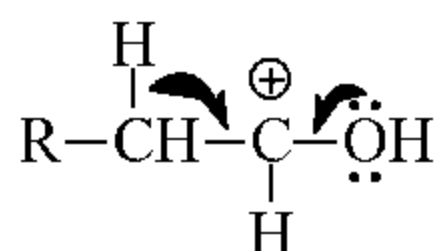
В 1861 г. А. М. Бутлеров с помощью альдольной конденсации впервые синтетическим путем получил соединения, относящиеся к классу углеводов:



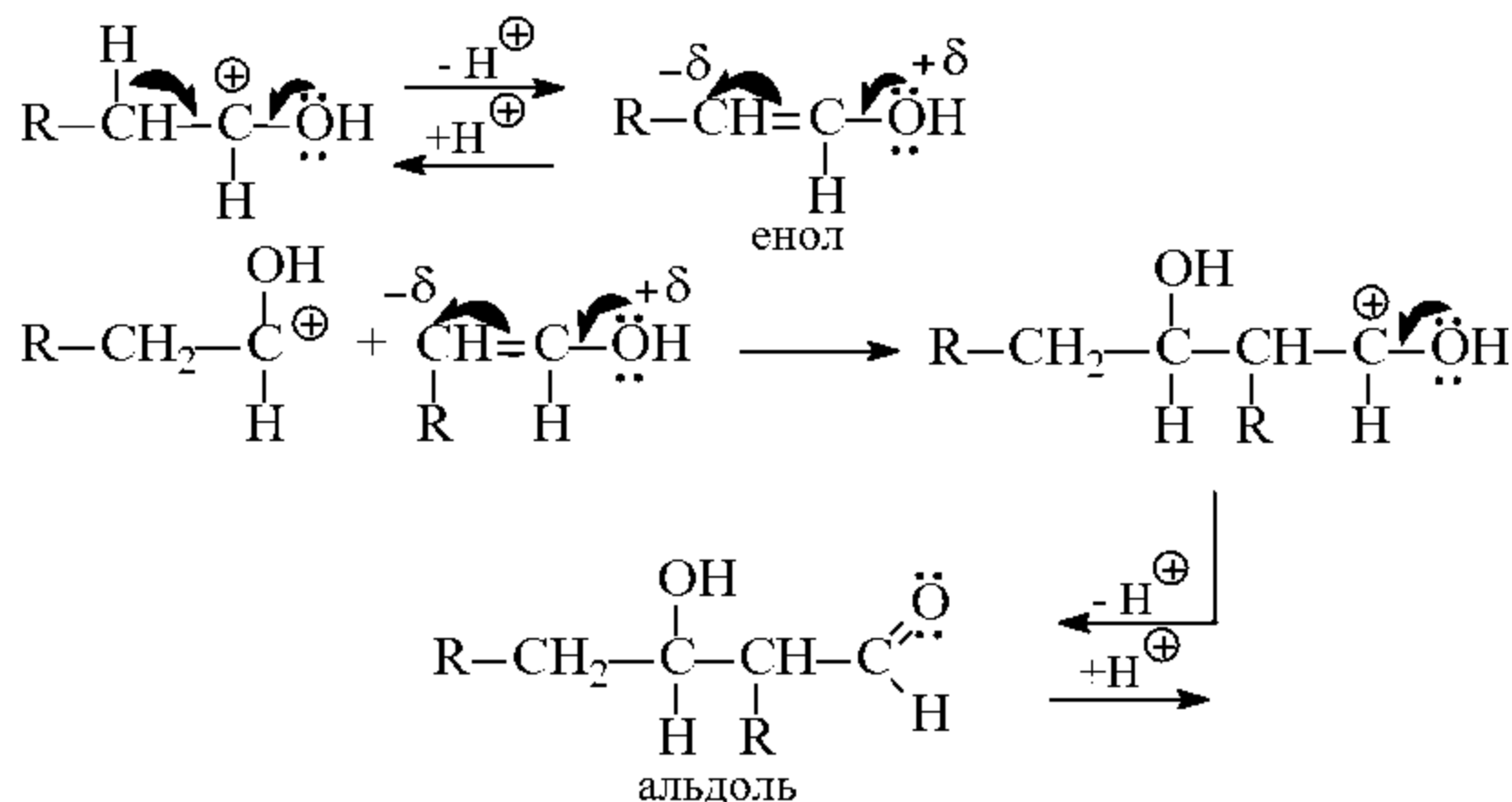
При кислотном катализе альдольная конденсация протекает с промежуточным образованием гидроксикарбокатионов и енолов по следующему механизму:



В гидроксикарбокатионе положительный заряд на атоме углерода компенсируется не только за счет сопряжения вакантной *p*-орбитали углерода с *n*-электронами рядом расположенной гидроксильной группы (хотя это и основной вклад в стабилизацию карбокатиона), но и α -СН-связями за счет эффекта гиперконъюгации:

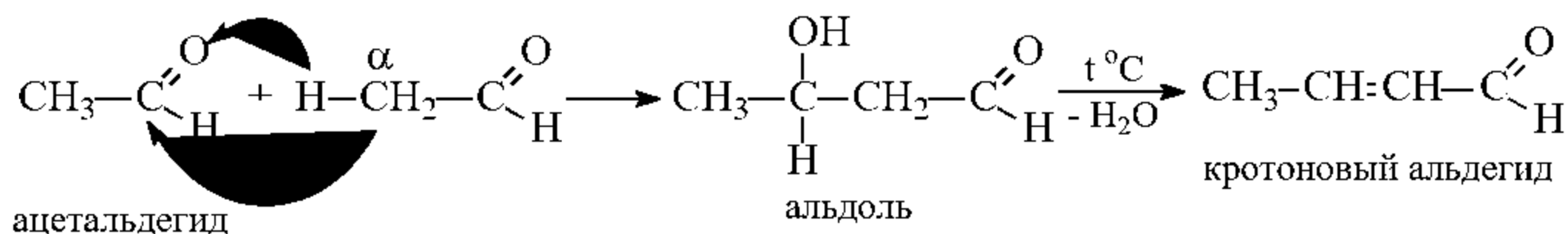


За счет эффекта гиперконъюгации гидроксикарбокатион другой молекулы альдегида изомеризуется в енольное соединение, в котором поляризованная π -связь выступает в качестве нуклеофильного реагента при взаимодействии с гидроксикарбокатионом первой молекулы альдегида:



2. Кротоновая конденсация.

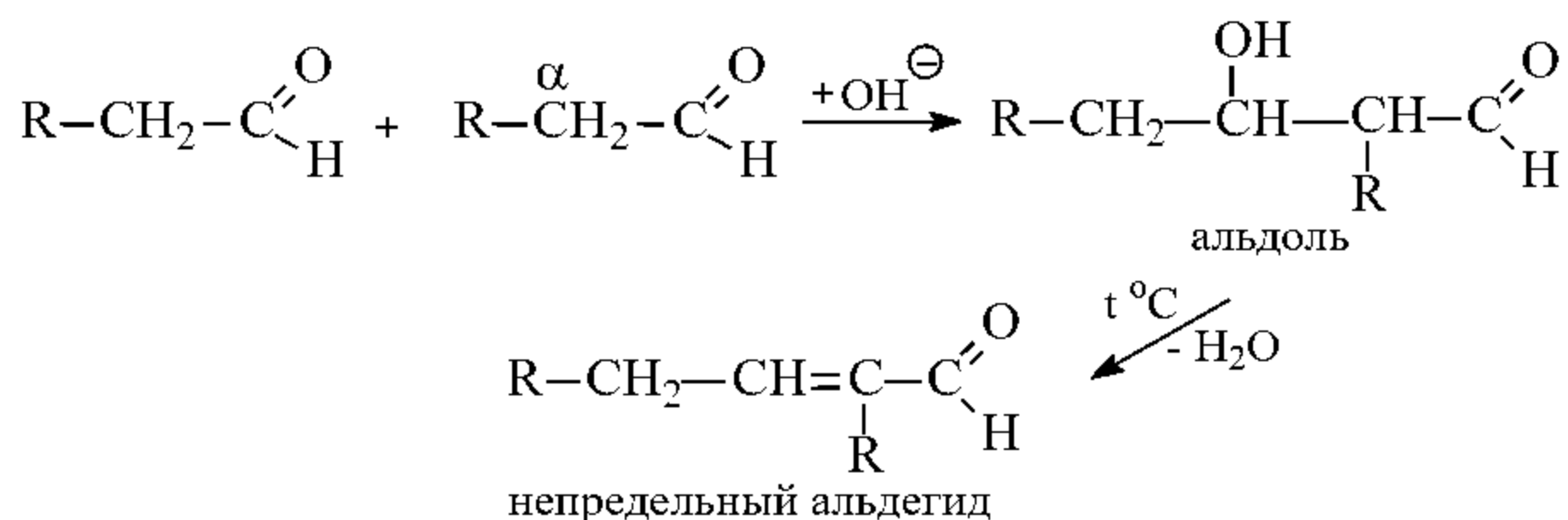
К кротоновой конденсации относится реакция взаимодействия двух молекул оксосоединений с α -СН-связями, сопровождающаяся отщеплением воды от промежуточно образующегося по альдольной конденсации β -гидроксиальдегида с образованием α,β -непредельного альдегида:



По аналогии с образовавшимся простейшим продуктом — кротоновым альдегидом — этот вид реакции получил название кротоновой конденсации.

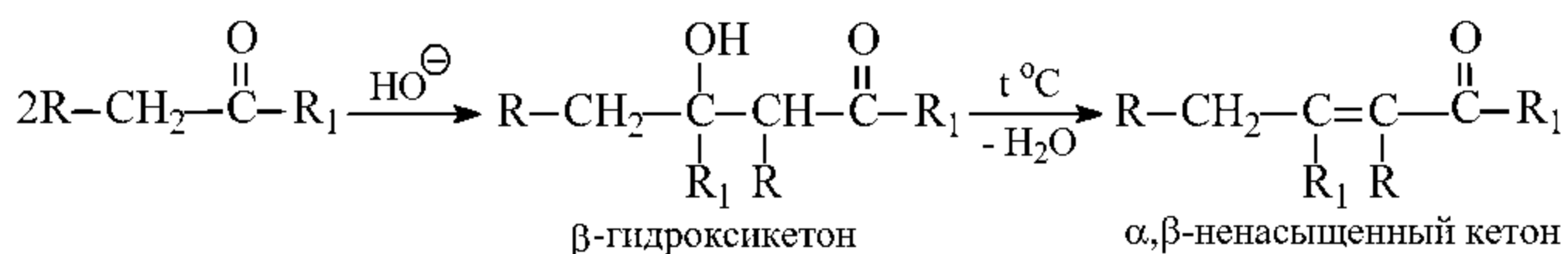
Для проведения реакции обычно применяют катализаторы основного характера: растворы щелочей, карбоксилаты щелочных металлов, соду, поташ и др., но можно использовать и кислые катализаторы, например серную кислоту.

Кротоновая конденсация включает альдольную конденсацию, приводящую к образованию альдолей, которые при повышенных температурах дегидратируются:



Образовавшиеся α,β -непредельные карбонильные соединения в сильно щелочной среде могут конденсироваться еще с одной молекулой исходного альдегида и так далее с образованием различных полиеновых карбонильных соединений.

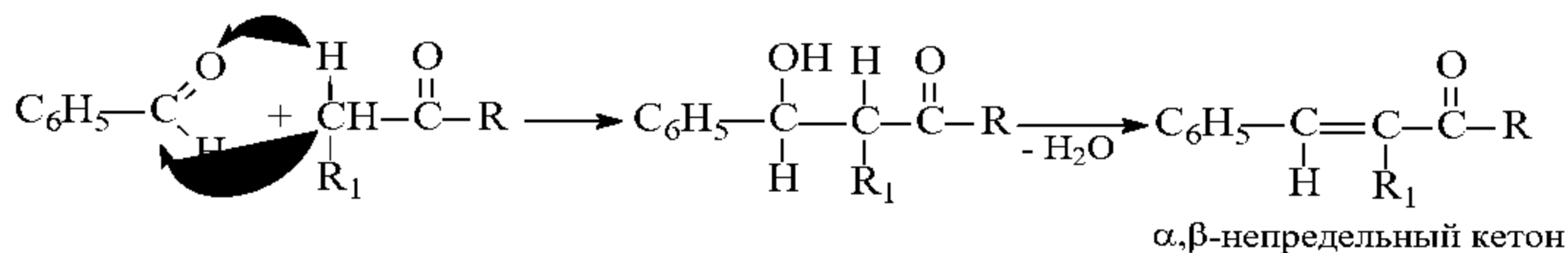
Аналогично, но в более жестких условиях в кротоновую конденсацию вступают и кетоны:



Следует отметить, что кетоны с α -метиленовой группой в составе алифатического радикала не образуют полиеновых оксосоединений из-за более низкой реакционной способности.

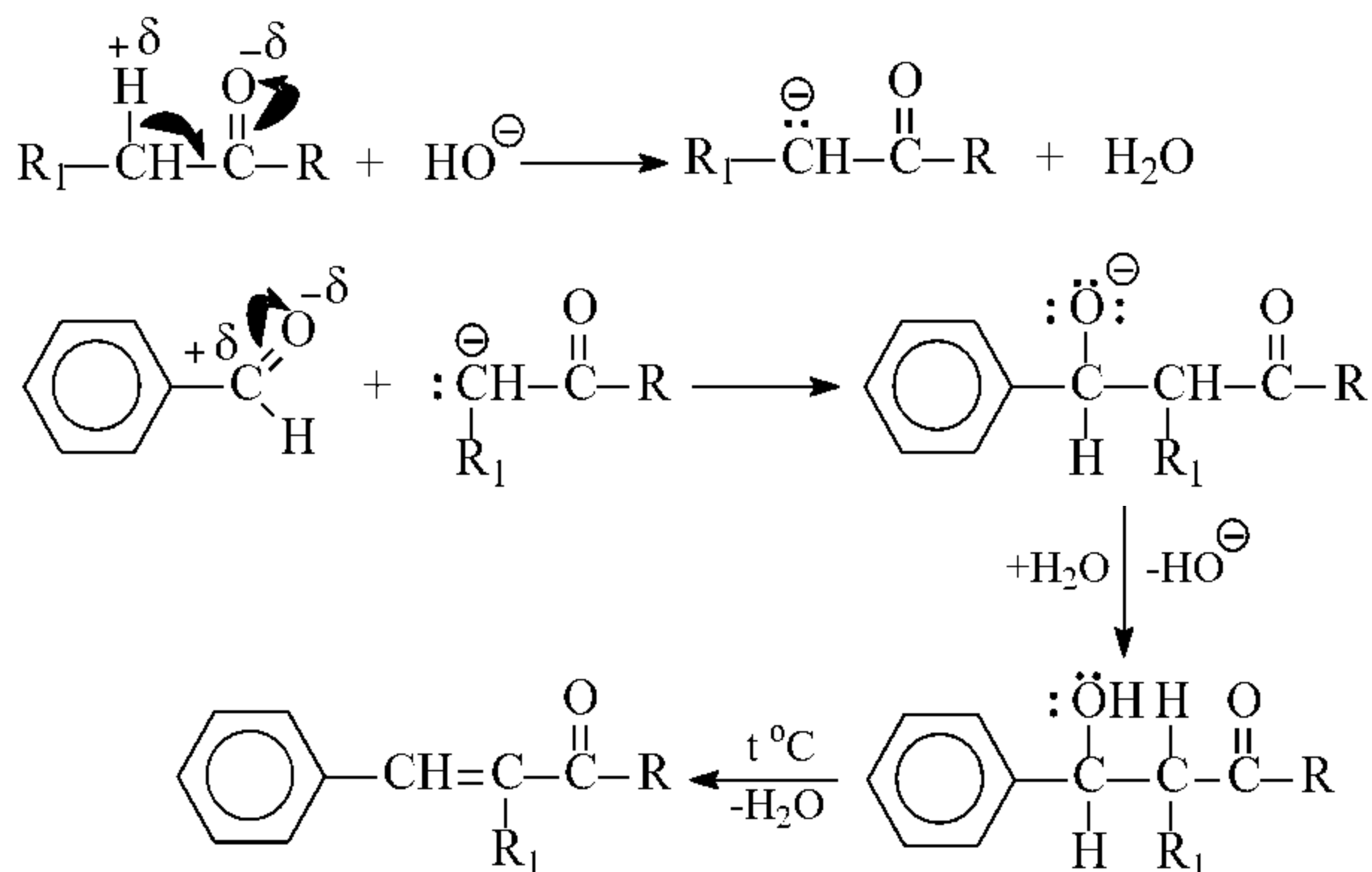
3. Конденсация Клайзена — Шмидта.

Ароматические альдегиды в присутствии водных растворов щелочей взаимодействуют по механизму кротоновой конденсации с алифатическими или жирноароматическими альдегидами или кетонами с образованием соответственно α,β -непредельных альдегидов или кетонов:

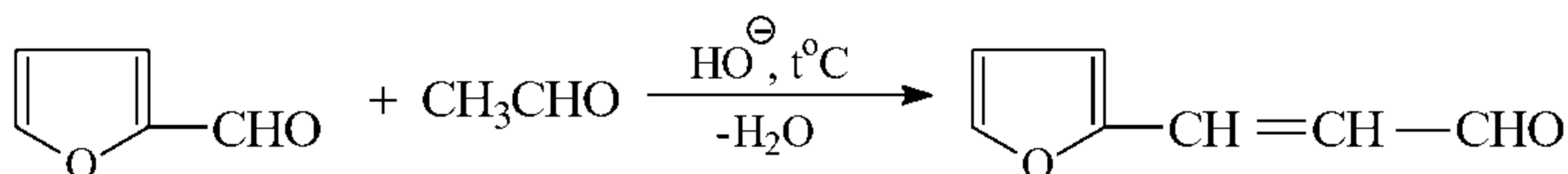


В присутствии щелочи алифатическое оксосоединение отщепляет протон α -СН-связи с образованием карбаниона, который нуклеофильно присоединяется к карбонильному атому углерода ароматического альдегида. Щелочь регенерируется при присоединении молекулы воды к промежуточно образовавшемуся алкоголят-аниону.

Механизм реакции:



Помимо ароматических альдегидов, в реакцию конденсации Клайзена — Шмидта может вступать и такой альдегид, как фурфурол, содержащий ароматический фурановый цикл:

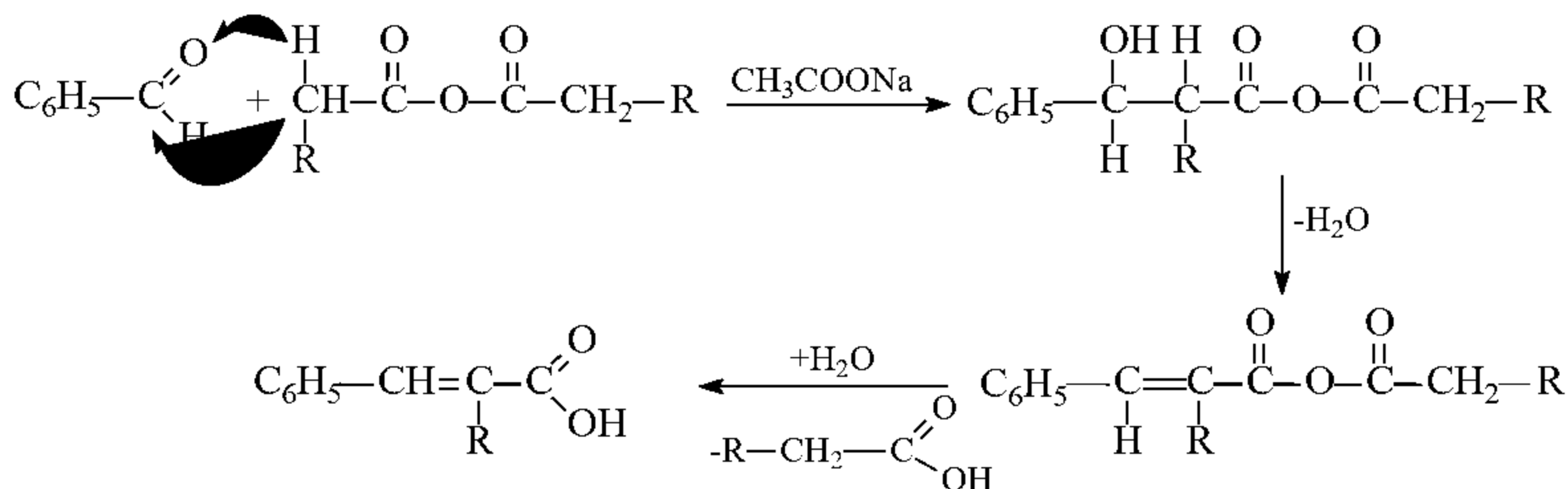


Реакция открыта Л. Клайзеном и Н. Шмидтом в 1881 г.

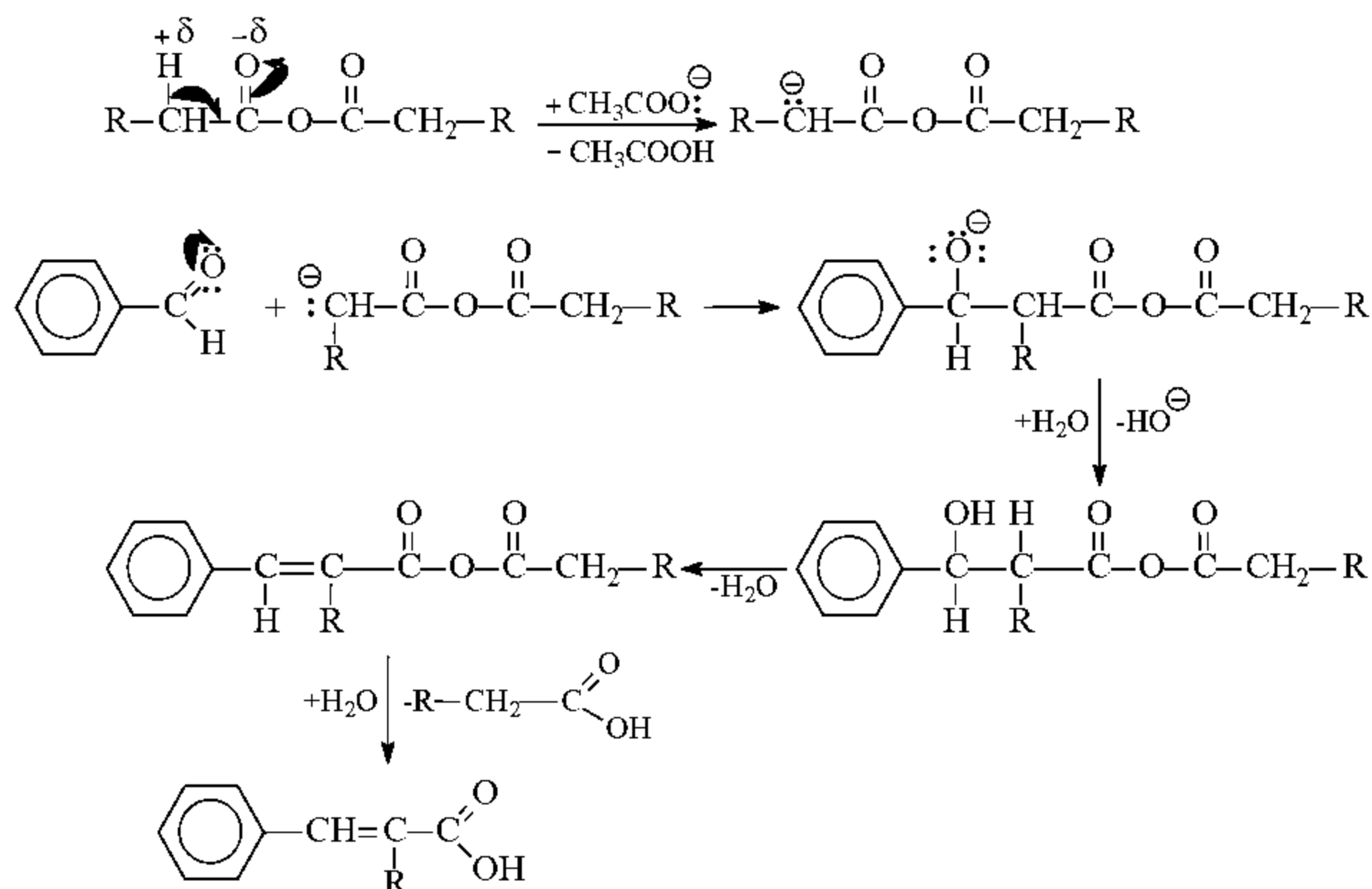
4. Конденсация Перкина.

Ароматические альдегиды в присутствии слабых основных катализаторов взаимодействуют с ангидридами алифатических карбоновых кислот, содержащих α -СН-связи, по механизму кротоновой конденсации.

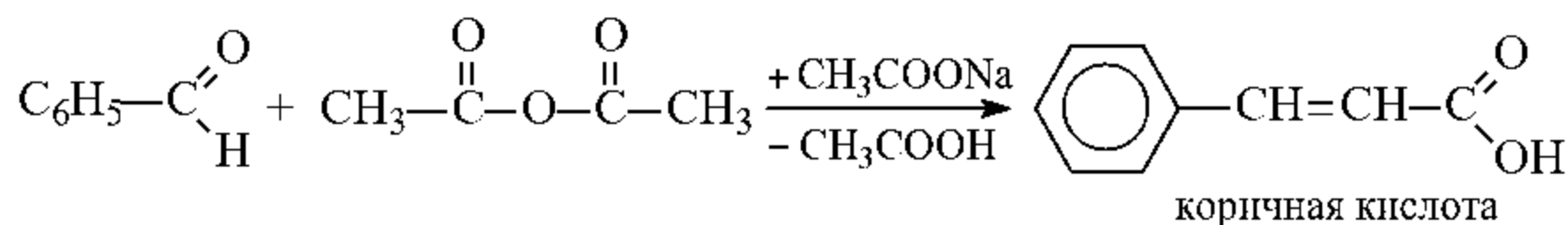
В качестве катализаторов применяют CH_3COONa , Na_2CO_3 и др.:



Механизм реакции:



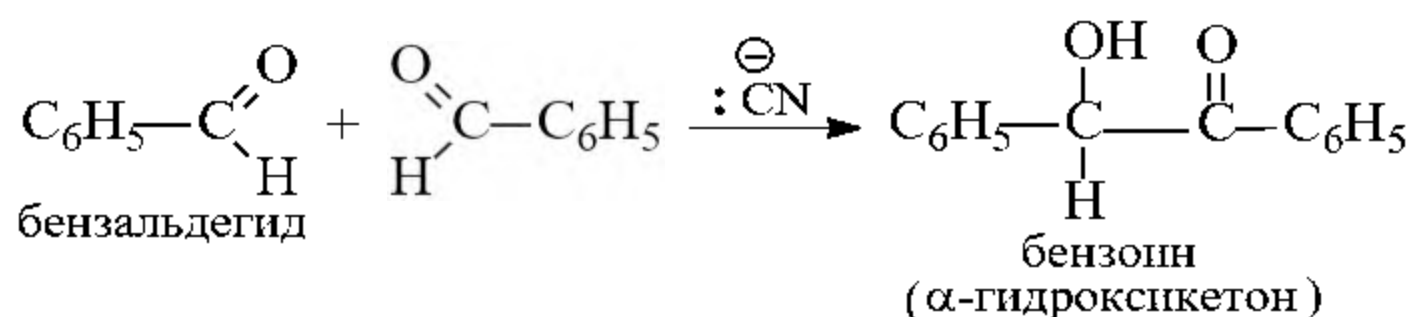
Конденсацию Перкина можно использовать для получения коричной кислоты или ее производных:



Реакция открыта У. Г. Перкиным в 1868 г.

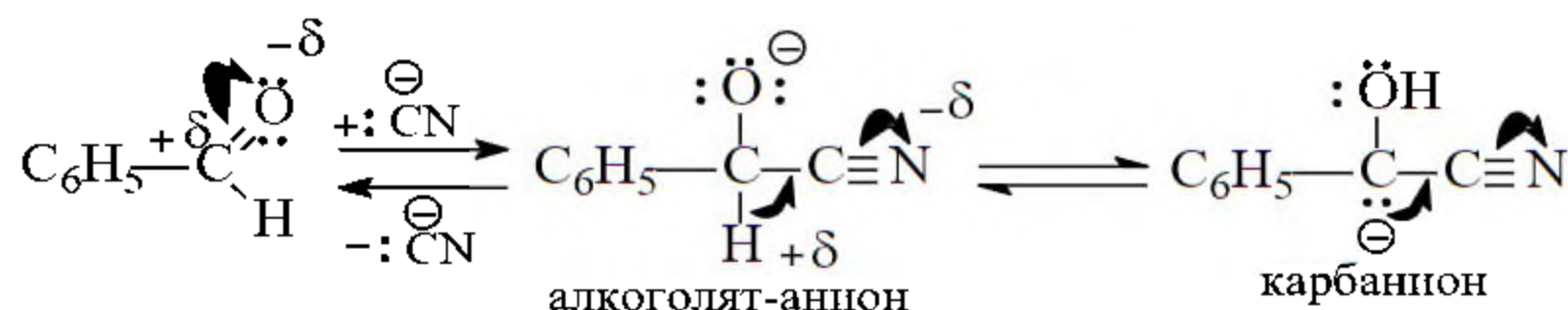
5. Бензоиновая конденсация.

К бензоиновой конденсации относится реакция взаимодействия двух молекул ароматических альдегидов в присутствии солей синильной кислоты с образованием α -гидроксикетона:

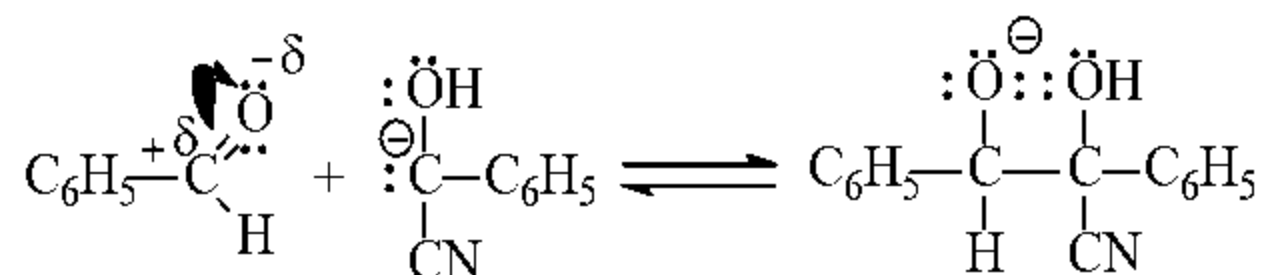


Реакция является многостадийной.

Вначале нуклеофильное присоединение цианид-аниона к электрофильному карбонильному атому углерода приводит к образованию алколят-аниона и его последующей изомеризации в карбанион из-за повышенных кислотных свойств α -СН-связи, сопряженной с поляризованными π -связями нитрильной группы (статический фактор реакции изомеризации), и делокализации отрицательного заряда на атоме углерода (динамический фактор):

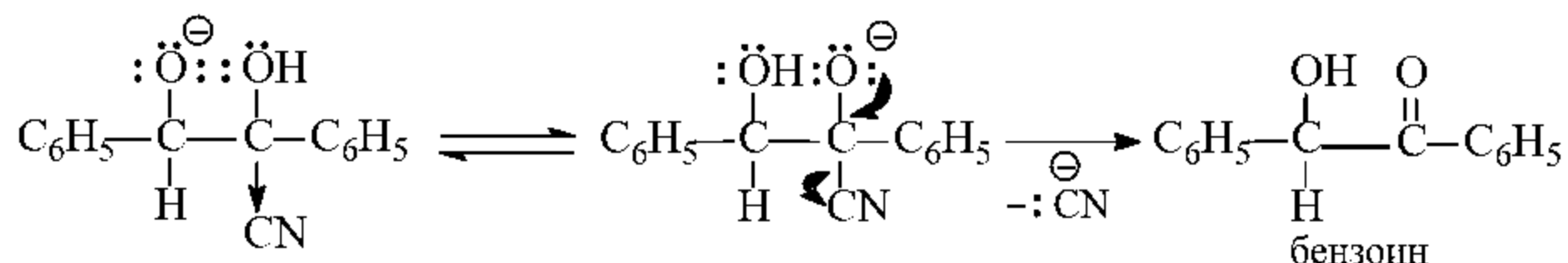


Образовавшийся карбанион выступает в качестве нуклеофильного реагента и присоединяется к атому углерода карбонильной группы второй молекулы ароматического альдегида с образованием отрицательно заряженного кислорода:



Из-за более высоких кислотных свойств гидроксильной группы ближе расположенной к электроотрицательной нитрильной группе с –I-эффектом, происходит переход протона к соседнему более нуклеофильному кислороду.

Образовавшийся отрицательно заряженный атом кислорода выталкивает нитрил-анион и восстанавливает карбонильную группу:



Реакция открыта Велером и Либихом (1832) как побочная процесса очистки сырого масла горьких миндалей от органических кислот при их обработке водным раствором щелочи.

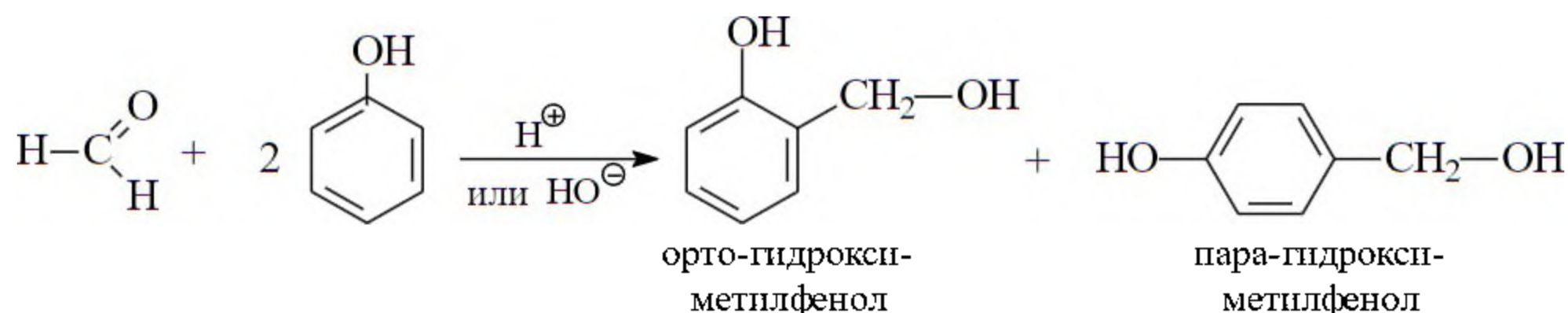
Содержащийся в косточках амигдалин (сахарид нитрила миндальной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$) гидролизовался с образованием бензальдегида, углевода и

цианистого натрия, который и явился катализатором бензоиновой конденсации.

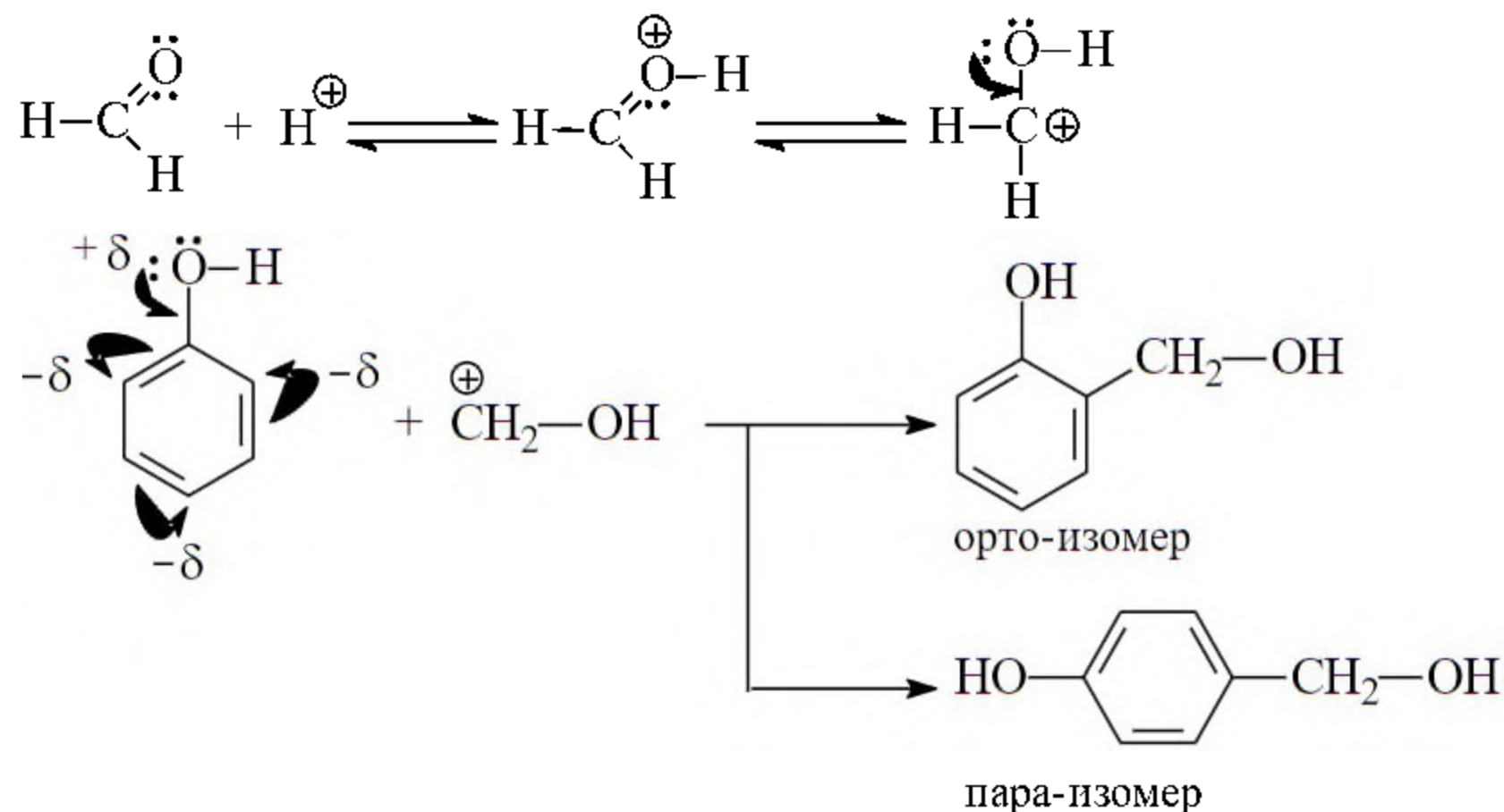
6. Конденсация альдегидов с фенолами.

а) реакции алифатических альдегидов. Образование фенолформальдегидных смол;

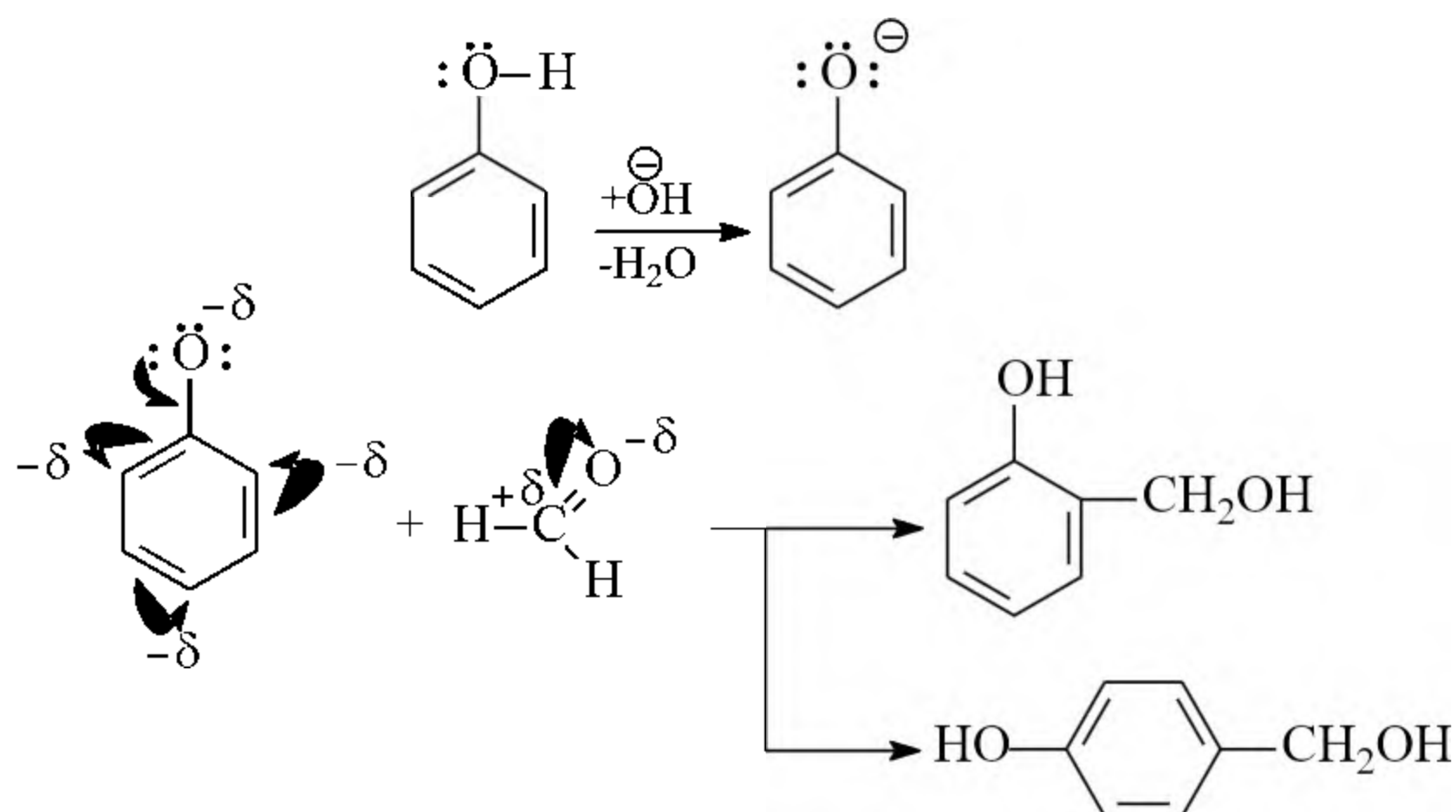
В кислой и щелочной среде альдегиды реагируют с фенолами с присоединением по карбонильной группе и образованием фенолоспиртов. Чаще всего используют формальдегид, отличающийся высокой реакционной способностью:



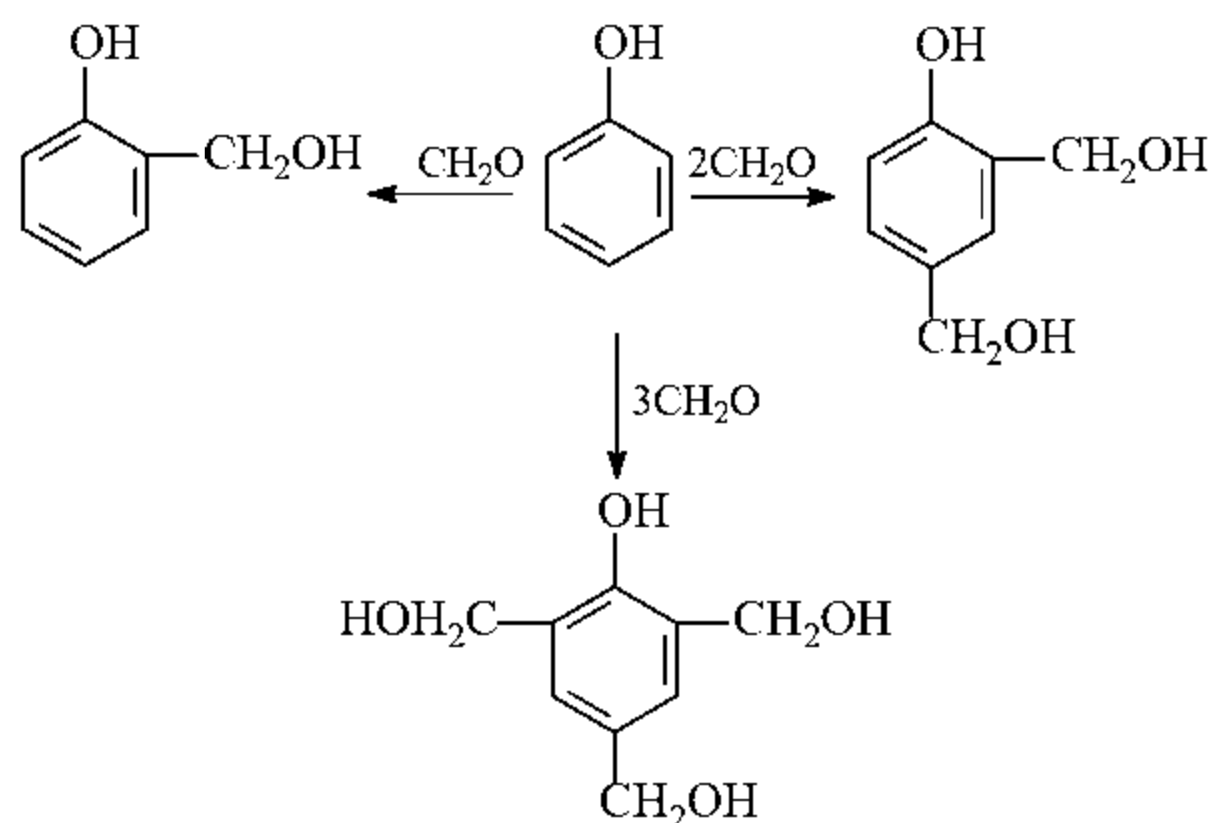
В кислой среде формальдегид превращается в электрофильный гидроксикарбокатион, который далее вступает в реакцию электрофильного замещения атомов водорода ароматического ядра фенола преимущественно в орто- и пара-положениях:



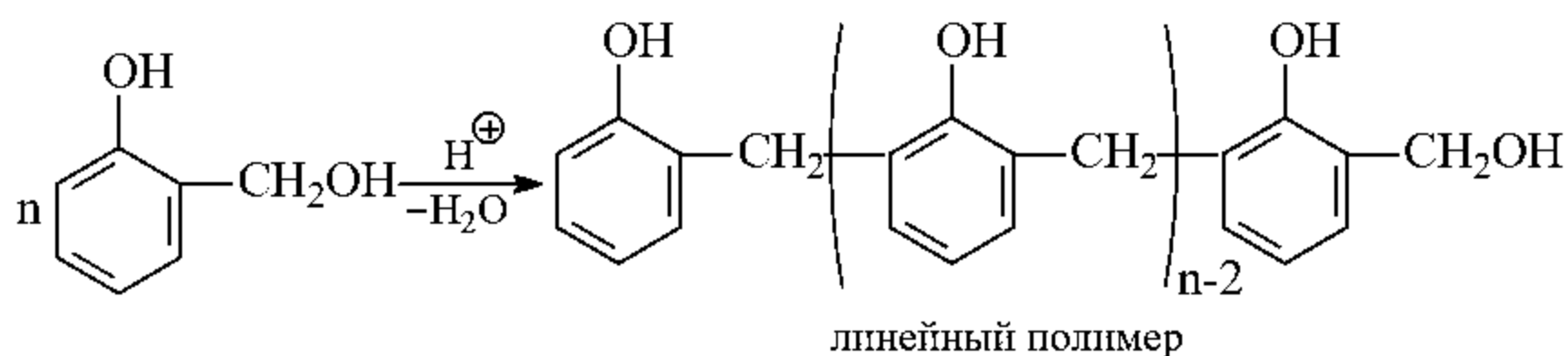
В щелочной среде фенол образует фенолят-анион, обладающий повышенной реакционной способностью в реакциях электрофильного замещения атомов водорода ароматического ядра в орто- и пара-положениях:



В зависимости от мольного соотношения реагентов образуются фенолоспирты с различным количеством спиртовых групп:



При нагревании фенолоспирты конденсируются с образованием различных, в зависимости от условий, высокомолекулярных соединений (фенолформальдегидных смол) линейного или трехмерного строения:



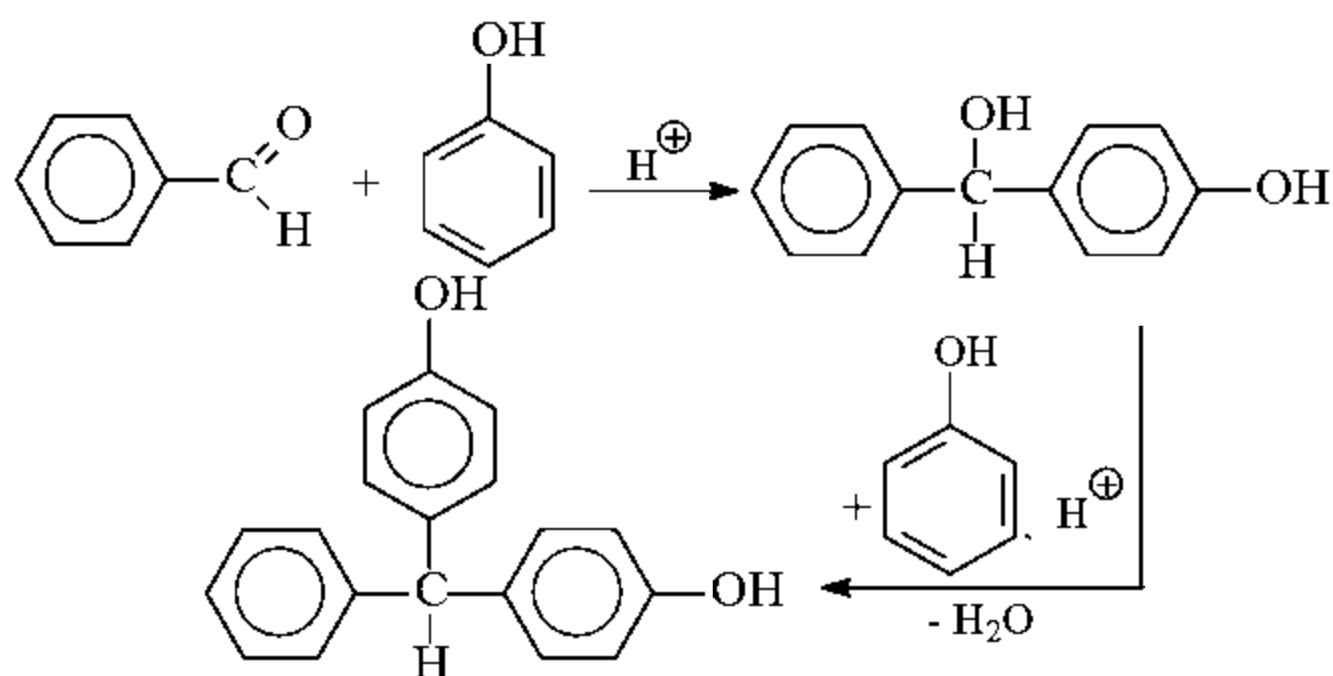
(более подробно образование фенолформальдегидных смол описано в главе «Фенолы»).

Фенолформальдегидные смолы используют для приготовления лаков и различных термостойких полимерных изделий, при смешивании с наполнителями (древесная мука, стеклянное волокно, графит и др.) получают композиционные полимерные материалы.

Из-за высокой термостойкости и электроизоляционных свойств фенолформальдегидные смолы применяются для изготовления различных пластмассовых изделий в электротехнической промышленности.

б) реакции ароматических альдегидов.

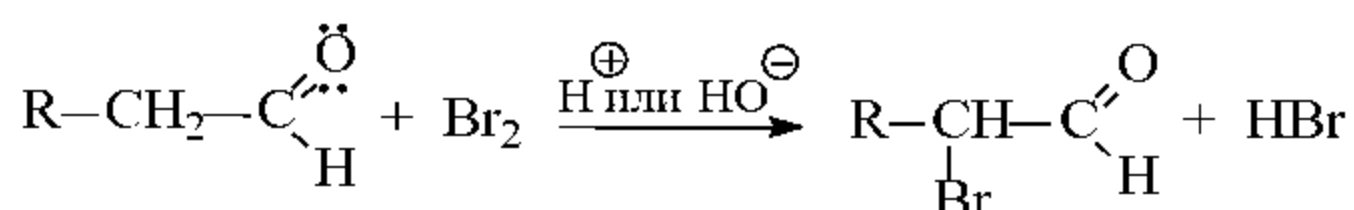
Реакцией конденсации ароматических альдегидов с фенолом получают соединения трифенилметанового ряда, используемые в производстве красителей:



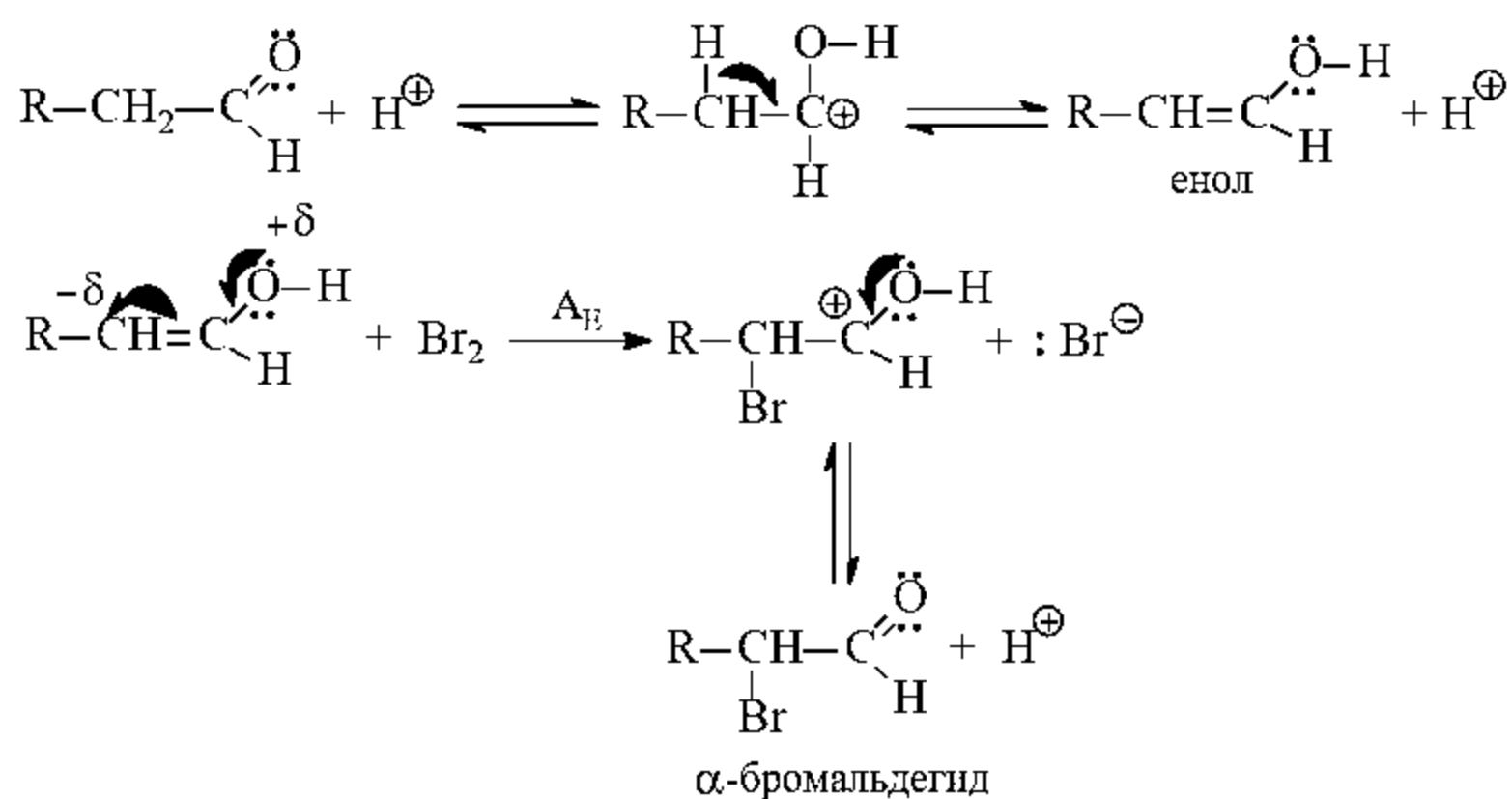
9.2.5.2. Реакции углеводородных радикалов

Насыщенные оксосоединения

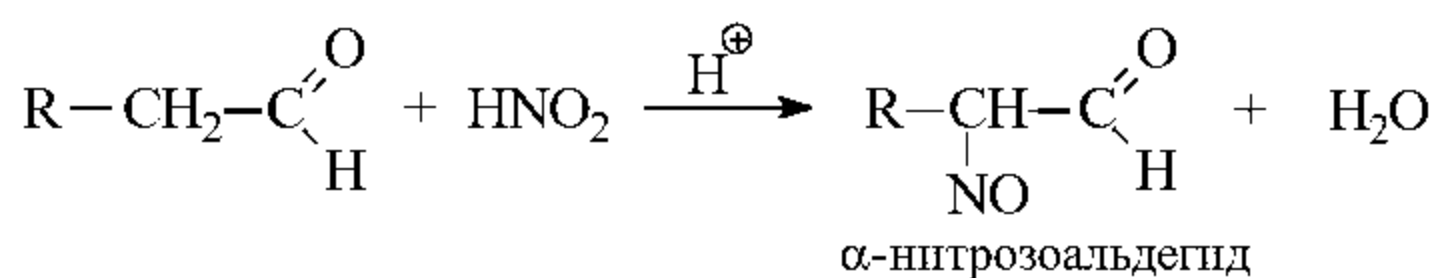
Углеводородные радикалы насыщенных оксосоединений замещают атом водорода α -СН-связи на галоген в присутствии кислот или щелочей в результате электрофильного присоединения галогена к промежуточно образующейся в кислой или щелочной среде енольной форме с последующей изомеризацией карбокатиона в оксосоединение.



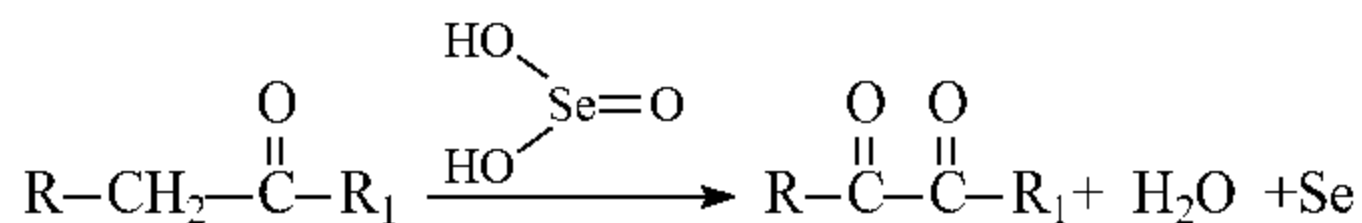
Механизм реакции:



Аналогично идет реакция нитрозирования при взаимодействии оксосоединений с HNO_2 :



Через стадию енолизации кетоны могут быть окислены хромовой (H_2CrO_4) или селеновой (H_2SeO_3) кислотами в 1,2-диоксосоединения:



Ненасыщенные оксосоединения

Свойства π -связи углеводородного радикала в оксосоединениях зависят от ее расположения по отношению к карбонильной группе (см. также тему «Алкадиены»).

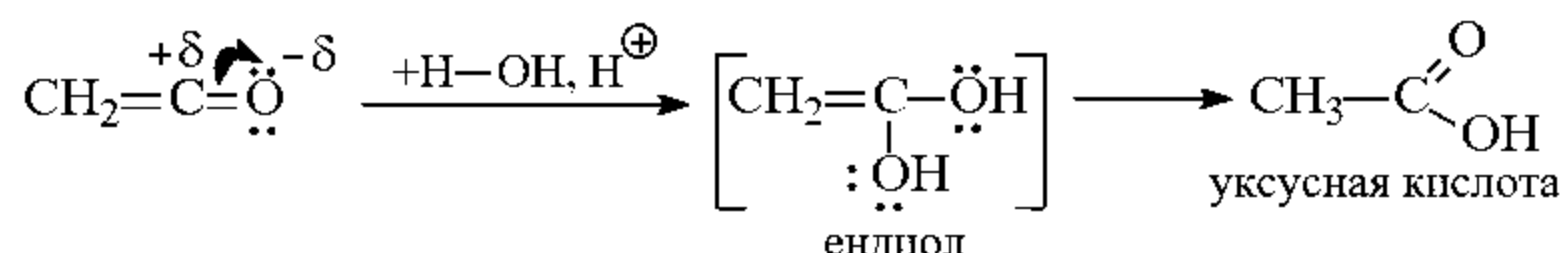
а) с кумулированными π -связями;

Карбонильные соединения с двумя ненасыщенными связями у одного атома углерода (кетен $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$) относятся к веществам с кумулированными π -связями.

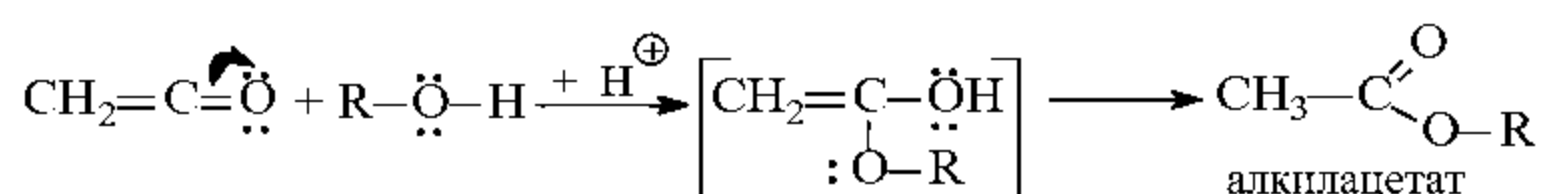
Рядом расположенные ненасыщенные связи находятся в пространстве во взаимно перпендикулярных плоскостях с химическими свойствами связей $\text{C} = \text{C}$ и $\text{C} = \text{O}$.

Однако более высокая электронная плотность на атоме кислорода придает ему наибольшую основность и нуклеофильность по сравнению со связью $\text{C} = \text{C}$, и поэтому более реакционноспособной является карбонильная группа.

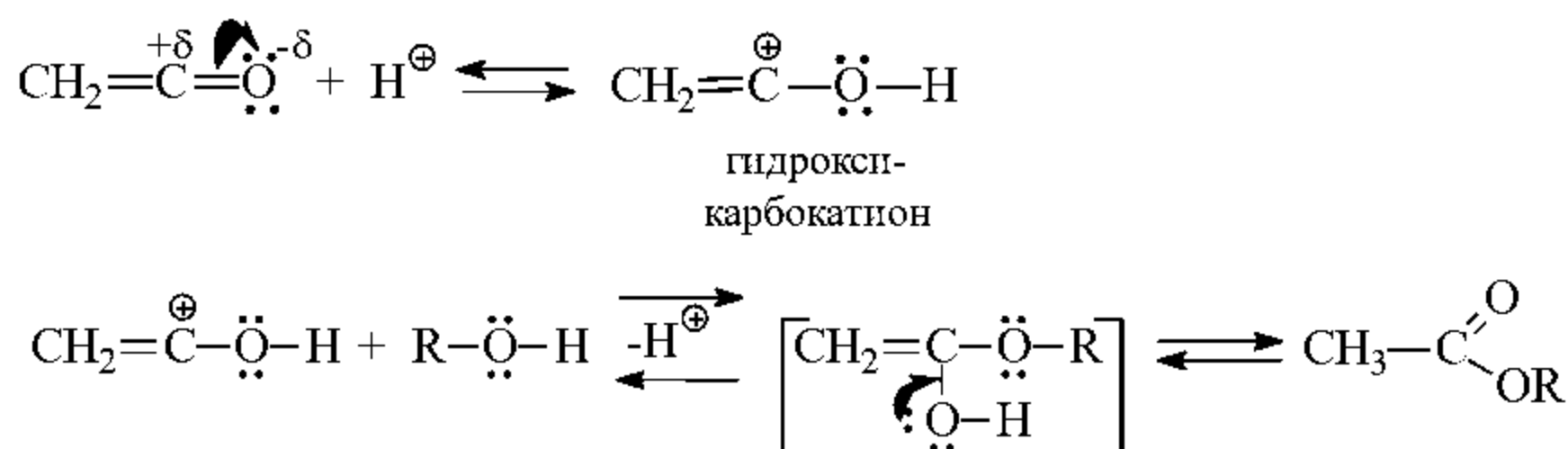
– гидратация:



– ацилирование спиртов:

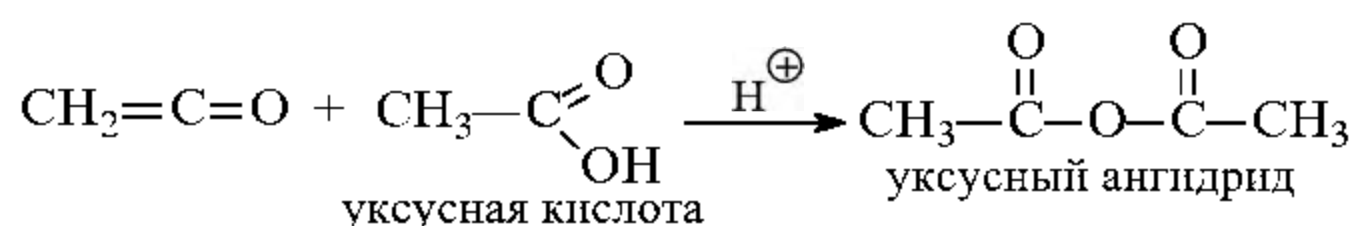


Механизм реакции:

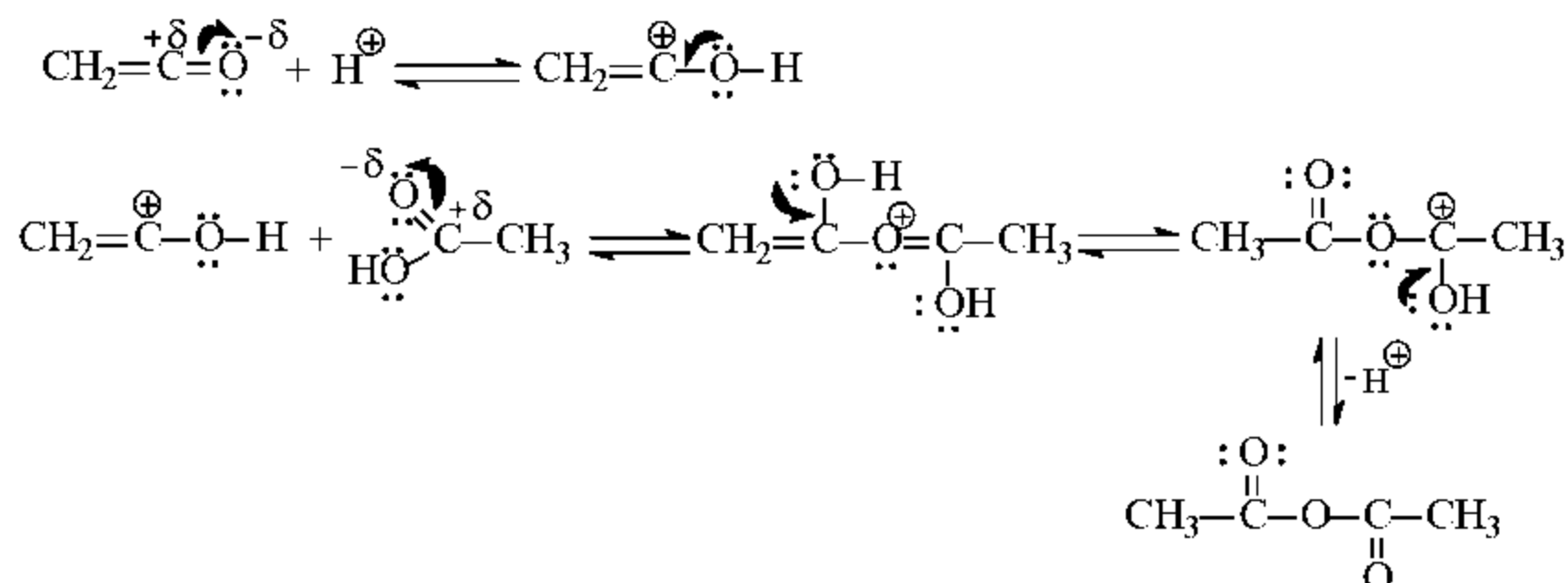


Реакция применяется для ацетилирования гидроксильных групп целлюлозы при получении ее ацетатов.

– образование ангидрида:



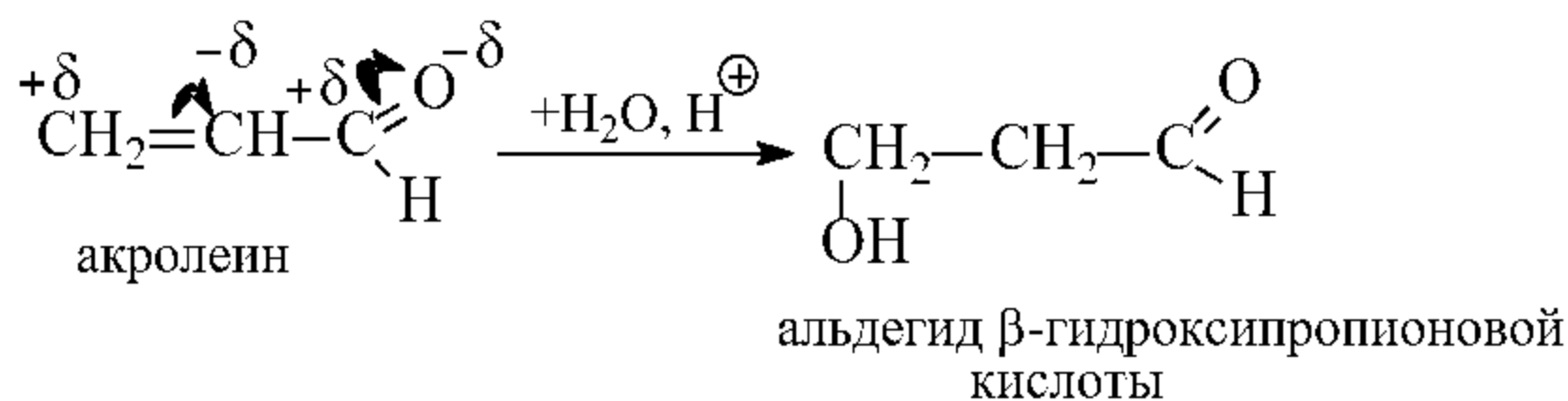
Механизм реакции:



б) с сопряженными π -связями;

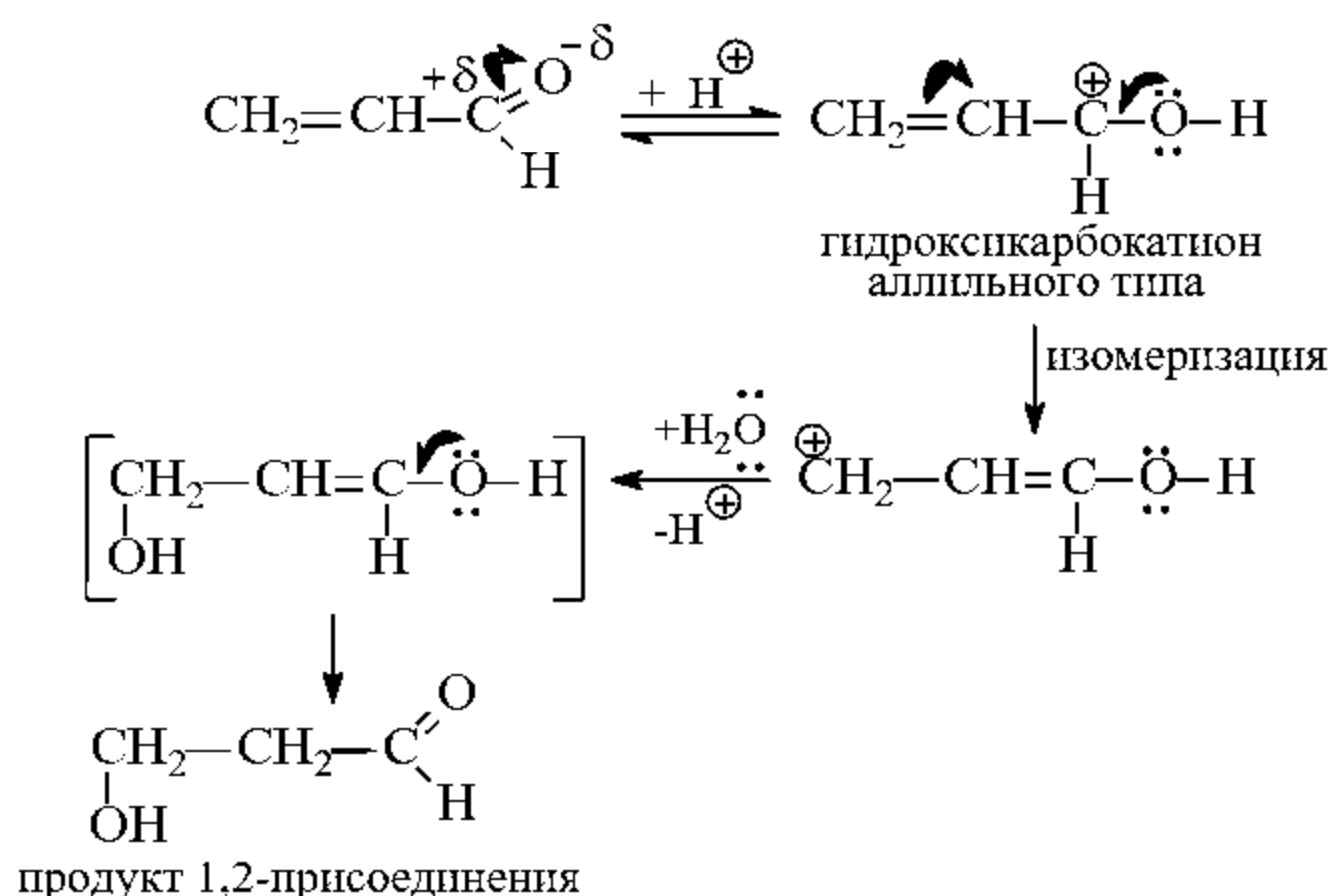
Карбонильные соединения с двумя ненасыщенными связями, разделенными простой связью ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), относятся к веществам с сопряженными π -связями и проявляют свойства этих соединений с учетом влияния полярной карбонильной группы.

– присоединение полярных реагентов (воды, галогеноводородов):

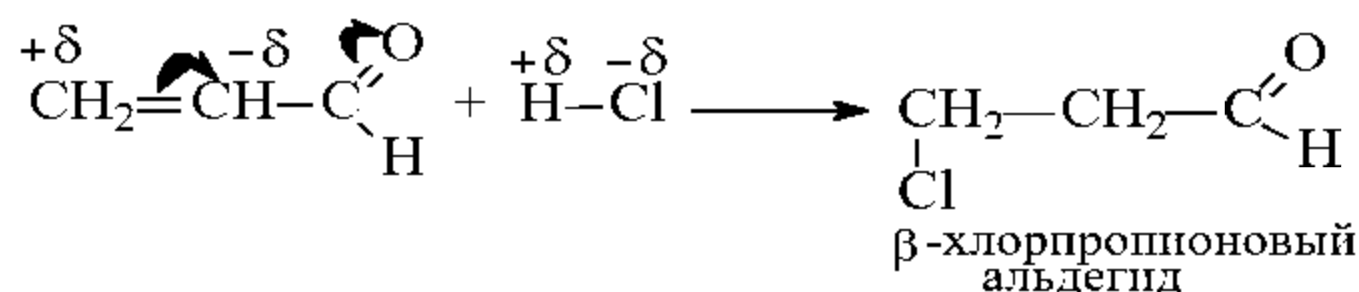


Присоединение воды и других полярных реагентов происходит по двойной углерод-углеродной связи против правила Марковникова из-за –М-эффекта карбонильной группы.

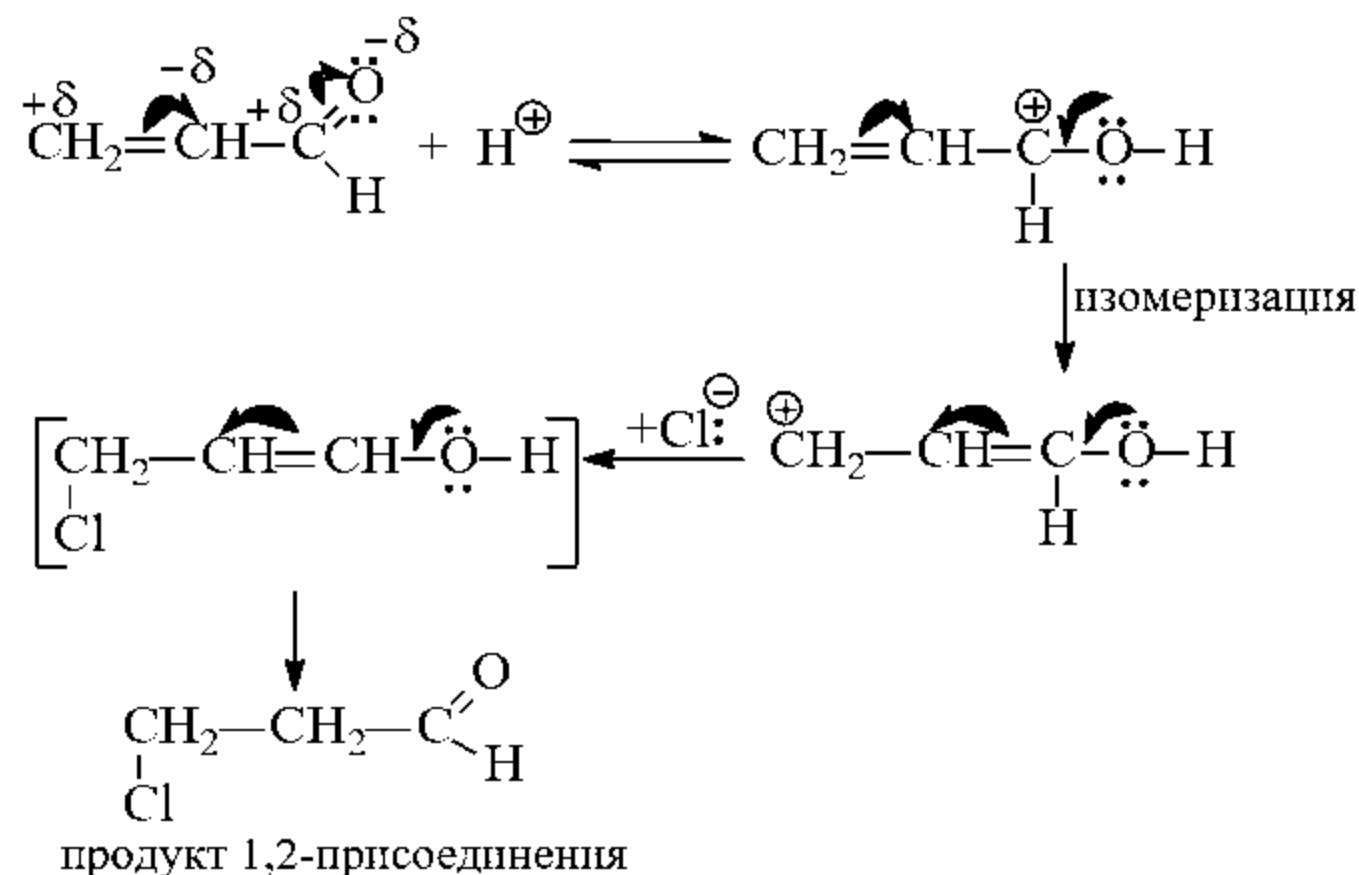
В процессе реакции вода присоединяется по концам сопряженных π -связей (1,4-присоединение), но промежуточно образующийся енол изомеризуется с восстановлением карбонильной группы, и продукт реакции можно рассматривать как результат реакции 1,2-присоединения:



Присоединение галогеноводородов в условиях ионного механизма реакции происходит против правила Марковникова в соответствии с поляризацией молекулы:

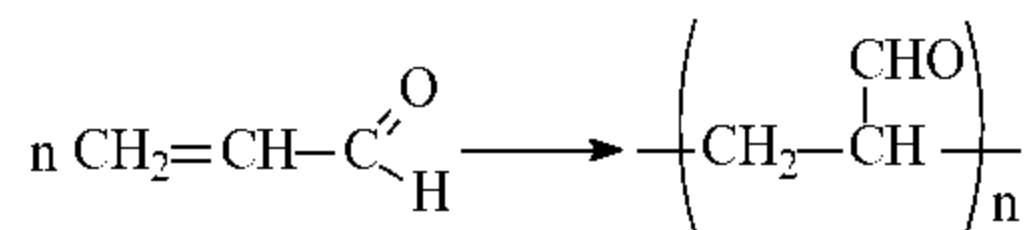


Как и при гидратации двойной углерод-углеродной связи, реакция включает образование продукта 1,4-присоединения с последующей изомеризацией промежуточного енола:



– **полимеризация:**

Двойная углерод-углеродная связь вступает в реакции полимеризации и олигомеризации:



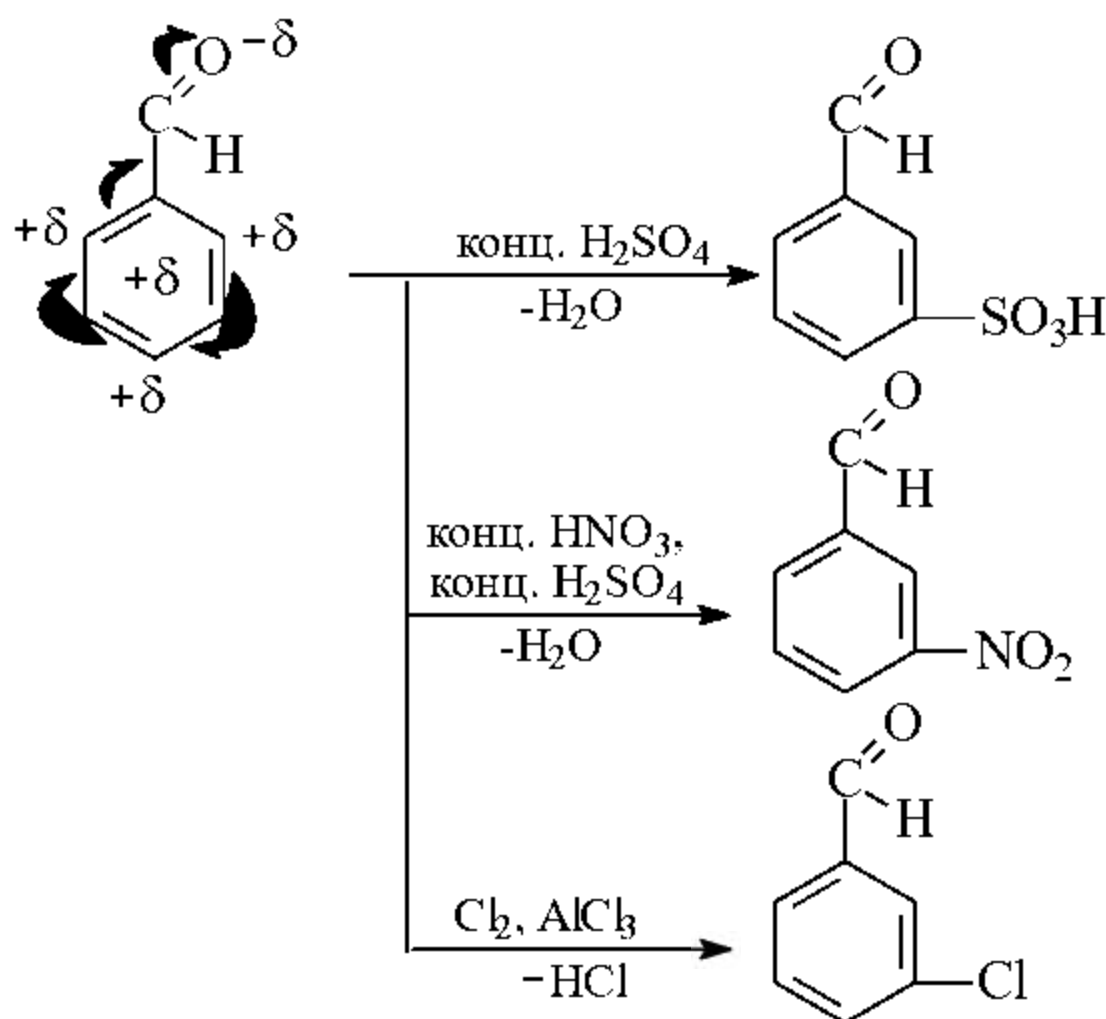
в) с изолированными π -связями.

Карбонильные соединения с изолированными π -связями ($-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}_n-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$, где $n \geq 1$) обладают всеми свойствами оксосоединений и алкенов.

Ароматические оксосоединения

Введение в ароматическое кольцо карбонильной группы с –М-эффектом уменьшает нуклеофильные свойства π -связей, особенно в орто- и пара-положениях, и поэтому реакции электрофильного замещения протекают медленнее, чем для бензола с образованием мета-изомера.

В качестве электрофильных реагентов могут использоваться концентрированные H_2SO_4 , HNO_3 , молекулы галогенов в присутствии AlCl_3 и другие соединения, образующие в процессе реакции электрофильные частицы с высоким положительным зарядом:



9.2.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение альдегидов и кетонов

Муравьиный альдегид, формальдегид, метаналь $\text{H}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$.

Бесцветный газ с резким запахом. Хорошо растворим в воде, его 40%-ный водный раствор называется формалином. Ядовит.

При полимеризации с аммиаком образует уротропин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

В промышленности формальдегид получают неполным окислением метана при температуре 600°C (окислители — оксиды азота) и окислительным дегидрированием метилового спирта в присутствии металлических (медь, серебро) или оксидных катализаторов.

Формальдегид — важный продукт органического синтеза. Применяется в производстве полимерных материалов, мономеров каучука, диолов, фармацевтических препаратов.

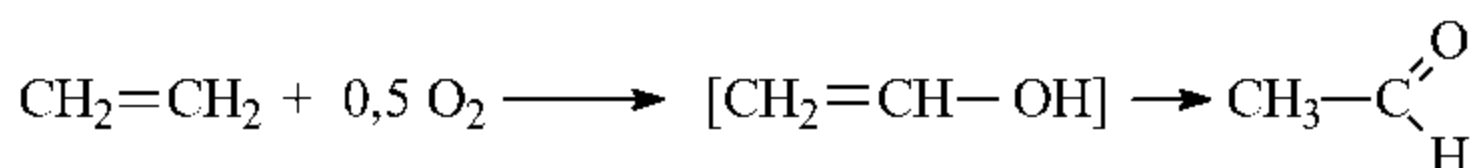
Формалин используется для протравливания семян перед посевами, для дубления кожи, хранения анатомических препаратов.

Уротропин применяется в качестве лекарственного вещества и для консервирования икры.

Уксусный альдегид, ацетальдегид, этаналь $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}.$

Летучая жидкость с резким запахом. Смешивается с водой и многими органическими растворителями в любых соотношениях. Ядовит.

Получается по реакции Кучерова, дегидрированием этилового спирта, окислением этилена:



Катализатор — раствор хлорида меди или палладия.

Уксусный альдегид полимеризуется в тример.

Применяется для получения пластических масс, уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, молочной кислоты и других продуктов.

Бензойный альдегид, бензальдегид $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}.$

Маслянистая жидкость с запахом горького миндаля.

Получается окислением толуола в присутствии оксидов металлов или омылением бензилиденхлорида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$.

Применяется в качестве душистого вещества в пищевой и парфюмерной промышленности. Является сырьем для производства некоторых душистых веществ (жасминальдегида, коричного альдегида и др.) и арилметановых красителей.

Ацетон, диметилкетон, пропанон $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3.$

Бесцветная жидкость со специфическим запахом. С водой и многими органическими растворителями смешивается в любых соотношениях. Горюч.

Получается при сухой перегонке древесины, ацетонобутиловым брожением углеводов.

Наиболее экономически выгодные способы: кумольный и дегидрирование изопропилового спирта.

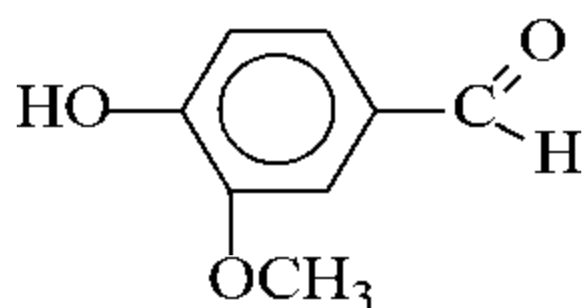
Ацетон — один из важнейших органических растворителей, широко применяющийся во многих отраслях промышленности. Большая реакционная способность ацетона позволяет использовать его в разнообразных синтезах.

Циклогексанон. Применяется для получения капролактама (полупродукт при производстве капрона) и адипиновой кислоты.

Метилфенилкетон, ацетофенон $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5.$

Используется для ароматизации мыла (запах черемухи) и в производстве лекарственных веществ.

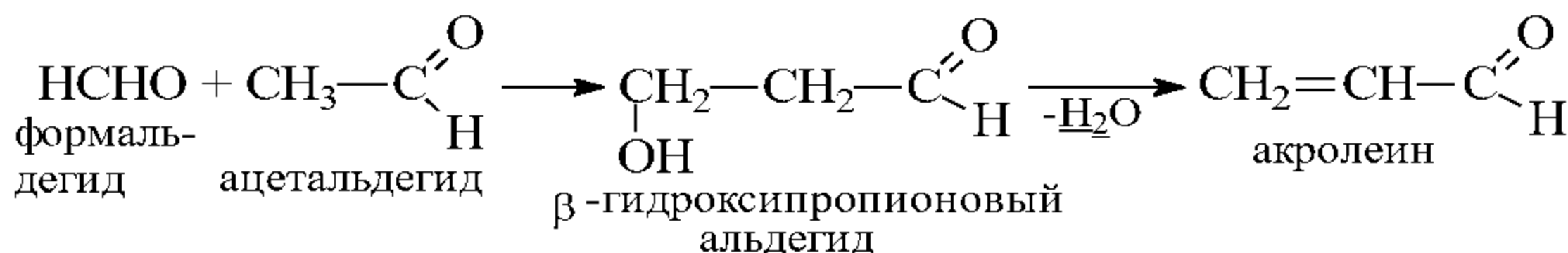
Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) — содержится в плодах ванили:



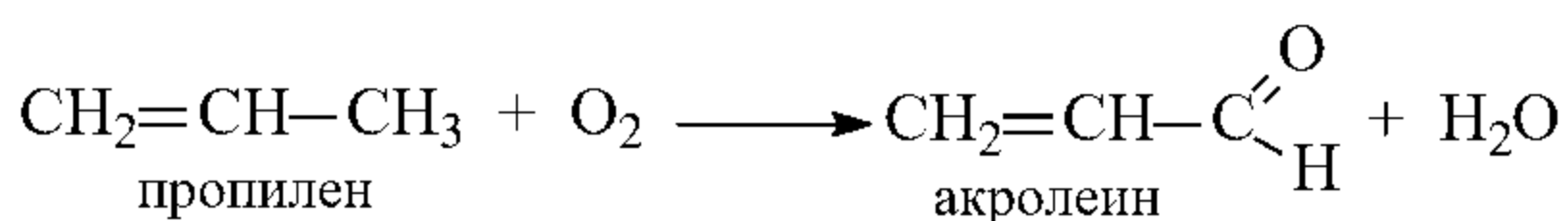
В качестве ароматизатора употребляется при производстве кондитерских изделий, безалкогольных напитков. Является сырьем для получения лекарственного препарата — фтивазида.

Акролеин (2-пропеналь, акриловый альдегид) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$. Бесцветная жидкость с резким, раздражающим запахом. Ограниченно растворим в воде.

Акролеин может быть получен методом альдольной конденсации при температуре 300°C в присутствии силиката натрия, нанесенного на силикагель:

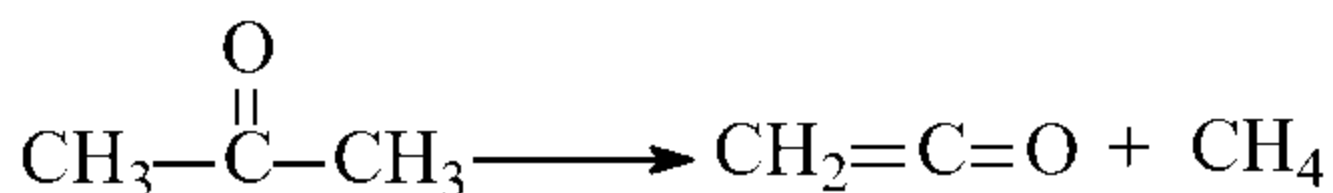


и каталитическим окислением пропилена:



Используется в синтезе глицерина, акрилонитрила ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$), акриловой кислоты, пиридина, лекарственных средств; для получения сополимеров, например с акрилонитрилом и метилметакрилатом ($\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COCH}_3$).

Кетен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$. Газ, ядовит. Получается пиролизом ацетона:



Чрезвычайно реакционноспособен. Применяется для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, сорбиновой кислоты и других продуктов.

9.3. Дикарбонильные соединения (диальдегиды, дикетоны и альдегидокетоны)

По взаимному расположению оксогрупп дикарбонильные соединения подразделяются на 1,2- или α -; 1,3- или β -; 1,4- или γ - и так далее изомеры.

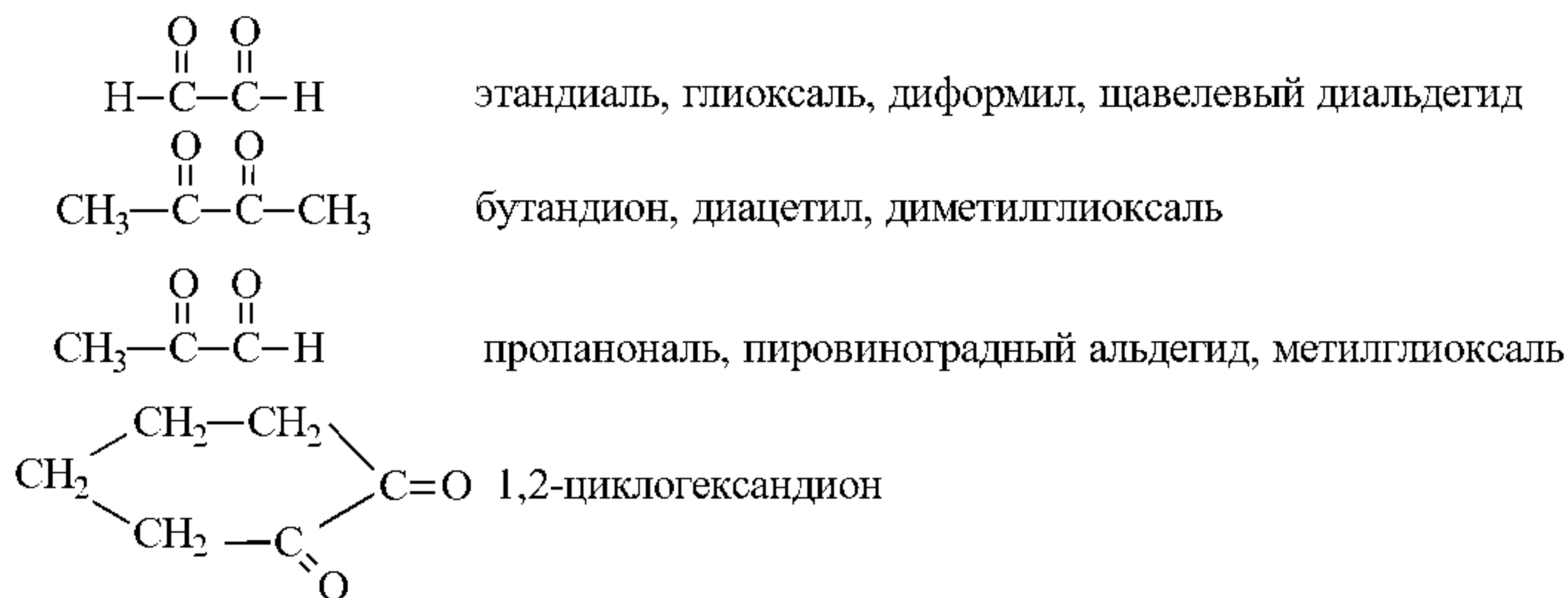
По строению углеводородного фрагмента молекулы дикарбонильного соединения они могут быть ациклическими и циклическими.

При построении названий по номенклатуре ИЮПАК для диальдегидов и дикетонов используется умножающая приставка ди- к соответствующему суффиксу или приставке, для альдегидокетонов перечисляются соответствующие суффиксы или приставки.

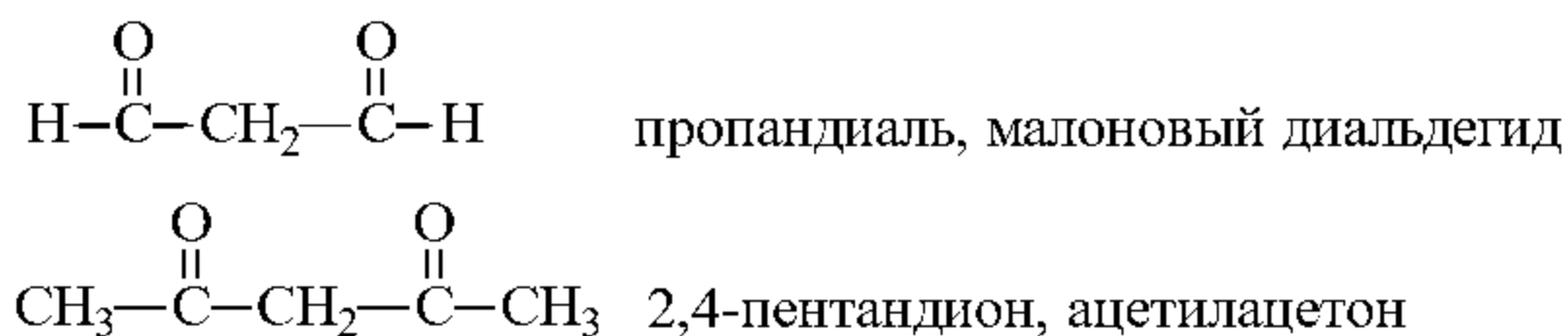
В названиях диоксосоединений используются рациональная и тривиальная номенклатуры.

Примерами дикарбонильных соединений являются:

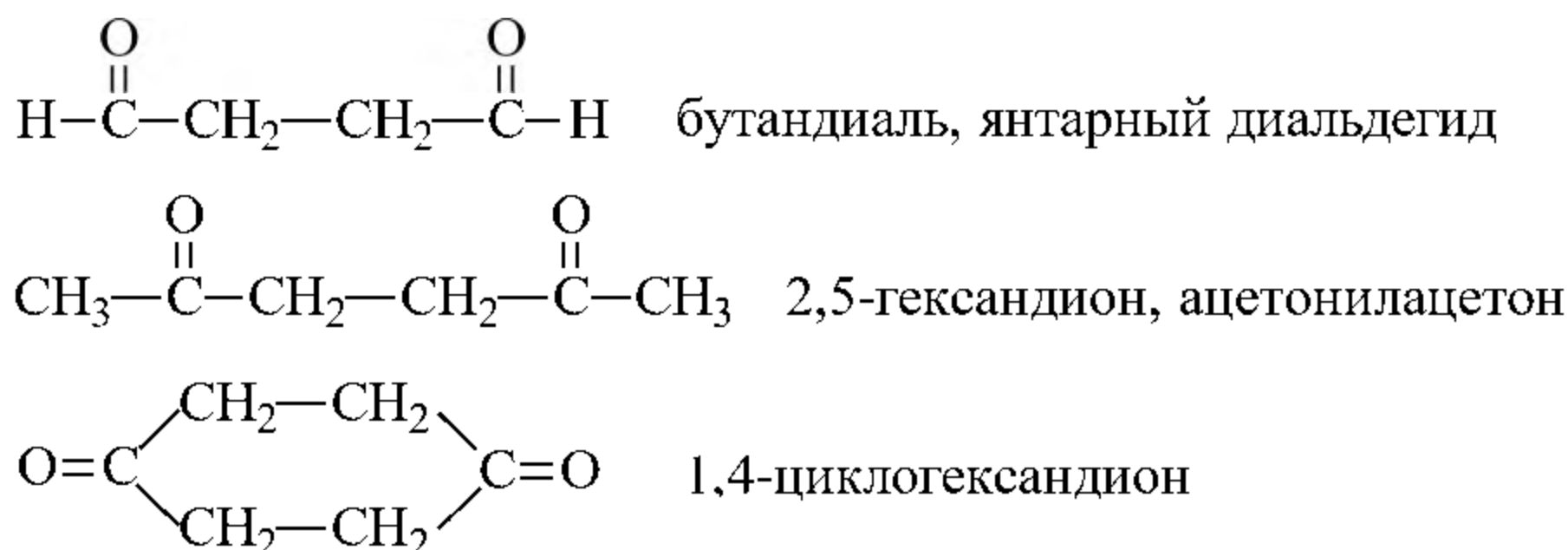
α -диоксосоединения



β-диоксосоединения



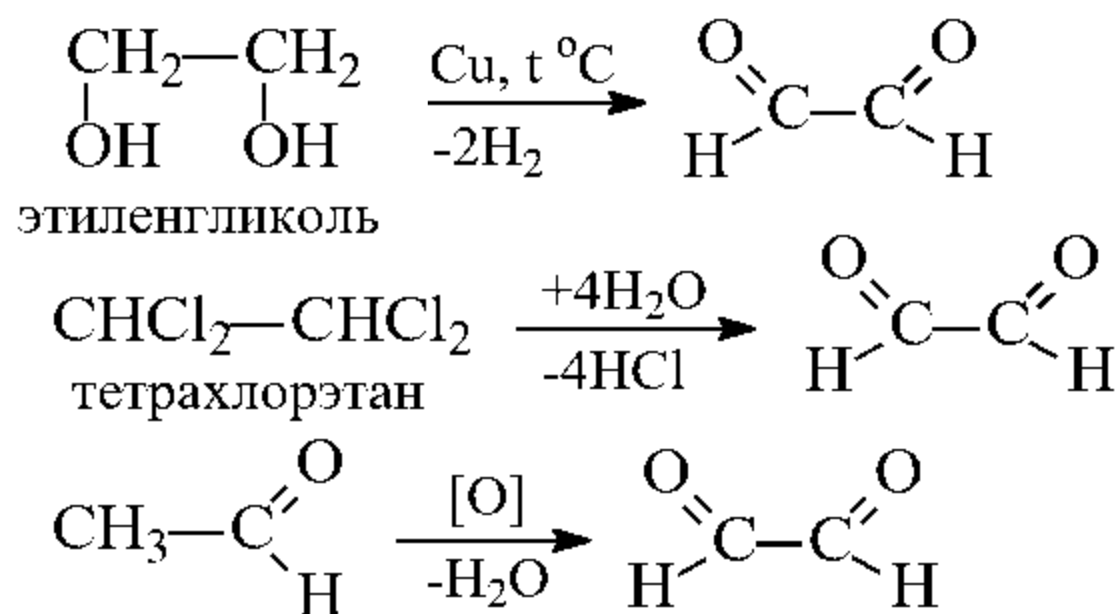
γ-диоксосоединения



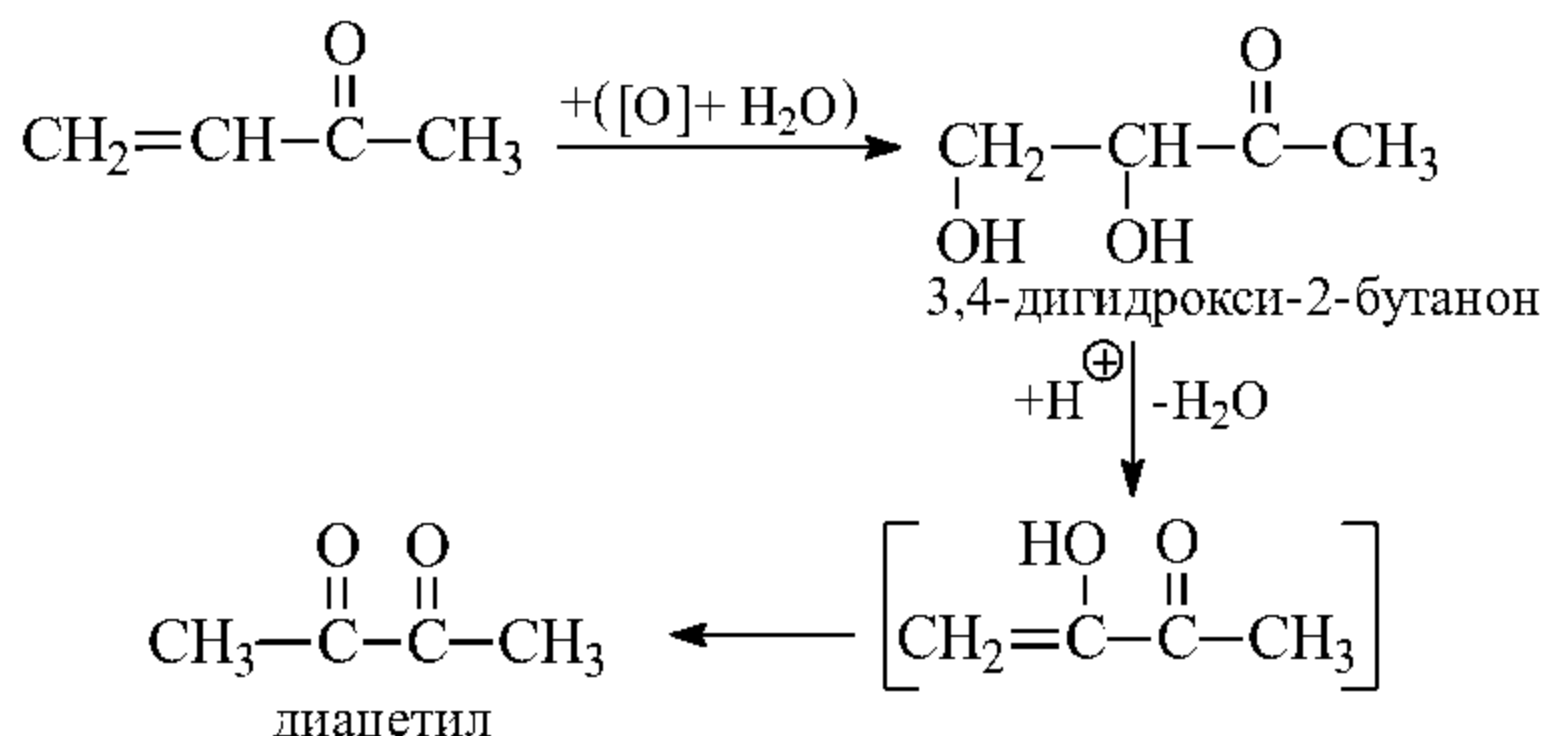
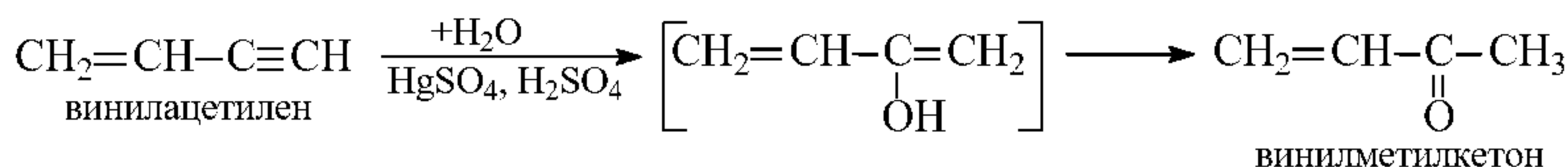
9.3.1. Способы получения дикарбонильных соединений

Дикарбонильные соединения можно получать теми же способами, что и монокарбонильные соединения, с одновременным или последовательным введением оксо-групп.

Например, в промышленности глиоксаль получают дегидрированием этиленгликоля на медном катализаторе, гидролизом тетрахлорэтана, окислением ацетальдегида HNO_3 :

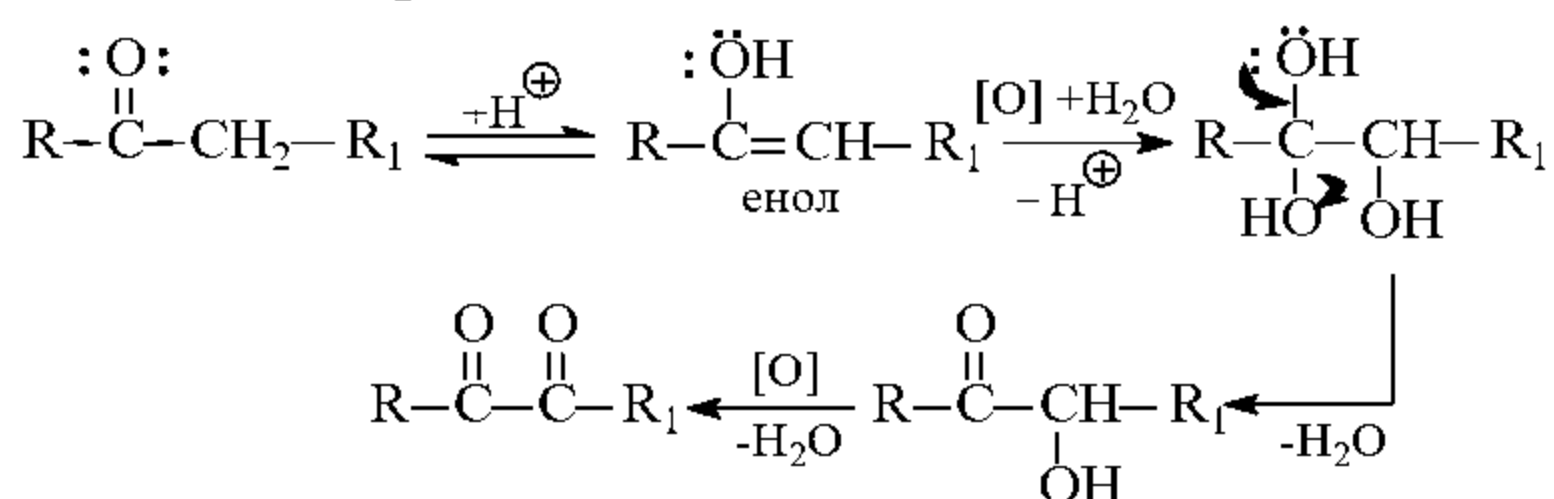


Диацетил синтезируют гидратацией винилацетилен в присутствии HgSO_4 и H_2SO_4 с последующим окислением полученного продукта:

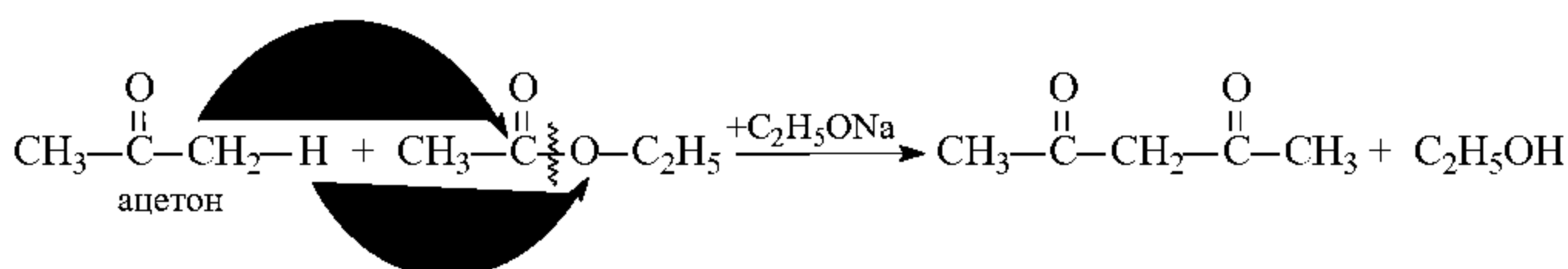


Существуют и специальные методы получения дикарбонильных соединений.

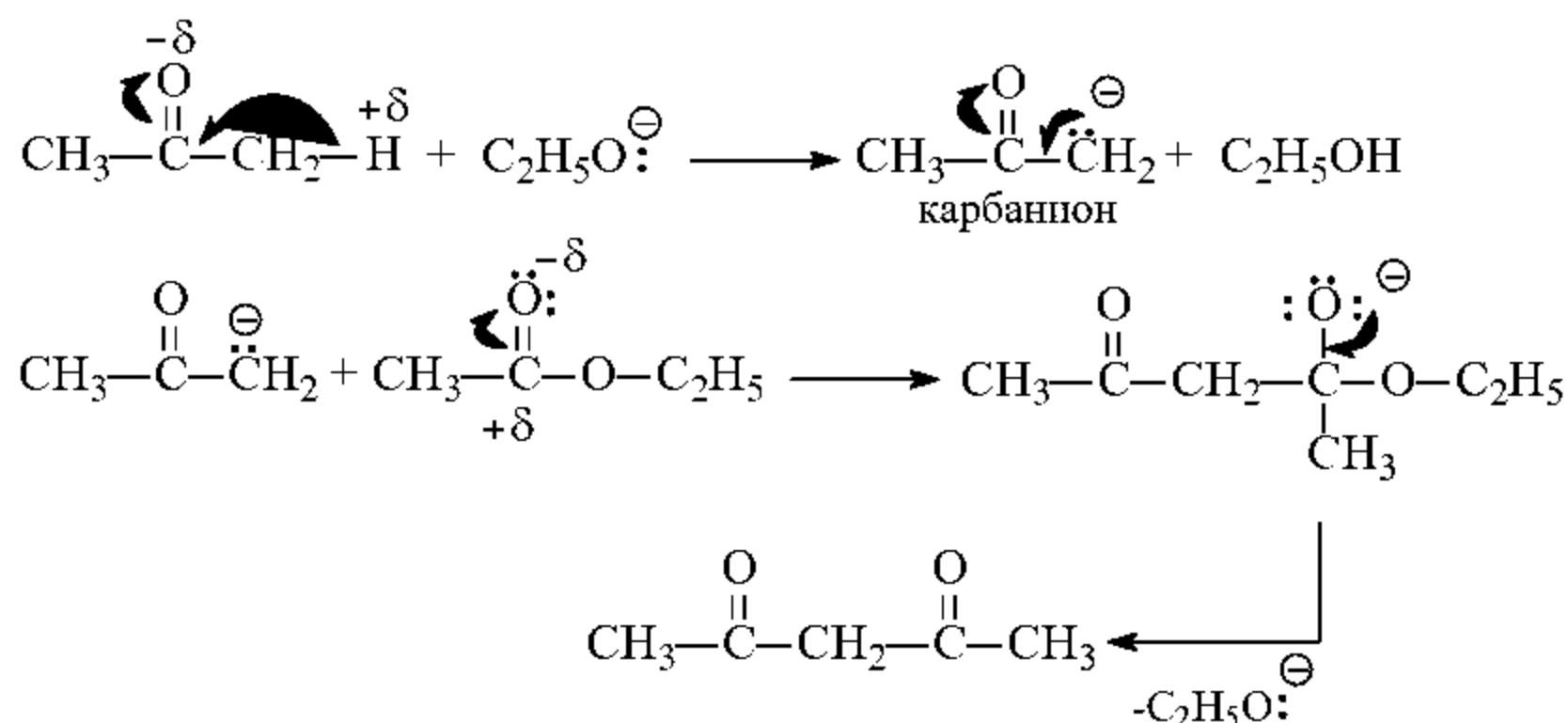
1. α-Дикарбонильные соединения образуются при селективном окислении мягкими окислителями (хромовая кислота H_2CrO_4 или H_2SeO_3) енольных форм оксосоединений, образующихся в кислой среде:



2. β-Дикарбонильные соединения получают конденсацией Клайзена алифатических кетонов (с α-СН-связями) со сложными эфирами алифатических органических кислот в присутствии алкоголята щелочного металла:

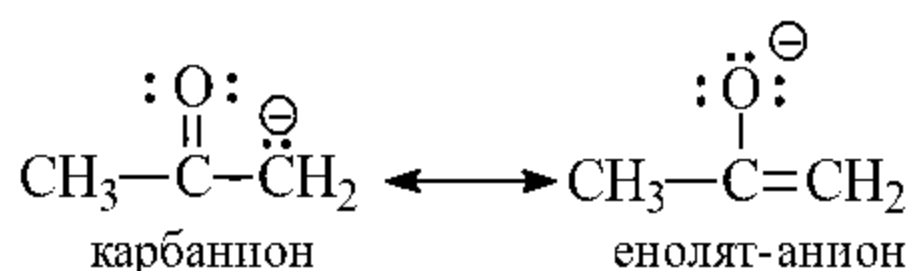


Механизм реакции:

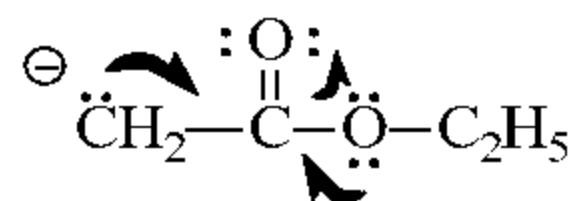


Отщепление алкоголята-анионом протона от α-СН-связей кетона, а не сложного эфира связано с более высокими их кислотными свойствами (статический фактор) и

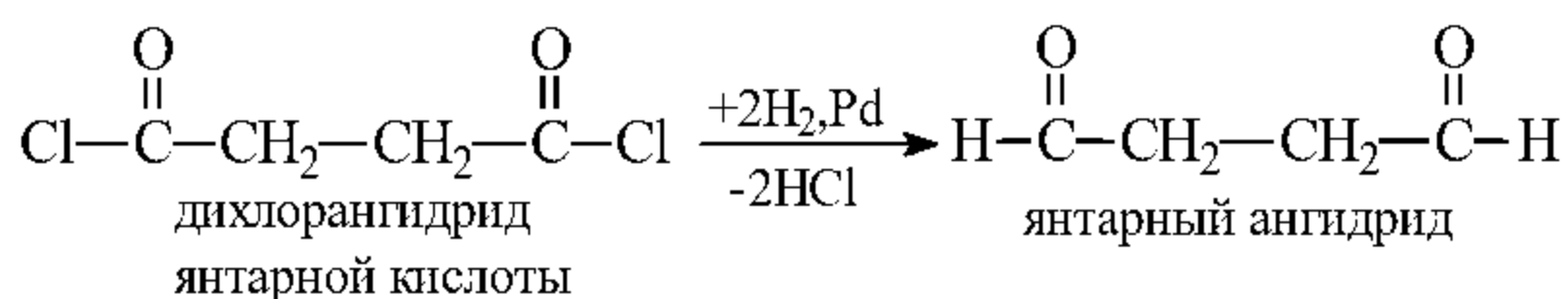
большей стабильностью промежуточно образующегося карбаниона из-за более сильной делокализации отрицательного заряда с образованием енолят-аниона:



В карбанионе из сложного эфира делокализации препятствует $n-\pi$ -сопряжение неподеленной пары электронов эфирного кислорода с карбонильной группой:



3. γ -Диальдегиды чаще всего получают восстановлением галогенангидридов дикарбоновых кислот:



4. γ -Дикетоны получают более сложно, с использованием ацетоуксусного эфира (подробнее синтеза с ацетоуксусным эфиром см. в главе «Карбоновые кислоты», раздел «Оксокислоты»).

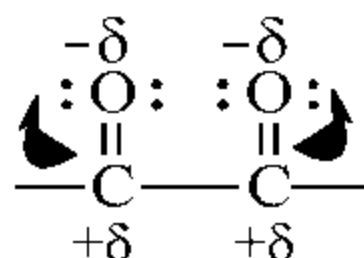
9.3.2. Электронное строение и свойства дикарбонильных соединений

9.3.2.1. α -Дикарбонильные соединения

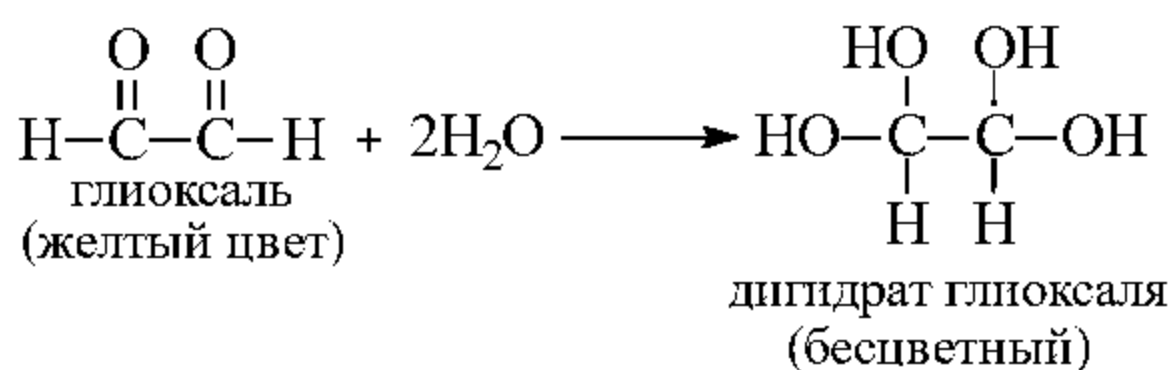
α -Диоксосоединения представляют собой твердые соединения (глиоксаль) или жидкости (диацетил) желтого цвета, умеренно растворимые в воде и органических растворителях.

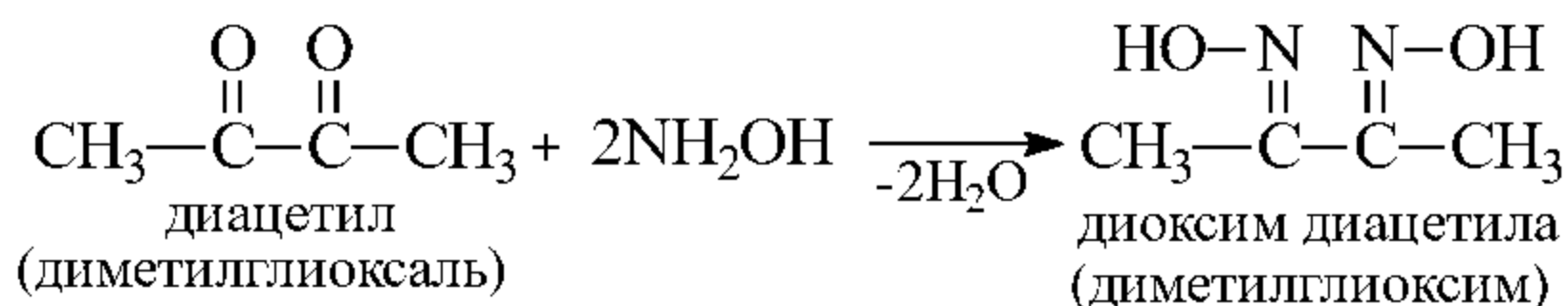
Наличие окраски связано с поглощением электромагнитных волн света в видимой области n -электронами и сопряженной системой π -связей ($n-\pi^*$ -поглощение).

Химические свойства 1,2-дикарбонильных соединений существенно не отличаются от свойств монокарбонильных соединений, но α -диоксосоединения обладают повышенной реакционной способностью к нуклеофильным реагентам благодаря более высокому частичному положительному заряду на карбонильных атомах углерода (по сравнению с обычной оксогруппой) из-за рядом расположенных электроноакцепторных оксогрупп:



Наиболее реакционноспособный диальдегид глиоксаль реагирует не только с амином и его производными (аминами, гидросиламином, гидразином), но и с таким слабым нуклеофильным реагентом, как вода:

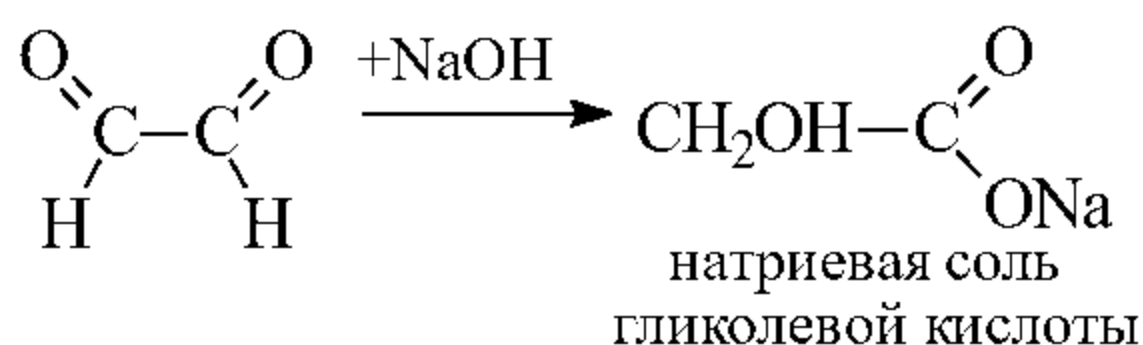




Диметилглиоксим при взаимодействии с катионами *d*-металлов (медь, никель, цинк и др.) образует комплексные соединения хелатного типа.

Например, катион никеля с диметилглиоксимом образует комплекс красного цвета, что и используется в аналитической химии для его обнаружения (Л. Чугаев).

В щелочной среде глиоксаль вступает во внутримолекулярную реакцию Канниццаро с окислением одной альдегидной группы до карбоксильной и восстановлением второй альдегидной группы до спиртовой:

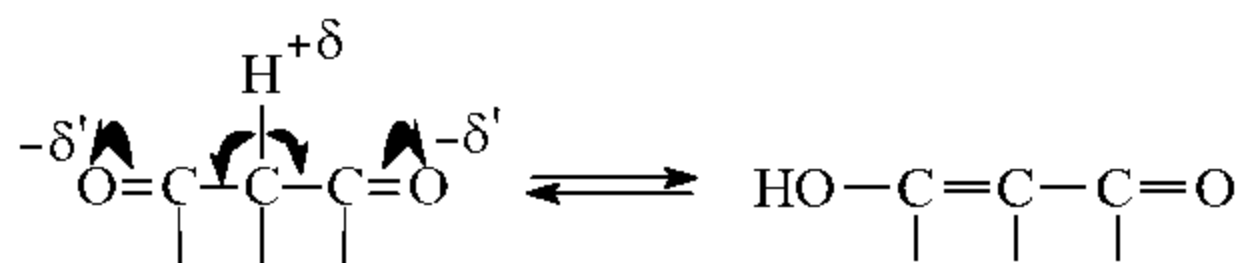


Диацетил является одним из основных компонентов смеси органических соединений, обуславливающих запах сливочного масла, и благодаря этому используется в качестве ароматизирующего вещества в молочно-жировом, маргариновом и сыродельном производстве.

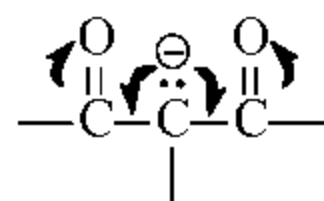
9.3.2.2. β-Дикарбонильные соединения

1,3-Диоксосоединения представляют собой бесцветные жидкости или твердые вещества, обладающие приятным запахом, ограниченно растворимые в воде и хорошо растворяющиеся в спирте, эфире, ацетоне и других органических растворителях.

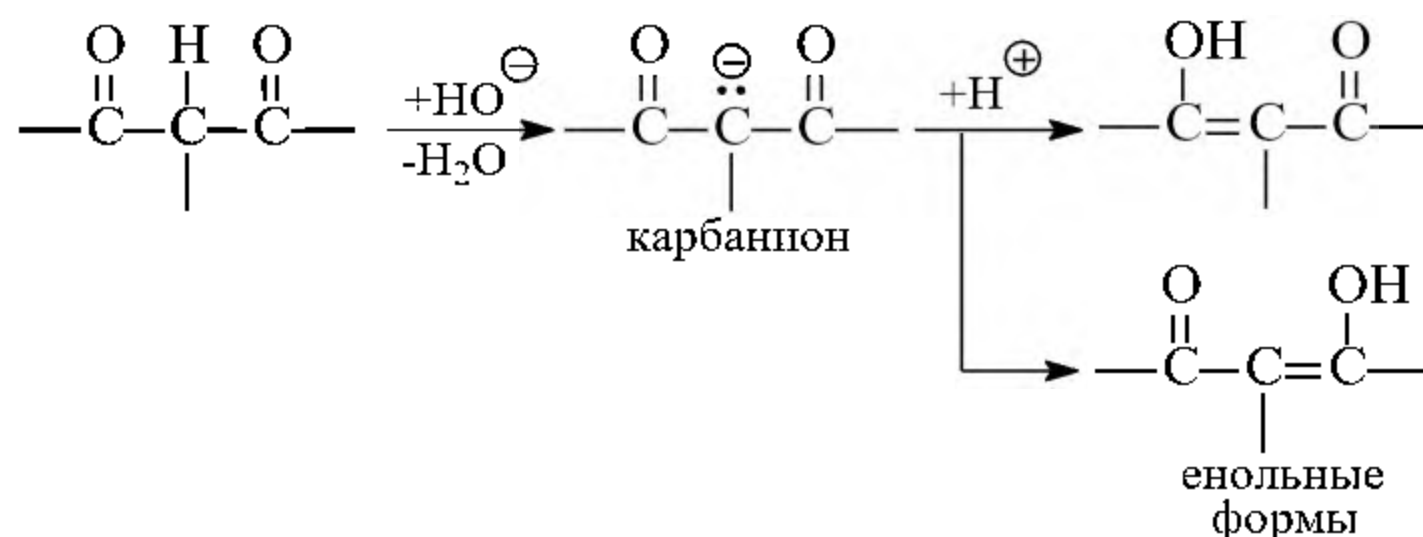
Отличительной особенностью химического строения и свойств β-дикарбонильных соединений является повышенная кислотность атомов водорода СН-связей между карбонильными группами и образование енольной формы:



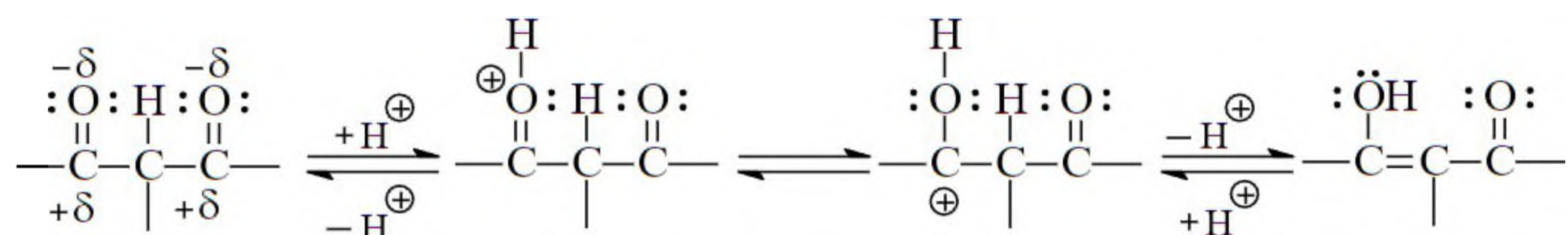
Образующийся под действием сильноосновных реагентов (щелочей, алкоголятов щелочных металлов) карбанион обладает относительной стабильностью за счет делокализации отрицательного заряда среди карбонильных групп (динамический фактор):



Делокализация отрицательного заряда способствует образованию енольной формы β-дикарбонильных соединений:

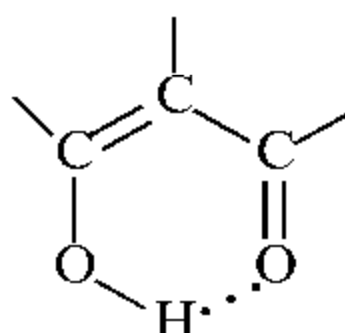


Как и в монокарбонильных соединениях, енольная форма образуется и в кислой среде:



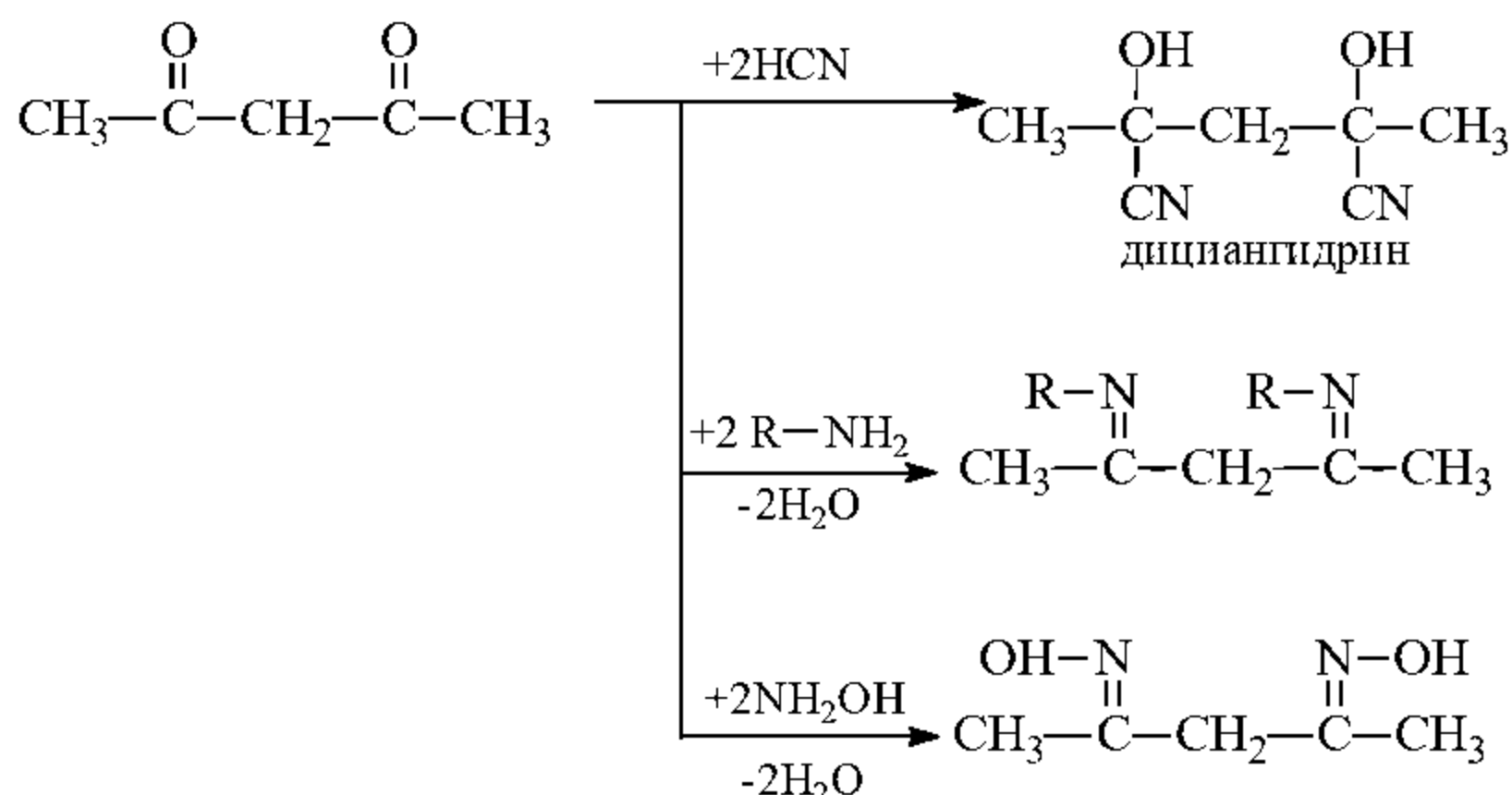
По сравнению с монооксоединениями доля енольной формы в таутомерном равновесии значительно выше, а в случае дополнительной стабилизации является основной.

Образованию енольной формы способствует внутримолекулярная водородная связь между енольным гидроксилом и атомом кислорода карбонильной группы:

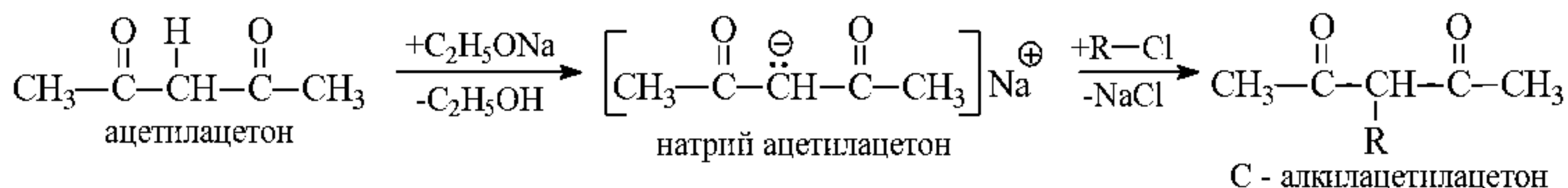


Наличие в растворе β -дикарбонильных соединений двух химических структур обуславливает и химические реакции для каждой из таутомерных форм.

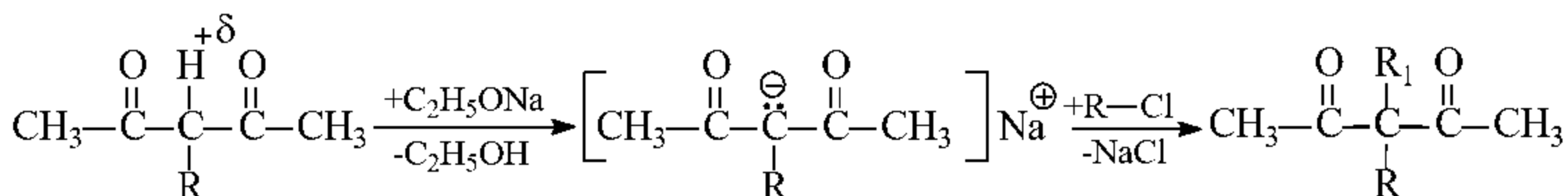
Свойства дикарбонильных групп проявляются в реакциях нуклеофильного присоединения, взаимодействия с производными аммиака (аминами, гидроксиламином, фенилгидразином и др.):



Повышенная кислотность α -СН-связей метиленовой группы способствует последовательному замещению одного или двух атомов водорода на углеводородный радикал при обработке β -дикарбонила этилатом натрия и алкилгалогенидом:

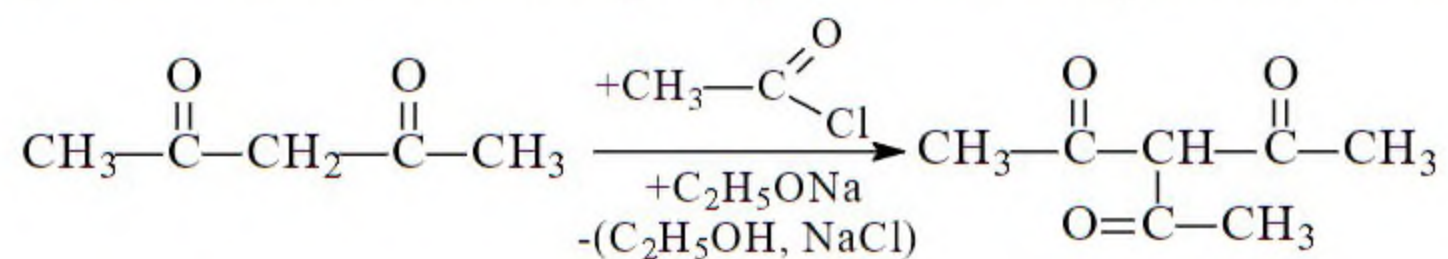


Обработка полученного моноалкилзамещенного (содержащего в своем составе подвижный атом водорода между карбонильными группами) этилатом натрия и алкилгалогенидом приводит к образованию диалкилзамещенного:



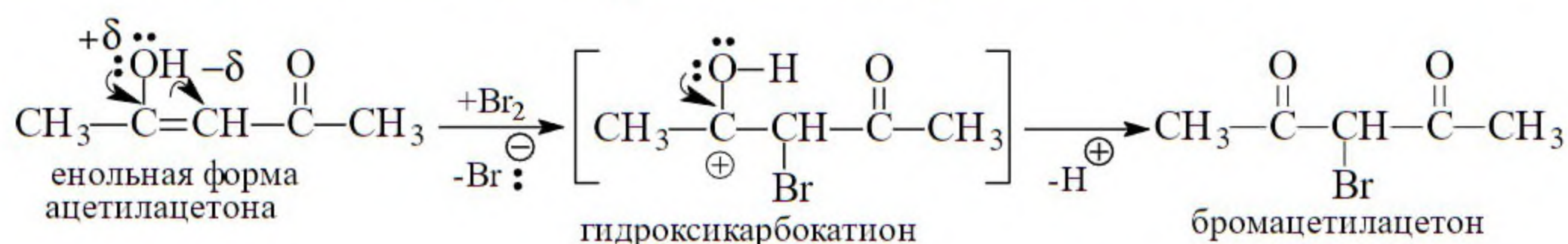
Процесс алкилирования β-дикарбонильного соединения с подвижным атомом водорода в щелочной среде представляет собой реакцию нуклеофильного замещения атома галогена в галогенуглеводородах карбанионом β-дикарбонила.

Взаимодействие β-дикарбонильных соединений с галогенангидридами алифатических кислот в присутствии алкоголята натрия приводит к получению ацилпроизводного:



Для енольной формы характерны реакции двойной углерод-углеродной связи, например галогенирование.

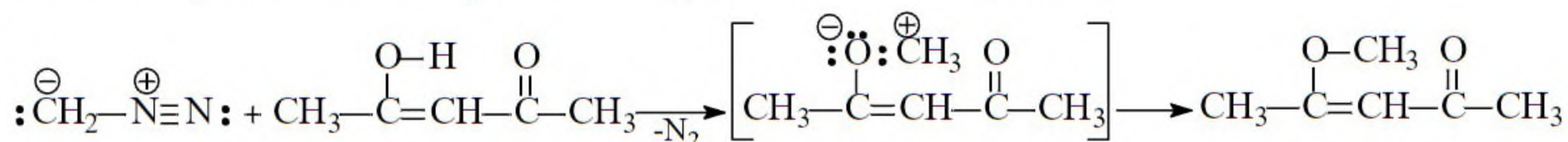
Процесс протекает по механизму электрофильного присоединения молекулы галогена (A_E), но изомеризация промежуточно образующегося гидроксикарбокатиона приводит к образованию карбонильной группы и фактическому замещению протонизированного атома водорода метиленового фрагмента молекулы на галоген:



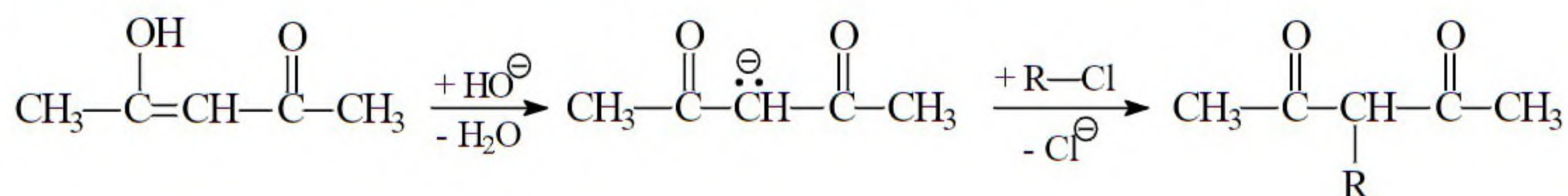
Гидроксильная группа енольной формы алкилируется (только при отсутствии щелочи) сильным метилирующим реагентом кислотного типа — диазومتаном CH₂N₂, имеющим отрицательный заряд на атоме углерода:



В присутствии любого кислотного атома водорода (в том числе микропримесей воды или спиртовой гидроксильной группы) диазометан превращается в метилкарбокатион (кислоту Льюиса), который алкилирует енольный гидроксил:



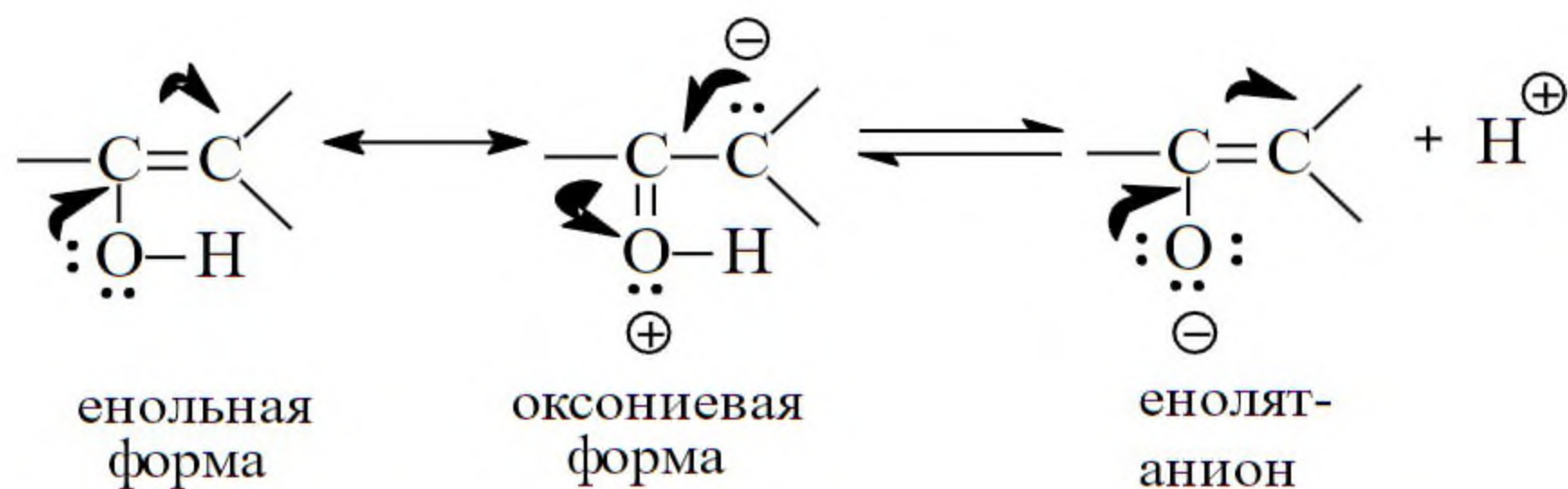
Алкилирование и ацилирование енольного гидроксила в щелочной среде приводят к замещению атомов водорода метиленовой группы из-за протекания конкурирующей реакции и значительно меньшей концентрации таутомерной енольной формы по сравнению с кетонной в большинстве алифатических β-дикарбонильных соединений:



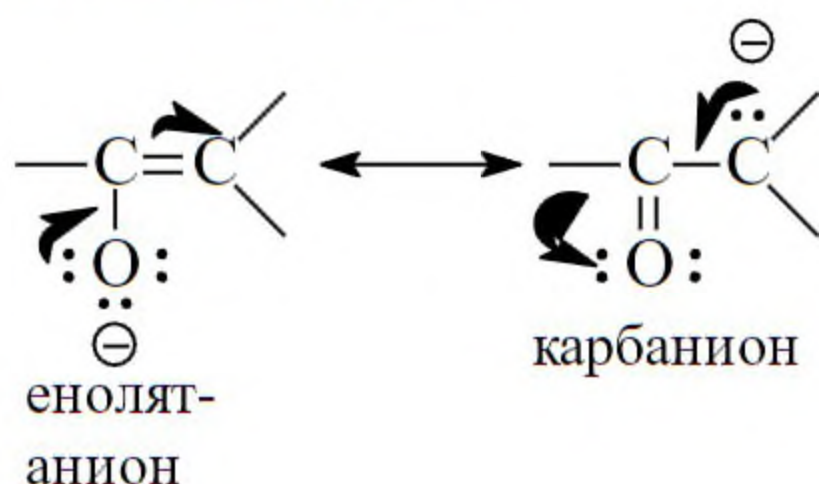
Енольный гидроксил обладает более высокими кислотными свойствами (pK_a = 9) не только по отношению к спиртам (pK_a = 18), но и по отношению к фенолу (pK_a = 10).

Повышенные кислотные свойства енольного гидроксила обусловлены сопряжением неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксила с двойной углерод-углеродной связью, что придает атому кислорода частичный характер оксониевых со-

единений и более кислые свойства атому водорода (статический фактор кислотной диссоциации):

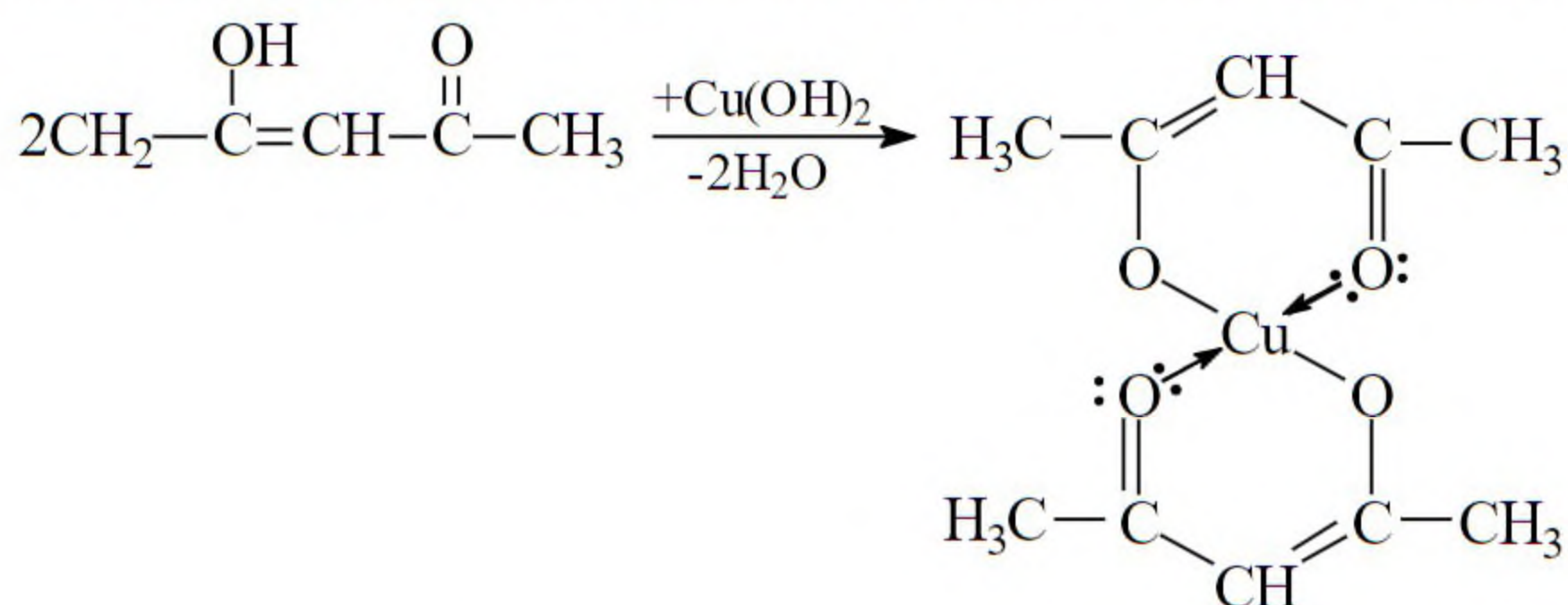


Образованию енолят-аниона способствует делокализация отрицательного заряда атома кислорода на двойную углерод-углеродную связь за счет эффекта $n-\pi$ -сопряжения (динамический фактор кислотной диссоциации):



Следует отметить, что в молекуле фенола наблюдаются аналогичные электронные взаимодействия, но они проявляются в меньшей степени из-за трудности поляризации π -связей стабильного ароматического кольца.

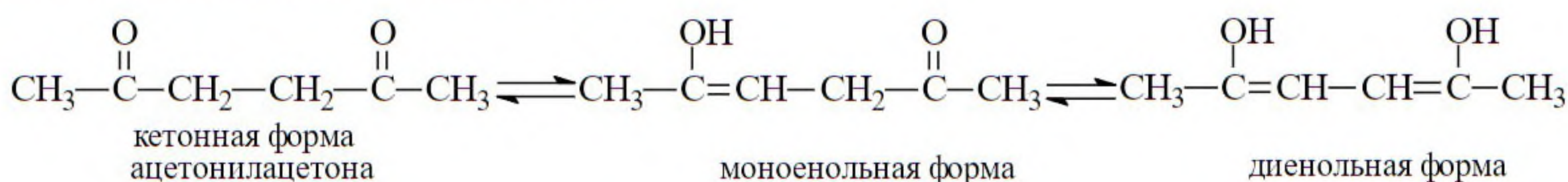
Повышенные кислотные свойства енольного гидроксила проявляются в реакции β -дикарбонильных соединений с гидроокисями d -металлов, приводящей к образованию гликолятов, имеющих структуру комплексных соединений «хелатного» типа:



9.3.2.3. γ -Дикарбонильные соединения

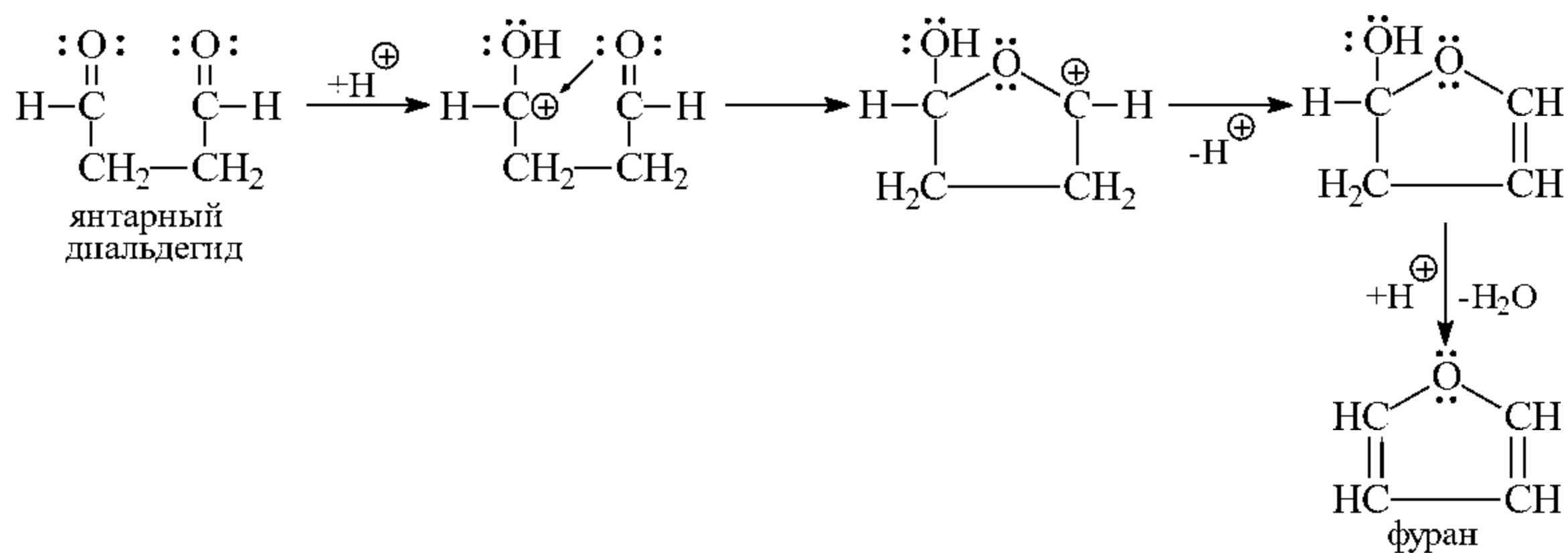
1,4-Диоксосоединения представляют собой бесцветные жидкости (янтарный диальдегид, ацетонилацетон с $t_{\text{пл}} -9^\circ\text{C}$), растворяются в воде, спирте, эфире.

По сравнению с β -дикарбонильными соединениями γ -дикарбонилы енолизированы в значительно меньшей степени:



1,4-Диоксосоединения проявляют все свойства карбонильных соединений, а отличительной особенностью этих веществ является легкость образования пятичленных

гетероциклов в кислой среде из-за близкого расположения в пространстве карбонильных групп:



(см. главу «Гетероциклические соединения»).

ГЛАВА 10. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

10.1. Классификация

Карбоновыми кислотами называются органические соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

В зависимости от природы и строения углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты подразделяют на ациклические алифатические (насыщенные или ненасыщенные), алициклические (насыщенные или ненасыщенные), ароматические и гетероциклические.

Алифатические карбоновые кислоты называют жирными, поскольку многие из них были обнаружены и выделены из состава жиров.

Карбоксильная группа определяет основность кислоты, и поэтому в зависимости от количества карбоксильных групп различают одноосновные, двухосновные, трехосновные, а в общем случае — многоосновные карбоновые кислоты.

Фрагмент молекулы кислоты без гидроксильной группы (RCO—) называют ацильным (кислотным) радикалом, а фрагмент молекулы кислоты без атома водорода гидроксильной группы (RCOO—) — кислотным остатком.

Замена атома водорода гидроксильной группы или самой гидроксильной группы на другие атомы или группу атомов приводит к образованию следующих основных про-

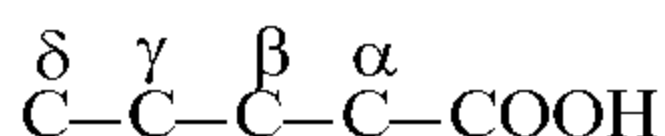
изводных кислот: солей ($\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$), ангидридов ($\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{—R}$), галогенангидридов ($\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Hal} \end{smallmatrix}$), сложных эфиров ($\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O—R}_1 \end{smallmatrix}$), пероксидов ($\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O—OH}$, $\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O—O—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{—R}$), амидов ($\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2$, $\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHR}_1$, $\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NR}_1\text{R}_2$), нитрилов ($\text{R—C}\equiv\text{N}$).

10.2. Одноосновные насыщенные и ароматические карбоновые кислоты

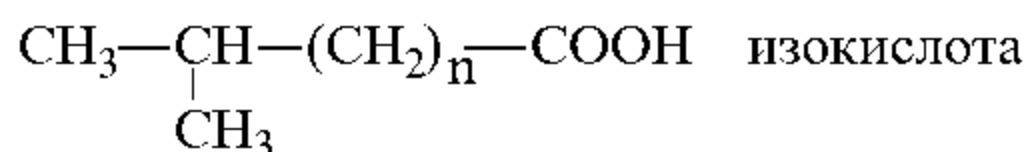
10.2.1. Номенклатура. Изомерия

Для наименования карбоновых кислот широко применяются тривиальные названия, которые часто связаны с первыми источниками их получения: муравьиная — *formica* (лат.) — муравей; уксусная — *acetum* (лат.) — уксус; пропионовая — *proto pion* (греч.) — первый жир; масляная — *butyrum* (лат.) — масло; валериановая — корень валерианы и т. д.

Положение заместителей в углеводородном радикале замещенных карбоновых кислот указывают обозначением атомов углерода цепи греческими буквами:



Приставка *изо-* используется для обозначения разветвленных кислот, содержащих в качестве разветвления метильную группу на удаленном от карбоксильной группы конце цепи:

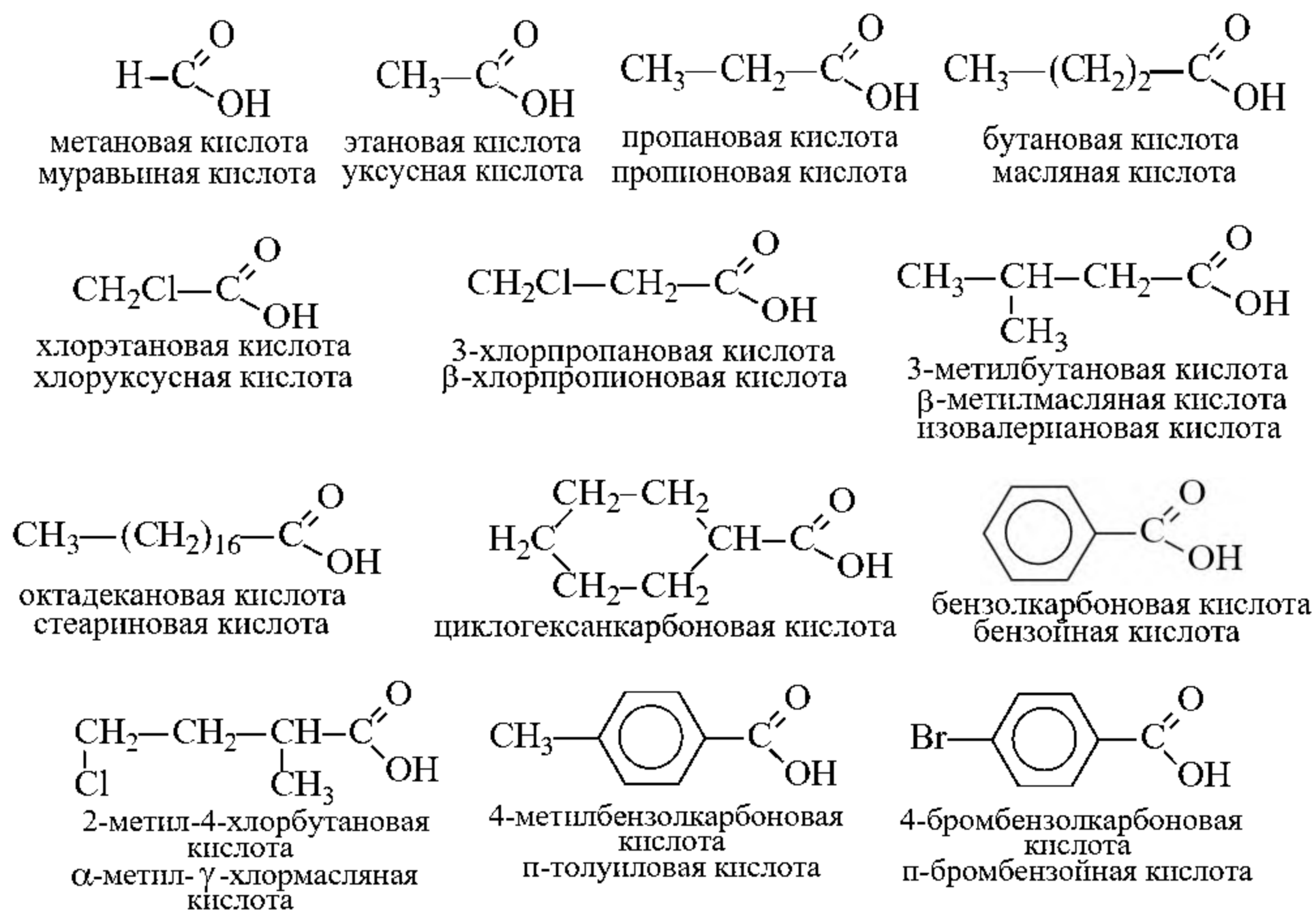


В некоторых случаях алифатические кислоты называют как производные уксусной кислоты:



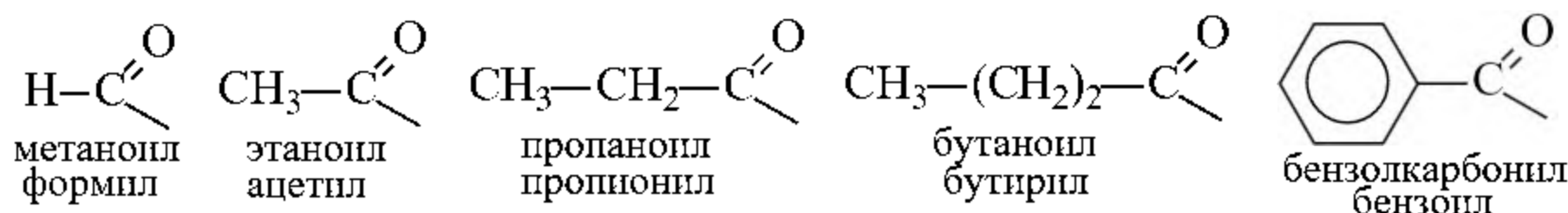
По систематической номенклатуре ИЮПАК названия карбоновых кислот образуются из наименования соответствующего углеводорода с добавлением окончания -овая и слова «кислота» с тем же числом углеродных атомов, что и главная цепь кислоты с включением углерода карбоксильной группы. При этом углеродная главная цепь нумеруется с атома углерода карбоксильной группы. Фрагменты молекулы, не вошедшие в главную цепь, рассматриваются как заместители и указываются в названии в виде приставок с указанием их места присоединения к главной цепи. Если углерод карбоксильной группы не может быть включен в состав главной цепи, то карбоксильная группа рассматривается в качестве заместителя и может быть названа с использованием окончания -карбоновая и слова «кислота» или приставкой карбокси- и указанием места присоединения. Номенклатура ИЮПАК разрешает использование тривиального названия «бензойная кислота» для бензолкарбоновой кислоты.

Ниже представлены примеры названий некоторых насыщенных алифатических и ароматических карбоновых кислот:



Названия карбоксилат-анионов, образующихся при диссоциации карбоновых кислот, образуют из названий кислот, заменяя -овая на -оат-анион.

Ацильные радикалы (ацилы) называют заменой -овая или -карбоновая на -оил или -карбонил. Для построения названий некоторых простейших ацильных радикалов используют тривиальные наименования:



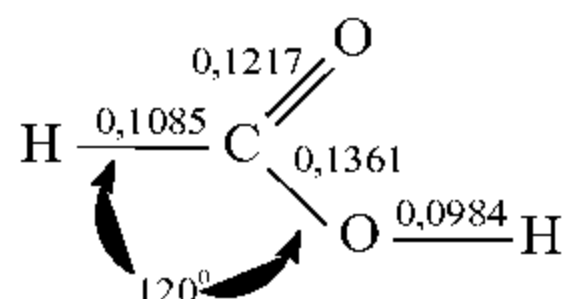
Изомерия монокарбоновых кислот обусловлена только изомерией углеводородного радикала.

10.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций монокарбоновых кислот

Свойства карбоновых кислот определяются в первую очередь наличием в структуре молекулы карбоксильной группы и зависят от природы связей и строения углеводородного радикала.

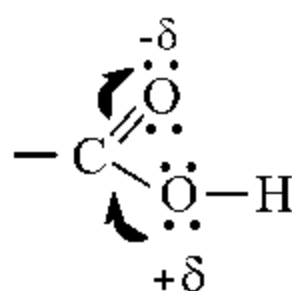
Карбоксильная группа содержит атом углерода и оба атома кислорода в sp^2 -гибридизации, образующих плоскостное строение с валентными углами 120° .

На примере муравьиной кислоты структурная формула карбоксильной группы имеет следующее строение (длина связей указана в нм):

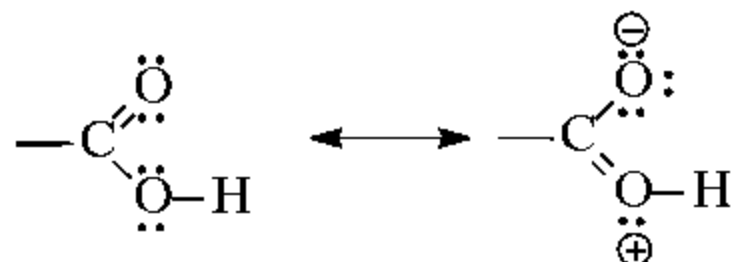


Карбоксильная группа $-\text{COOH}$ содержит одновременно в своем составе карбонильную и гидроксильную группы, и поэтому карбоновые кислоты сохраняют некоторые свойства оксо- и гидроксилсодержащих соединений с учетом взаимного влияния функциональных групп.

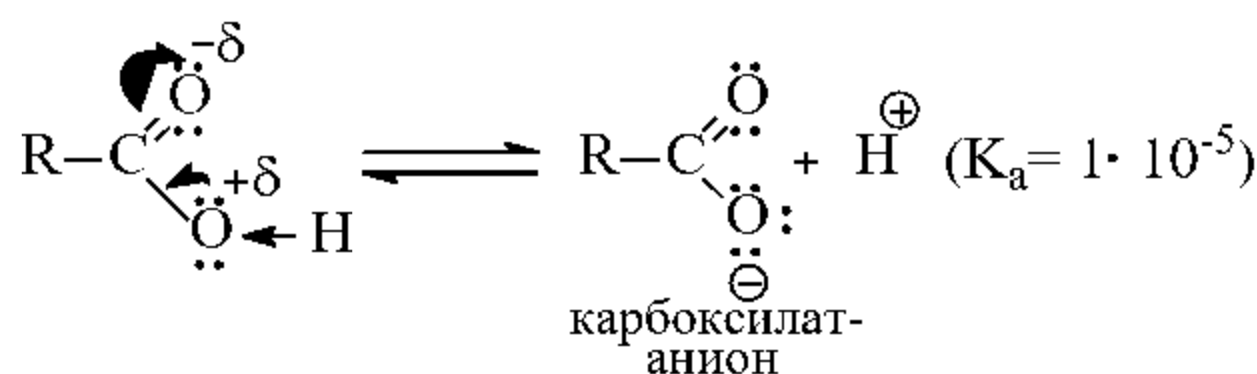
Наличие гидроксильной группы у ненасыщенного атома углерода карбонила обуславливает эффект $n-\pi$ -сопряжения одной из неподеленных пар электронов атома кислорода гидроксила с поляризованной π -связью карбонила с образованием повышенной электронной плотности на карбонильном атоме кислорода и частичного положительного заряда на атоме кислорода гидроксильной группы:



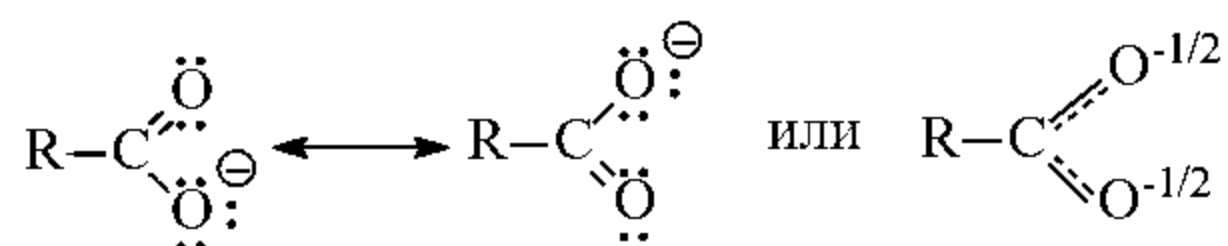
Распределение электронной плотности в карбоксильной группе может быть представлено следующими резонансными структурами (статический фактор поляризации связей):



Появление частичного положительного заряда на атоме кислорода гидроксила вызывает значительную поляризацию $\text{O}-\text{H}$ -связи и резкое возрастание кислотности:

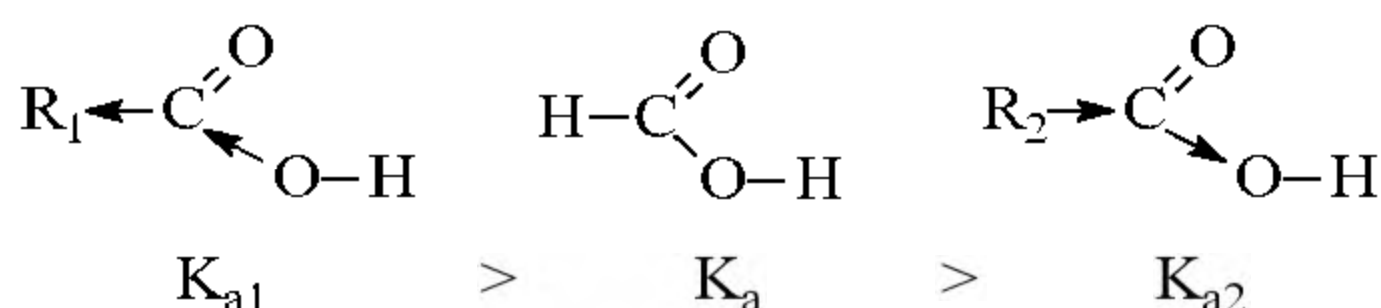


Образовавшийся карбоксилат-анион стабилизируется за счет делокализации отрицательного заряда на двух атомах кислорода карбоксилатной группы (динамический фактор):

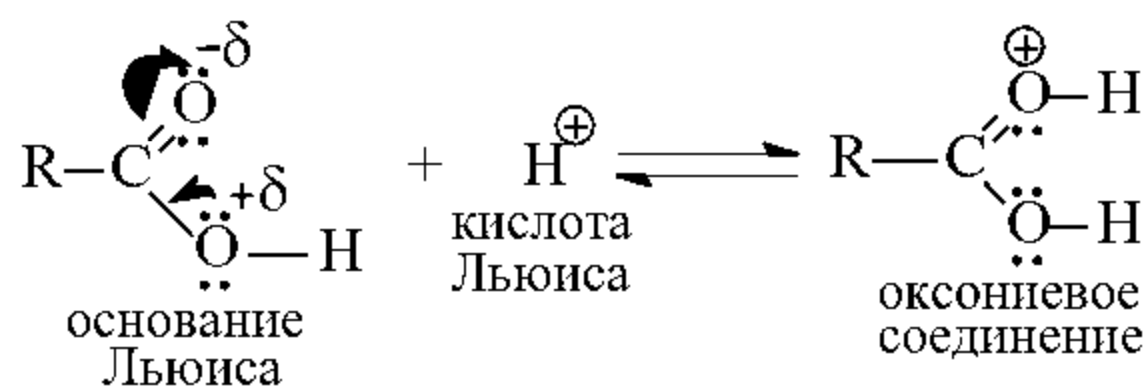


Именно эти два эффекта (n - π -сопряжение и делокализация отрицательного заряда) вызывают значительное увеличение кислотности гидроксильной группы с $K_a = 1 \cdot 10^{-18}$ для спиртов до $1 \cdot 10^{-5}$ для карбоновых кислот, хотя кислотность ОН-связи увеличивается и под действием $-I$ -эффекта карбонильной группы.

Кислотные свойства карбоновых кислот зависят от величины частичного положительного заряда карбоксильного атома углерода: чем заряд выше, тем в большей степени происходит кислотная диссоциация гидроксила. Из этого следует, что увеличение электронодонорных свойств углеводородного радикала уменьшает кислотные свойства карбоксила, а увеличение электроноакцепторных свойств — увеличивает константу кислотной диссоциации:



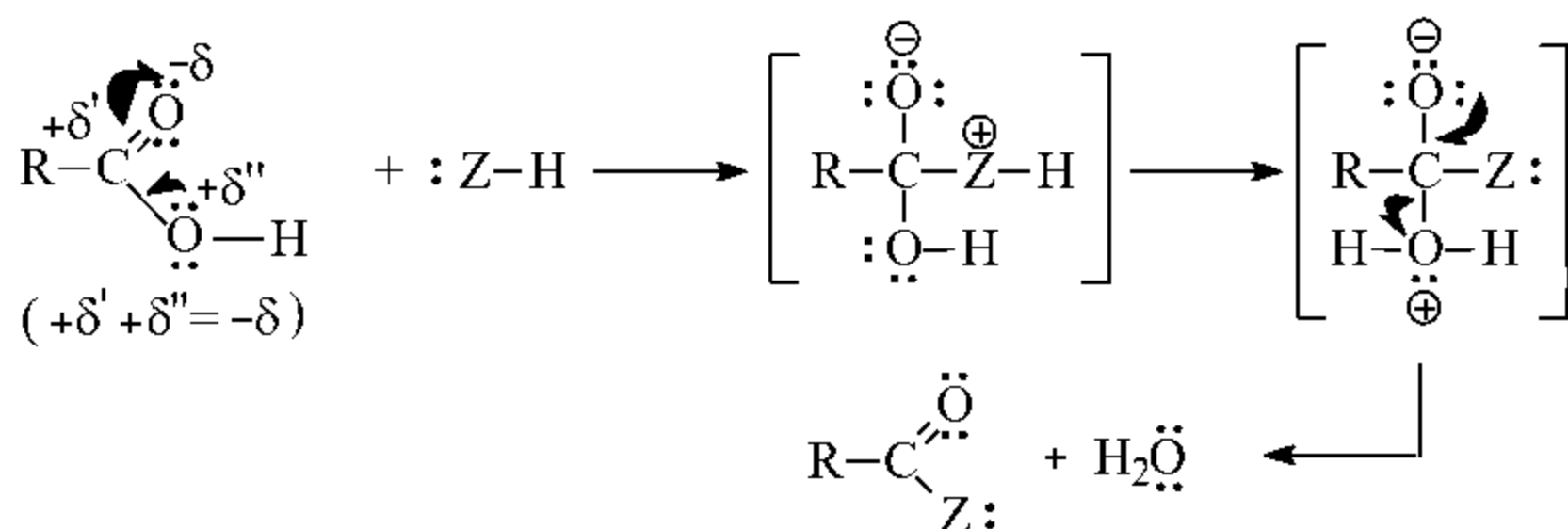
Как и оксосоединения, карбоновые кислоты обладают основными свойствами за счет повышенной электронной плотности на атоме кислорода карбонила, которые усиливаются под действием n - π -сопряжения с гидроксилом:




Необходимо отметить, что n - π -сопряжение в карбоксильной группе уменьшает электрофильные свойства карбоксильного атома углерода по сравнению с карбонильным, уменьшается кратность π -связи карбоксила и ее влияние на поляризацию α -СН-связей углеводородного радикала.

Электроотрицательный характер атомов кислорода карбоксильной группы и электрофильные свойства углерода способствуют протеканию реакции нуклеофильного замещения у ненасыщенного атома углерода (S_N) с гетеролитическим расщеплением связи С-ОН.


В присутствии сильного нуклеофила (аммиак, амины) карбоновые кислоты вступают в реакцию нуклеофильного замещения:



$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\overset{+\delta'}{\text{C}}=\overset{-\delta}{\text{O}}-\overset{+\delta''}{\text{O}}-\text{H} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\text{катализатор}} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2 \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2 \\
 \text{оксониное} \quad \text{дигидроксикарбокатион} \\
 \text{соединение} \\
 \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2 + \text{:X-H} \xrightleftharpoons{\quad} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2\text{-X-H} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2\text{-X:} \\
 \text{H}-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{H} \\
 \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2\text{-X:} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2\text{-X:} + \text{H}_2\text{O}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccc} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{H} \end{array} & < & \begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array} & < & \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} \\ \text{карбоновая} & & \text{ангидрид} & & \text{хлорангидрид} \\ \text{кислота} & & \text{карбоновой} & & \text{карбоновой} \\ & & \text{кислоты} & & \text{кислоты} \end{array}$$

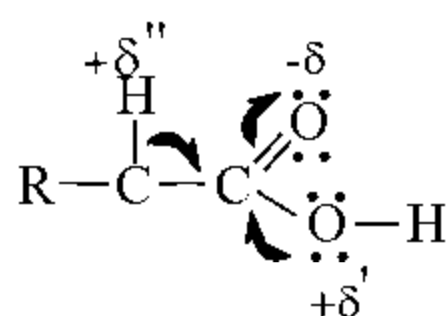


уменьшение π - π -сопряжения из-за
-M- и -I-эффектов ацильной группы

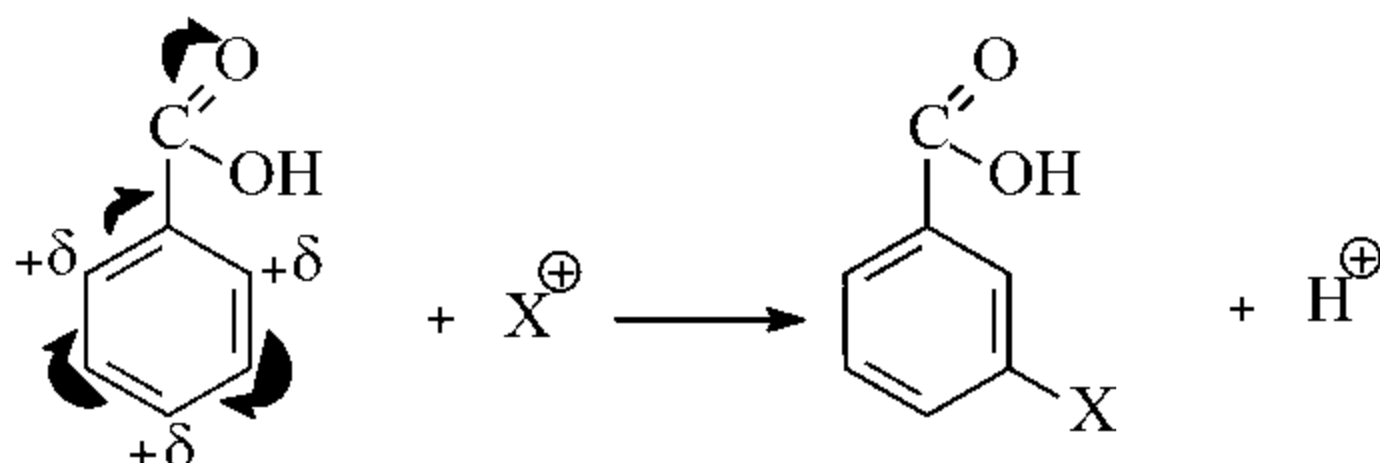


уменьшение π - π -сопряжения из-за
более высоких электроотрицательных
свойств галогена (-I-эффект больше +M-эффекта)

309



В ароматических кислотах карбоксильная группа и ее производные дезактивируют бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения за счет уменьшения электронной плотности π -связей, особенно в орто- и пара-положениях (заместитель II рода). Поэтому бензойная кислота и ее производные вступают в реакции электрофильного замещения с меньшей скоростью, чем бензол, с преимущественным образованием мета-изомеров:



(См. главу «Ароматические углеводороды».)

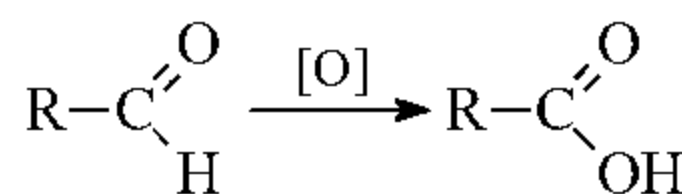
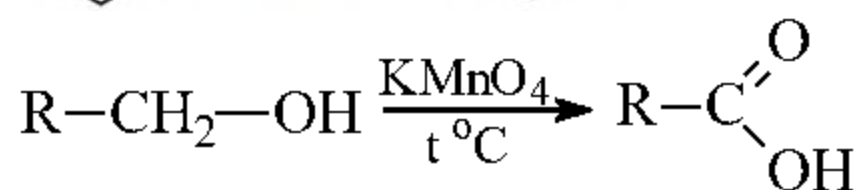
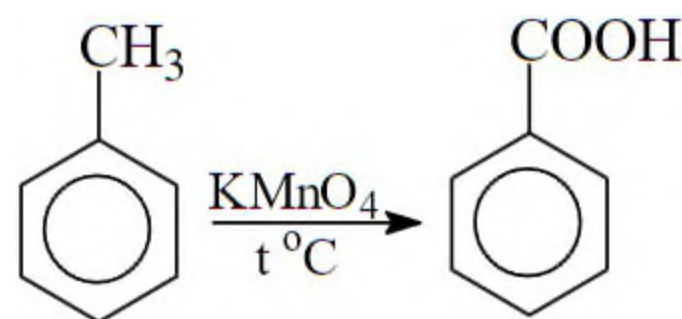
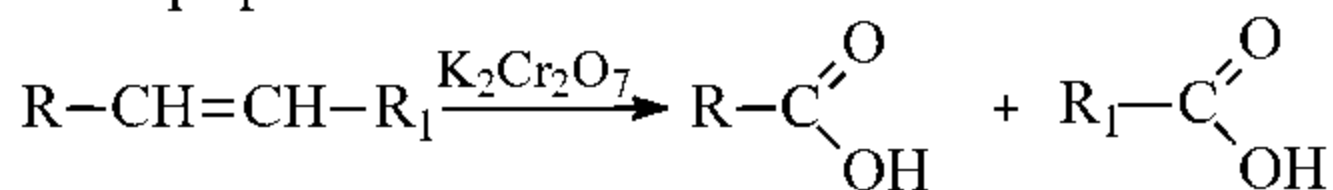
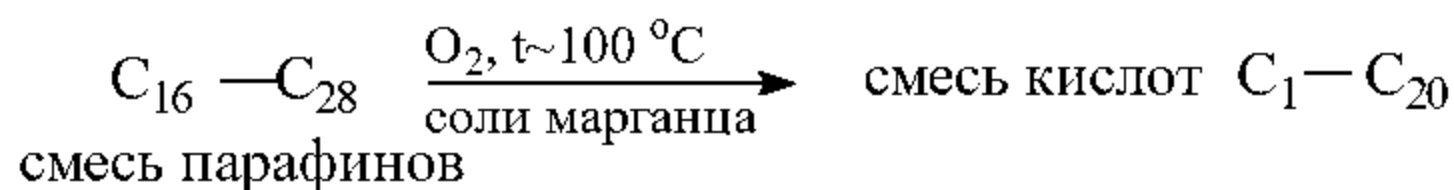
10.2.3. Способы получения монокарбоновых кислот

Карбоновые кислоты широко распространены в природе как в свободном состоянии, так и в виде структурных компонентов ряда природных органических соединений. Несмотря на это, их получение из природных источников, как правило, большого практического значения не имеет, за исключением некоторых насыщенных и ненасыщенных высших жирных кислот нормального строения с четным числом атомов углерода, выделяемых из природных триглицеридов при их гидролизе (см. главу «Липиды»).

Основное количество карбоновых кислот получают синтетическими способами.

10.2.3.1. Окисление органических соединений

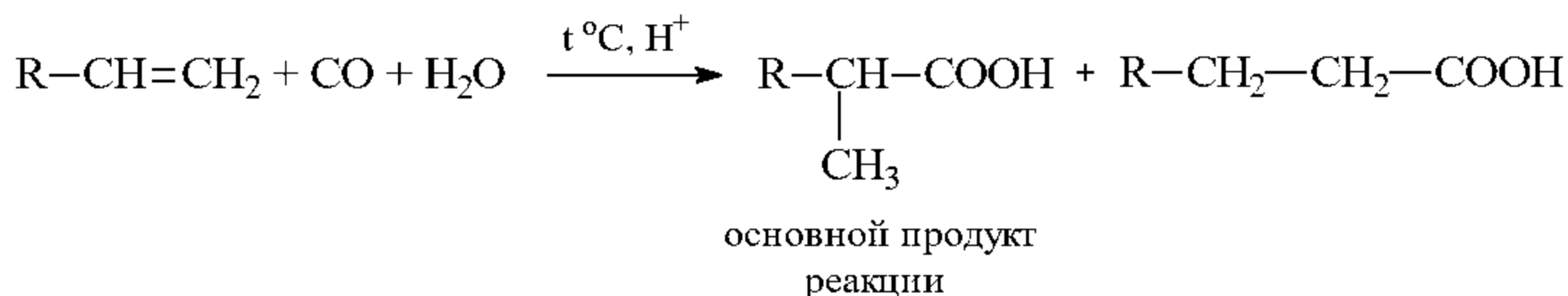
Карбоновые кислоты можно получать при окислении алканов, алкенов, ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов и кетонов:



Эти методы имеют большое практическое значение и широко применяются в технике и лабораторной практике.

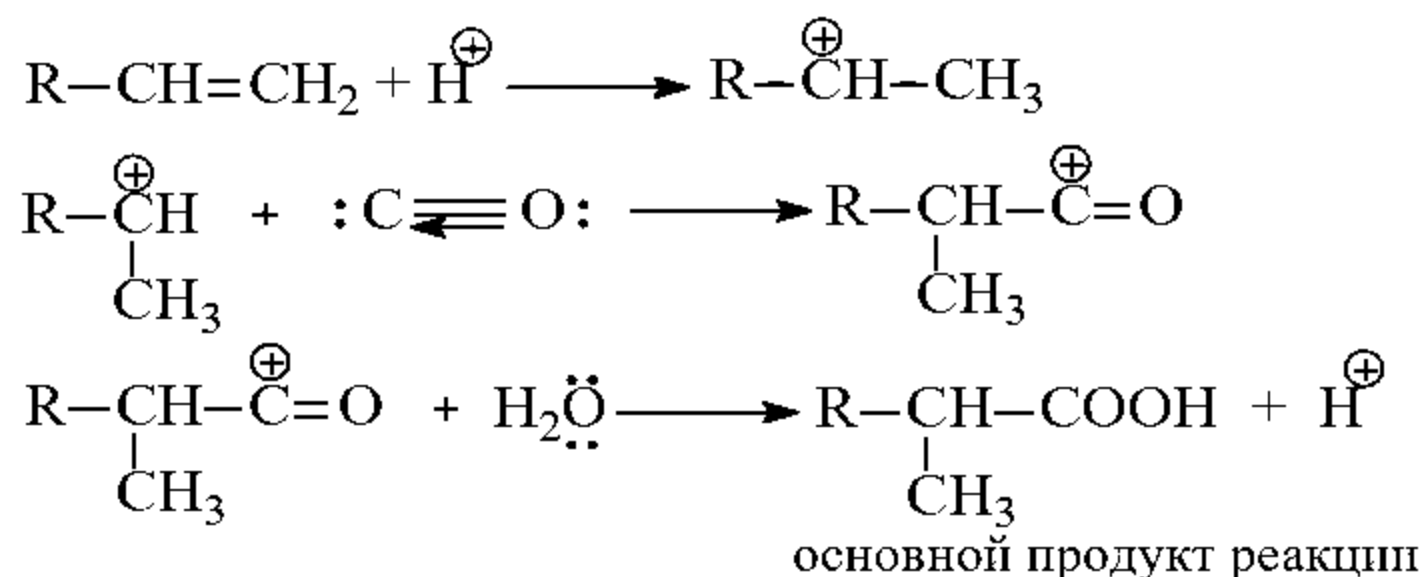
10.2.3.2. Оксосинтез

Карбоновые кислоты могут быть получены при взаимодействии алкенов с оксидом углерода и водой по методу Коха (1955):



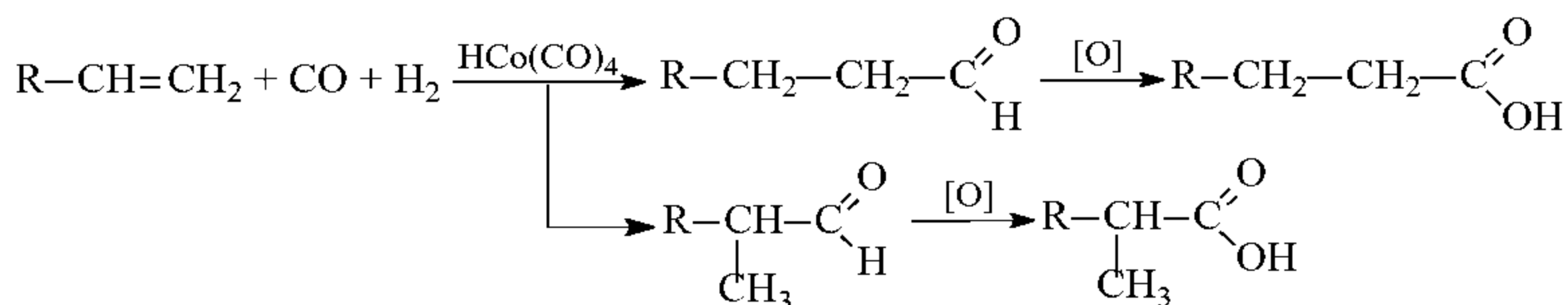
Реакция протекает при температуре 50–100°C, давлении до 10 МПа, катализатор — сильные кислоты (H₂SO₄, H₃PO₄, BF₃).

Предполагают, что в кислой среде в качестве промежуточных продуктов образуются наиболее стабильные вторичные карбо- и ацилкатионы, которые далее реагируют с неподеленной парой электронов атома углерода оксида углерода с образованием ацилий-катиона и далее — с водой:



Из неразветвленных алкенов получают вторичные карбоновые кислоты, одновременно под действием кислотных катализаторов протекают реакции изомеризации промежуточно образующихся карбокатионов с образованием изомерных карбоновых кислот.

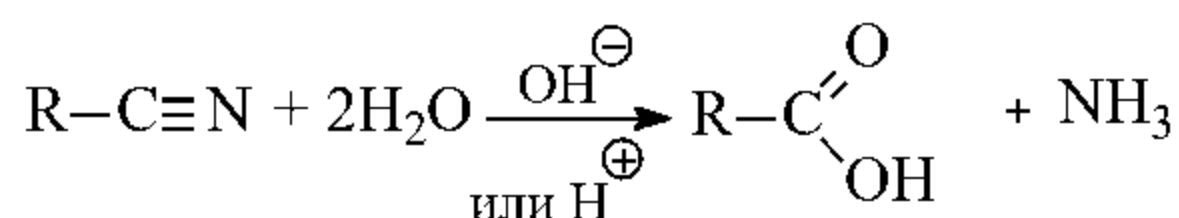
Кислоты могут быть получены и окислением альдегидов, получаемых оксосинтезом из алкена, оксида углерода и водорода:



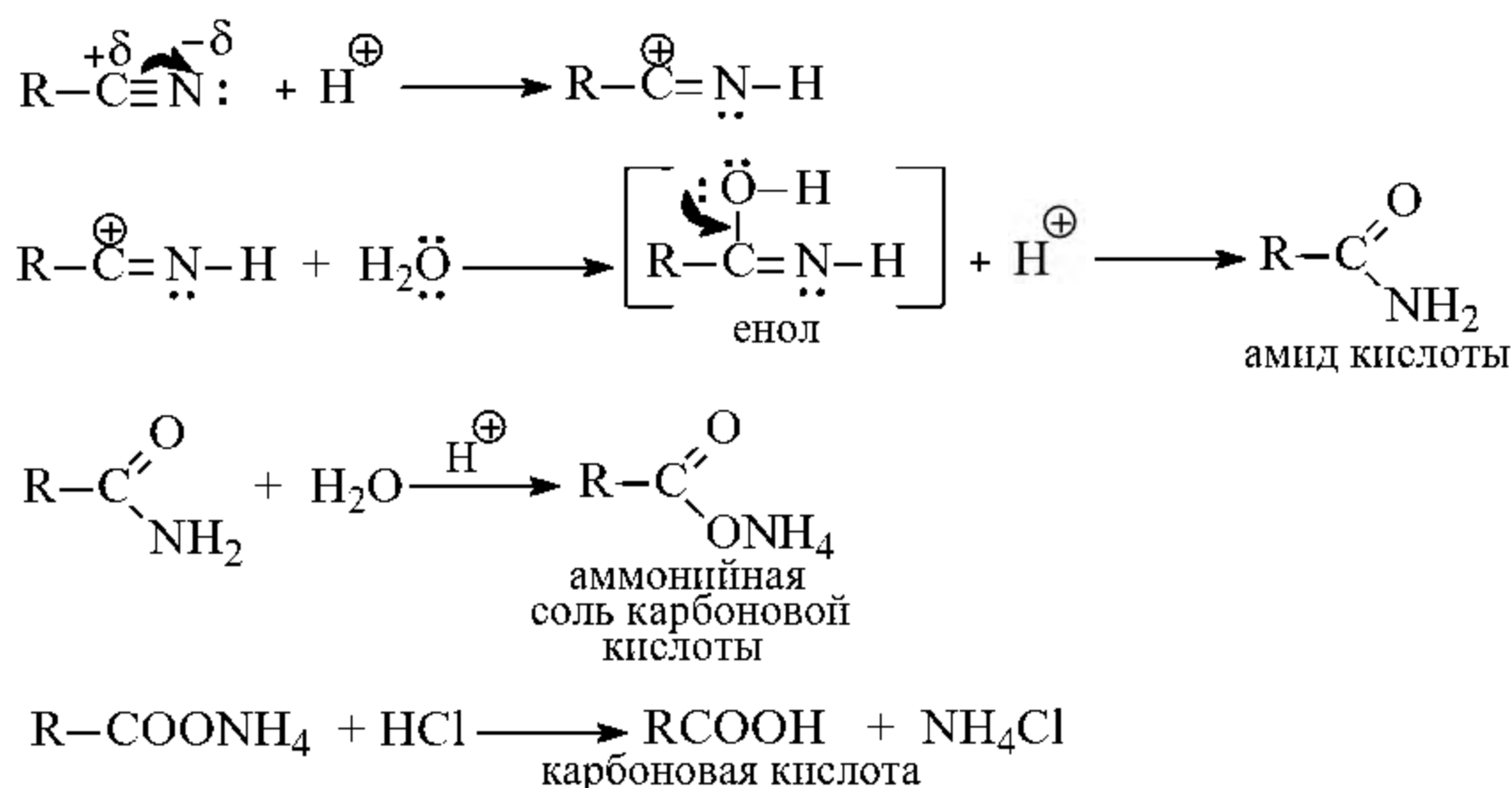
(См. главу «Алкены».)

10.2.3.3. Гидролиз нитрилов

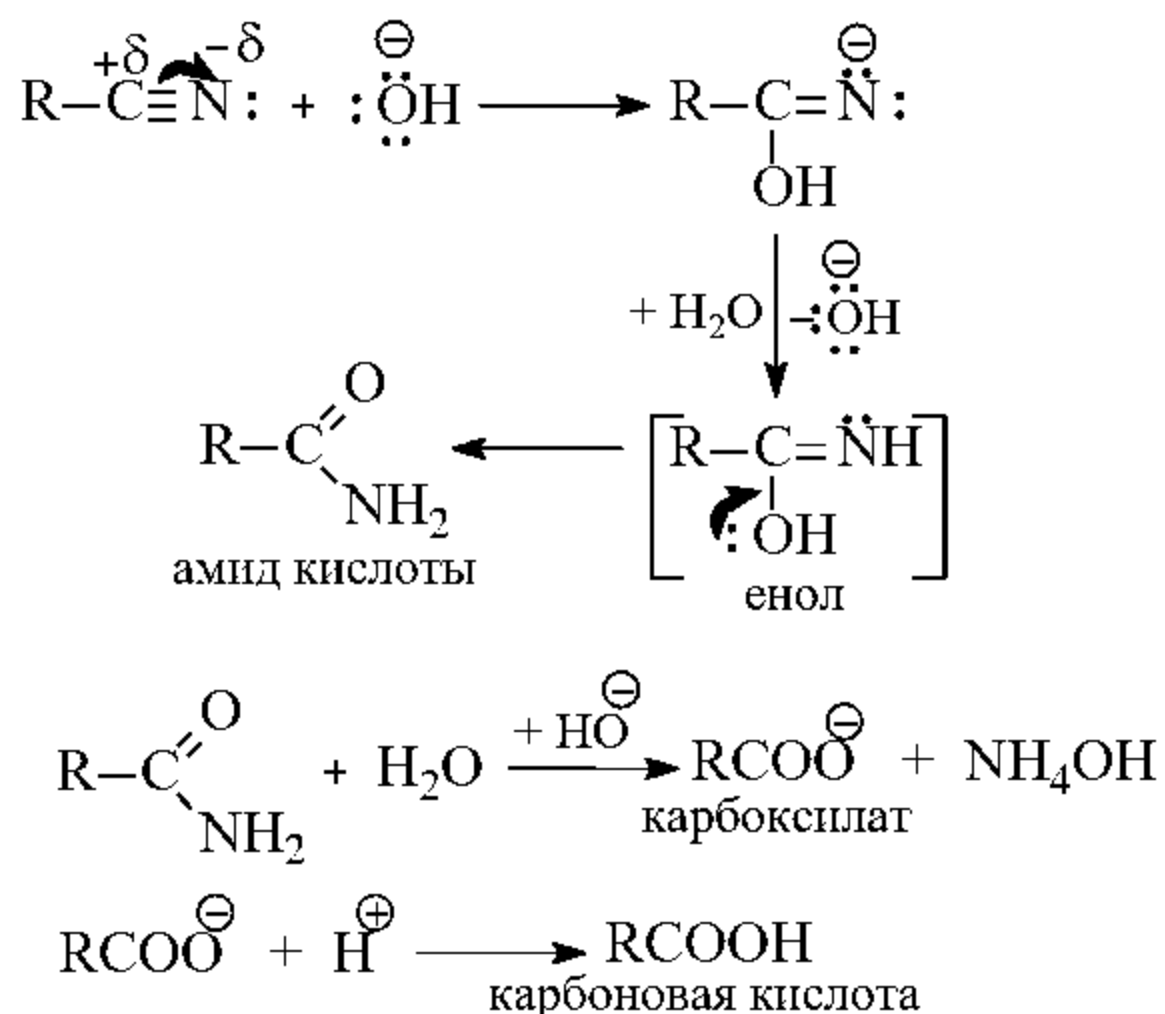
При нагревании нитрилов (R-C≡N и Ar-C≡N) с водными растворами щелочей или кислот они гидролизуются до карбоновых кислот с выделением аммиака:



В кислой среде аммиак выделяется в виде аммонийной соли карбоновой кислоты:



В щелочной среде нитрил гидролизуется до карбоксилата щелочного металла и гидроокиси аммония:

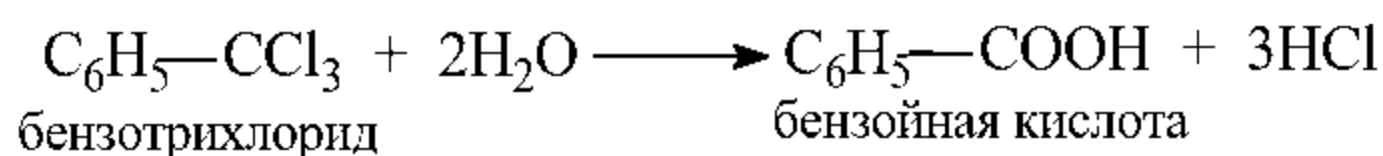


Исходные нитрилы получают из галогенуглеводородов взаимодействием с цианидом щелочного металла (NaCN или KCN) или присоединением синильной кислоты к алкенам, алкинам или карбонильным соединениям.

10.2.3.4. Гидролиз тригалогенуглеводородов

Гидролиз тригалогенопроизводных углеводородов, содержащих атомы галогена у одного углеродного атома, приводит к образованию карбоновых кислот.

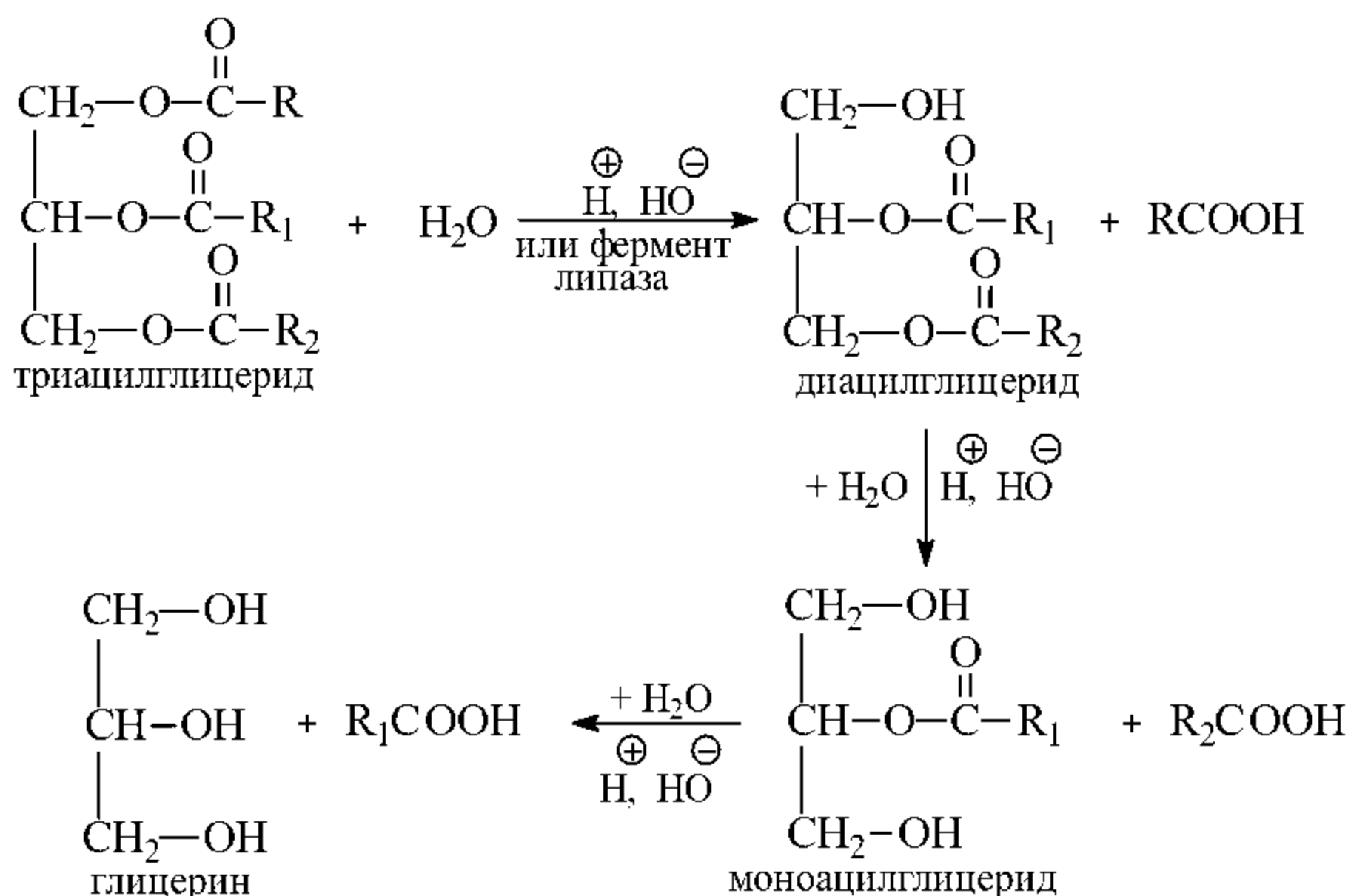
В качестве тригалогенуглеводородов обычно применяют легко синтезируемые соединения, например бензотрихлорид:



Бензотрихлорид гидролизуется водой при нагревании в присутствии кислот или щелочей (подробнее условия гидролиза описаны в главе «Галогенуглеводороды»).

10.2.3.5. Гидролиз сложных эфиров (триацилглицеридов)

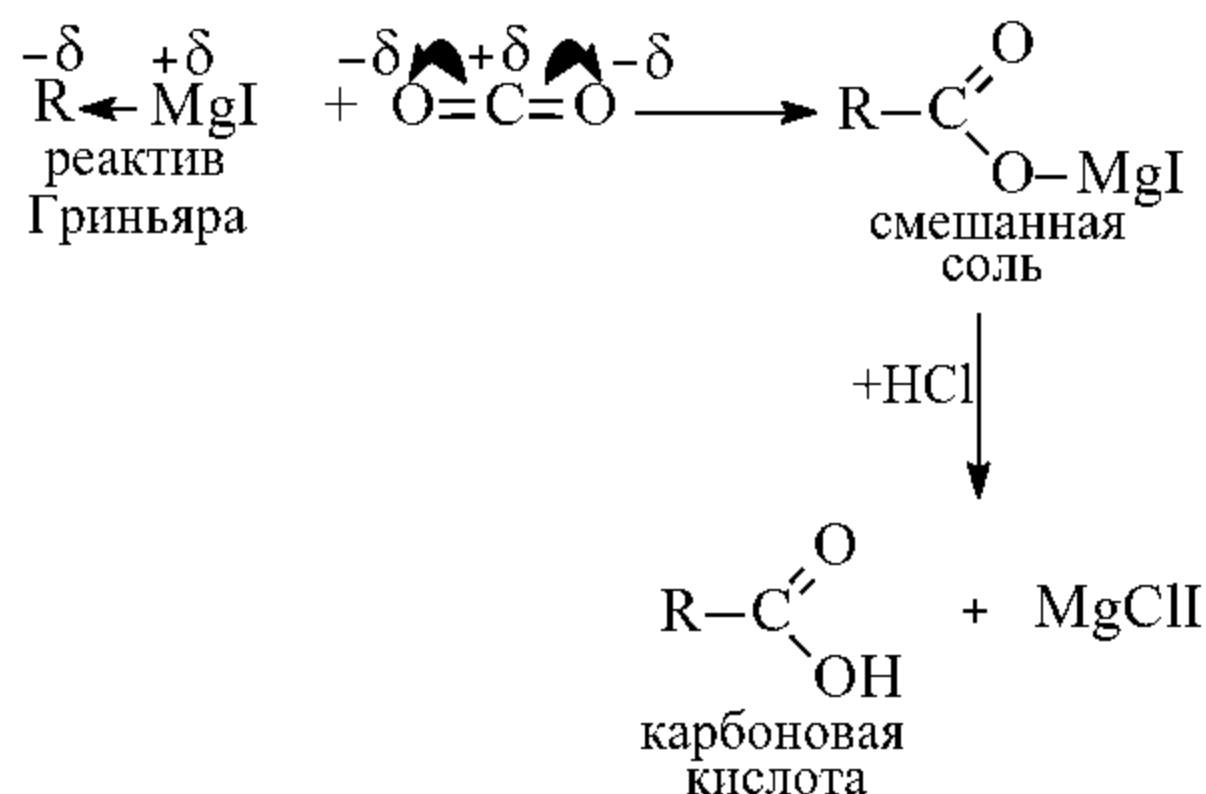
Реакция широко применяется для получения высокомолекулярных (C₁₄–C₂₂) карбоновых кислот, имеющих, как правило, прямую углеродную цепочку. Гидролиз протекает ступенчато:



где RCOOH, R₁COOH, R₂COOH — высокомолекулярные жирные кислоты.

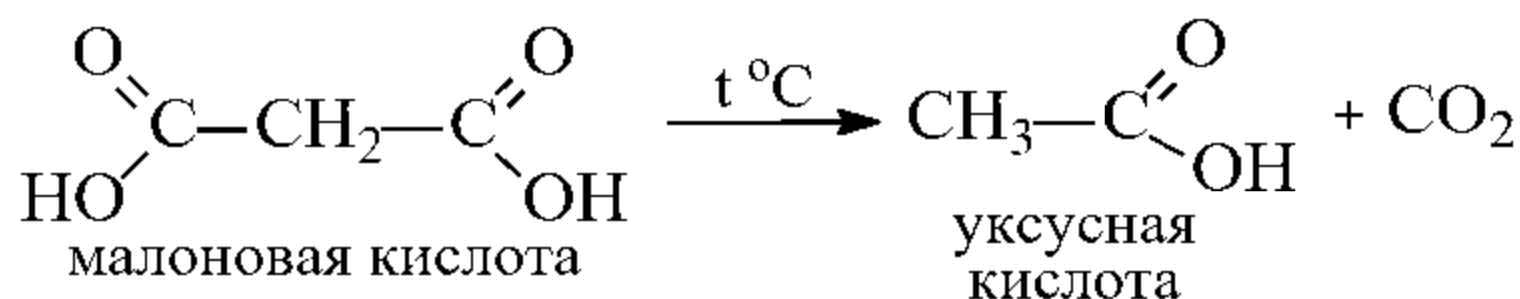
10.2.3.6. Карбоксилирование металлоорганических соединений

При действии на магниорганические соединения (реактив Гриньяра) диоксида углерода образуются смешанные соли карбоновых кислот, которые при взаимодействии с сильными минеральными кислотами превращаются в карбоновые кислоты:



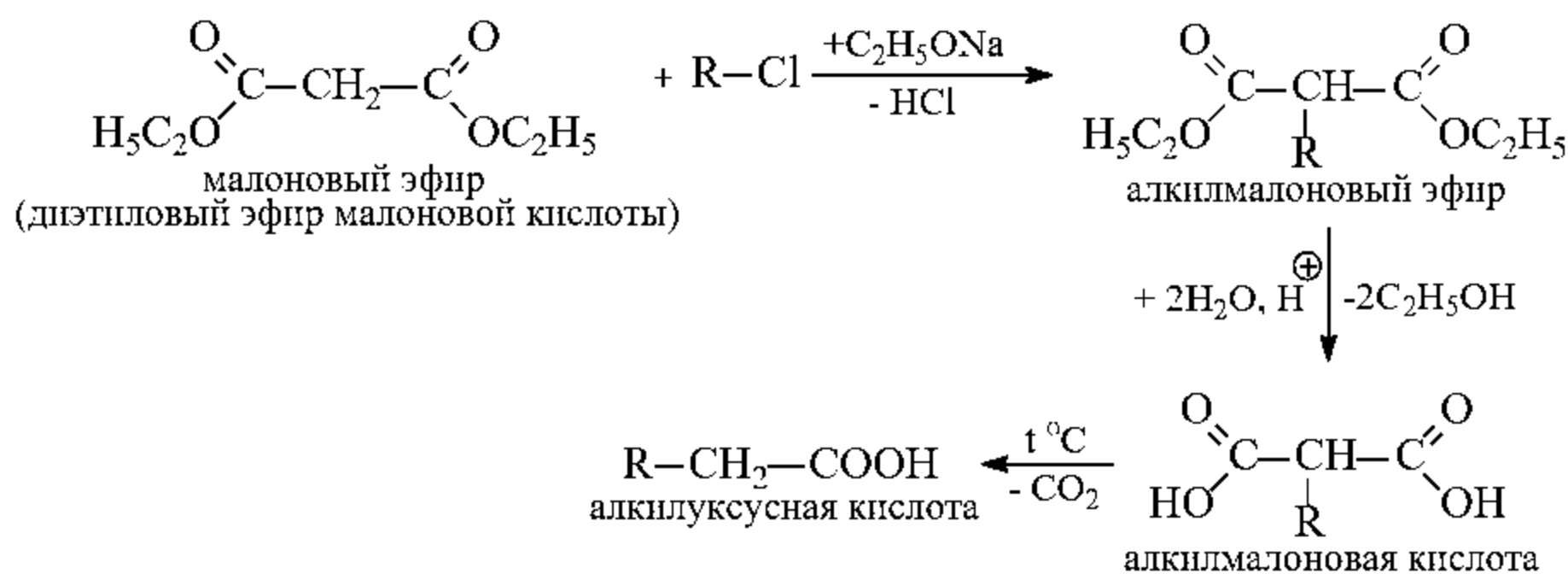
10.2.3.7. Декарбоксилирование двухосновных органических кислот

Малоновая кислота при нагревании легко разлагается с выделением CO₂ и образованием одноосновной кислоты:



10.2.3.8. Синтез с использованием малонового эфира

Малоновый эфир (диэтиловый эфир малоновой кислоты) замещает атомы водорода метиленовой группы на алкильные радикалы, а образующаяся при гидролизе эфира алкилмалоновая кислота декарбоксилируется при нагревании с образованием алкилуксусной кислоты:



(См. раздел «Сложные эфиры карбоновых кислот».)

10.2.4. Физические свойства монокарбоновых кислот

Молекулы карбоновых кислот являются полярными соединениями, способными образовывать водородные связи друг с другом и с молекулами других типов (водой, спиртами, эфирами). Полярность молекул определяется долей карбоксильной группы в молекулярной массе кислоты. С увеличением молекулярной массы вклад карбоксильной группы в межмолекулярные взаимодействия уменьшается, а неполярные взаимодействия углеводородных радикалов за счет сил Ван-дер-Ваальса увеличиваются.

В соответствии с природой сил межмолекулярного взаимодействия первые три кислоты (C_1 – C_3) представляют собой подвижные жидкости с резким запахом, начиная с C_4 (масляная кислота) — маслянистые жидкости с неприятным запахом (запах прогорклого сливочного масла), а с C_{10} — твердые вещества, не имеющие запаха.

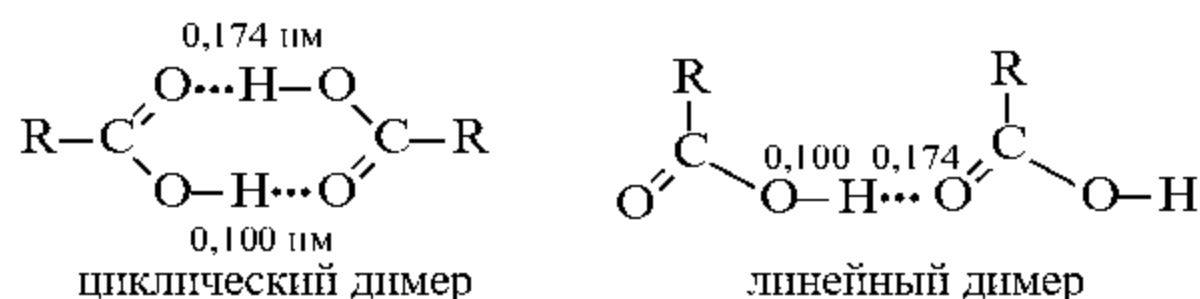
Из-за отсутствия в составе молекул кислот хромофорных групп все они являются бесцветными веществами (в твердом состоянии имеют белый цвет).

Низкомолекулярные кислоты C_1 – C_3 хорошо растворимы в воде, с увеличением молекулярной массы растворимость резко падает (C_4 – C_5 — плохо растворимы в воде, а кислоты C_6 и с большим числом атомов углерода — практически нерастворимы).

Растворимость в неполярных растворителях увеличивается с повышением молекулярной массы кислоты.

Основные физические свойства монокарбоновых кислот представлены в таблице 17.

Физические свойства карбоновых кислот во многом определяются их способностью к ассоциации с образованием линейных или циклических димеров за счет водородных связей (энергия водородной связи $\approx 29,3$ кДж/моль):



Водородная связь, образуемая водородом гидроксильной группы одной молекулы карбоновой кислоты с карбонильным кислородом другой, более прочная, чем в спиртах. Именно этот фактор обуславливает более высокие температуры кипения и плавления карбоновых кислот по сравнению со спиртами примерно такой же молекулярной массы.

Таблица 17

Основные физические свойства насыщенных и ароматических одноосновных карбоновых кислот

Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	pK _a (H ₂ O; 20 °С)
Муравьиная кислота, метановая	8,4	100,7	3,75
Уксусная кислота, этановая	16,6	118,1	4,76
Пропионовая кислота, пропановая	–22,0	141,0	4,87

Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	pK _a (H ₂ O; 20 °С)
Масляная кислота, бутановая	-7,9	163,5	4,82
Валериановая кислота, пентановая	-34,5	186,3	4,86
Капроновая кислота, гексановая	-3,9	205,8	4,88
Лауриновая кислота, додекановая	44,2	298,9	—
Пальмитиновая кислота, гексадекановая	64,0	390,0 (с разложением)	—
Стеариновая кислота, октадекановая	69,4	360,0	—
Бензойная кислота	122,3 (возгоняется 100)	249,2	4,17

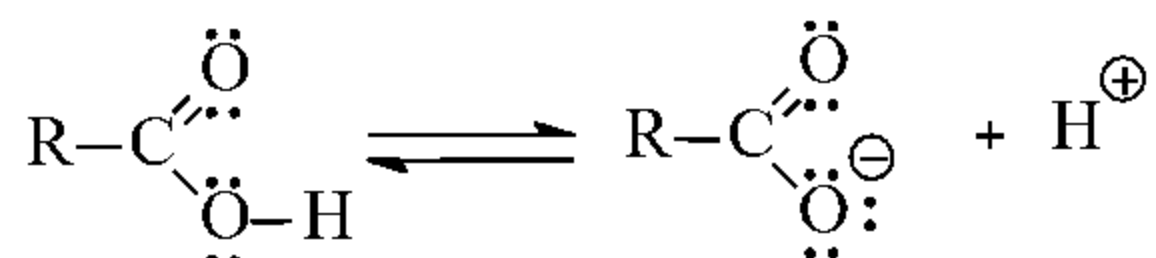
10.2.5. Химические свойства монокарбоновых кислот

Химические свойства кислот обусловлены присутствием в молекуле карбоксильной группы, строением углеводородного радикала и характером взаимного влияния карбоксила и радикала на свойства этих фрагментов молекулы.

10.2.5.1. Кислотные свойства

1. Кислотная диссоциация.

Кислотная диссоциация карбоновых кислот происходит только в полярных растворителях (вода, спирты и др.) под действием выделяющейся энергии при сольватации карбоксильной группы молекулы и образующихся катионов водорода и анионов карбоновых кислот:

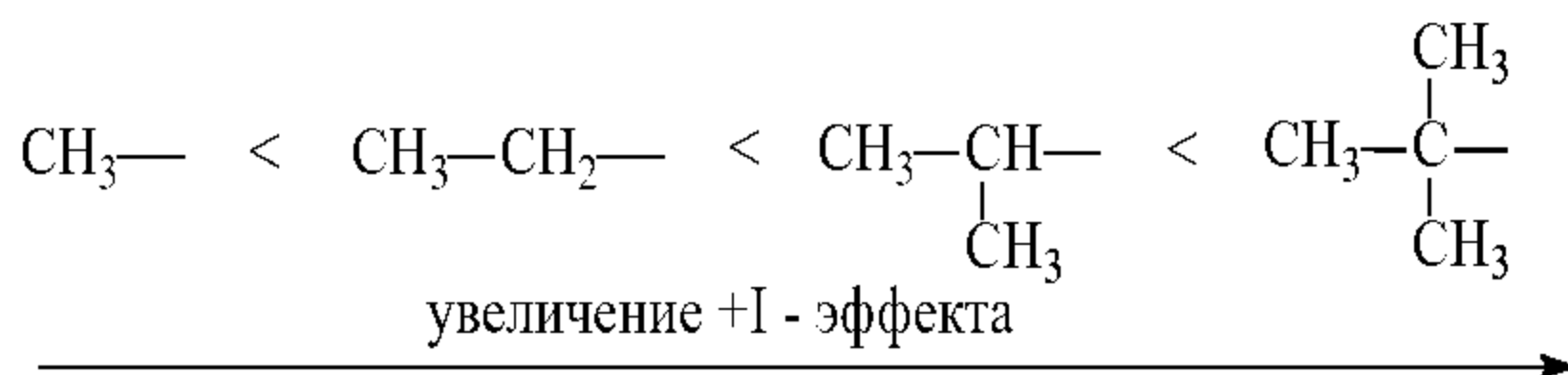


В неполярных растворителях (углеводородах и др.) сольватация карбоксильной группы не происходит и карбоновые кислоты не диссоциируют.

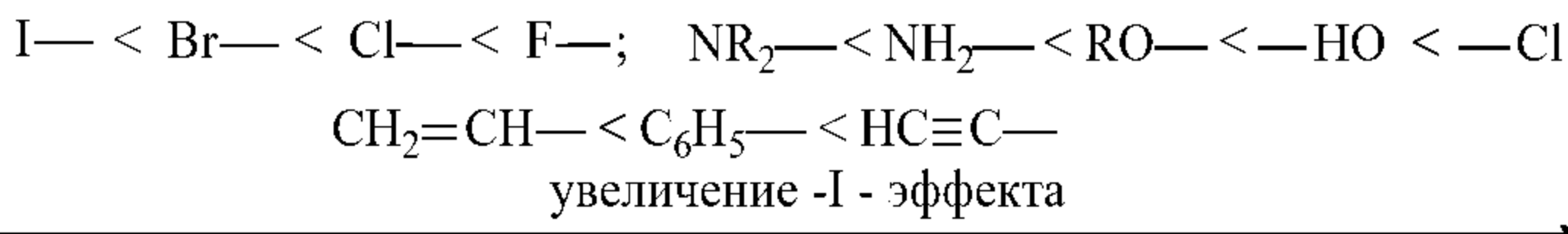
Константа кислотной диссоциации (K_a) зависит от природы кислоты (кислотности карбоксильной группы), природы растворителя и температуры процесса.

Одноосновные карбоновые кислоты, за исключением муравьиной кислоты, являются слабыми кислотами. Степень диссоциации их в водных растворах невелика (K_a ≈ 1 · 10⁻⁵; pK_a = 4,7) и зависит от характера радикала, связанного с карбоксильной группой (табл. 17).

Алкильные радикалы понижают кислотность в соответствии с величиной +I-эффекта:



Введение электроноакцепторных атомов или групп, обладающих -I-эффектом, в радикал, особенно в соседнее положение к карбоксильной группе, увеличивает силу кислот:



Электроноакцепторные заместители способствуют делокализации (рассредоточению) отрицательного заряда и снижают его внутреннюю энергию, способствуя увеличению константы кислотной диссоциации.

Электронодонорные заместители предотвращают делокализацию отрицательного заряда карбоксилат-аниона и повышают его внутреннюю энергию, способствуя уменьшению K_a .

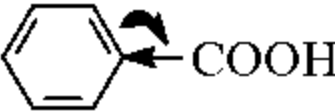
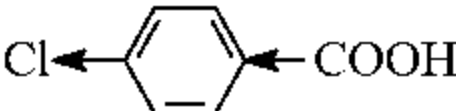
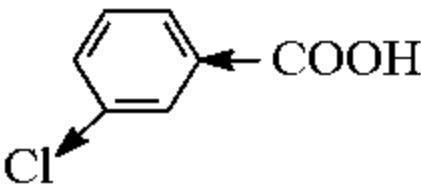
В таблице 18 показано влияние природы заместителей и их положение в углеводородном радикале монокарбоновых кислот на константу кислотной диссоциации.

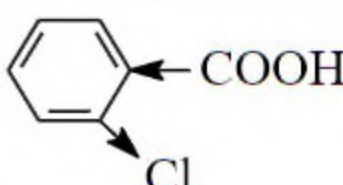
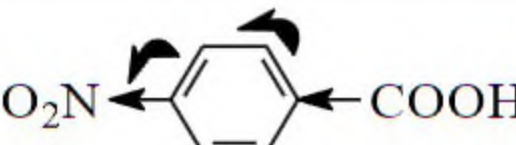
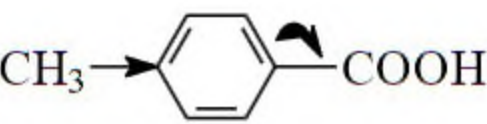
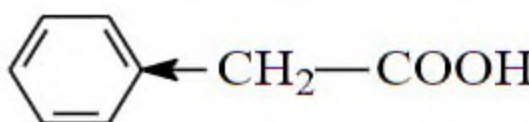
2. Образование солей.

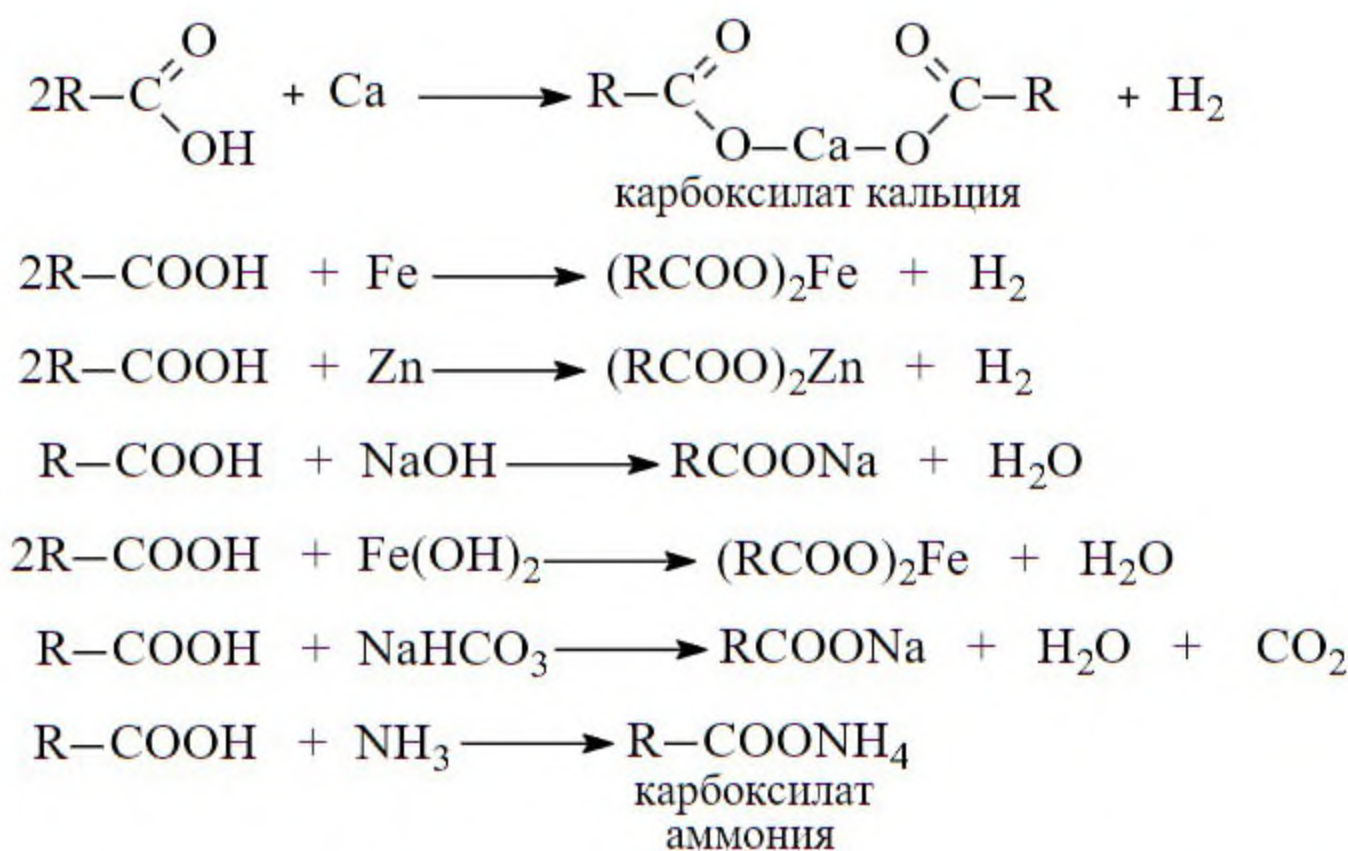
Карбоновые кислоты при взаимодействии со щелочными и другими химически активными металлами (обладающими большим восстановительным потенциалом, чем водород), оксидами и гидроксидами металлов, аммиаком и его производными, солями менее активных кислот (карбонатами, гидрокарбонатами) образуют соли:

Таблица 18

Влияние заместителей углеводородного радикала монокарбоновых кислот на константу кислотной диссоциации ($pK_a = -\lg K_a$) в воде при $t = 25^\circ$

Органическая кислота		pK_a
Муравьиная кислота	$H - COOH$	3,75
Уксусная кислота	$CH_3 \rightarrow COOH$	4,76
Гликолевая кислота	$HO \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$	3,83
Хлоруксусная кислота	$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$	2,85
Дихлоруксусная кислота	$ \begin{array}{c} Cl \leftarrow CH \leftarrow COOH \\ \downarrow \\ Cl \end{array} $	1,25
Трихлоруксусная кислота	$ \begin{array}{c} Cl \\ \uparrow \\ Cl \leftarrow C \leftarrow COOH \\ \downarrow \\ Cl \end{array} $	0,66
Пропионовая кислота	$CH_3 - CH_2 \rightarrow COOH$	4,87
Молочная кислота	$ \begin{array}{c} CH_3 - CH \leftarrow COOH \\ \downarrow \\ OH \end{array} $	3,86
Бутановая кислота	$CH_3 - CH_2 - CH_2 \rightarrow COOH$	4,82
2-Хлорбутановая кислота	$ \begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - CH \leftarrow COOH \\ \downarrow \\ Cl \end{array} $	2,86
3-Хлорбутановая кислота	$ \begin{array}{c} CH_3 - CH \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH \\ \downarrow \\ Cl \end{array} $	4,05
Бензойная кислота		4,18
<i>n</i> -Хлорбензойная кислота		3,99
<i>m</i> -Хлорбензойная кислота		3,82

Органическая кислота		pKa
o-Хлорбензойная кислота		2,94
n-Нитробензойная кислота		3,44
n-Толуиловая кислота		4,36
Фенилуксусная кислота		4,31

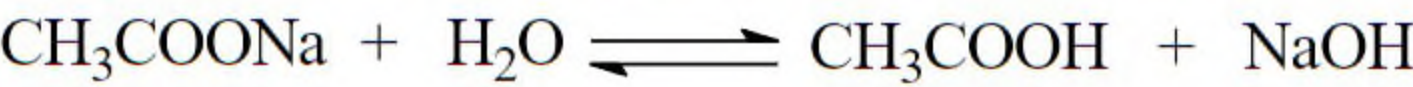


Легче всего в реакции вступают наиболее сильные кислоты — муравьиная, уксусная, пропионовая, бензойная — с образованием формиатов, ацетатов, пропионатов и бензоатов соответствующих металлов.

Кислоты с большей молекулярной массой реагируют с меньшей скоростью.

Из представленных реакций видно, что карбоновые кислоты в присутствии полярного растворителя (в том числе и самих молекул полярной кислоты) химически реагируют с железным и оцинкованным технологическим оборудованием, а также гидроокисями Fe(OH)₂ и Fe(OH)₃, представляющими собой ржавчину на поверхности железа.

Соли карбоновых кислот (особенно щелочных металлов) легко гидролизуются, и водные растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов имеют щелочную реакцию:

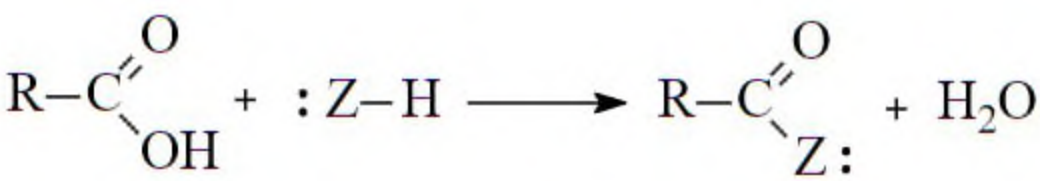


В пищевой промышленности соли щелочных металлов низших кислот (C₁–C₃) используются в качестве консервантов и регуляторов кислотности, бензойная кислота и бензоат натрия и калия — в качестве консерванта.

Соли щелочных металлов высших жирных кислот (C₁₂–C₁₈) применяются в промышленности в качестве анионных поверхностно-активных веществ.

10.2.5.2. Реакции нуклеофильного замещения в карбоксильной группе

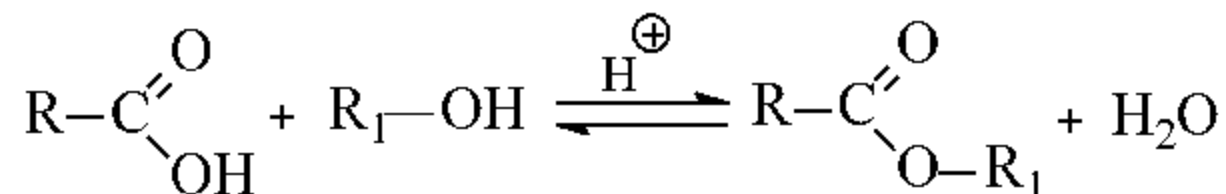
В ходе этих реакций нуклеофил атакует карбонильный углерод с последующим разрывом C–O-связи:



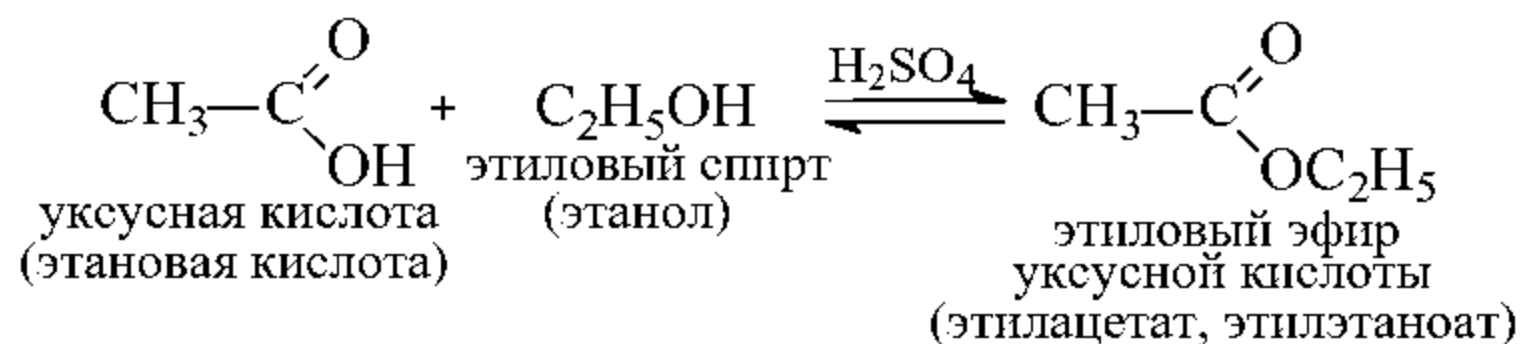
В зависимости от характера реагента образуются сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды, амиды и алкиламиды, происходит восстановление карбоновых кислот гидроидами до первичных спиртов.

1. Образование сложных эфиров (реакция этерификации).

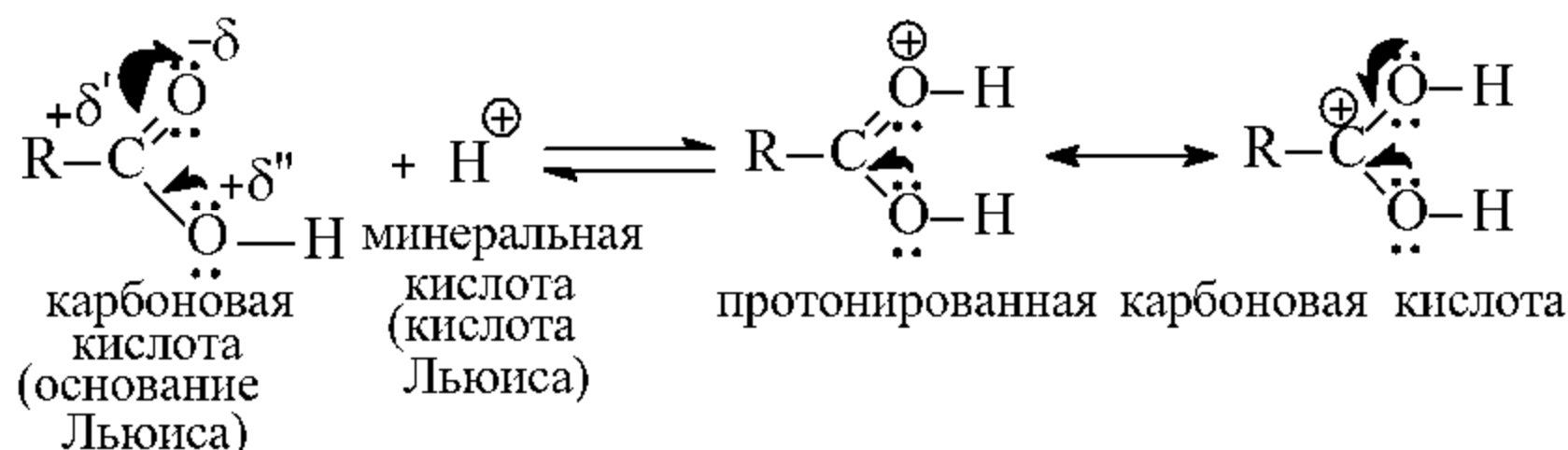
При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии каталитических количеств сильных минеральных кислот образуются сложные эфиры карбоновых кислот:



Например:

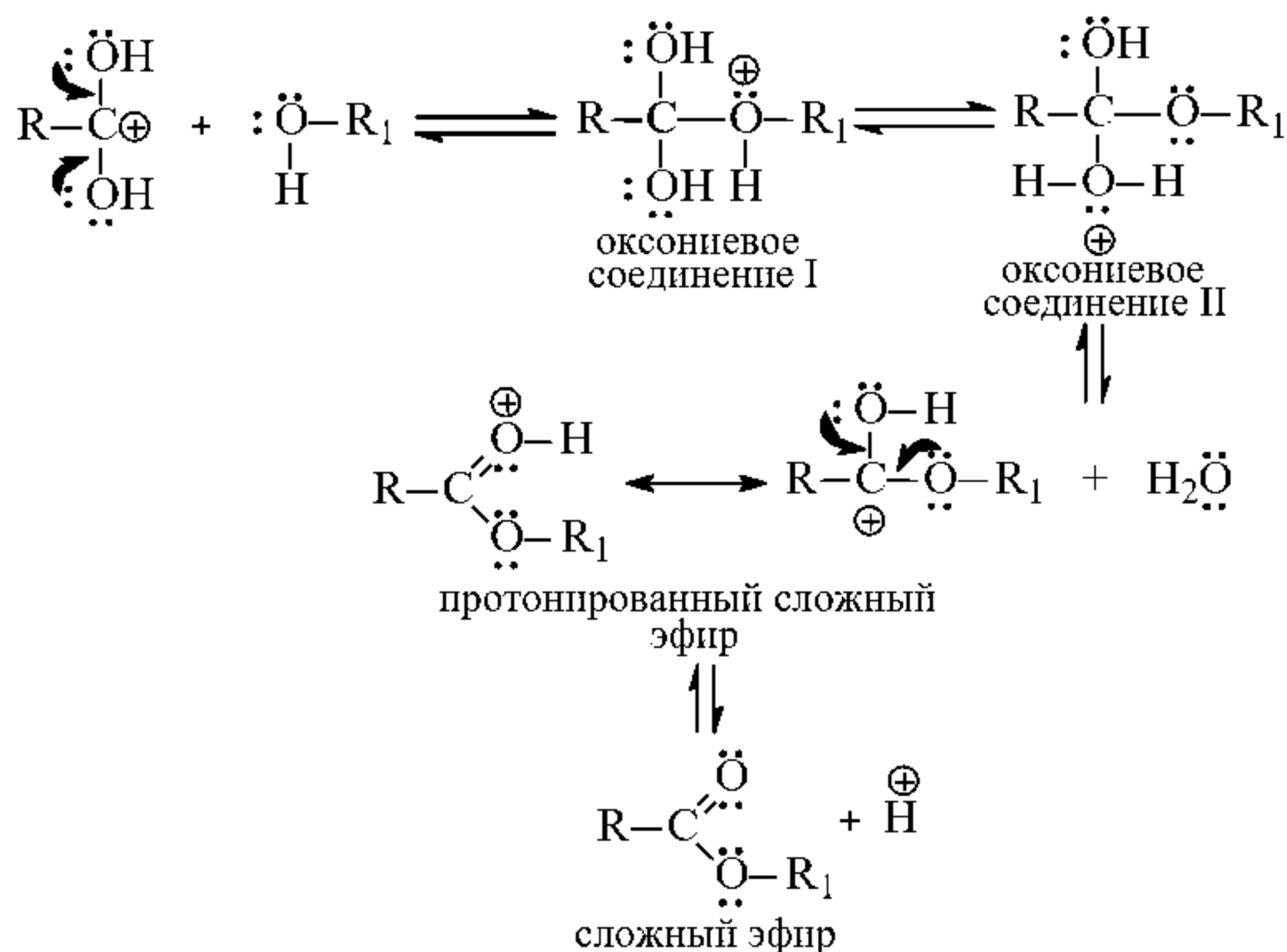


Механизм реакции:



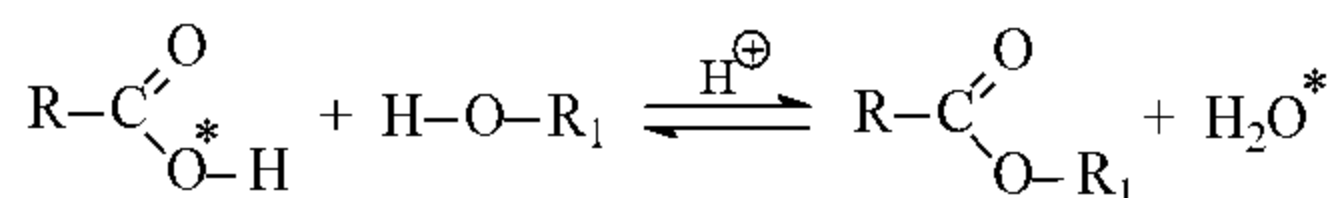
Присоединение протона сильной минеральной кислоты (обычно концентрированной H_2SO_4) в реакционной смеси «карбоновая кислота — спирт» к карбонильному атому кислорода происходит из-за большей электронной плотности на нем благодаря поляризованной π -связи.

Образовавшаяся протонированная кислота обладает значительно более высокими электрофильными свойствами карбонильного атома углерода из-за наличия на нем более высокого положительного заряда и легко взаимодействует с нуклеофильной молекулой спирта:



Промежуточная изомеризация оксониевых форм, отщепление воды и протона приводят к образованию сложного эфира.

В процессе реакции вода образуется за счет отрыва гидроксильной группы от карбоновой кислоты и атома водорода от спирта, что было подтверждено использованием меченых атомов (изотопа кислорода O^{18}):

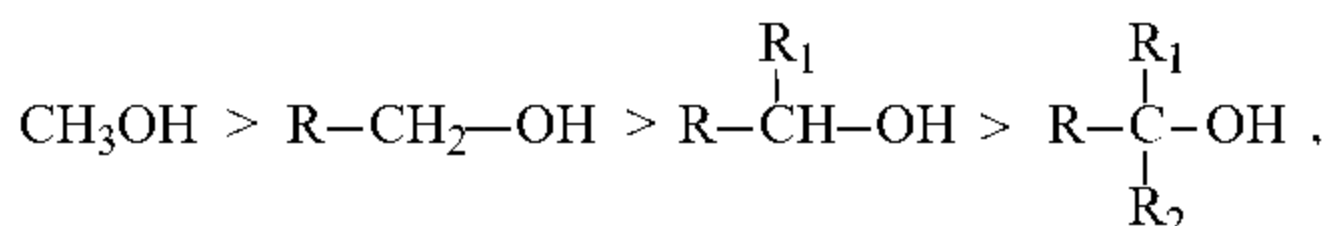


Реакция имеет равновесный характер, и при добавлении к эфиру воды в кислой среде образуются исходные карбоновая кислота и спирт. Этот процесс называется кислотным гидролизом сложного эфира.

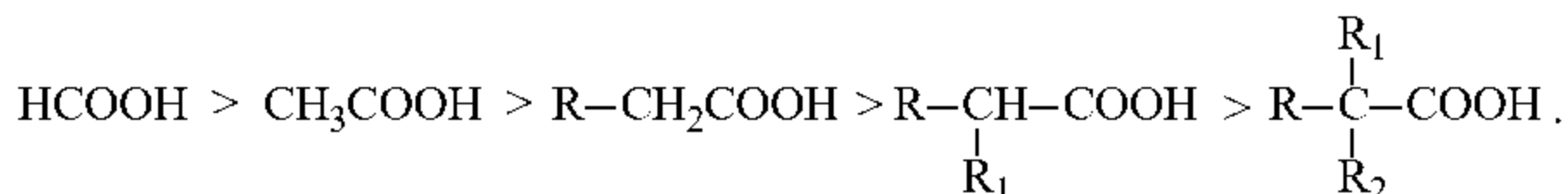
Для смещения равновесия в сторону эфира необходимо (в соответствии с принципом Ле Шателье) использовать избыток одного из реагентов или удалять из зоны реакции образующиеся продукты (эфир или воду).

Скорость реакции этерификации зависит от строения спирта и силы кислоты и уменьшается с увеличением размеров углеводородных радикалов у обоих реагентов (замедляется и обратная реакция — гидролиз) из-за пространственных препятствий.

Скорость реакции этерификации уменьшается в ряду спиртов:



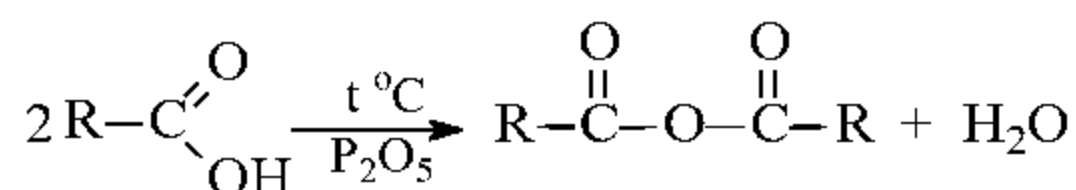
и кислот:



С низкой скоростью вступают в реакцию этерификации с карбоновыми кислотами фенольные соединения из-за ослабленных электронодонорных свойств фенольного гидроксила.

2. Образование ангидридов.

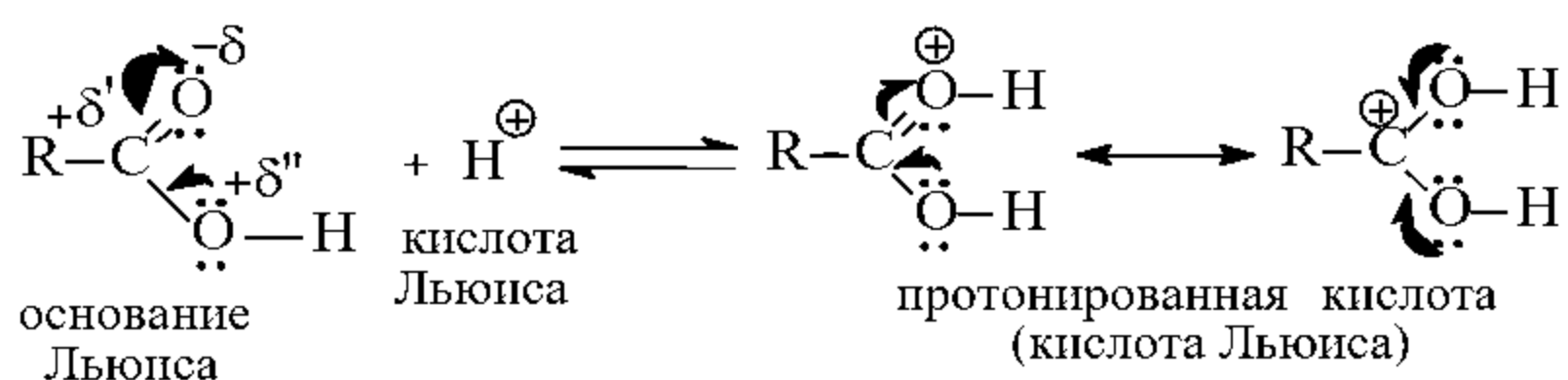
При нагревании карбоновых кислот в присутствии сильных водоотнимающих средств кислотного типа (кислота Льюиса P_2O_5 и др.) образуются ангидриды:

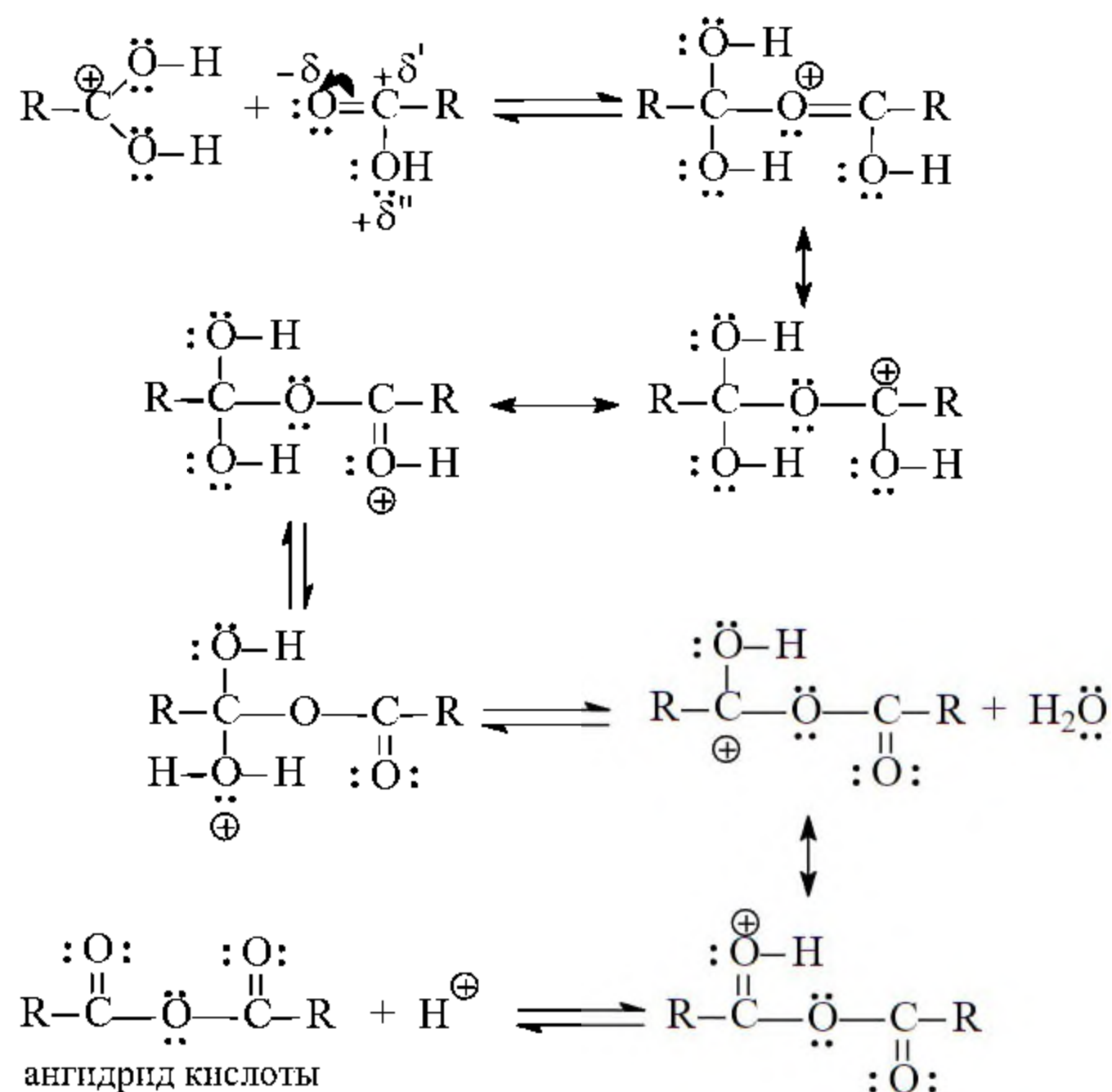


Процесс протекания реакции аналогичен реакции этерификации.

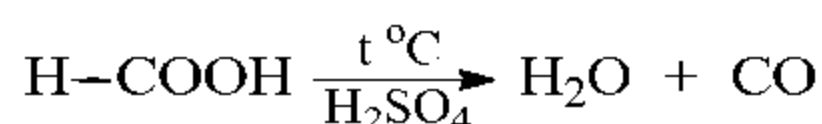
На первом этапе молекула карбоновой кислоты реагирует карбонильным атомом кислорода с кислотным катализатором, превращаясь в дигидроксикарбокатион, а далее этот катион реагирует с неподеленной парой электронов карбонильного кислорода второй молекулы с образованием нового карбокатиона.

Последующее отщепление воды и протона приводит к образованию ангидрида кислоты:





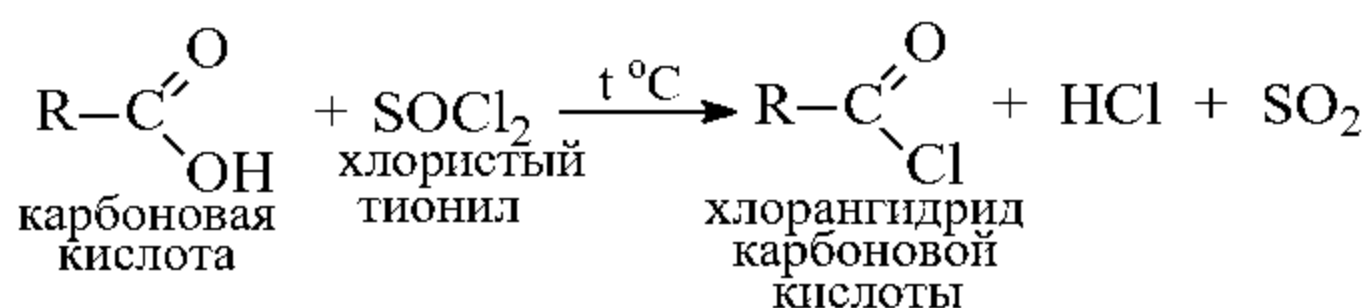
Муравьиная кислота в присутствии водоотнимающих средств при нагревании дегидратируется внутримолекулярно с образованием окиси углерода:



3. Образование галогенангидридов.

При взаимодействии карбоновых кислот с галогенангидридами неорганических кислот (SOCl_2 , PCl_5 , PCl_3) гидроксил карбоксильной группы подвергается нуклеофильному замещению на галоген.

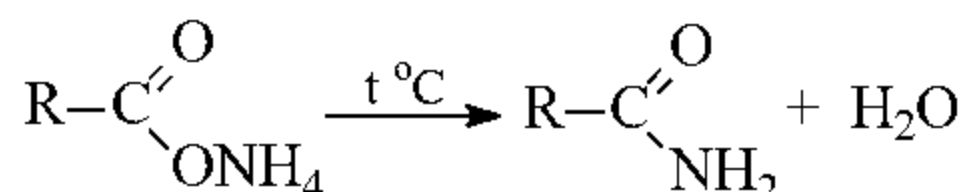
Чаще всего получают наиболее реакционноспособные хлорангидриды кислот:



Обычно для получения хлорангидридов карбоновых кислот используют тионил-хлорид, поскольку выделяющиеся в качестве побочных веществ хлористый водород и сернистый ангидрид газообразны и легко удаляются из реакционной массы.

4. Образование амидов.

При нагревании аммонийных солей карбоновых кислот получают амиды:



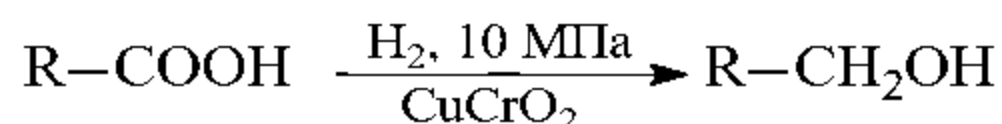
5. Восстановление карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты восстанавливаются с большим трудом.

В лабораторных условиях карбоновые кислоты восстанавливаются до спиртов под действием алюмогидрида лития LiAlH_4 , содержащего нуклеофильный гидрид водорода H^\ominus :



В промышленности восстановление кислот до спиртов проводят в условиях каталитического гидрирования при высоком давлении (10 МПа) в присутствии хромита меди (CuCrO_2) в качестве катализатора, поскольку обычные катализаторы гидрирования (Ni , Pt , Pd) в этих условиях инертны:



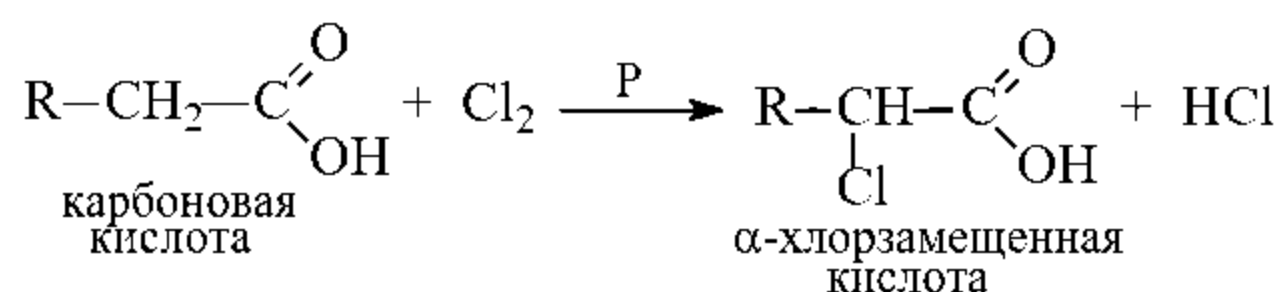
Вместо карбоновых кислот часто восстанавливают их сложные эфиры из-за большей реакционной способности.

Реакция применяется для получения высокомолекулярных спиртов из высокомолекулярных карбоновых кислот, образующихся при гидролизе жиров или окислении парафинов.

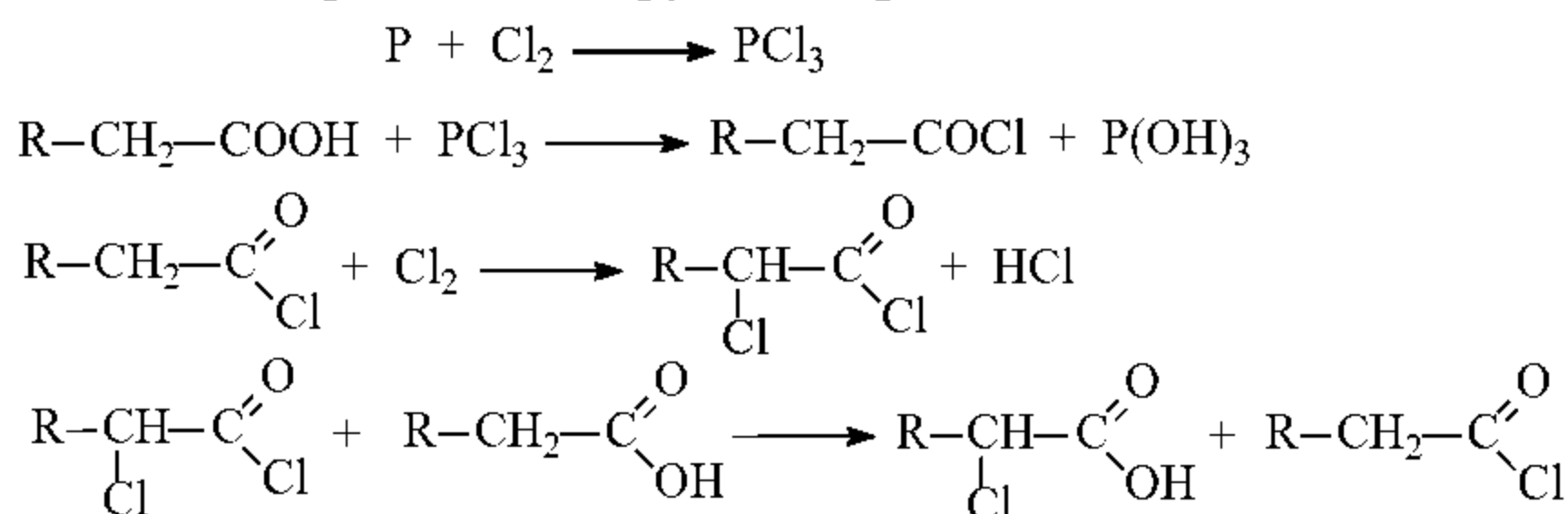
10.2.5.3. Реакции замещения в углеводородном радикале

1. Галогенирование алифатических кислот

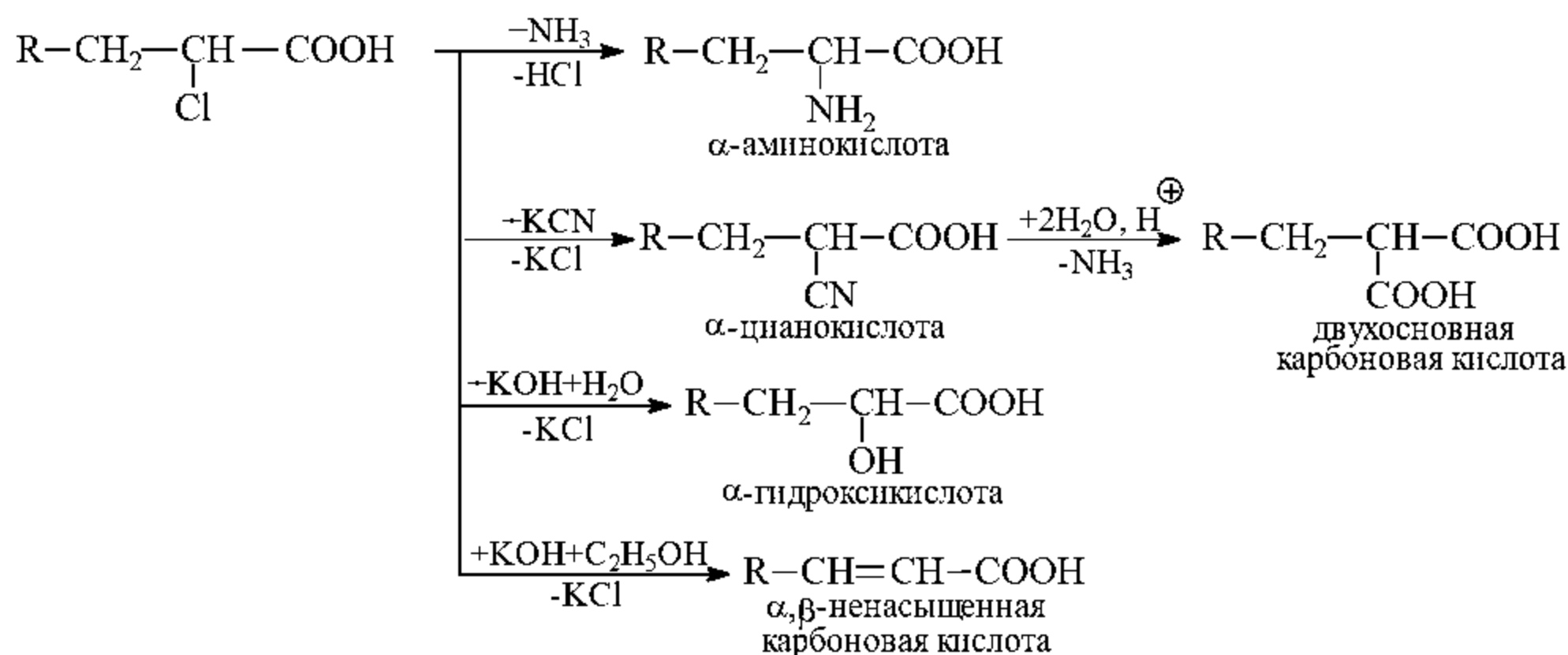
Алифатические насыщенные карбоновые кислоты при действии галогенов (хлора и брома) в присутствии красного фосфора как катализатора (или соответствующего тригалогенида фосфора) замещают атом водорода α -СН-связи на галоген (реакция Геля — Фольгарда — Зелинского):



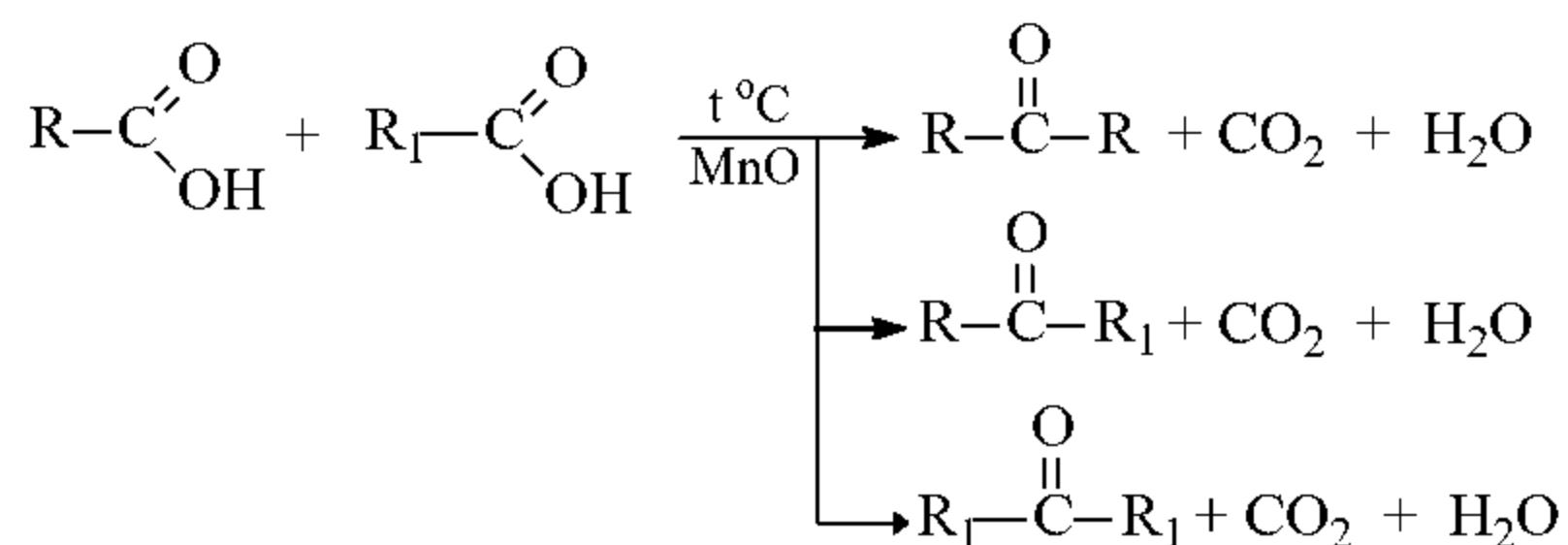
Реакция протекает с промежуточным образованием треххлористого фосфора, который превращает карбоновую кислоту в хлорангидрид, имеющий более активную α -СН-связь из-за меньших электронодонорных свойств неподеленной пары электронов хлора по сравнению с гидроксильной группой карбоновой кислоты:



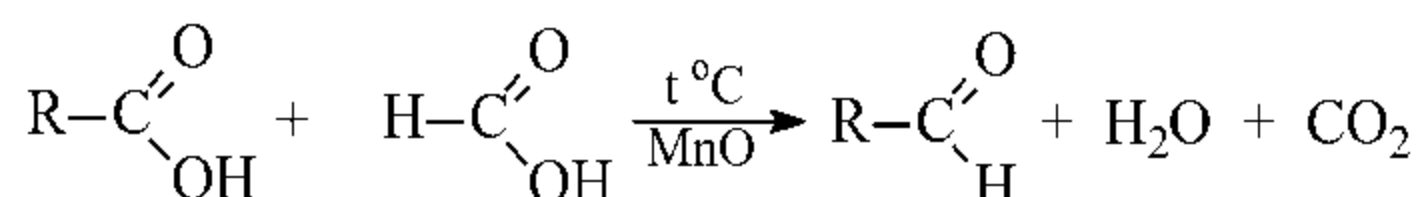
Поскольку атом галогена в α -галогензамещенных кислотах вступает (как и в алкилгалогенуглеводородах) в реакции нуклеофильного замещения и элиминирования, то с использованием этого метода можно получать различные замещенные карбоновых кислот:



В случае смеси кислот образуется смесь кетонов:



Если одна из кислот — муравьиная, то основным продуктом декарбоксилирования смеси кислот является альдегид:

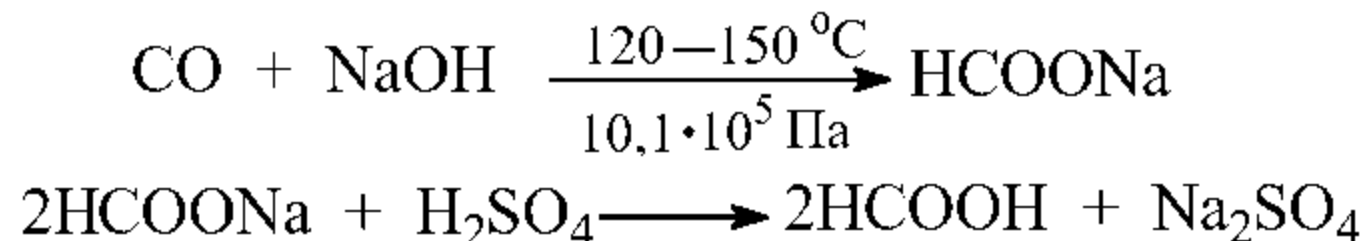


В качестве катализаторов используют также оксиды кальция, бария, цинка (см. главу «Карбонильные соединения»).

10.2.6. Отдельные представители и применение монокарбоновых кислот

Муравьиная (метановая) кислота HCOOH содержится в соке крапивы, выделениях муравьев, хвое, фруктах. Жидкость с резким запахом, при попадании на кожу вызывает раздражение (крапивные ожоги). Относится к средним по силе кислотам ($\text{pK}_a = 3,7$).

Основной техничеcкий способ ее получения — пропускание оксида углерода через увлажненный гидроксид натрия:



Муравьиная кислота вступает во все реакции, характерные для карбоновых кислот, в то же время она обладает рядом особенностей, связанных с присутствием в ее молекуле атома водорода вместо углеводородного радикала.

В отличие от других карбоновых кислот, она обладает свойствами восстановителя и поэтому легко окисляется с образованием воды и диоксида углерода.

При нагревании с концентрированной серной кислотой муравьиная кислота разлагается с образованием воды и оксида углерода.

Муравьиная кислота применяется в текстильной промышленности для протравливания тканей при крашении, для дубления кожи, в пищевой — для дезинфекции бро-дильных чанов и бочек, а также в качестве консерванта из-за высоких антимикробных свойств (пищевая добавка E236).

В химической промышленности муравьиная кислота применяется для синтеза щавелевой кислоты, формамида и других соединений.

Соли и эфиры называются формиатами.

Уксусная (этановая) кислота $\text{CH}_3\text{—COOH}$ — бесцветная жидкость с резким специфическим запахом. Безводная уксусная кислота называется ледяной, так как при замерзании ($16,6^\circ\text{C}$) внешне напоминает лед. Уксусная кислота смешивается с водой и многими органическими растворителями в любых соотношениях. Она широко распространена в природе как в свободном состоянии, так и в виде производных (главным образом сложных эфиров). Составляет до 85% всех органических кислот в зерне пшеницы и кукурузы.

Старый способ получения уксусной кислоты, известный людям еще в глубокой древности, — уксуснокислое брожение водных растворов этилового спирта. Он не утратил своего значения и в настоящее время для «пищевой» уксусной кислоты.

Основное количество уксусной кислоты вырабатывают синтетическим путем: каталитическое окисление ацетальдегида, синтез из метанола и оксида углерода, катализатор — трифторид бора, фосфорная кислота, хлориды цинка и меди; температура реакции — 200–300°C, давление — до $10 \cdot 10^5$ Па), каталитическое окисление бутана, пентана, гексана кислородом.

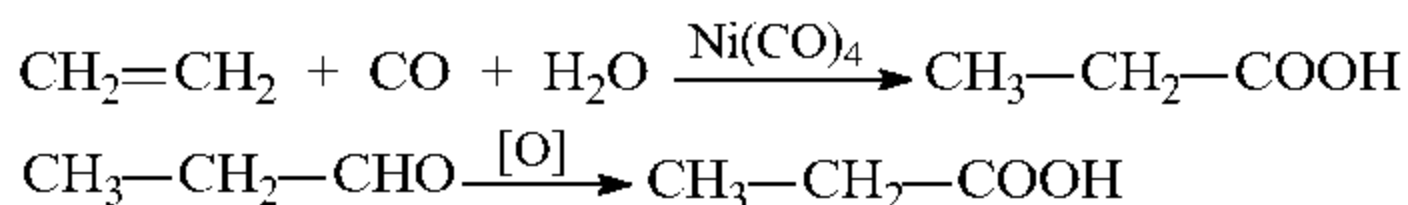
Уксусная кислота — один из важнейших химических продуктов. Применяется в качестве растворителя, при производстве искусственных волокон (ацетатный шелк), красителей, сложных эфиров, лекарственных препаратов.

Широкое применение нашла уксусная кислота в пищевой промышленности в качестве консервирующего средства при производстве маринадов и как пищевая добавка — регулятор кислотности (E260).

Соли и эфиры называются ацетатами.

Пропионовая (пропановая) кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ — бесцветная жидкость с резким запахом, смешивается с водой и органическими растворителями.

Получение:



Пропионовая кислота или ее соли могут содержаться в забродивших продуктах питания, в составе пота человека.

Применяется в производстве гербицидов, витаминов, душистых веществ, лекарственных средств.

В пищевой промышленности пропионовую кислоту используют в качестве консерванта (пищевой добавки E280) к хлебным, кондитерским изделиям, сырам, муке для предупреждения плесневения.

Соли и эфиры пропионовой кислоты называются пропионатами.

Масляная (бутановая) кислота $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—COOH}$ — жидкость со специфическим запахом. Растворяется в воде (хуже пропионовой кислоты), спирте, эфире.

Получается окислением *n*-бутанола или *n*-масляного альдегида, маслянокислым брожением углеводосодержащего сырья.

Используется в синтезе душистых веществ для парфюмерии, лекарственных средств, пластификаторов, эмульгаторов.

В пищевой промышленности масляная кислота применяется в виде сложных эфиров в качестве ароматизирующих веществ (эфир масляной кислоты и изоамилового спирта обладает фруктовым запахом).

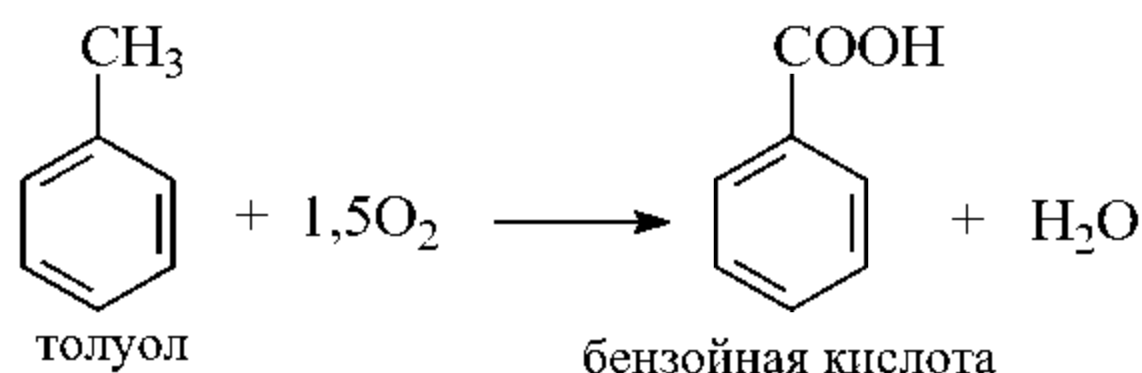
Соли и эфиры масляной кислоты называются бутиратами.

Высшие жирные кислоты алифатического ряда. Среди них особое значение принадлежит жирным кислотам $\text{C}_{12}\text{—C}_{18}$ с четным числом углеродных атомов: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ — лауриновая (додекановая); $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ — миристиновая (тетрадекановая); $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ — пальмитиновая (гексадекановая) и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ — стеариновая (октадекановая) кислоты.

Они широко представлены в природе как в свободном состоянии, так и в виде структурных компонентов различных групп липидов. Получаются главным образом гидролизом жиров, окислением углеводов.

Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — типичный и наиболее важный представитель одноосновных ароматических кислот. Белое кристаллическое вещество. Распространена в природе в свободном состоянии и в виде производных.

Получается окислением толуола при 140°C (катализатор — соли кобальта):



Степень диссоциации ароматических кислот выше, чем кислот алифатического ряда; бензойная кислота сильнее, чем уксусная.

Она вступает в те же реакции, что и уксусная, а кроме того, в реакции, характерные для аренов.

Бензойная кислота применяется в производстве красителей, душистых веществ, алкидных смол. Из-за антисептических свойств она используется для производства лекарственных средств и консервантов.

В пищевой промышленности бензойная кислота применяется в качестве пищевой добавки E210 для консервирования плодово-ягодных продуктов, мармелада, кондитерских изделий, рыбной икры и консервов. Именно присутствием бензойной кислоты в мякоти клюквы, брусники, рябины (наряду с некоторыми другими соединениями) объясняется их способность к длительному хранению.

Соли и эфиры бензойной кислоты называются бензоатами.

10.3. Одноосновные ненасыщенные карбоновые кислоты

В молекуле одноосновной карбоновой кислоты может содержаться одна либо несколько двойных или тройных связей.

Общая формула ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот с одной двойной связью (мононенасыщенных) — $C_nH_{2n-1}COOH$, тройной или двумя двойными связями (диненасыщенных) — $C_nH_{2n-3}COOH$ и т. д.

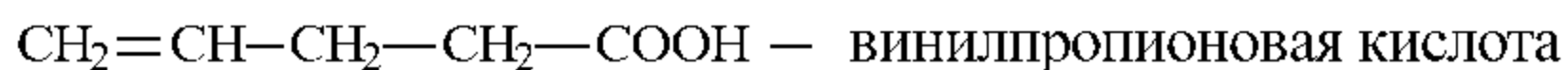
Наиболее значимыми являются ненасыщенные карбоновые кислоты с одной или несколькими двойными связями. Их важнейшие представители приведены в таблице 19.

10.3.1. Номенклатура. Изомерия

При наименовании ненасыщенных кислот широко применяются тривиальные названия (акриловая, сорбиновая кислота и т. д.).

По номенклатуре ИЮПАК ненасыщенные кислоты называют в соответствии с правилами построения названий алкенов и кислот с учетом старшинства карбоксильной группы перед двойной связью (табл. 19).

Ненасыщенные кислоты с концевой двойной связью иногда называются как производные соответствующей насыщенной кислоты с добавлением приставки винил-:



Для ненасыщенных карбоновых кислот проявляется структурная и геометрическая изомерия.

Структурная изомерия ненасыщенных кислот связана со строением углеродного скелета и положением двойных связей. У мононенасыщенных кислот двойная связь может занимать различное положение по отношению к карбоксильной группе, у ди- и полиненасыщенных одноосновных кислот — еще и различное положение по отношению друг к другу.

Геометрическая цис-, транс-изомерия обусловлена различным расположением в пространстве заместителей у двойной связи:

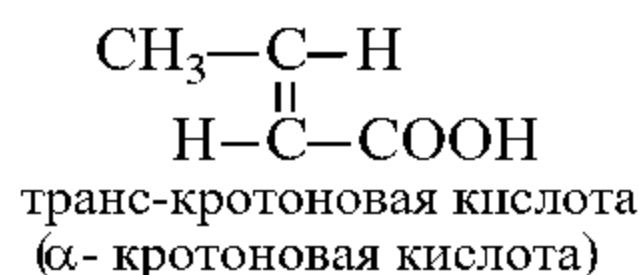
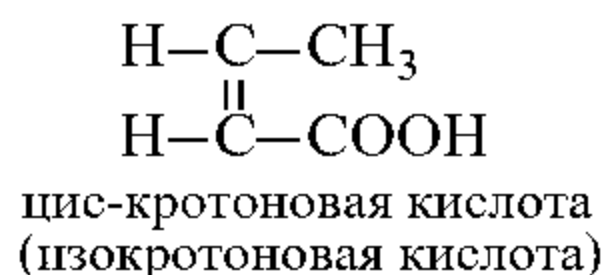


Таблица 19

Отдельные представители одноосновных ненасыщенных карбоновых кислот

Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	pK _a (H ₂ O; 20°C)
Акриловая кислота, 2-пропеновая	12,1	140,9	4,26
Кротоновая кислота, 2-бутеновая:			
транс-изомер (α-кротоновая)	71,7	184,7	4,46
цис-изомер (изокротоновая)	15,5	169	4,70
Винилуксусная кислота, 3-бутеновая	-39	163	4,69
Олеиновая кислота, цис-9-октадеценовая	16,3 (α-форма) 13,4 (β-форма)	232 (15 мм рт. ст.)	—
Сорбиновая кислота, 2,4-гексадиеновая (транс, транс-изомер)	134	228 (разл.)	4,76
Линолевая кислота, 9,12-октадекадиеновая (цис, цис-изомер)	от -5 до -5,2	230-233 (15 мм рт. ст.)	—
Линоленовая кислота, 9,12,15-октадекатриеновая (цис, цис, цис-изомер)	от -11 до -12,8	230-232 (17 мм рт. ст.)	—

10.3.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций ненасыщенных монокарбоновых кислот

Карбоксильная группа ненасыщенных карбоновых кислот по электронному строению не отличается от насыщенных алифатических кислот и поэтому проявляет все свойства карбоксила: кислотные, реакции нуклеофильного замещения.

Однако введение в состав углеводородного радикала кислоты двойной связи с -I-эффектом увеличивает кислотные свойства карбоксильного гидроксила. Наиболее сильно -I-эффект проявляется в α-, β-непредельных кислотах, а по мере удаления двойной связи от карбоксильной группы ее влияние уменьшается (табл. 20).

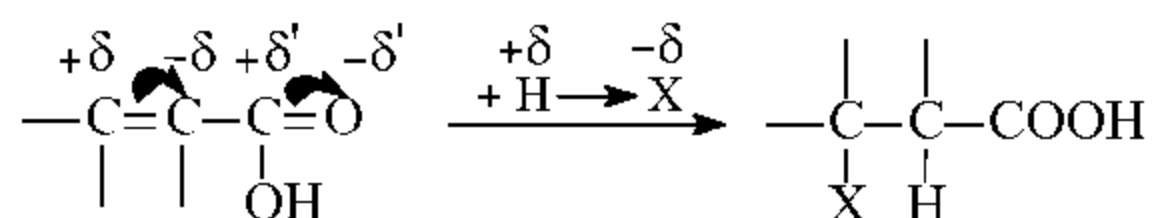
Противоположный +M-эффект сопряженной с карбоксильной группой двойной связи проявляется в значительно меньшей степени из-за меньшего сопряжения электронов двойной связи с π-связью карбоксильной группы в результате повышенной электронной плотности в карбоксиле за счет π-электронодонорных свойств гидроксильной группы.

Таблица 20

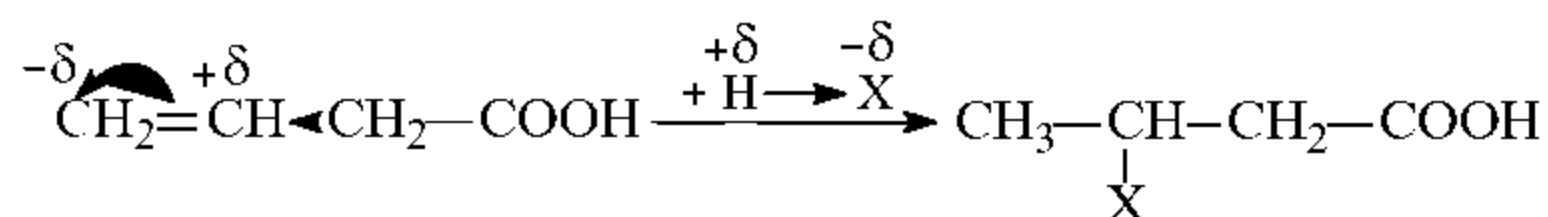
Влияние кратных связей на кислотные свойства (pK_a) ненасыщенных карбоновых кислот

Название	Формула	pK _a
Масляная кислота	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,82
Валериановая кислота	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,86
Цис-кротоновая кислота	CH ₃ -CH=CH-COOH	4,46
Транс-кротоновая кислота	CH ₃ -CH=CH-COOH	4,70
Винилуксусная кислота	CH ₂ =CH-CH ₂ -COOH	4,34
Винилпропионовая кислота	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,68
Тетроловая кислота	CH ₃ -C≡C-COOH	2,60

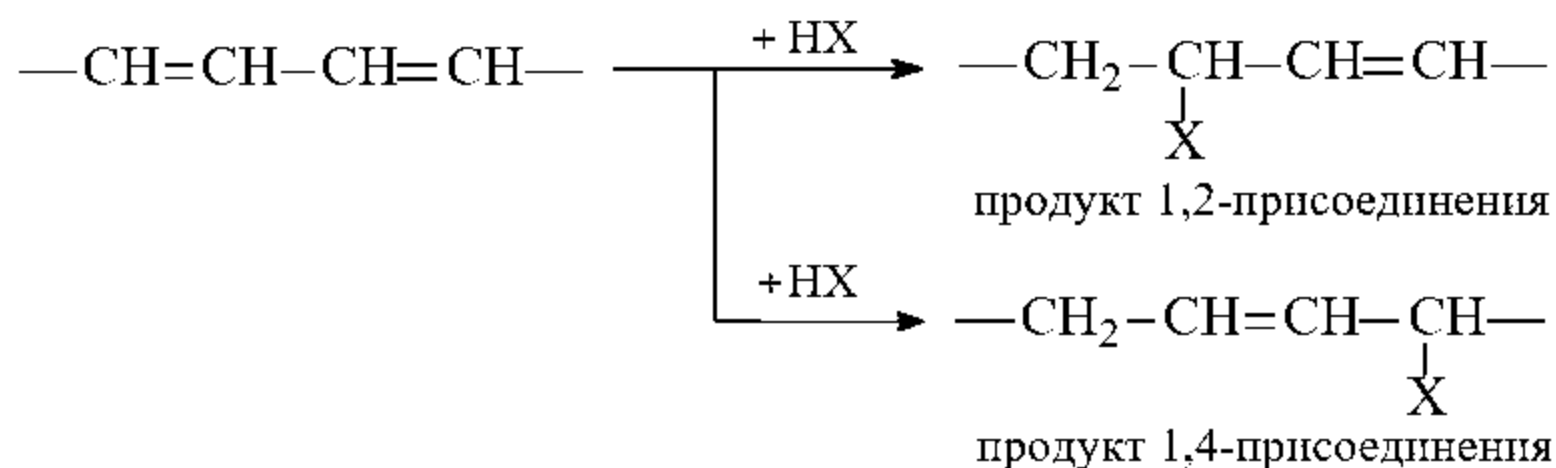
Присоединение поляризованной молекулы реагента к двойной связи углеводородного радикала (1,2-присоединение) происходит по электрофильному механизму (A_E) против правила Марковникова в соответствии с поляризацией π -связи радикала с меньшей скоростью по сравнению с алкенами из-за дезактивирующего эффекта карбоксильной группы:



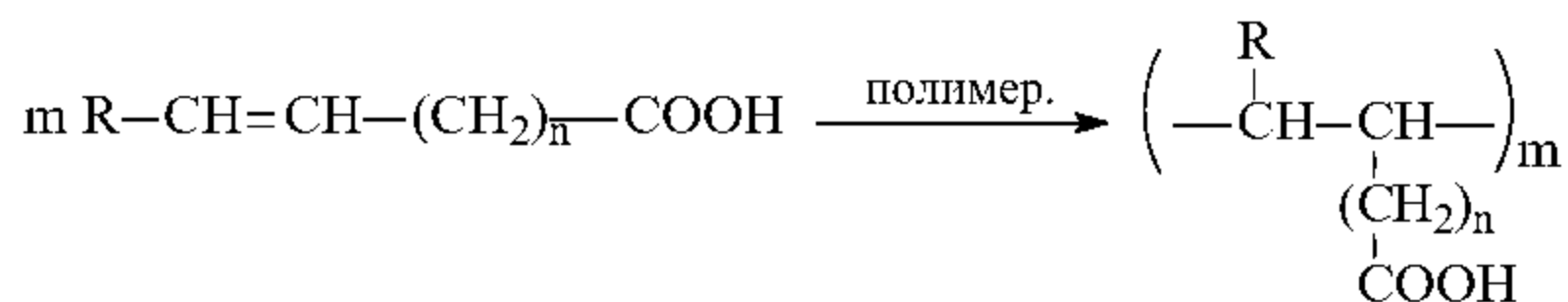
При отсутствии сопряжения между π -связями углеводородного радикала и карбоксильной группы (β - γ - и γ - δ -ненасыщенные карбоновые кислоты) A_E -присоединение поляризованных молекул реагента происходит по правилу Марковникова:


$$\begin{array}{ccc} \text{---CH=CH---CH}_2\text{---} & \xrightarrow{\text{+X}_2(\text{A}_R)} & \text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\ & & \text{X} \quad \text{X} \\ & \searrow \text{+X}_2(\text{S}_R) & \\ & \text{---CH=CH---CH---} & \\ & \text{-HX} & \text{X} \end{array}$$

Сопряженные π -связи углеводородных радикалов карбоновых кислот проявляют такие свойства сопряженных диеновых углеводородов, как 1,2- и 1,4-присоединение:



327



Инициаторами полимеризации ненасыщенных карбоновых кислот являются радикалы (кислород воздуха, перекисные соединения), а также условия, способствующие их образованию (повышенная температура, солнечный свет и др.).

По мере накопления двойных связей в углеводородном радикале скорость полимеризации увеличивается.

10.3.3. Способы получения ненасыщенных монокарбоновых кислот

Для получения ненасыщенных карбоновых кислот обычно используют соединения, уже содержащие одну из указанных функциональных групп.

При наличии в молекуле карбоксильной группы соответствующими методами создают двойную углерод-углеродную связь, а при наличии двойной связи — карбоксильную группу.

Многие из ненасыщенных кислот, главным образом высокомолекулярные кислоты, содержащие от 12 до 22 атомов углерода, одну или несколько двойных связей и имеющие определенную пространственную конфигурацию (цис-, транс-изомеры у двойных связей), получают гидролизом липидов (см. главу «Липиды»).

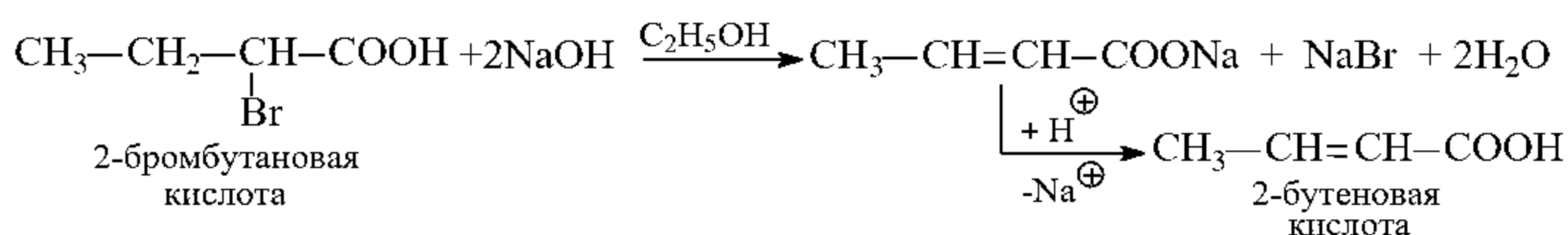
Отдельные из ненасыщенных карбоновых кислот получают специальными методами.

10.3.3.1. Реакции образования двойной связи

1. Дегидрогалогенирование.

При действии спиртовых растворов щелочей на галогенозамещенные карбоновые кислоты получают ненасыщенные карбоновые кислоты.

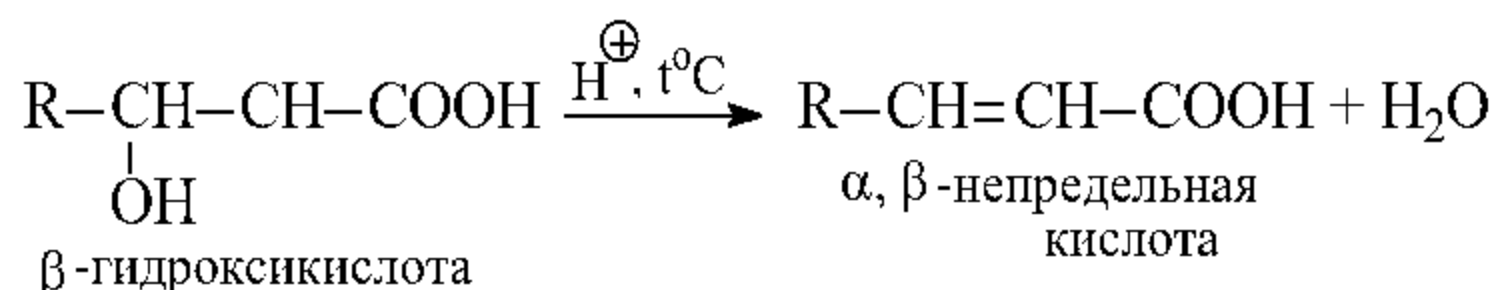
Особенно легко дегидрогалогенируются α-галогенокарбоновые кислоты:



(более подробно условия реакции см. в главе «Галогенуглеводороды»).

2. Дегидратация β-гидроксикислот.

При нагревании с кислотой β-гидроксикислоты легко отщепляют воду с образованием непредельных соединений:

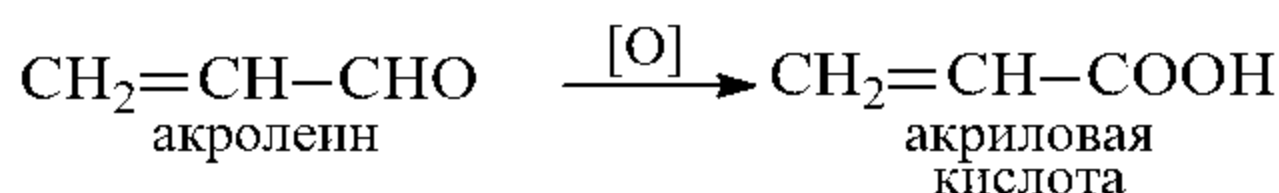
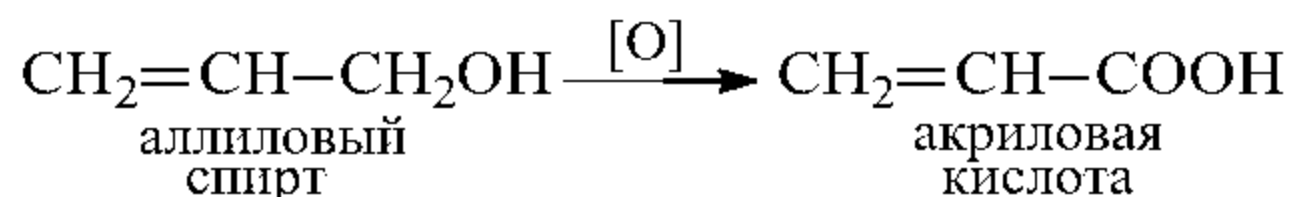


В качестве побочного продукта образуется β,γ-непредельная кислота (см. главы «Спирты» и «Гидроксикислоты»).

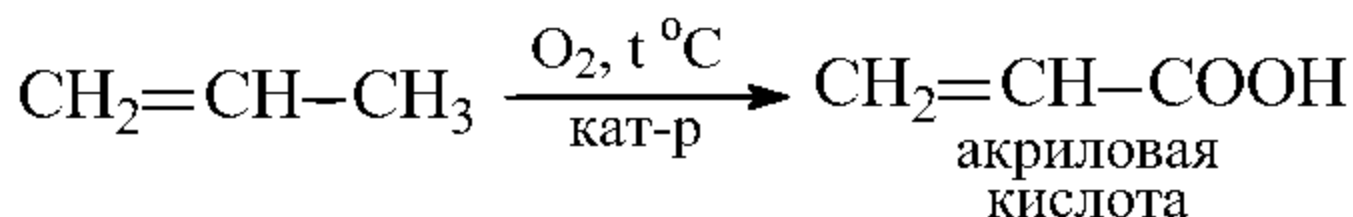
10.3.3.2. Реакции образования карбоксильной группы

1. Окисление.

В условиях мягкого окисления ненасыщенные спирты или альдегиды превращаются в ненасыщенные карбоновые кислоты:

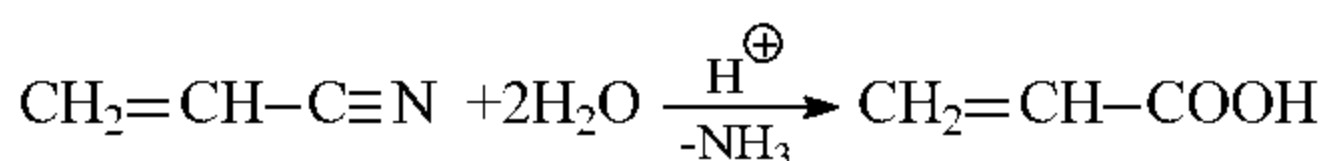
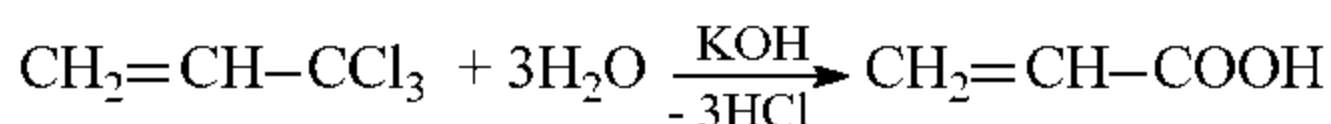


В присутствии катализаторов ненасыщенные алкены с активированной метильной группой образуют ненасыщенные кислоты:



2. Гидролиз.

Гидролиз ненасыщенных геминальных тригалогенуглеводородов и нитрильных соединений приводит к образованию карбоксильной группы:



3. Карбоксилирование.

Алкины реагируют с оксидом углерода и водой в присутствии карбониллов металлов (метод В. Реппе):

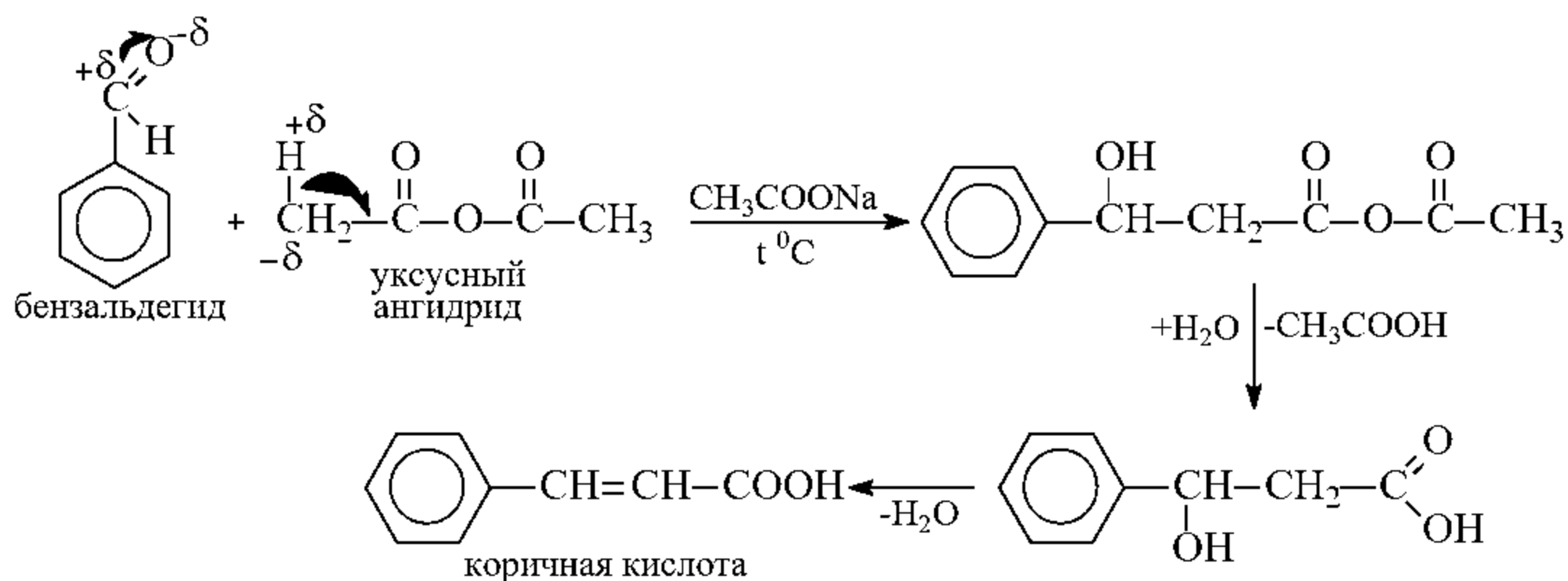


(см. главу «Алкины»).

10.3.3.3. Специальные методы

1. Конденсация Перкина

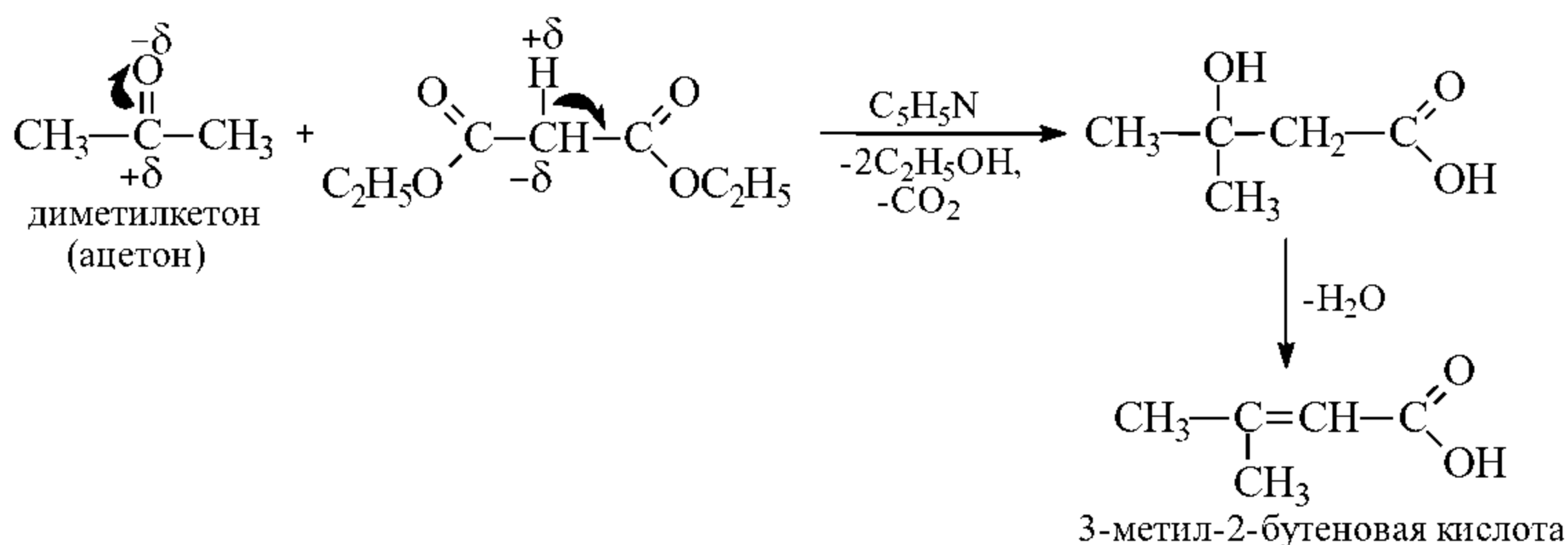
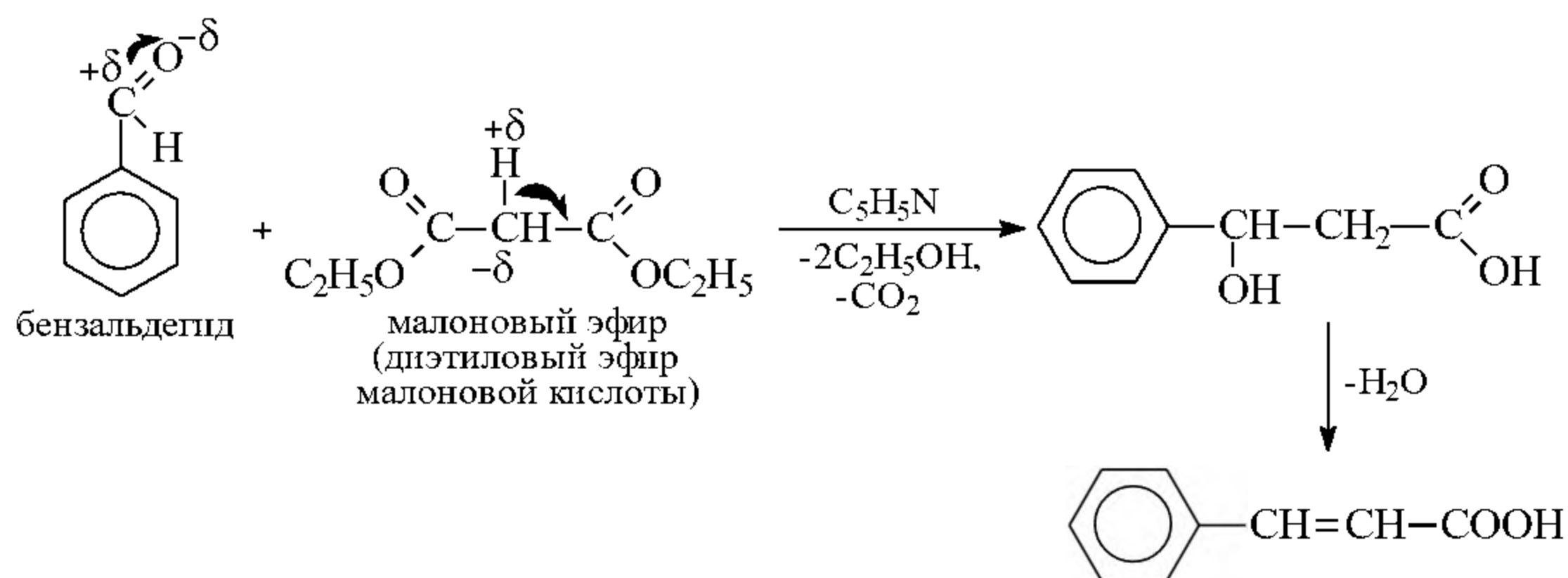
В условиях кротоновой конденсации ароматические альдегиды с ангидридами алифатических карбоновых кислот в присутствии мягкого основного катализатора (ацетата натрия) образуют арилзамещенные α,β -ненасыщенные кислоты:



(см. главу «Оксосоединения»).

2. Конденсация Кневенагеля.

При взаимодействии малонового эфира и ароматического или алифатического карбонильного соединения в присутствии основания (пиридина) происходит кротоновая конденсация с образованием α,β -ненасыщенных карбоновых кислот:



(см. синтезы с малоновым эфиром в разделе «Сложные эфиры»).

10.3.4. Физические свойства ненасыщенных монокарбоновых кислот

Ненасыщенные одноосновные карбоновые кислоты — жидкости или твердые вещества с большей плотностью, чем соответствующие насыщенные кислоты; низшие — со специфическим раздражающим запахом, растворимы в воде; высшие — без запаха, не растворяются в воде, растворяются в органических растворителях.

Увеличение количества двойных связей увеличивает поляризацию молекулы и показатель преломления.

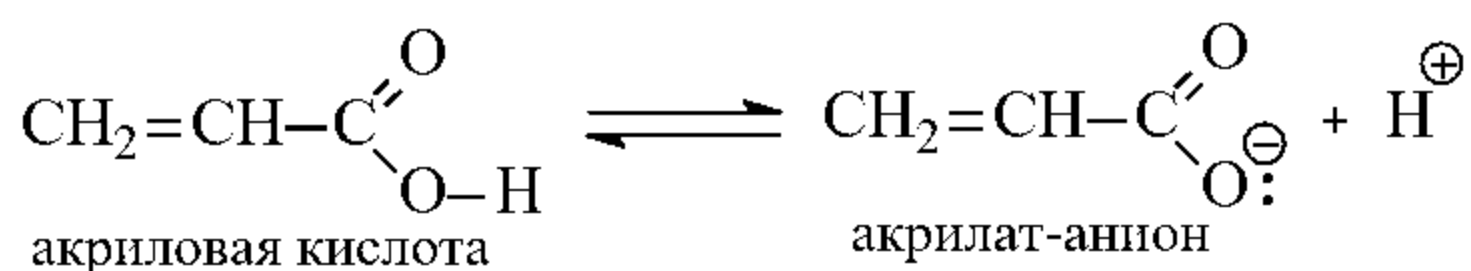
10.3.5. Химические свойства ненасыщенных монокарбоновых кислот

Химические свойства ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот определяются присутствием в молекуле карбоксильной группы, ненасыщенных связей углеводородного радикала и характером взаимного влияния фрагментов молекулы.

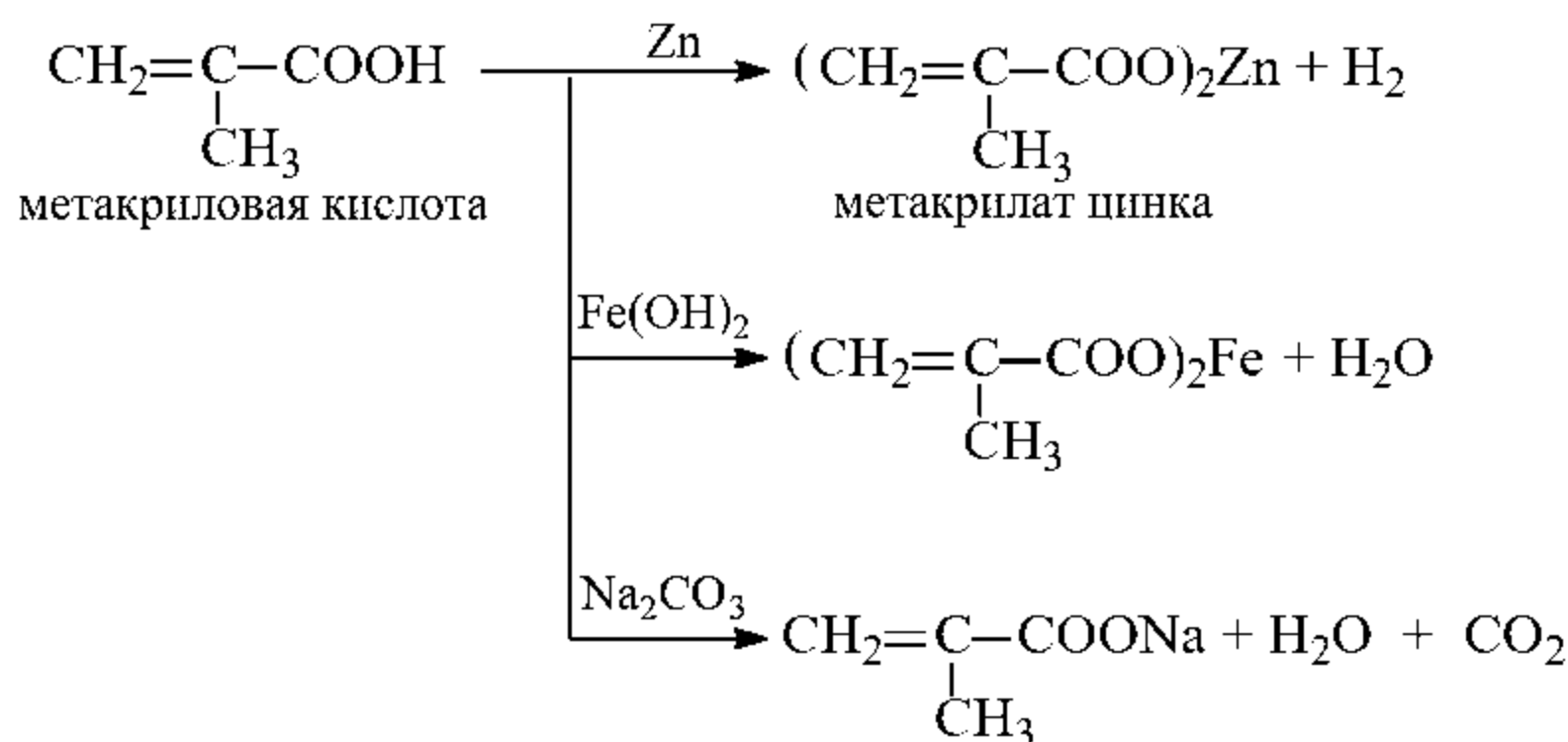
10.3.5.1. Свойства карбоксильной группы

1. Кислотно-основные свойства. Образование солей.

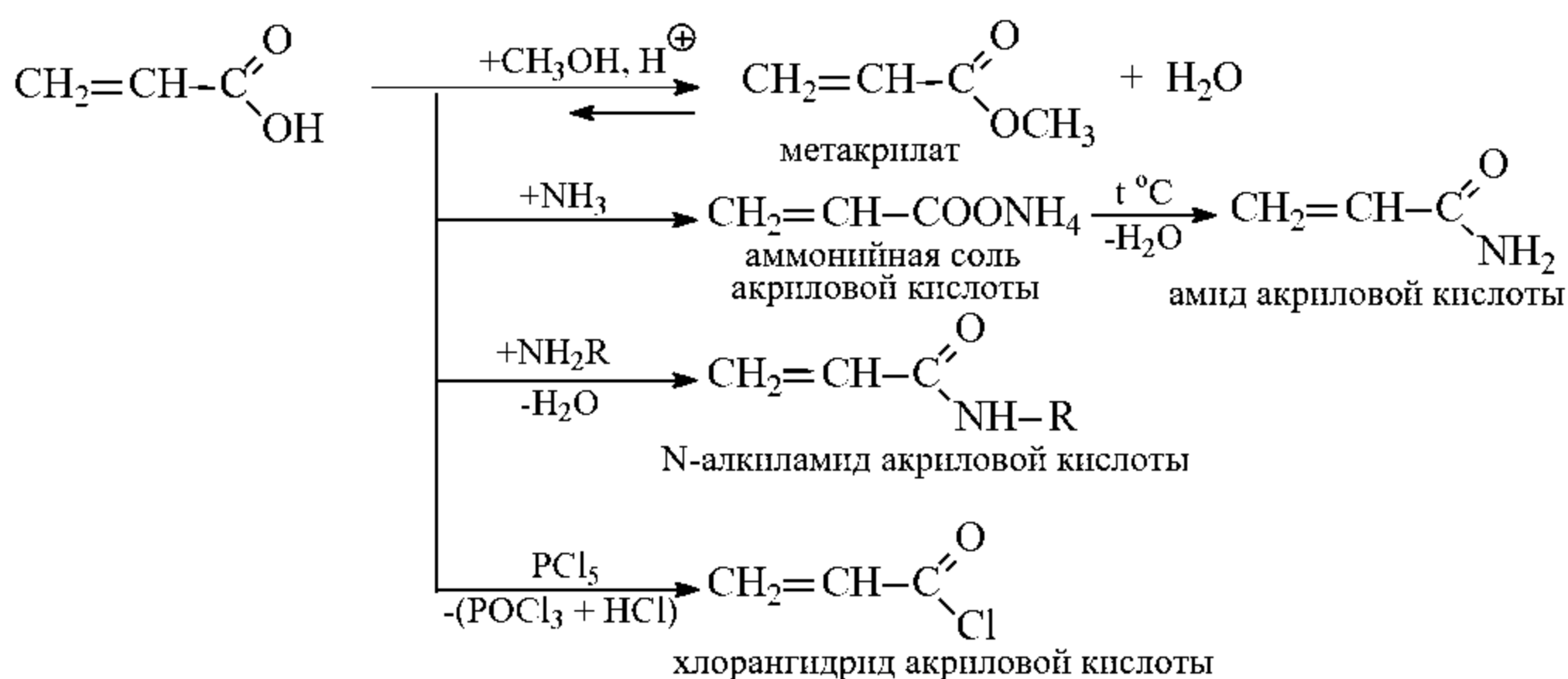
Карбоксильная группа из-за –I-эффекта ненасыщенной связи проявляет более сильные кислотные свойства, чем в насыщенных кислотах:



Ненасыщенные кислоты реагируют с активными металлами, оксидами и гидроксидами металлов, солями более слабых кислот:



2. Реакции нуклеофильного замещения.

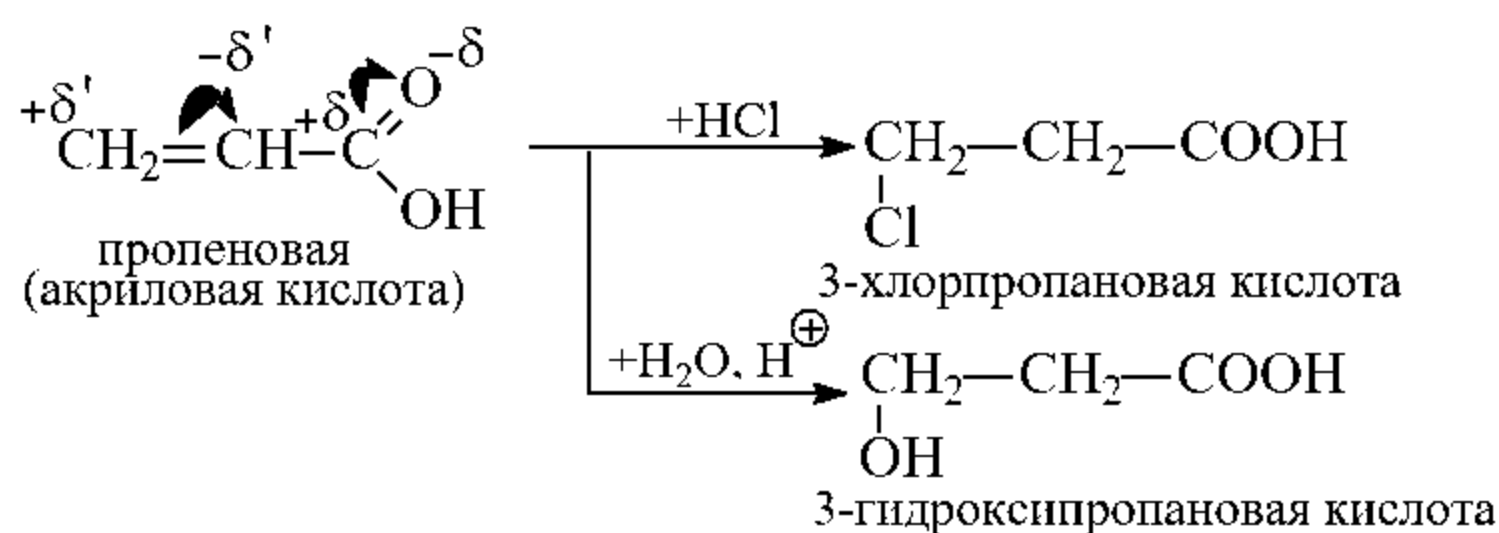
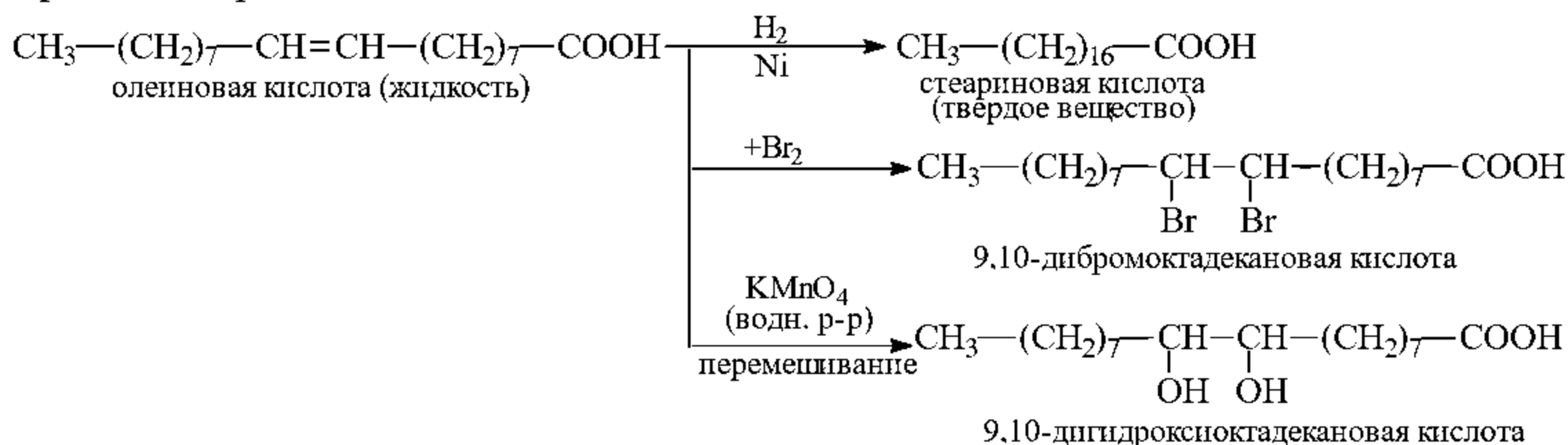


Скорость ацилирования по сравнению с насыщенными кислотами меньше из-за +М-эффекта сопряженной π-связи углеводородного радикала.

10.3.5.2. Свойства углеводородного радикала

1. Реакции присоединения.

Двойные связи углеводородных радикалов ненасыщенных кислот реагируют с водородом, галогенами, галогеноводородами, водой и вступают в другие реакции электрофильного присоединения (A_E):

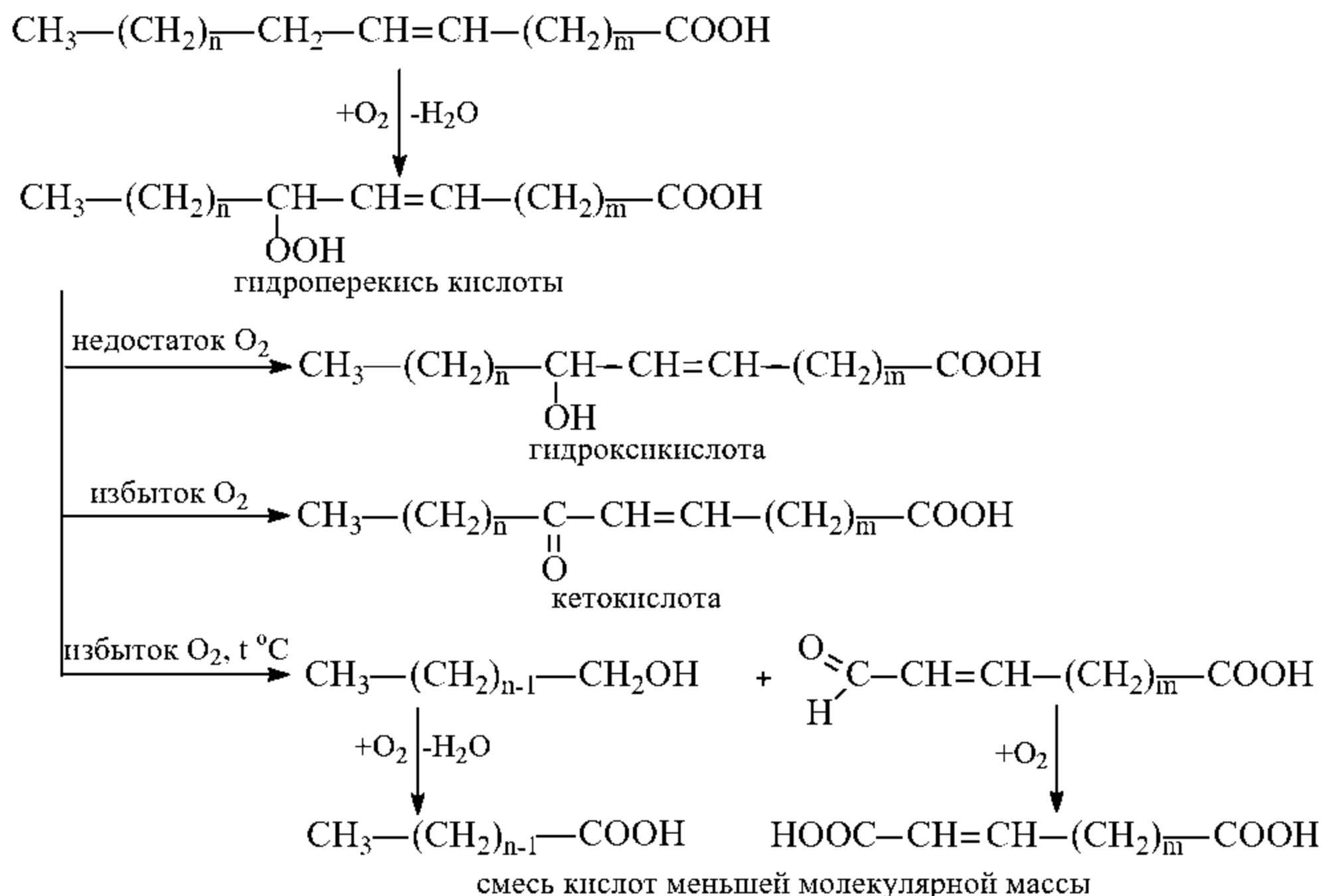


2. Реакции окисления.

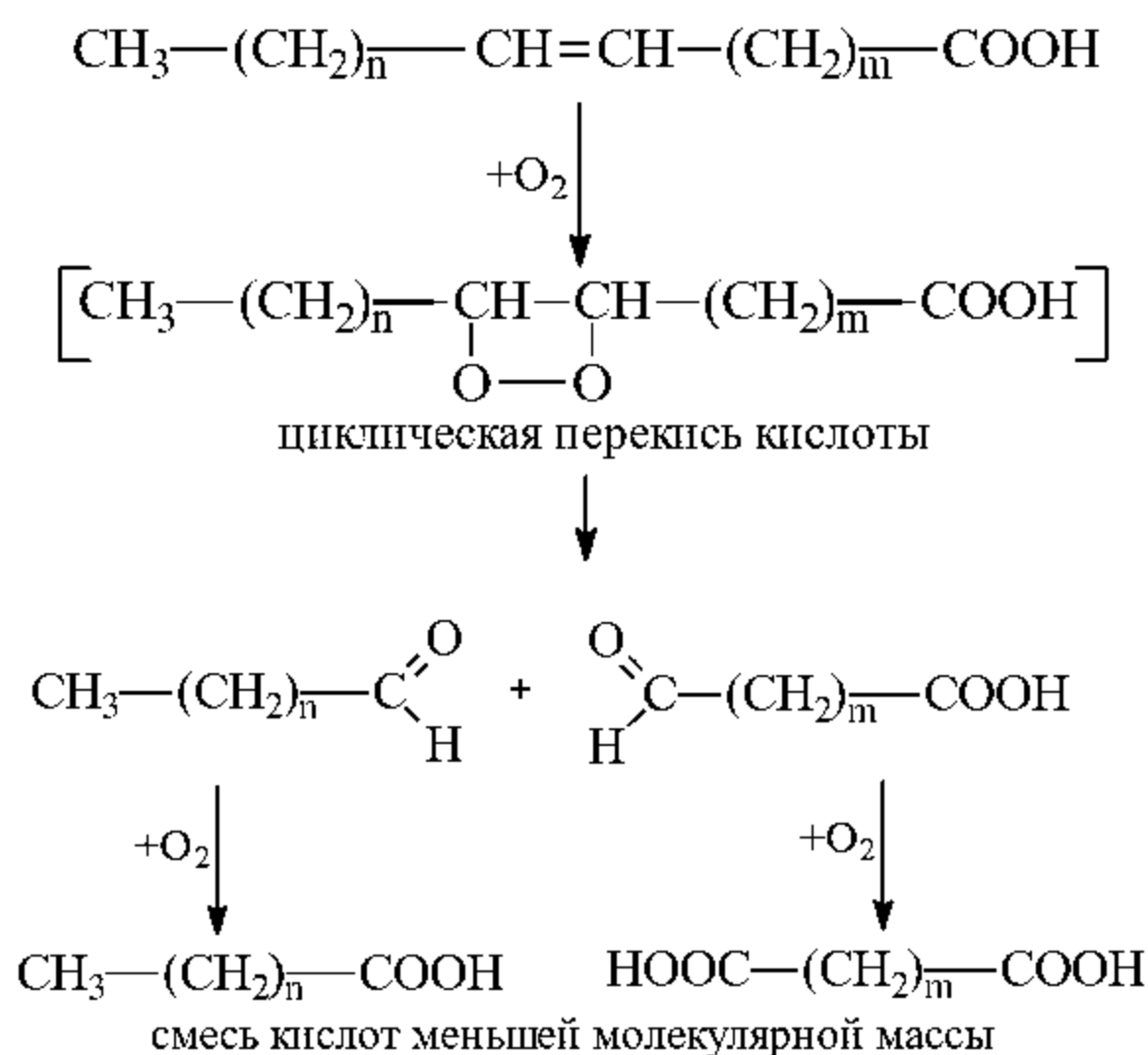
В присутствии кислорода воздуха ненасыщенные кислоты окисляются по активированной аллильной СН-связи или ненасыщенному фрагменту молекулы с образованием неустойчивых перекисных соединений органических кислот.

В зависимости от условий процесса окисления (количества O_2 , температуры, наличия металлов переменной валентности и др.) перекисные соединения разлагаются до гидрокси- или оксокислот. В условиях продолжения окисления конечными продуктами реакции будут карбоновые кислоты меньшей молекулярной массы:

а) окисление аллильной СН-связи;



б) окисление двойной связи.



Реакции окисления благоприятствует солнечный свет, повышенная температура, присутствие в реакционной массе металлов переменной валентности (соли железа, кобальта, марганца и др.).

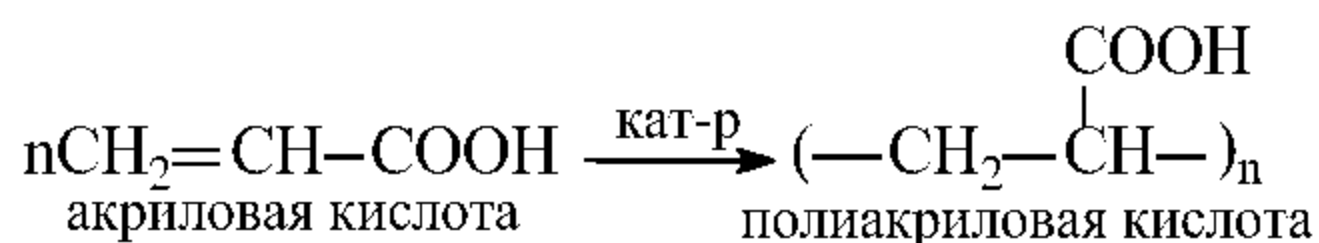
Рассмотренные закономерности окисления ненасыщенных кислот обуславливают необходимость их хранения в таре с минимальной воздушной прослойкой (лучше в атмо-

сфере азота или под вакуумом), при низкой температуре и в условиях минимального воздействия солнечного освещения.

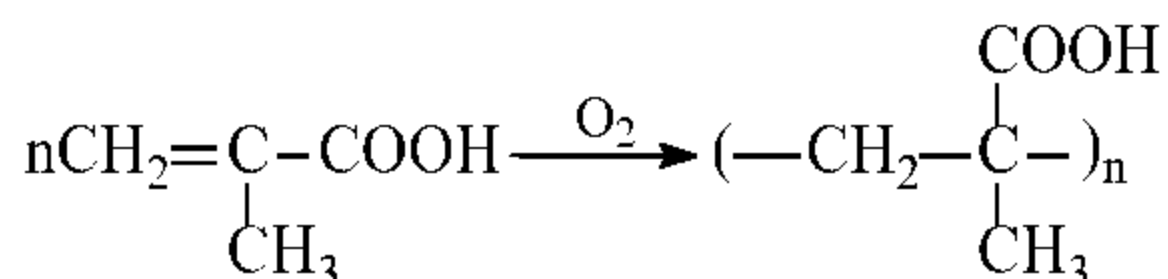
(Подробнее условия окисления описаны в главах «Алканы» и «Алкены».)

3. Реакции полимеризации.

Ненасыщенные кислоты полимеризуются легче, чем алкены:



Метакриловая кислота полимеризуется даже при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха:



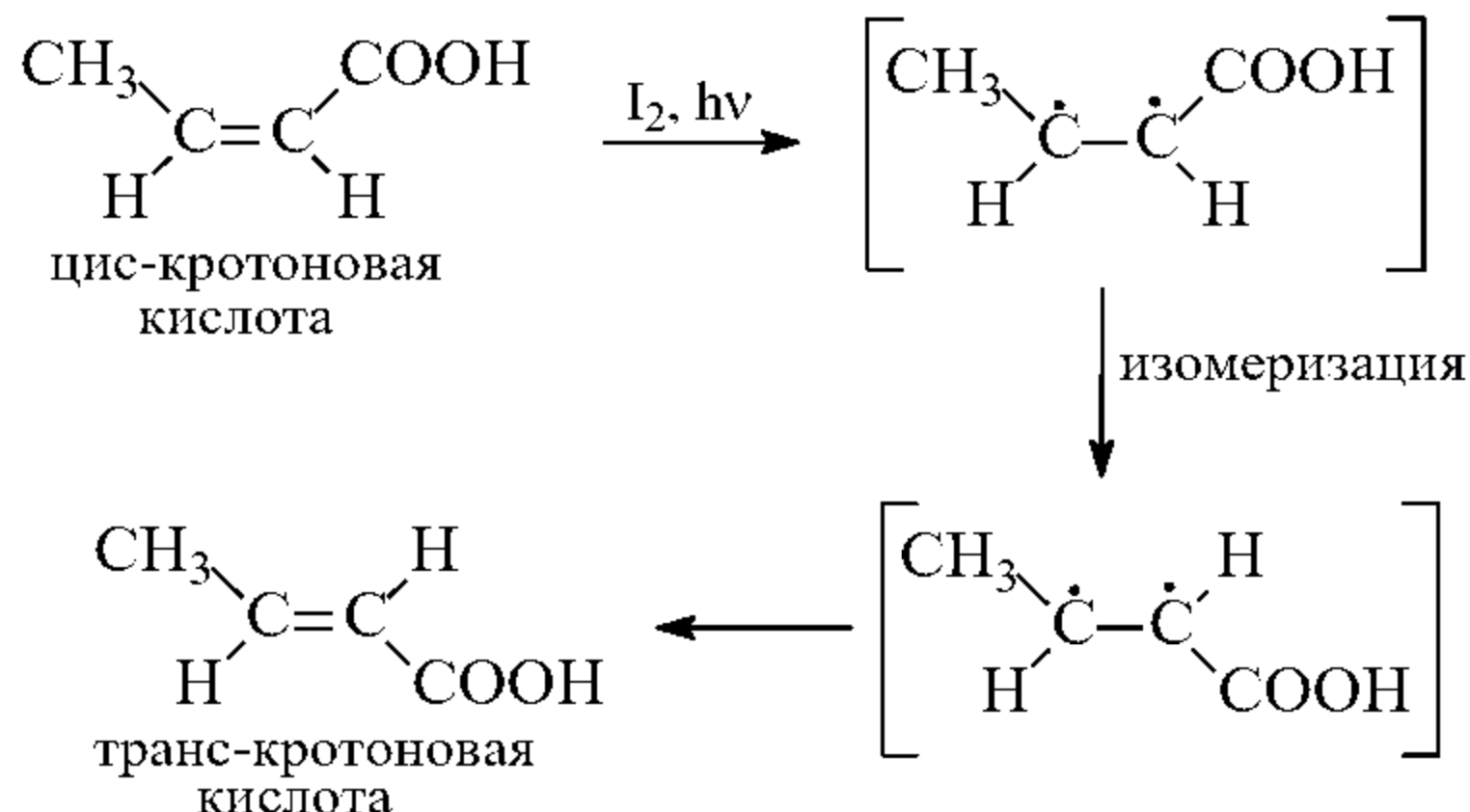
Увеличение ненасыщенности кислот увеличивает скорость полимеризации.

Например, линолевая кислота легко полимеризуется на воздухе.

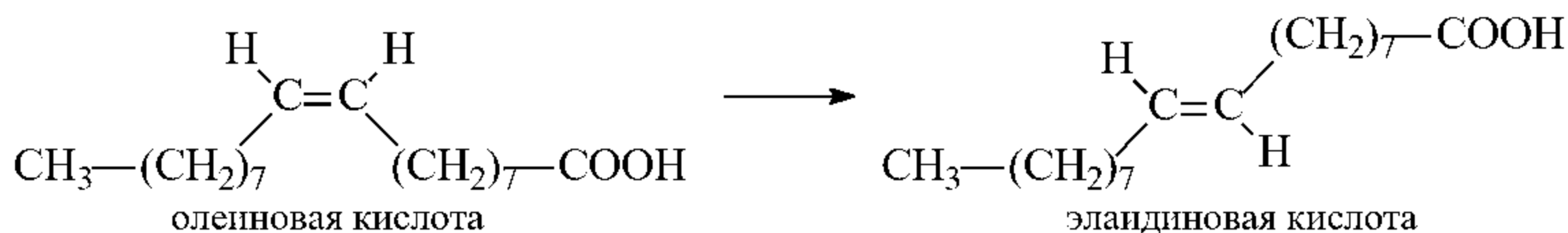
4. Цис-, транс-изомеризация.

Ненасыщенные кислоты (как и алкены) в условиях обратимого расщепления двойной углерод-углеродной связи (солнечный свет, повышенная температура, химические реагенты) из термодинамически менее устойчивых цис-изомеров превращаются в более устойчивые транс-изомеры.

Например, цис-кротоновая кислота в присутствии следов брома или йода под действием солнечного облучения превращается в транс-форму:



При длительном хранении или в присутствии азотистой кислоты олеиновая кислота (цис-изомер) превращается в элаидиновую кислоту (транс-изомер):



$t_{\text{пл}} = 16,3^\circ\text{C}$ (α -форма кристаллов)

$t_{\text{пл}} = 13,4^\circ\text{C}$ (β -форма кристаллов)

$t_{\text{пл}} = 44,2^\circ\text{C}$

Повышенные температуры способствуют изомеризации природных пищевых кислот, имеющих в основном цис-форму, в транс-изомеры с другой биологической активностью.

10.3.6. Отдельные представители и применение ненасыщенных монокарбоновых кислот

Акриловая (пропеновая) кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается с водой, спиртом, эфиром.

Акриловую кислоту получают окислением пропилена кислородом воздуха в присутствии молибдена, окислением акролеина, карбоксилированием ацетилена (метод Реппе), гидролизом акрилонитрила, из окиси этилена и синильной кислоты с последующим гидролизом нитрильной группы и дегидратацией гидроксикислоты.

Применяется в производстве полиакриловой кислоты, ионообменных смол, каучуков, эфиров (полимеризацией которых получают полимерные материалы).

Соли и эфиры акриловой кислоты называются акрилатами.

Метакриловая (2-метилпропеновая) кислота $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$ — жидкость,

растворяется в воде и многих органических растворителях.

Легко полимеризуется даже при комнатной температуре.

В промышленности метакриловую кислоту получают из ацетона и синильной кислоты с последующим гидролизом нитрильной группы и дегидратацией гидроксикислоты, окислением изобутилена кислородом в присутствии молибдена в метакролеин и далее в кислоту.

Применяется в производстве карбоксилатных каучуков, ионообменных смол, органического стекла, полиакриловых клеев, сложных эфиров (метилметакрилатов).

Соли и эфиры метакриловой кислоты называются метакрилатами.

Сорбиновая (2,4-гексадиеновая) кислота $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

Техническое значение имеет транс-транс-изомер. Кристаллическое вещество, плохо растворяется в воде, растворяется в большинстве органических растворителей.

Будучи безвредной, сорбиновая кислота является отличным антисептиком, повышает иммунологическую реактивность и детоксикационную способность организма.

В пищевой промышленности используется в качестве консерванта (пищевая добавка E200) в производстве мясных и рыбных изделий, сыра, фруктовых компотов, плодово-ягодных пюре, соков, овощей.

Соли и эфиры сорбиновой кислоты называются сорбатами.

Олеиновая кислота (цис-9-октадеценовая) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (*цис-изомер*) — маслянистая жидкость без цвета и запаха. Не растворяется в воде, растворяется в органических растворителях.

Образует кристаллы с различной кристаллической структурой в двух полиморфных формах: α -форма ($t_{\text{пл}} = 16,3^\circ\text{C}$) и β -форма ($t_{\text{пл}} = 13,4^\circ\text{C}$).

Широко распространена в природе. Содержится в виде глицеридов во всех растительных маслах и животных жирах.

Природная олеиновая кислота является *цис*-изомером. Во многих жирах ее содержание доходит до десятков процентов, а в некоторых является основным компонентом. Так, в масле арахиса ее содержание составляет 50–80%, в оливковом — 70–85%.

Получается гидролизом масел и жиров с последующим фракционированием образующейся смеси кислот и многократной перекристаллизацией.

Применяется для получения олеинового мыла (натриевой соли), используется в качестве поверхностно-активного вещества в различных отраслях промышленности (производство химических волокон, синтетического каучука, текстильных изделий), пластификаторов, входит в состав косметических средств.

В пищевой промышленности олеиновая кислота используется в качестве эмульгатора.

Соли и эфиры олеиновой кислоты называются олеиноатами.

Линолевая (цис-9-цис-12-октадекадиеновая) кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ — бесцветная маслянистая жидкость, нерастворима в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Легко окисляется и полимеризуется на воздухе.

Природная линолевая кислота является цис-цис-изомером. Очень широко распространена в природе, входит в состав триглицеридов, фосфолипидов, многих растительных масел и животных жиров.

Содержание ее в подсолнечном и кукурузном маслах достигает 60–70%. Масла, содержащие линолевую кислоту, могут применяться в производстве олиф, красок и лаков.

Принадлежит к числу незаменимых жирных кислот семейства омега-6 (ω -6). Поскольку человек и большинство животных лишены способности ее синтезировать, для полноценного питания линолевая кислота должна входить в состав рациона.

Соли и эфиры линолевой кислоты называются линолеоатами.

Линоленовая (цис-9-цис-12-цис-15-октадекатриеновая) кислота $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ — бесцветная жидкость, не растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Легко окисляется, при повышенных температурах полимеризуется.

Принадлежит к числу незаменимых для человека и животных жирных кислот семейства омега-3 (ω -3).

Соли и эфиры линоленовой кислоты называются линоленоатами.

10.4. Двухосновные кислоты

В молекуле двухосновных (дикарбоновых) кислот содержатся две карбоксильные группы.

В зависимости от строения связанного с карбоксильными группами углеводородного радикала различают насыщенные, ненасыщенные, ароматические и другие двухосновные кислоты.

Наиболее важные представители двухосновных кислот приведены в таблице 21.

10.4.1. Номенклатура. Изомерия

Для названия дикарбоновых кислот применяют тривиальную и систематическую номенклатуру.

Наиболее распространенные кислоты простого строения чаще всего называют по тривиальной номенклатуре — щавелевая, малоновая, янтарная, малеиновая, фталевая и др. (табл. 21).

При необходимости двухосновные кислоты называют по номенклатуре ИЮПАК аналогично схеме построения наименований одноосновных кислот: в качестве главной углеродной цепи рассматривается соответствующий углеводород с включением атомов углерода карбоксильных групп, и кислота получает название путем добавления окончания -диовая к названию углеводорода. Не вошедшие в главную цепь фрагменты молекулы рассматриваются в качестве заместителей и указываются в названии в виде приставок по старшинству с указанием мест присоединения к главной цепи. Если атомы углеродов карбоксильных групп не могут быть включены в главную цепь, то названия карбоксильных групп образуются с использованием приставки дикарбокси- или окончания -дикарбоновая кислота и применением соответствующих локантов (табл. 21).

Структурная изомерия насыщенных алифатических двухосновных карбоновых кислот обусловлена строением углеродного скелета и взаимным расположением кар-

боксильных групп, ненасыщенных — строением скелета, расположением карбоксильных групп и положением двойных связей.

Дополнительно к структурной изомерии для ненасыщенных кислот появляется геометрическая (цис-, транс-) изомерия:

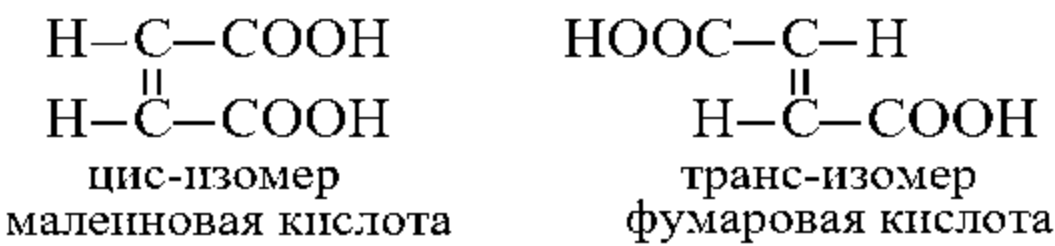


Таблица 21

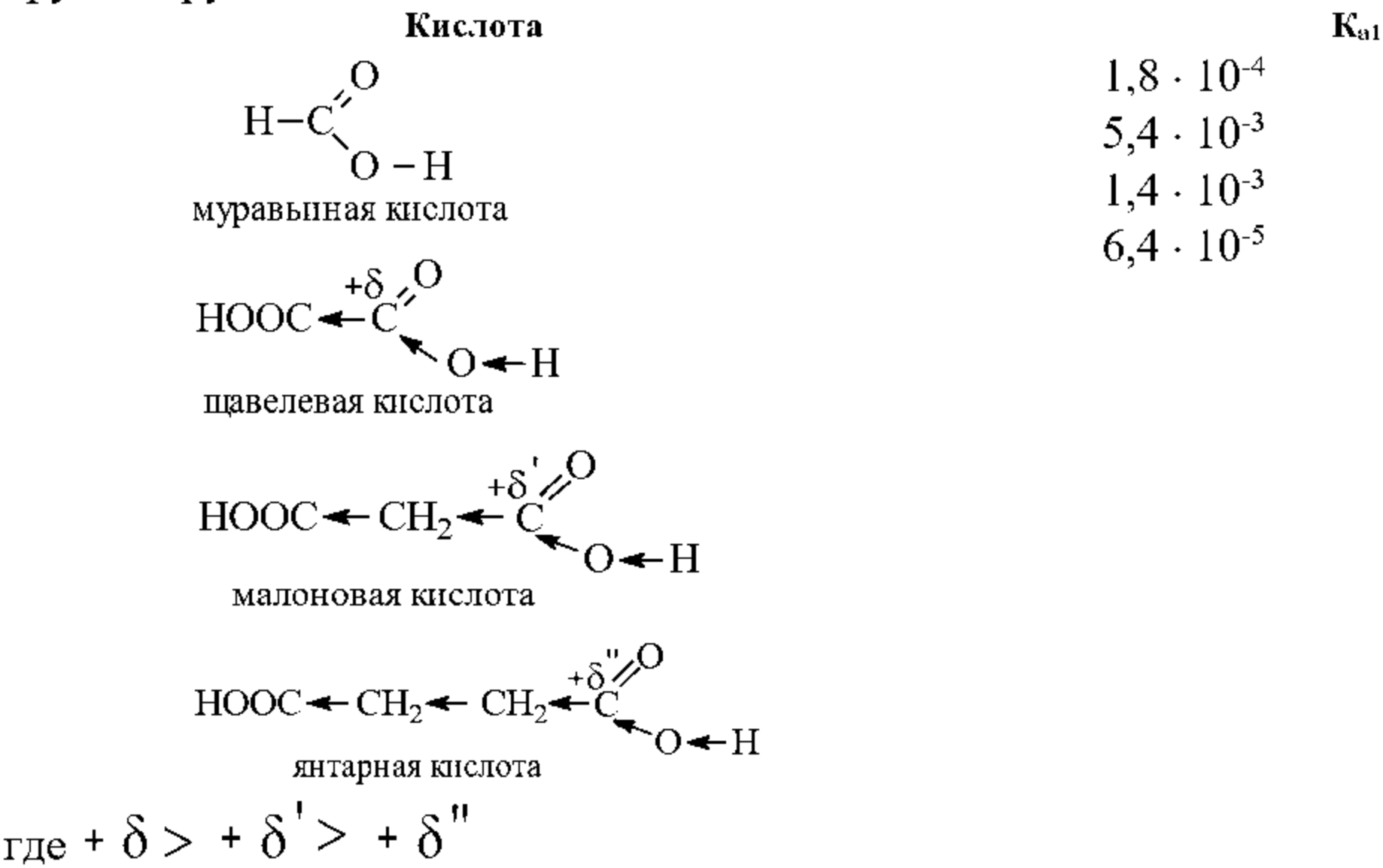
Отдельные представители двухосновных карбоновых кислот

Название	Температура плавления, °С	pK _{а1} (H ₂ O; 20°С)	pK _{а2}
Щавелевая кислота, этандиовая	189,5	1,27	4,27
Малоновая кислота, пропандиовая	135,6	2,86	5,70
Янтарная кислота, бутандиовая	185	4,21	5,64
Глутаровая кислота, пентандиовая	97,5	4,34	5,27
Адипиновая кислота, гександиовая	152	4,41	5,28
Малеиновая кислота (цис-)	130,5	1,92	6,23
Фумаровая кислота (транс-)	287	3,02	4,38
Фталевая кислота (бензол-1,2-дикарбоновая)	200	2,58	5,62
Изофталевая кислота (бензол-1,3-дикарбоновая)	348	3,62	4,60
Терефталевая кислота (бензол-1,4-дикарбоновая)	300 (возгоняется)	3,54	4,46

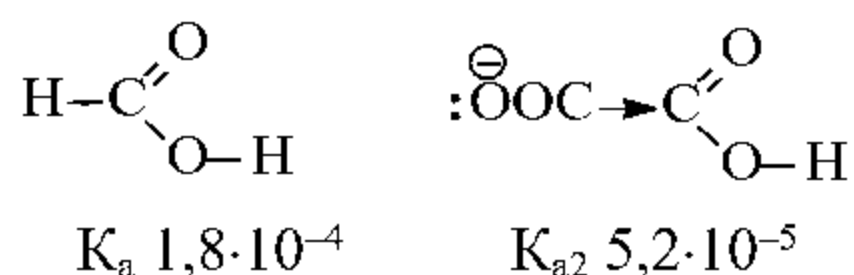
Изомерия ароматических двухосновных кислот также связана со взаимным положением карбоксильных групп в бензольном ядре.

10.4.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций

Введение в одноосновную карбоновую кислоту второй карбоксильной группы увеличивает константу кислотной диссоциации первой степени (K_{а1}) из-за электроотрицательного индукционного –I-эффекта, затухающего при удалении карбоксильных групп друг от друга:

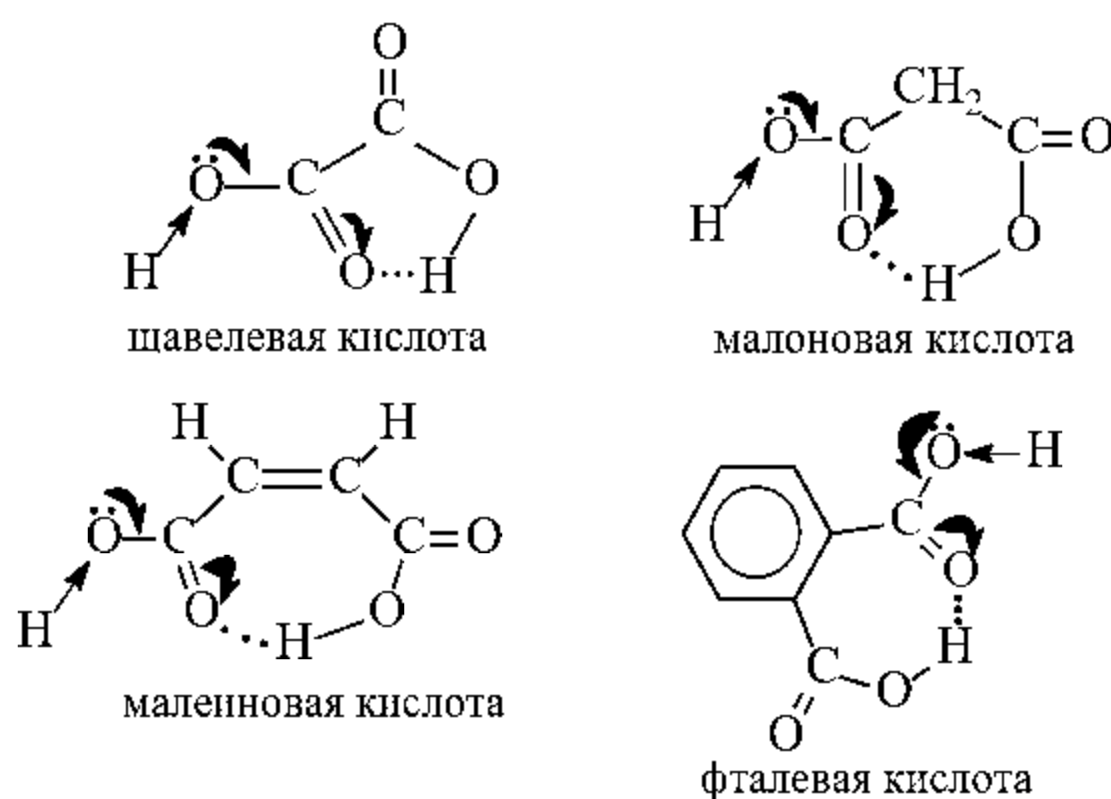


Замена карбоксильной группы на карбоксилат-анион затрудняет кислотную диссоциацию по второй ступени (K_{a2}) не только за счет создания отрицательного заряда на молекуле, но и за счет положительного индукционного +I-эффекта $-\text{COO}^\ominus$ - группы:

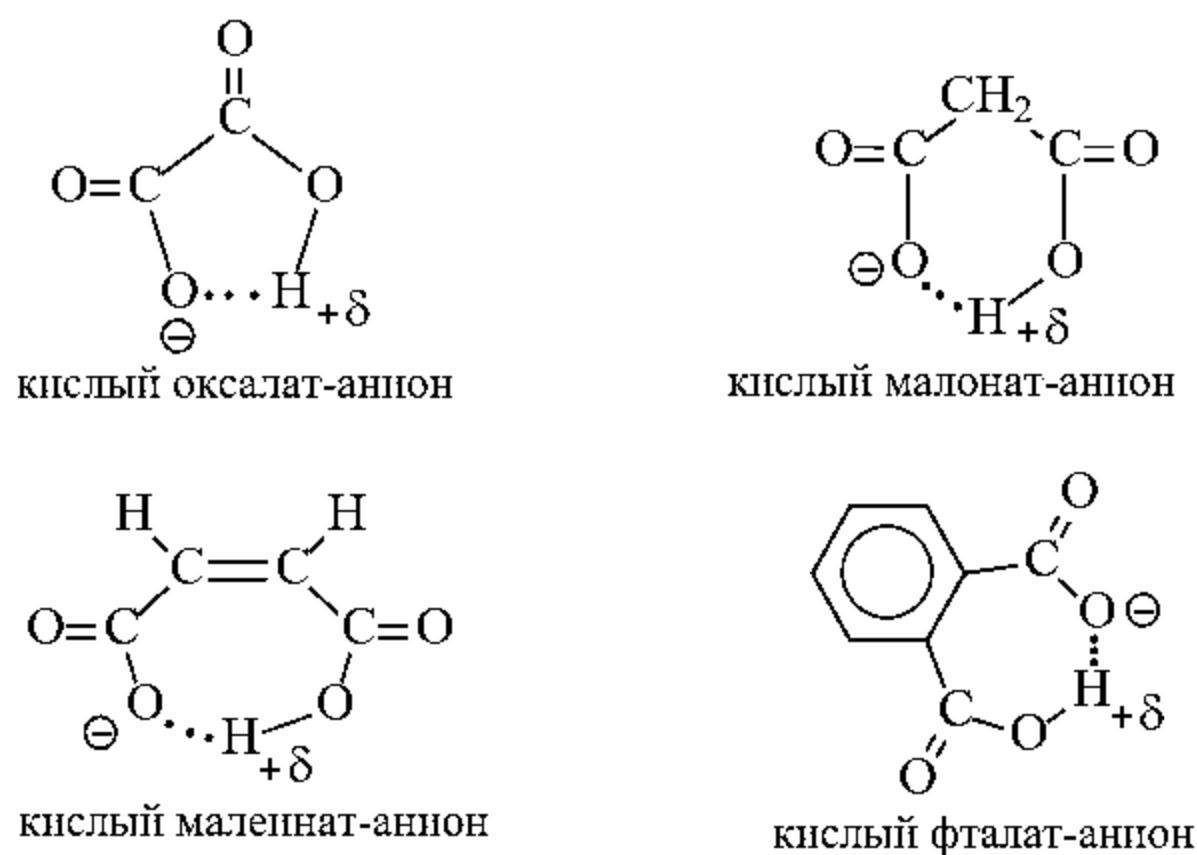


Кислотные свойства дикарбоновых кислот с близко расположенными в пространстве карбоксильными группами (щавелевая, малоновая, янтарная, малеиновая и фталевая кислоты) зависят также от «эффекта поля», определяемого электростатическим притяжением между противоположно заряженными атомами карбоксильных групп и внутримолекулярной водородной связью:

а) увеличение K_{a1} из-за образования водородной связи;

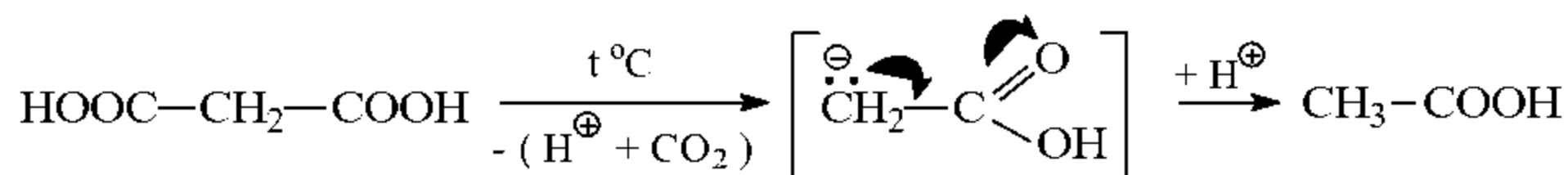


б) уменьшение K_{a2} из-за образования водородной связи и электростатического взаимодействия.



Одновременное присутствие двух карбоксильных групп в насыщенных кислотах вызывает легкость протекания реакций декарбоксилирования, поскольку в качестве промежуточной частицы при отщеплении CO_2 образуется карбанион, стабилизируемый электроноакцепторной карбоксильной группой.

Особенно легко этот процесс протекает для малоновой кислоты:

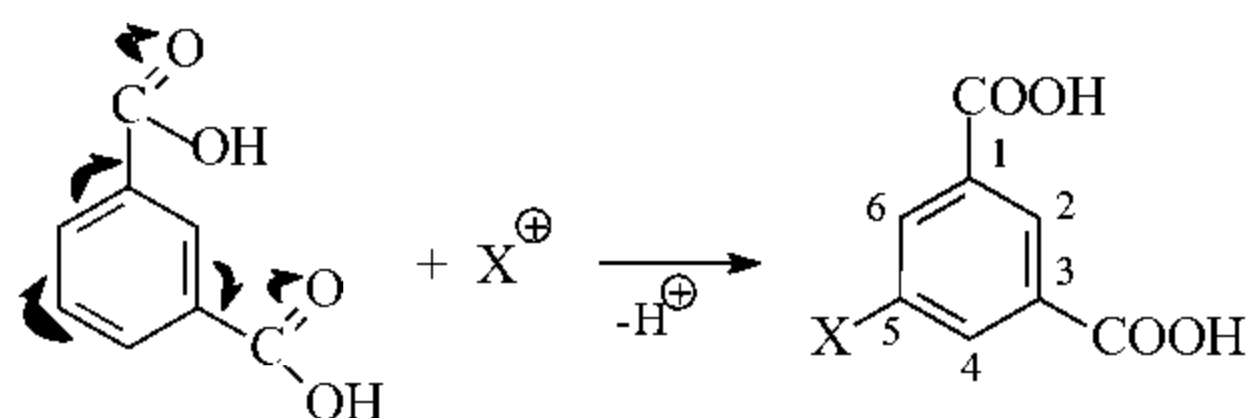


В ненасыщенных дикарбоновых кислотах сопряженные с двойной углерод-углеродной связью карбоксильные группы уменьшают электронодонорные свойства π -связи и увеличивают электроноакцепторные, а поэтому эти кислоты хуже вступают в реакции электрофильного присоединения по ненасыщенному углеводородному радикалу.

Повышенные электроноакцепторные свойства двойной углерод-углеродной связи позволяют ненасыщенным кислотам в виде их производных (ангидридов, сложных эфиров и др.) выступать в роли диенофилов в реакциях с сопряженными диеновыми углеводородами, имеющих повышенные электронодонорные свойства π -связей (см. главу «Алкадиены»).

В ароматических дикарбоновых кислотах электроноакцепторные карбоксильные группы проявляют $-I$ - и $-M$ -эффекты, уменьшая электронную плотность ароматического кольца и скорость реакций электрофильного замещения.

При согласованном влиянии карбоксильных групп на распределение электронной плотности бензольного кольца (1,3-бензолдикарбоновая кислота) реакции электрофильного замещения преимущественно протекают по 5-му положению из-за минимальной дезактивации:

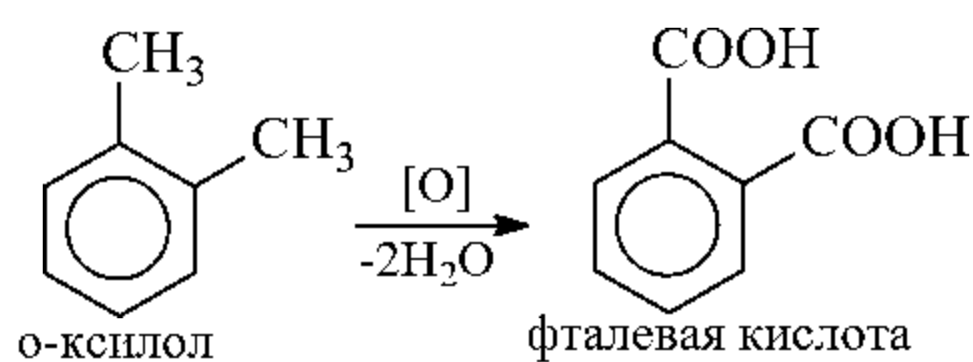


При несогласованном влиянии карбоксильных групп на электронную плотность ароматического кольца селективность реакций электрофильного замещения практически не проявляется.

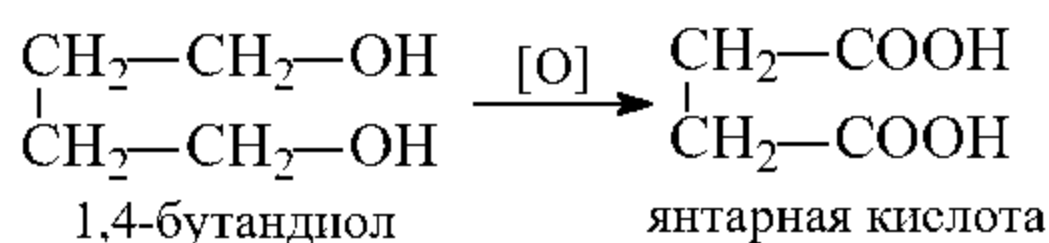
10.4.3. Способы получения двухосновных кислот

Для получения двухосновных кислот используют те же методы, что и для одноосновных, с той лишь разницей, что в молекуле необходимо создать не одну, а две карбоксильные группы:

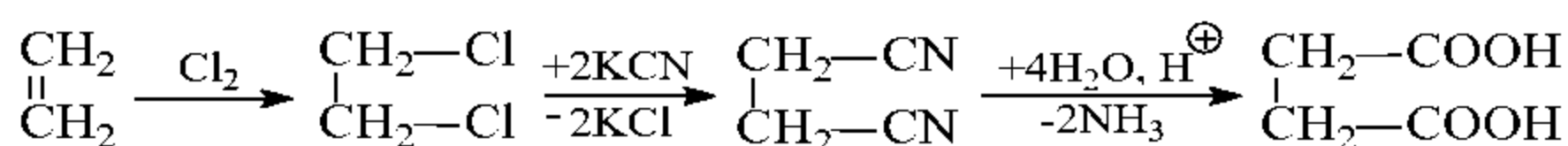
а) окисление углеводородов с активированными C–H-связями;



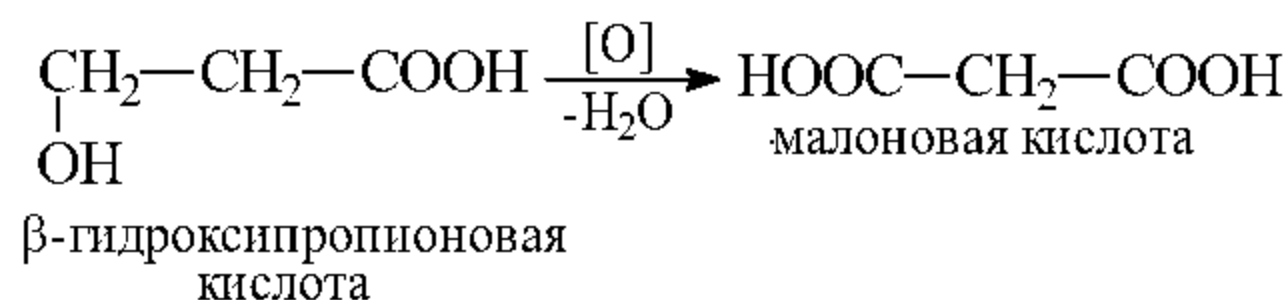
б) окисление двухатомных первичных спиртов;



в) гидролиз динитрилов;



г) окисление гидроксикислот с первичной спиртовой группой.



Некоторые двухосновные кислоты получают специальными методами.

10.4.4. Физические свойства двухосновных кислот

Двухосновные кислоты — бесцветные кристаллические вещества.

Кислоты с четным числом атомов углерода имеют более симметричные молекулы и плотнее упакованы в кристалле, а поэтому имеют более высокие температуры плавления, чем кислоты с нечетным числом углеродных атомов.

Двухосновные кислоты до C_7 хорошо растворимы в воде; увеличение числа атомов углерода уменьшает долю полярных карбоксильных групп в межмолекулярных взаимодействиях — и растворимость в воде уменьшается.

Кислоты с нечетным числом углеродных атомов растворяются лучше, чем соседние гомологи с четным числом углеродных атомов, из-за меньшей плотности упаковки молекул в кристалле.

10.4.5. Химические свойства двухосновных кислот

Двухосновные кислоты вступают во все химические реакции, характерные для одноосновных кислот: образование солей, сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов и т. д.

В реакциях может участвовать одна или обе карбоксильные группы.

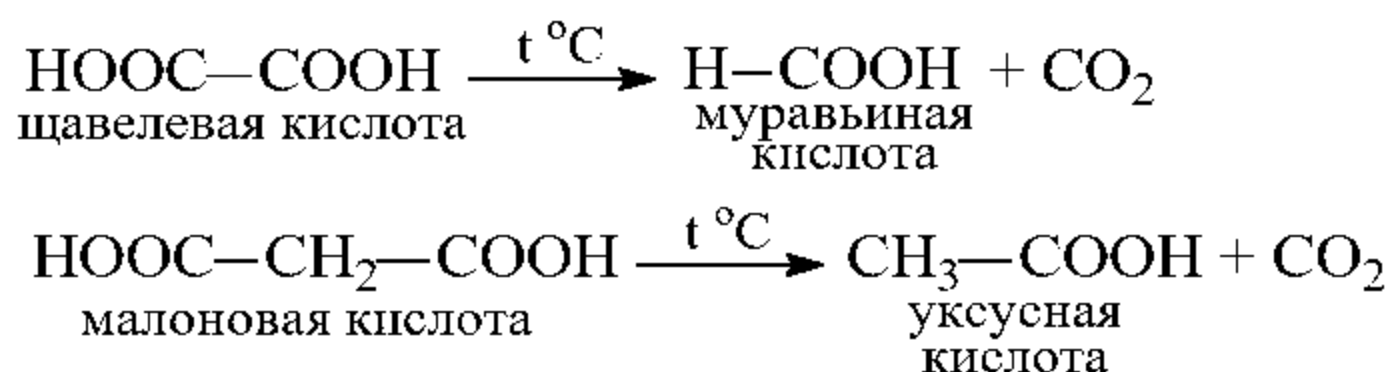
В химических свойствах сохраняются и реакции углеводородного радикала: замещение $\alpha\text{-CH}$ -связи на галоген в насыщенных кислотах, присоединение и аллильное замещение в ненасыщенных кислотах, замещение в ароматическом ядре ароматических кислот.

В то же время дикарбоновые кислоты обладают рядом особенностей своего химического поведения, связанных с расположением карбоксильных групп относительно друг друга.

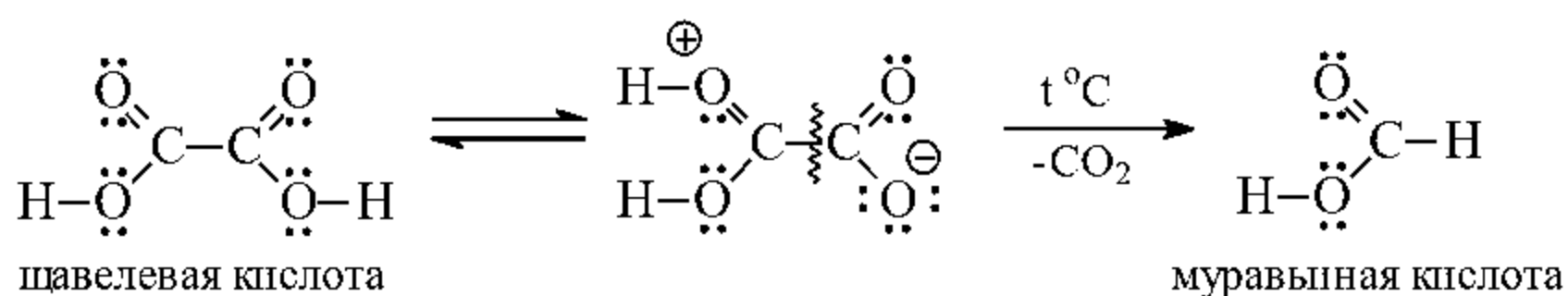
10.4.5.1. Особые химические свойства

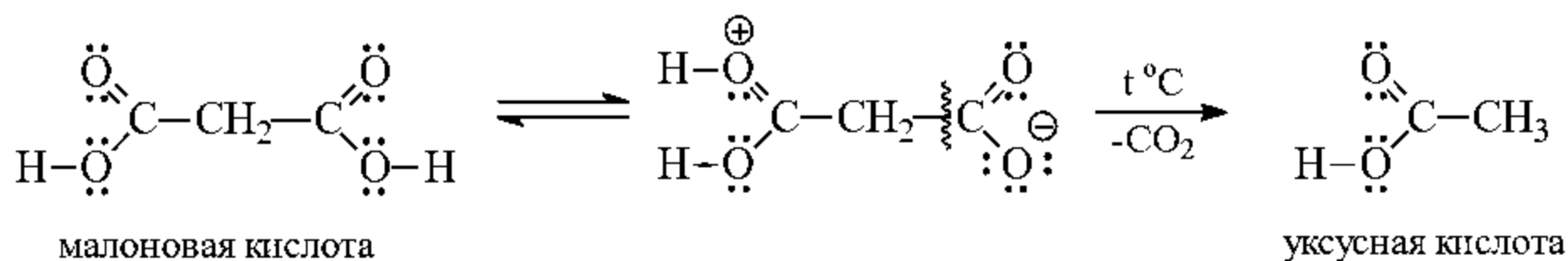
1. Декарбоксилирование.

Щавелевая и малоновая кислоты при нагревании выше температуры их плавления декарбоксилируются с выделением CO_2 и образованием одноосновной кислоты:

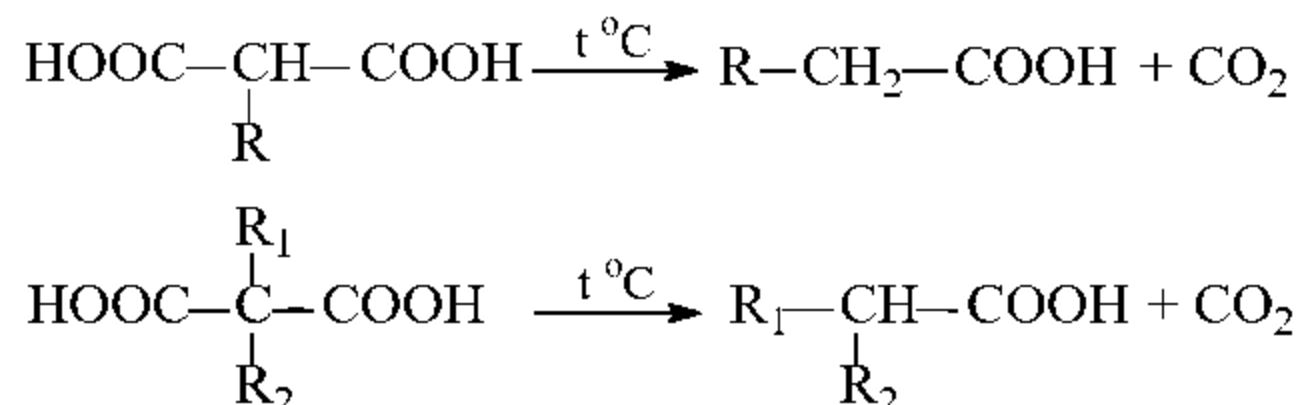


Декарбоксилирование протекает с гетеролитическим расщеплением углерод-углеродной связи с карбоксильной группой:





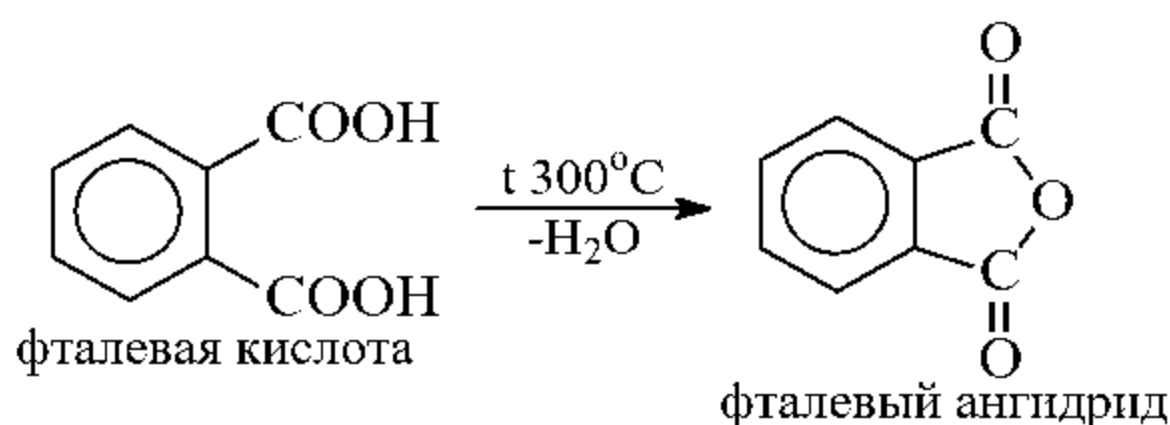
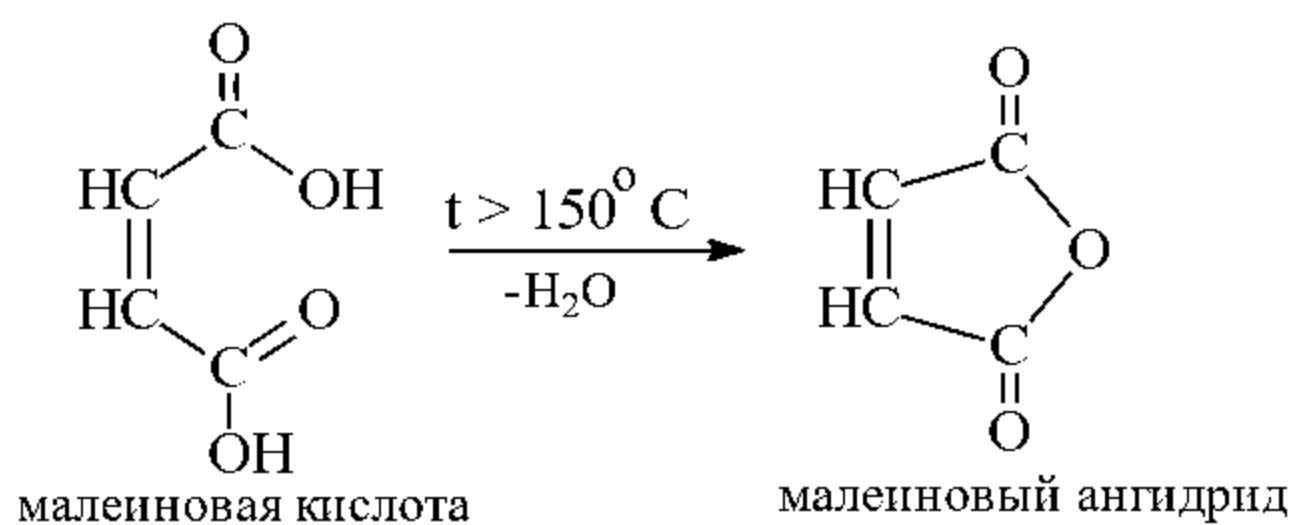
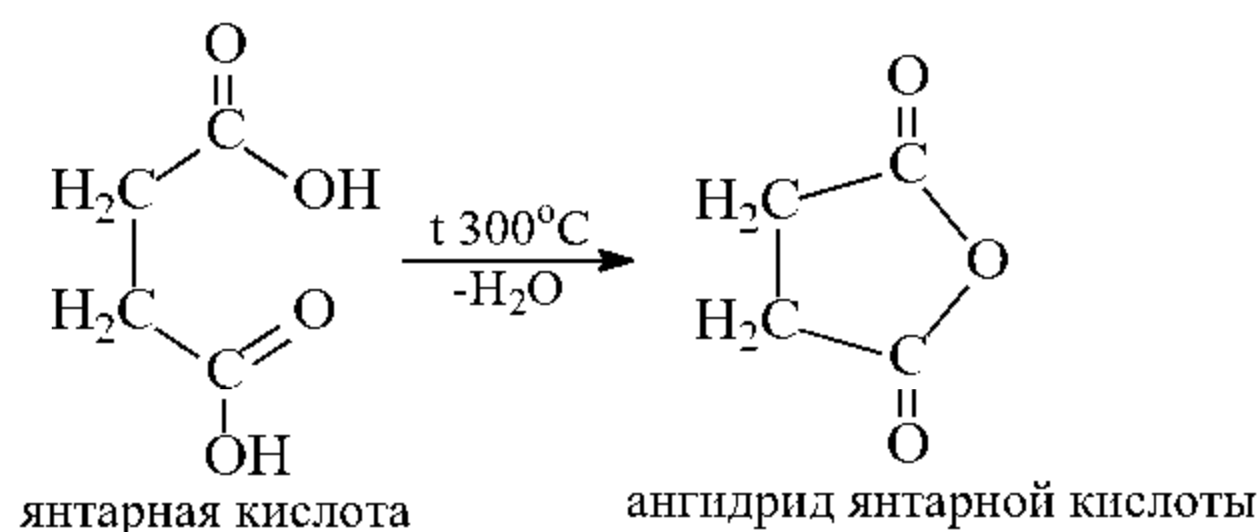
Алкилзамещенные малоновой кислоты при декарбоксилировании образуют алкилуксусные кислоты:



Реакция декарбоксилирования малоновой кислоты и ее алкилзамещенных используется в синтезах с малоновым эфиром.

2. Образование циклических ангидридов.

Особенностью янтарной, глутаровой, малеиновой и фталевой кислот является близкое пространственное расположение карбоксильных групп друг от друга и возможность их внутримолекулярного взаимодействия с образованием устойчивых пяти- или шестичленных циклических соединений. Циклы с меньшим числом атомов более напряжены и не образуются, а циклы с большим числом атомов синтезируются специальными методами.



10.4.6. Отдельные представители и применение двухосновных кислот

Щавелевая, этандиовая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворима в воде.

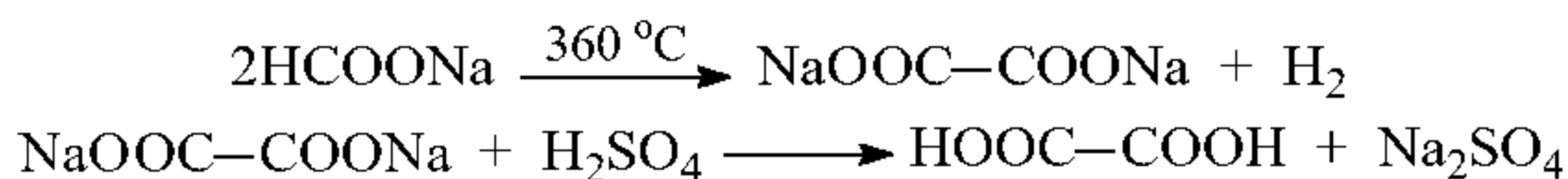
Обычно существует в виде кристаллогидрата, содержащего две молекулы воды.

Щавелевая кислота чрезвычайно широко распространена в растениях главным образом в виде кальциевых солей.

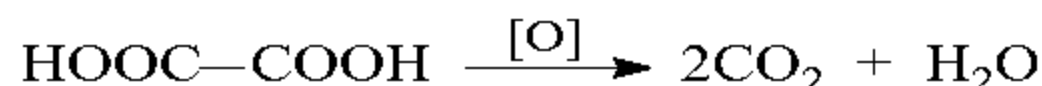
Соли и эфиры щавелевой кислоты называют оксалатами.

Щавелевая кислота в большом количестве присутствует в щавеле, кислице.

Получается из формиата натрия:

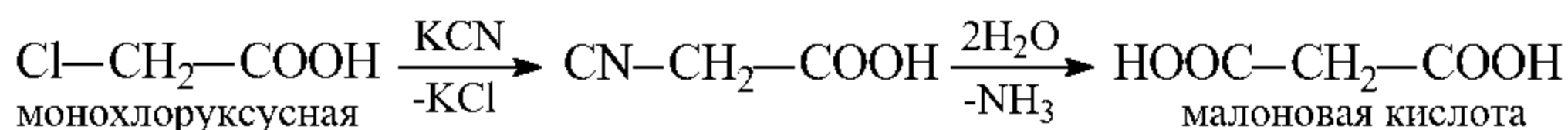


Щавелевая кислота легко окисляется, что используют в аналитической химии для установления титра перманганата калия:



Щавелевая кислота и ее соли широко применяются в промышленности. При ситцепечатании — как протрава, в деревообделочной промышленности — для обработки орехового и красного дерева. Используется также для осаждения редких металлов, в качестве катализатора в реакциях поликонденсации.

Малоновая, пропандиовая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — бесцветное кристаллическое вещество. Содержится в свекольном соке. Получается из монохлоруксусной кислоты:



Легко декарбоксилируется, бромруется, окисляется, вступает в реакции конденсации в виде диэтилового эфира.

Соли и эфиры малоновой кислоты называются малонатами.

Широко применяется в разнообразных синтезах (витаминов В₁, В₂, барбитуровой кислоты) диэтиловый эфир малоновой кислоты.

Янтарная, бутандиовая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — бесцветное кристаллическое вещество. Растворяется в воде, спирте, хуже — в эфире.

В природе янтарная кислота содержится в янтаре, откуда ее и выделили.

Янтарная кислота участвует в биохимических процессах человеческого организма и относится к физиологически активным соединениям.

В промышленности янтарная кислота вырабатывается в качестве побочного продукта при окислении углеводородов С₄–С₁₀ и гидрированием малеинового ангидрида с последующей гидратацией.

Янтарную кислоту применяют в производстве инсектицидов, красителей, лекарственных средств, алкидных смол и т. д.

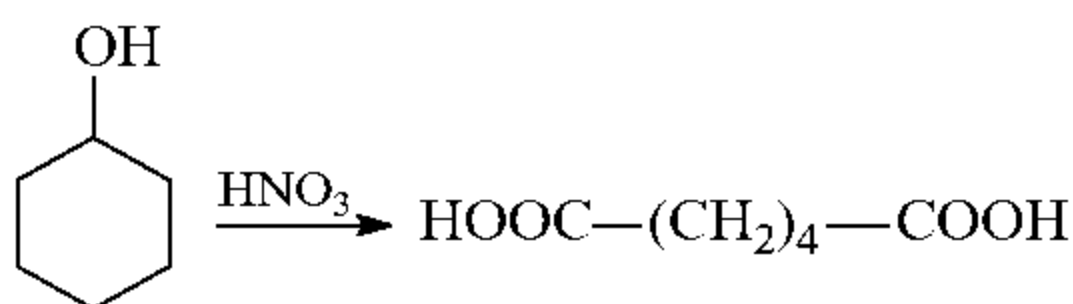
В пищевой промышленности янтарную кислоту используют в качестве регулятора кислотности (пищевая добавка Е363).

Соли и эфиры янтарной кислоты называются сукцинатами.

Адипиновая, гександиовая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ — бесцветное кристаллическое вещество. Ограниченно растворима в воде.

Содержится в свекольном соке.

Получается окислением циклогексанола, циклогексанона или их смеси азотной кислотой при температуре 55–80°C и давлении до $10 \cdot 10^5$ Па:



Адипиновая кислота — в техническом отношении важнейшая насыщенная дикарбоновая кислота. Применяется в производстве синтетических смол, для синтеза пластификаторов, нейлона.

В пищевой промышленности употребляется в качестве заменителя лимонной кислоты (пищевая добавка E355).

Малеиновая и фумаровая кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ — наиболее простые и важные из двухосновных ненасыщенных кислот.

Являются геометрическими изомерами: малеиновая кислота — цис-, фумаровая — транс-изомер.

Фумаровая кислота обнаружена в лишайниках, грибах, мышцах животных; малеиновая кислота в природе не встречается.

Обе кислоты вступают в большинство реакций, характерных для этиленовых соединений (присоединения, окисления, полимеризации) и карбоновых кислот (образование солей, эфиров).

Сильно отличаются друг от друга по физическим свойствам (температура плавления малеиновой кислоты 130°C , фумаровой — 258°C), растворимости в воде, степени диссоциации и некоторым химическим свойствам. Так, отнимая воду от молекулы малеиновой кислоты, получают малеиновый ангидрид; фумаровый ангидрид из-за удаленности карбоксильных групп не образуется.

В химическом отношении малеиновая кислота более активна: на свету или при нагревании, под действием некоторых химических реагентов (брома, йода, азотистой кислоты) она переходит в более термодинамически стабильную фумаровую кислоту.

В промышленности малеиновую кислоту получают гидратацией малеинового ангидрида, вырабатываемого окислением бензола.

Малеиновую кислоту применяют для получения янтарной, L-аспарагиновой, яблочной и молочной кислот, в синтезе полиэфирных материалов.

В пищевой промышленности малеиновую кислоту используют в качестве антиоксиданта для стабилизации жиров, масел, сухого молока.

Фумаровая кислота в промышленности вырабатывается изомеризацией малеиновой кислоты и применяется для получения полиэфиров, синтетических высыхающих масел, пластификаторов.

В пищевой промышленности фумаровая кислота применяется в качестве регулятора кислотности (пищевая добавка E270) с целью замены лимонной и винной кислот.

Широкое применение для синтеза полимерных материалов и органических соединений нашел ангидрид малеиновой кислоты.

Соли и эфиры малеиновой кислоты называются малеинатами, фумаровой — фумаратами.

Фталевые кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Ранее указывалось, что существуют три бензолдикарбоновые кислоты, отличающиеся взаимным положением карбоксильных групп.

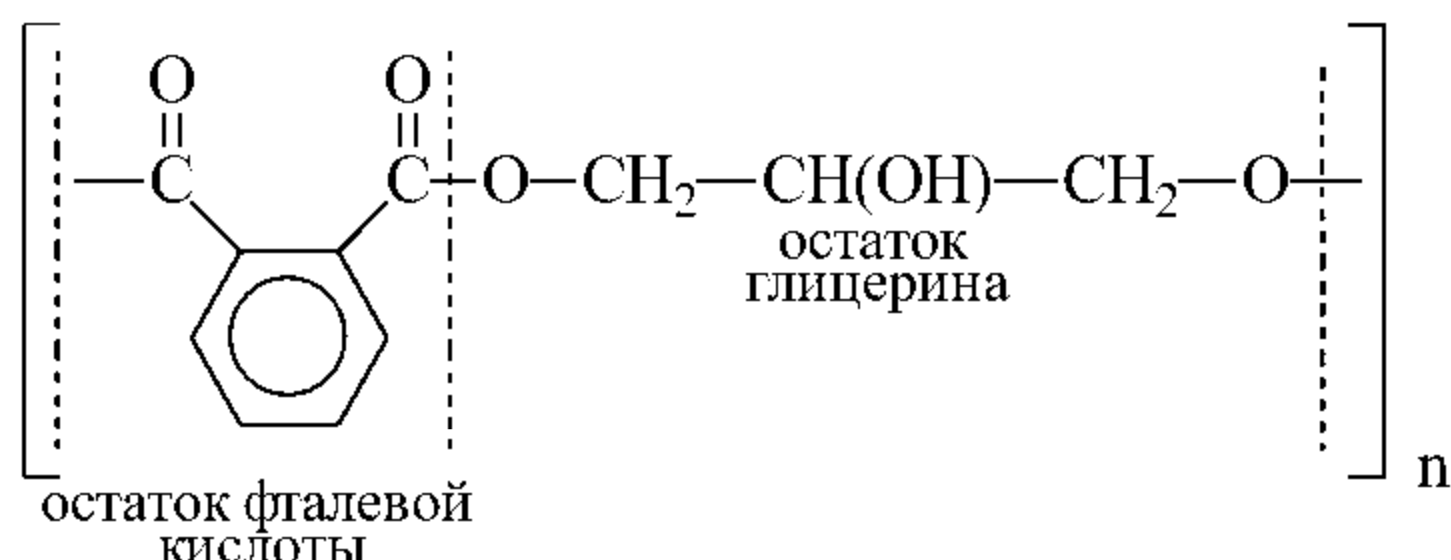
Фталевые кислоты — кристаллические вещества, плохо растворимые в воде.

Получаются окислением *о*-, *м*-, *п*-ксилолов; фталевая кислота (*о*-изомер) — окислением нафталина:

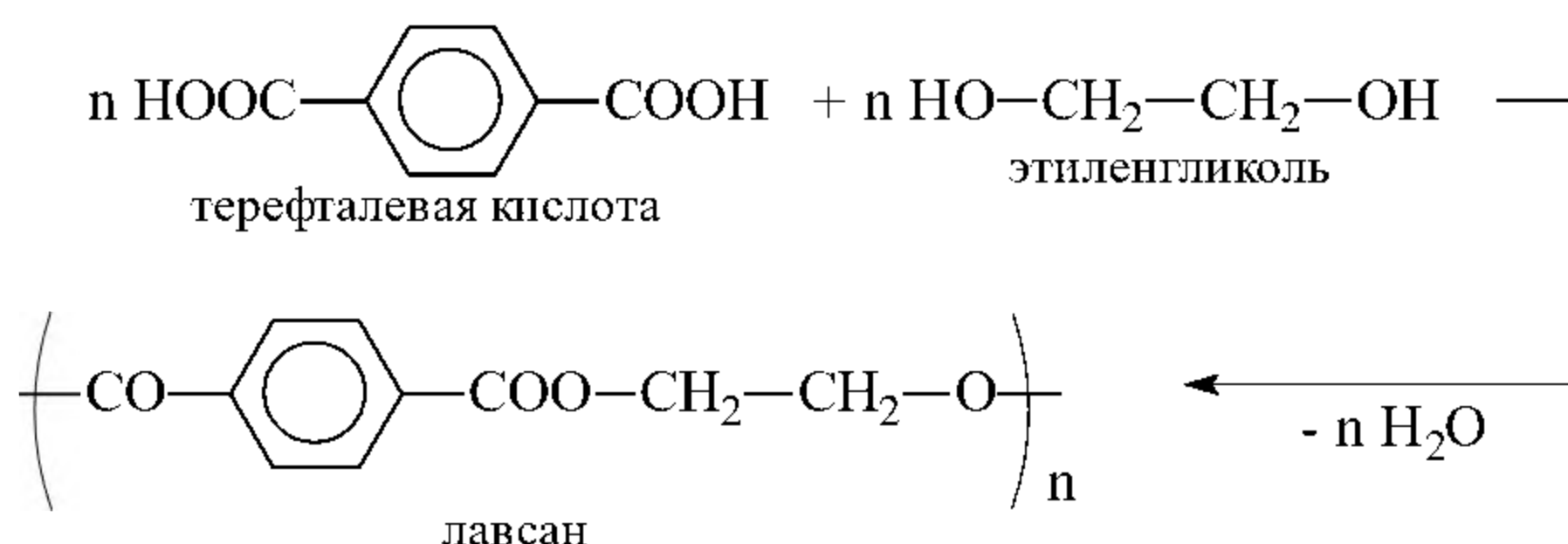


Фталевые кислоты проявляют все свойства кислот (образование солей, эфиров, амидов и других производных) и вступают во многие реакции, характерные для дисubstituted бензола.

В отличие от других изомеров, фталевая кислота (*o*-изомер) легко отщепляет воду с образованием фталевого ангидрида, который применяется для получения эфиров фталевой кислоты, используемых в качестве пластификаторов, красителей и глифталей — полиэфирных смол на основе фталевой кислоты и глицерина:



Терефталевая кислота (*p*-изомер) применяется в производстве полиэтилентерефталата — сырья для изготовления волокна лавсана:



Соли и эфиры фталевой кислоты называются фталатами, изофталевой — изофталатами, терефталевой — терефталатами.

10.5. Производные карбоновых кислот

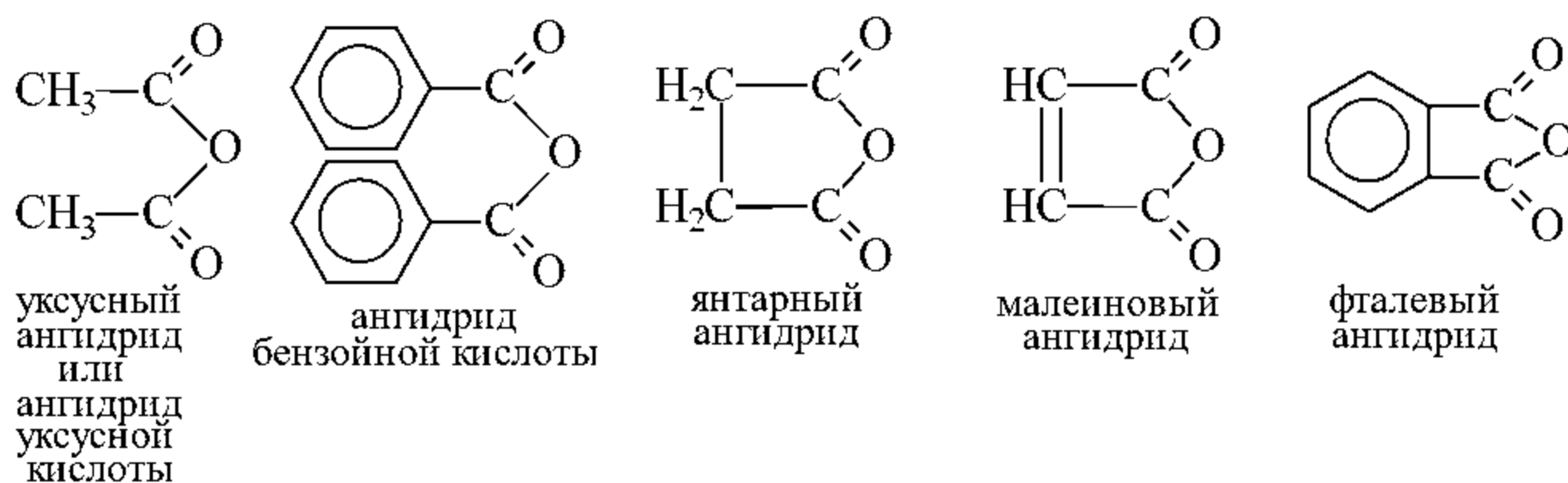
10.5.1. Ангидриды карбоновых кислот

10.5.1.1. Структура. Номенклатура

Молекула ангидрида образуется из молекулы карбоновой кислоты с заменой кислотного атома водорода на ацильную группу — и поэтому ангидрид (в переводе — «безводный») рассматривают как продукт дегидратации двух карбоксильных групп.

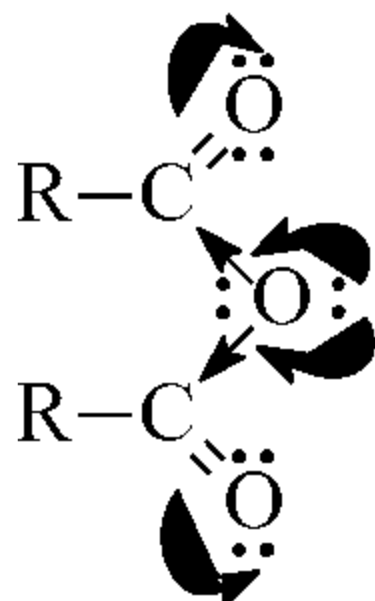
Одноосновные кислоты образуют ангидриды ациклического строения, а двухосновные карбоновые кислоты с рядом расположенными в пространстве карбоксильными группами — ангидриды циклического строения с 5 или 6 атомами в составе цикла.

Названия ангидридов образуют из наименований соответствующих кислот с заменой «кислота» на «ангидрид». Иногда название «ангидрид» указывается перед названием кислоты:

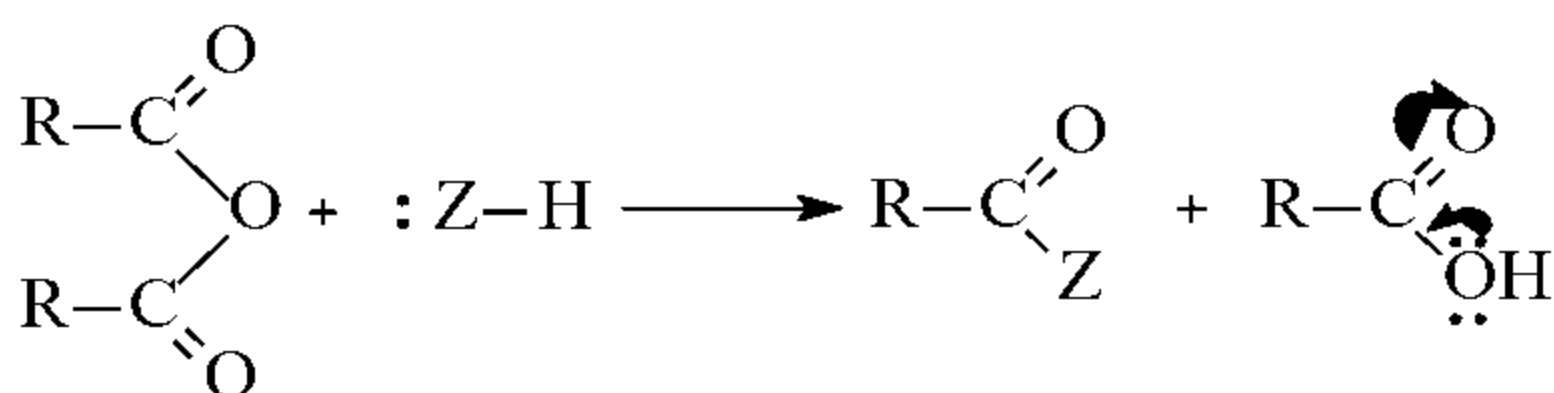


10.5.1.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций ангидридов карбоновых кислот

Наличие в структуре молекулы ангидрида двух ацильных групп обуславливает нуклеофильные и основные свойства этих соединений в присутствии кислотных реагентов из-за карбонильных атомов кислорода с повышенной электронной плотностью и наличия легко поляризуемой π -связи:



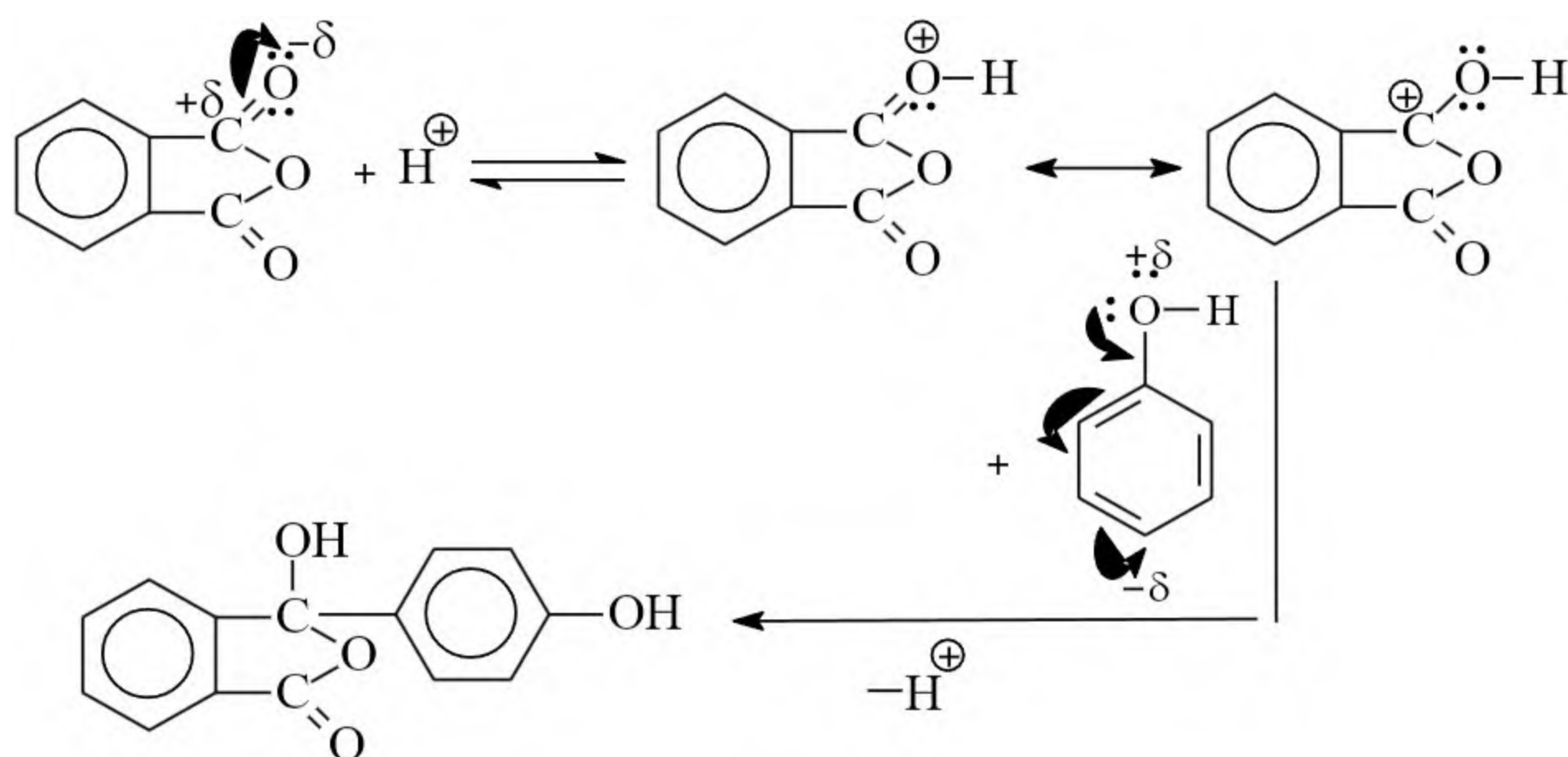
Электроноакцепторные ацильные группы с $-I$ - и $-M$ -эффектами увеличивают электрофильные свойства карбонильных атомов углерода — и поэтому ангидриды являются более реакционноспособными ацилирующими реагентами по сравнению с кислотами при взаимодействии с нуклеофилами (спиртами, аминами):



Реакции ацилирования способствует и большая легкость гетеролитического расщепления связи «углерод — кислород» между ацильной и карбоксильной группами из-за меньшей нуклеофильности гидроксильной группы карбоксила по сравнению с водой, выделяющейся при ацилировании кислотами.

Высокие электрофильные свойства карбонильного атома углерода ангидридов способствуют реакциям нуклеофильного присоединения A_N по карбонильной группе, характерным для оксосоединений.

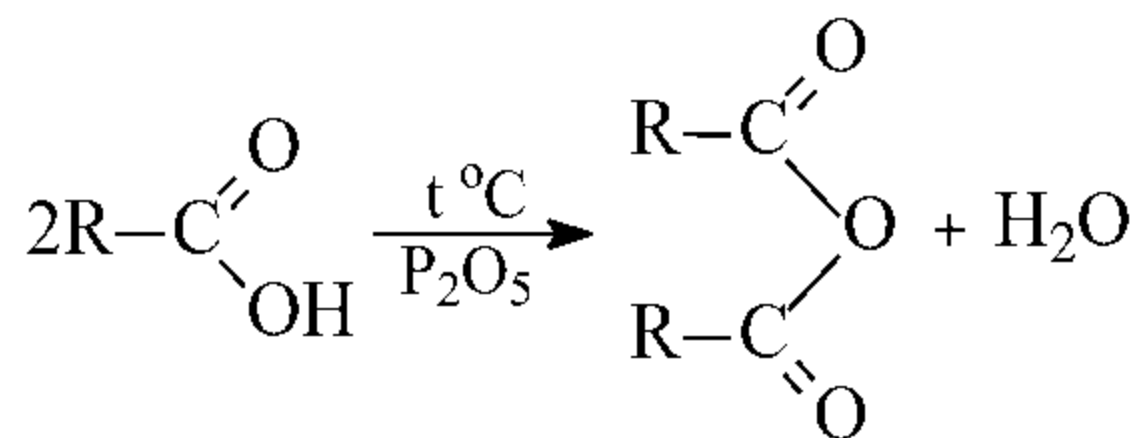
Например, фталевый ангидрид в кислой среде протонируется в оксониевую форму, которая реагирует с нуклеофильным фенолом в качестве оксосоединения с образованием продукта присоединения по карбонилу:



10.5.1.3. Способы получения ангидридов карбоновых кислот

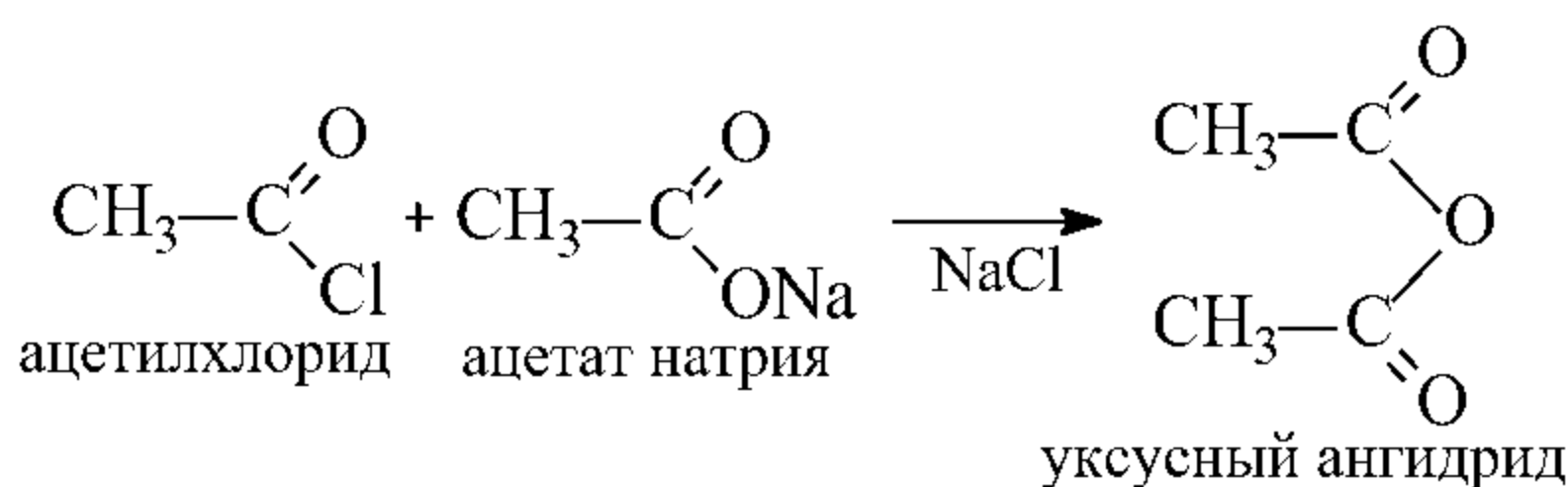
1. Дегидратация кислот.

При нагревании кислот в присутствии сильных водоотнимающих средств образуются ангидриды кислот:

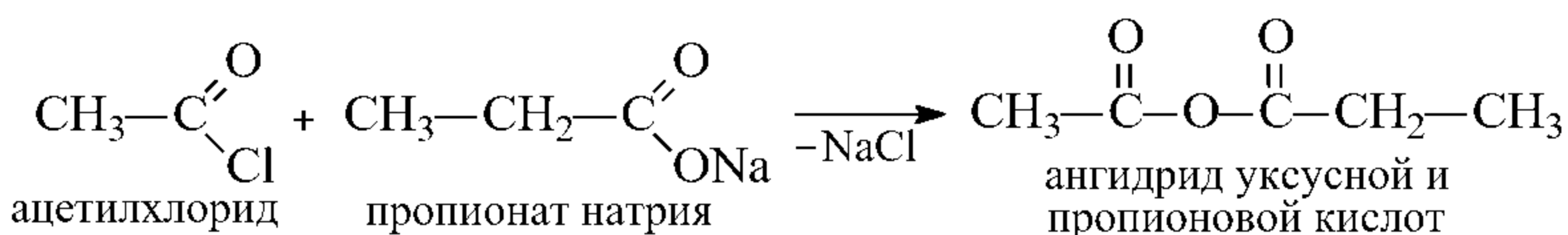


Значительно легче по этой реакции образуются циклические ангидриды с 5 или 6 атомами в цикле при дегидратации дикарбоновых кислот с близко расположенными в пространстве карбоксильными группами (янтарная, глутаровая, малеиновая и фталевая кислоты).

2. Взаимодействие ацилгалогенидов с солями карбоновых кислот.



Если хлорангидрид и карбоксилат-анион образованы от разных карбоновых кислот, то этот метод дает смешанные ангидриды:



Указанный способ получения ангидридов карбоновых кислот аналогичен способу получения простых эфиров из галогенуглеводородов и алкоголятов щелочных металлов (синтез простых эфиров по Вильямсону).

10.5.1.4. Физические свойства ангидридов карбоновых кислот

Ангидриды низших одноосновных карбоновых кислот представляют собой жидкости с острым запахом, двухосновных кислот — твердые вещества.

Все ангидриды умеренно растворимы в воде, с повышением температуры растворимость увеличивается с одновременным гидролизом до соответствующих кислот.

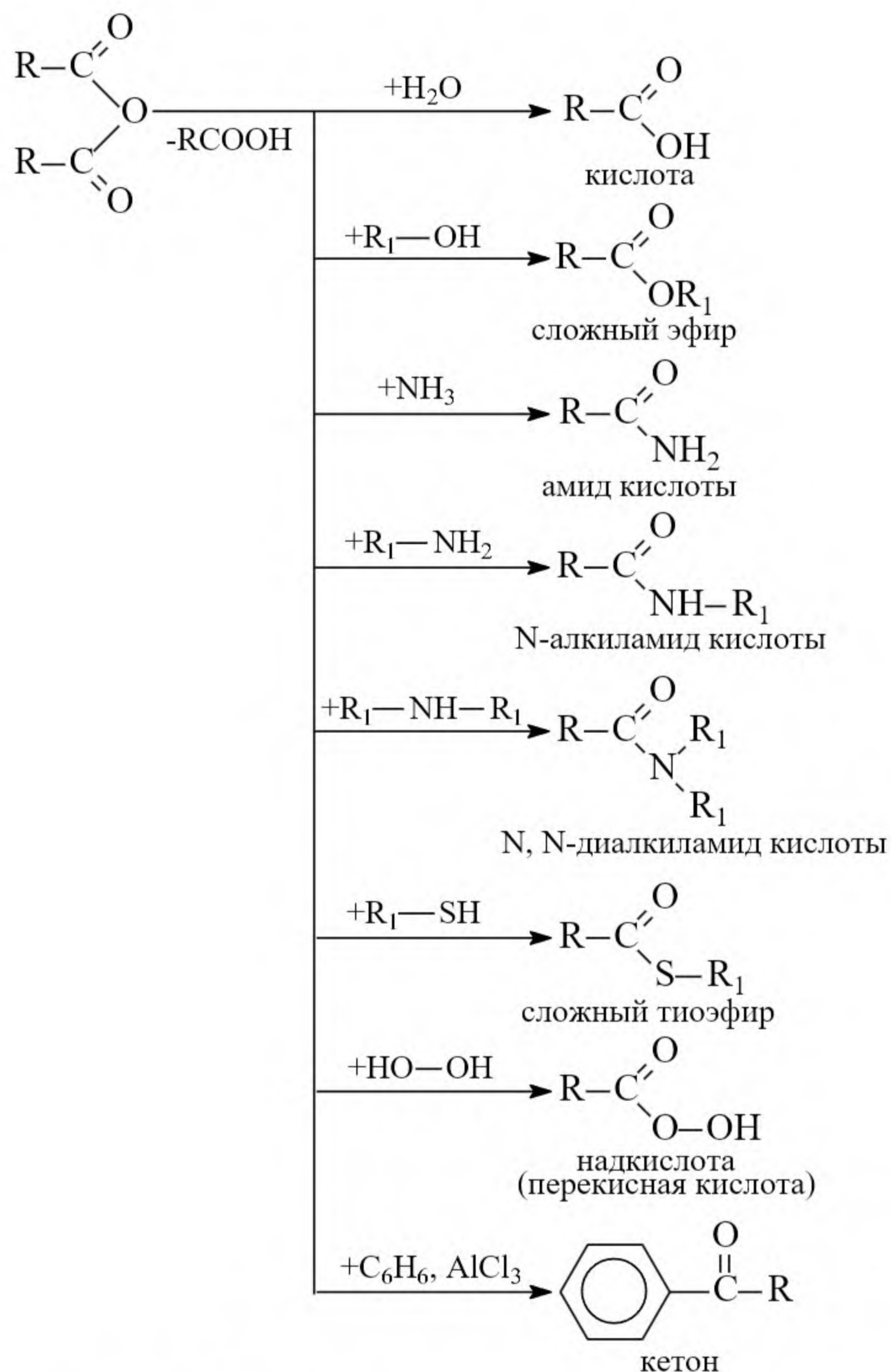
Ангидриды растворяются в спирте и других полярных органических растворителях.

10.5.1.5. Химические свойства ангидридов карбоновых кислот

Химические свойства ангидридов карбоновых кислот определяются свойствами функциональной группы и характером связей углеводородного радикала.

1. Реакции ацилирования.

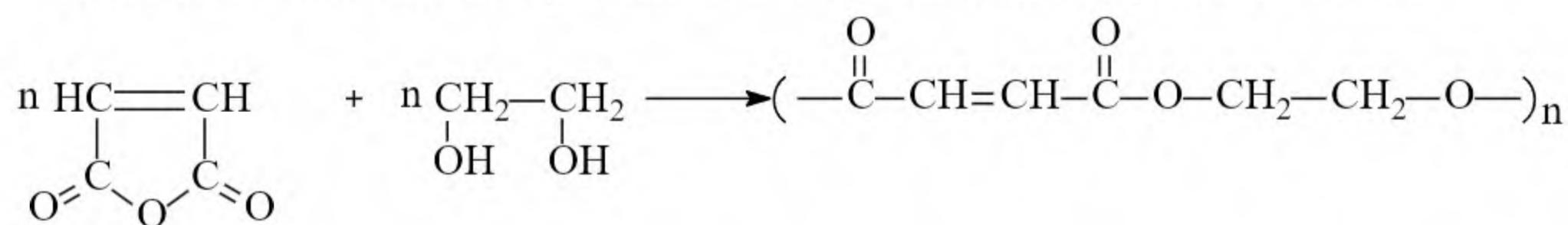
При взаимодействии с нуклеофильными реагентами ангидриды реагируют с большей скоростью, чем соответствующие кислоты с образованием ацилпроизводных:



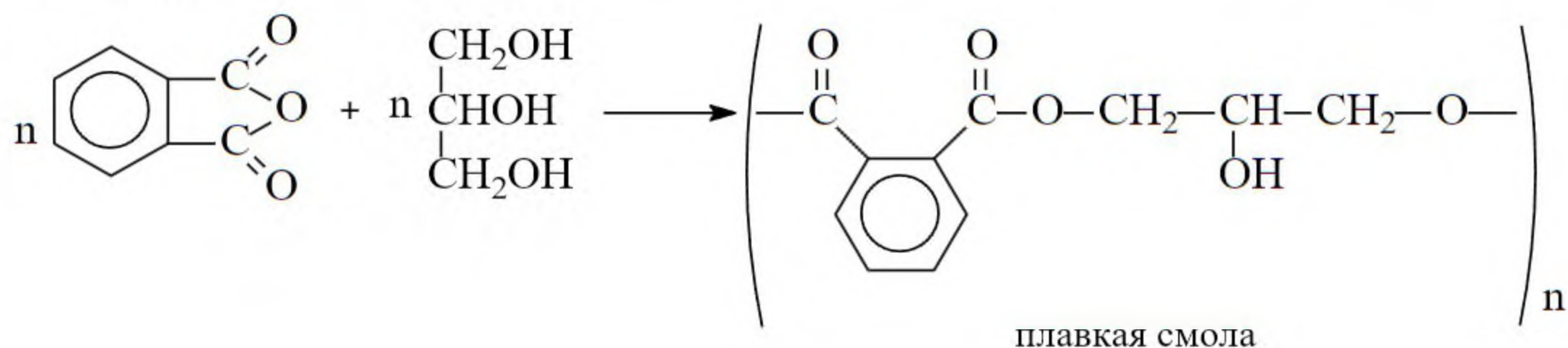
2. Образование полиэфирных смол.

Циклические ангидриды двухосновных кислот при взаимодействии с двухатомными и многоатомными спиртами образуют полиэфирные смолы.

Малеиновый ангидрид образует ненасыщенные полиэфирные смолы:

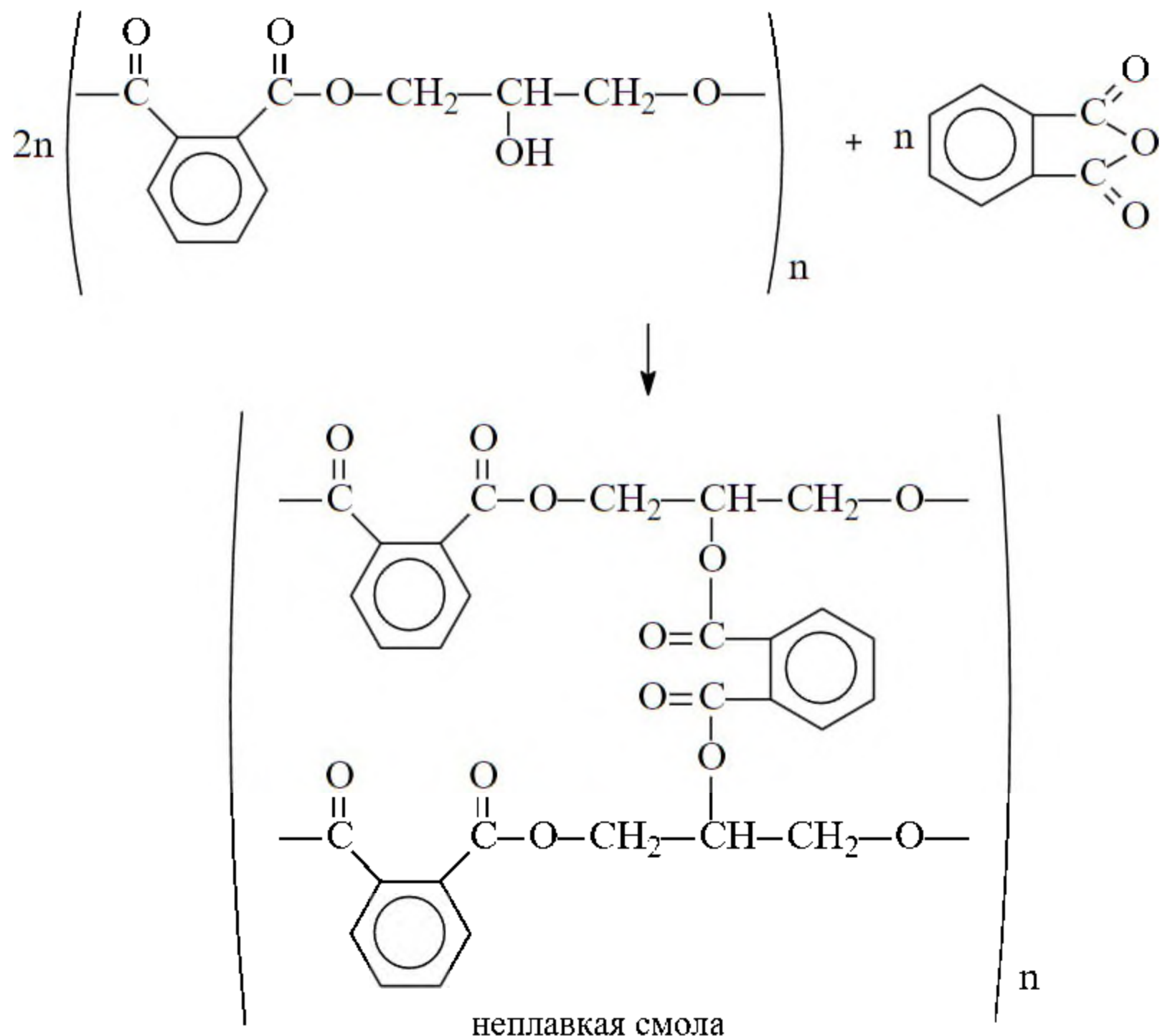


Конденсацией фталевого ангидрида с глицерином получают глифталевые (алкидные) смолы:



Макромолекулы полимера плавкой смолы имеют линейное строение и соединяются друг с другом за счет межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса. При нагревании плавкой смолы ассоциация макромолекул уменьшается и полимер плавится; по той же причине плавкие смолы растворяются в органических растворителях.

При избытке ангидрида линейные макромолекулы соединяются друг с другом с образованием поперечных ковалентных связей, а макромолекула полимера приобретает разветвленное строение (неплавкая смола):



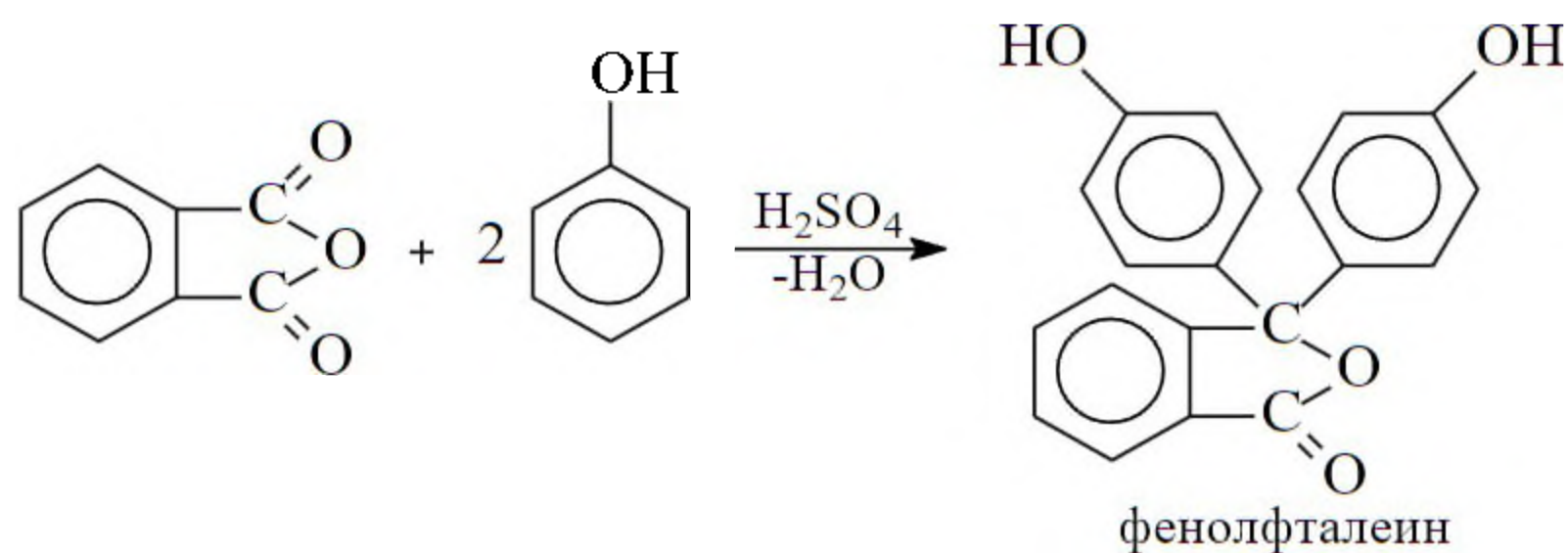
Полимеры с пространственно разветвленным строением макромолекул при нагревании не плавятся и не растворяются в органических растворителях.

Полиэфирные полимеры находят широкое применение при изготовлении упаковочной и другой тары для хранения пищевых продуктов.

3. Реакции конденсации.

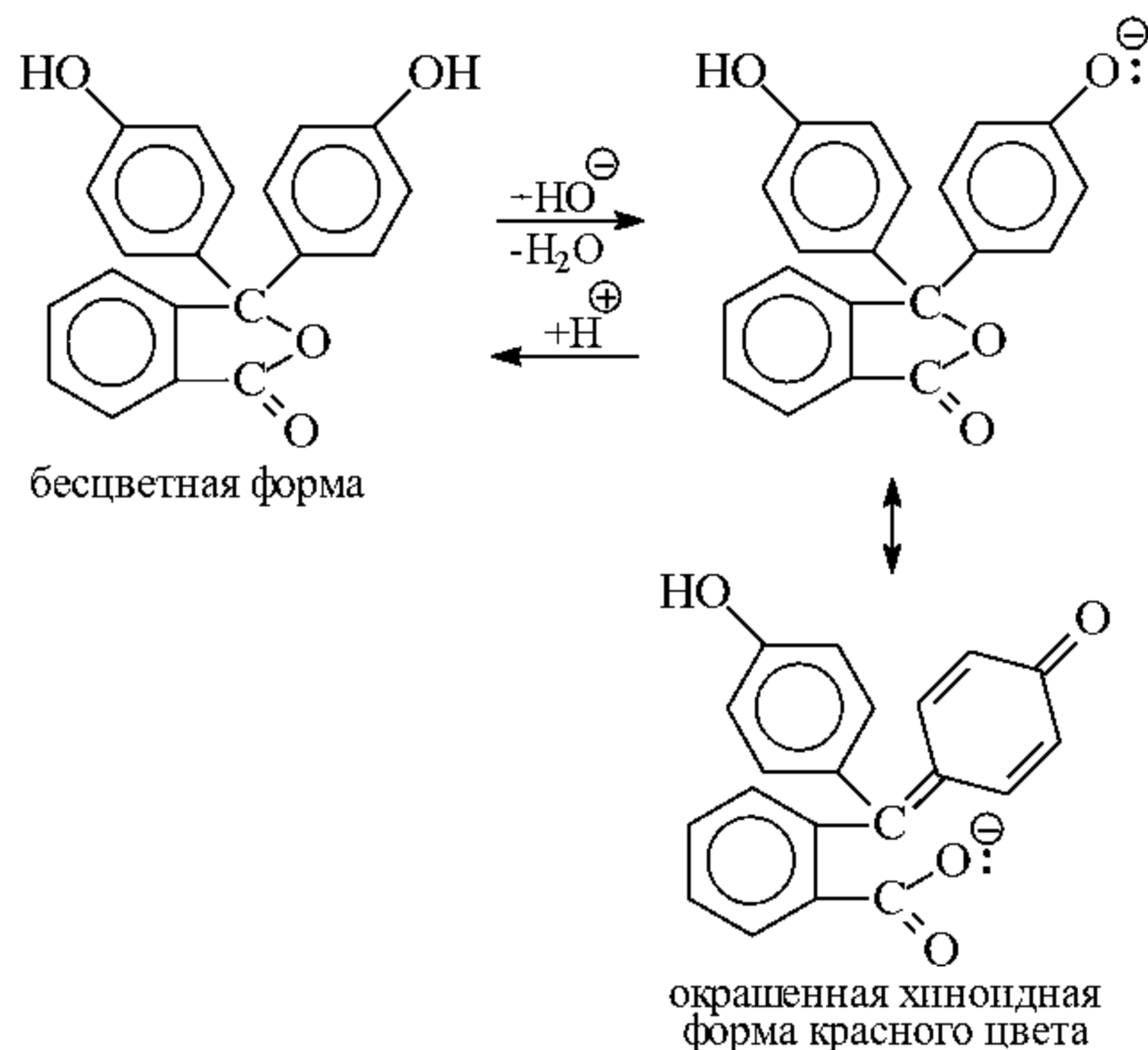
Фталевый ангидрид вступает в реакции конденсации с фенолами с образованием фталеинов.

При конденсации фталевого ангидрида с фенолом в кислой среде образуется фенолфталеин:



Реакция аналогична взаимодействию фенола с альдегидами (см. главу «Карбонильные соединения»).

Фенолфталеин применяется в медицине в качестве слабительного средства, а из-за его способности изменять окраску при переходе из кислой среды в щелочную он применяется как кислотно-основный индикатор:



Образование окраски связано с появлением в строении молекулы хромофорной хиноидной структуры, способной поглощать электромагнитные волны света в видимой области.

Фенолфталеин является представителем арилметановых красителей — производных трифенилметана $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

10.5.1.6. Отдельные представители и применение ангидридов карбоновых кислот

Уксусный ангидрид $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ — бесцветная жидкость с резким запахом. Из-за высоких ацилирующих свойств раздражает глаза и дыхательные пути, вызывает ожоги на коже.

Растворяется в воде (с одновременным гидролизом до уксусной кислоты), спирте (иногда с одновременным его ацилированием) и других органических растворителях.

В промышленности уксусный ангидрид получают каталитическим окислением уксусного альдегида воздухом в присутствии солей марганца или ацетилизацией кетеном безводной уксусной кислоты.

Уксусный ангидрид применяется в качестве дегидратирующего и ацилирующего реагента в производстве ацетилцеллюлозы, ацетатного крахмала (крахмал, этерифицированный уксусным ангидридом, — пищевая добавка E1420), винилацетата, лекарственных веществ (например, ацетилсалициловой кислоты), красителей, душистых веществ и других соединений.

Янтарный ангидрид (2,5-дикетотетрагидрофуран) — бесцветное твердое вещество (в виде порошка белого цвета). Не растворяется в холодной воде, в кипящей воде происходит гидролиз с образованием янтарной кислоты, растворяется в спирте и других органических растворителях.

Получается дегидратацией янтарной кислоты.

Применяется в производстве лекарственных средств, инсектицидов.

Раздражает глаза и дыхательные пути.

Малеиновый ангидрид — твердое вещество, растворяется в воде с образованием малеиновой кислоты, ацетоне и других органических растворителях.

В промышленности получают каталитическим окислением бензола кислородом воздуха при температуре 400–450°C и катализаторе V_2O_5 .

Из-за электроноакцепторных свойств ангидридной группы и сопряженной с ней π -связью этиленового фрагмента молекулы малеиновый ангидрид обладает свойствами

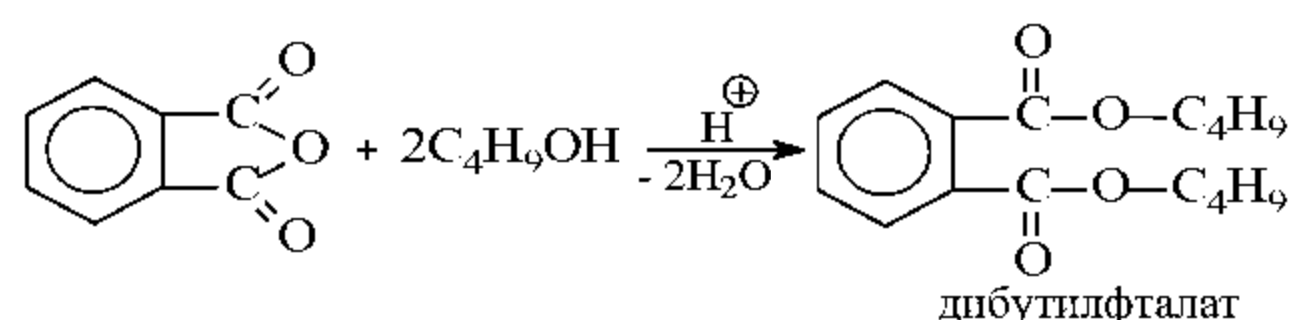
диенофила и легко вступает в реакции диенового синтеза (реакции Дильса — Альдера), труднее реагирует с олефинами с образованием полимерных соединений.

Малеиновый ангидрид образует полиэфирные смолы при взаимодействии с многоатомными спиртами, а также применяется для производства пестицидов, ПАВ, модификаторов в резинотехнической промышленности и др.

Фталевый ангидрид — твердое вещество, очень плохо растворяется в холодной воде, в горячей воде гидролизуется до фталевой кислоты, легко растворяется в спирте, умеренно — в органических растворителях.

В промышленности фталевый ангидрид получают окислением нафталина или *о*-ксилола кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 и при температуре 400–480°C.

При взаимодействии фталевого ангидрида с метиловым, этиловым, бутиловым, октиловым и другими алифатическими спиртами получают диалкиловые эфиры, используемые в качестве пластификаторов полимерных материалов:



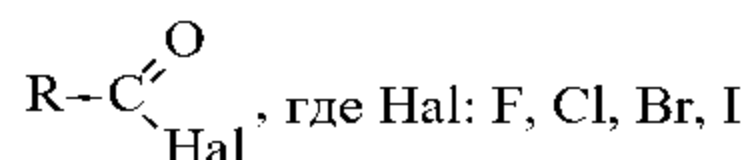
Многоатомные спирты с фталевым ангидридом образуют полиэфирные (алкидные) смолы.

Фталевый ангидрид применяется также для производства красителей (флуоресцеина и др.), инсектицидов, лекарственных средств (фенолфталейна) и др.

10.5.2. Галогенангидриды карбоновых кислот

10.5.2.1. Строение. Номенклатура

Галогенангидриды представляют собой производные карбоновых кислот, имеющих атом галогена вместо гидроксила карбоксильной группы:

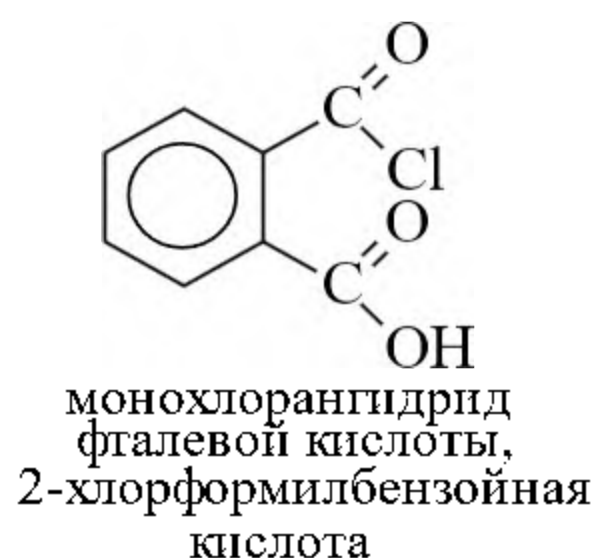
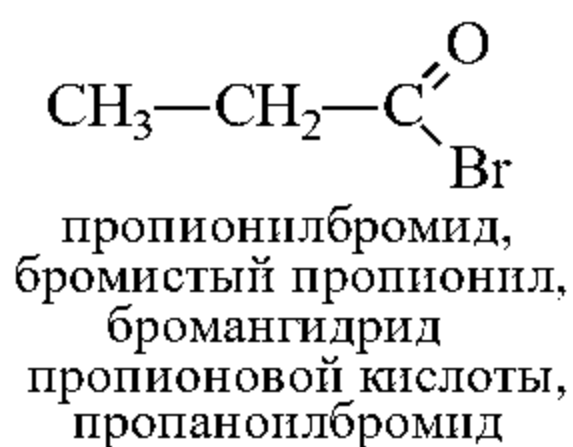
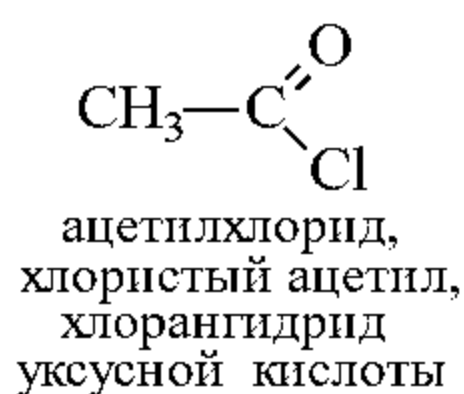


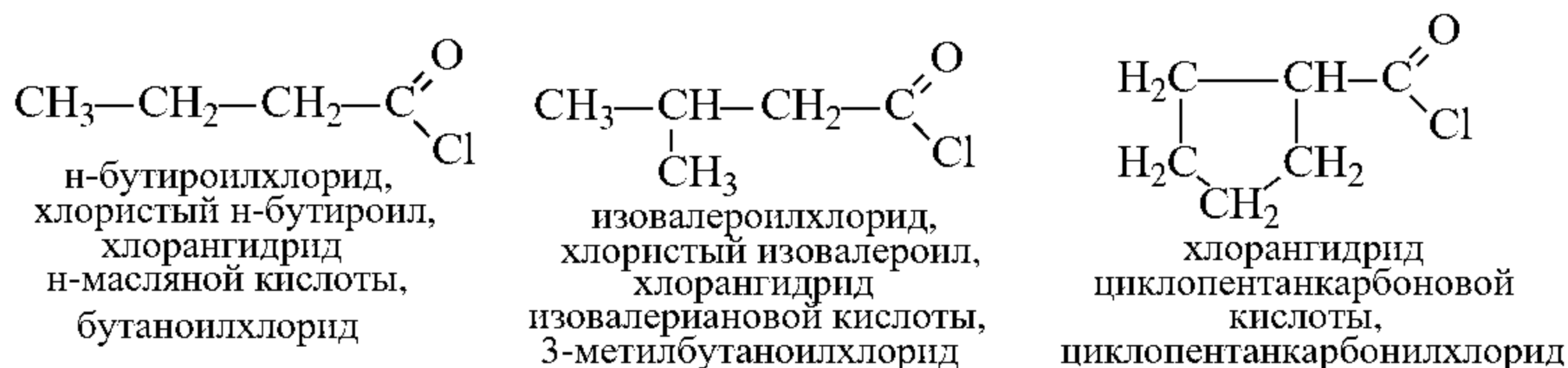
Эти соединения можно рассматривать как смешанные ангидриды органической и одной из галогеноводородных кислот. Наиболее распространенными галогенангидридами являются хлорангидриды.

Названия галогенангидридов образуются из наименования ацильного радикала карбоновой кислоты и атома галогена. Иногда название «галогенангидрид» указывают перед наименованием кислоты.

По номенклатуре ИЮПАК наименования галогенангидридов образуют из названий кислот с заменой суффикса в названии кислоты -овая кислота на -оилгалогенид, а суффикс -карбоновая кислота заменяют на -карбонилгалогенид. Если галогенкарбонильная группа не является главной, то приставка карбокси- заменяется на галоформил-.

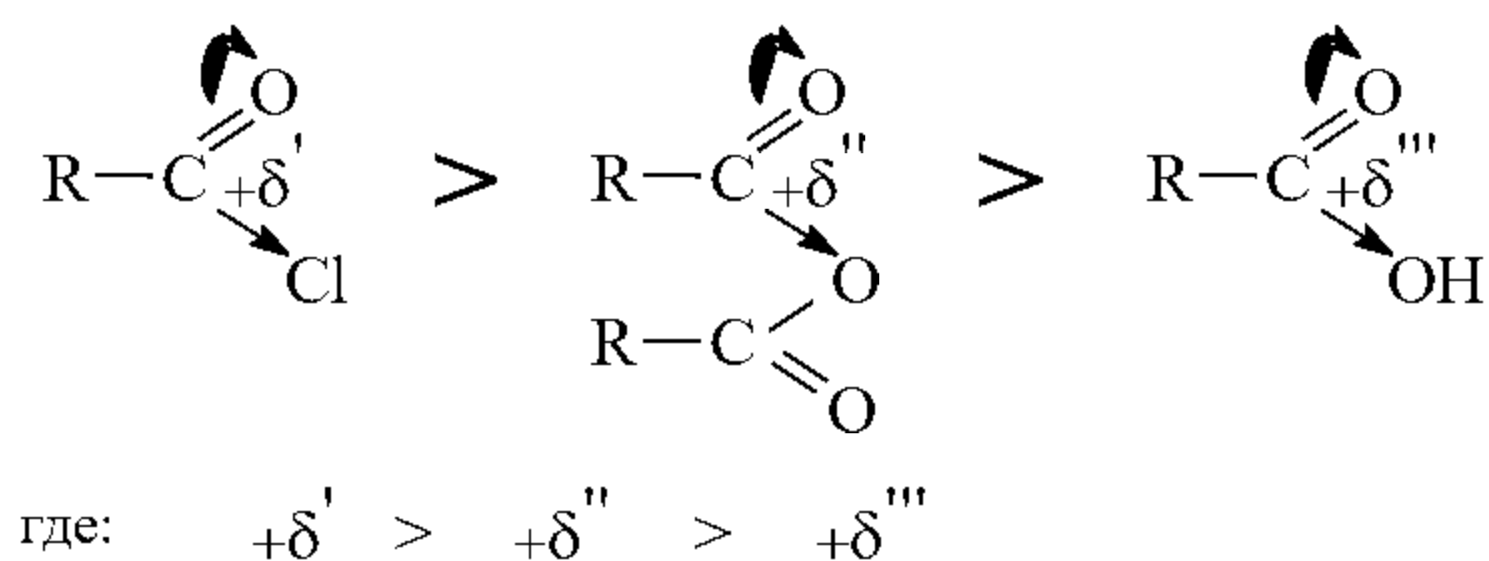
Ниже приведены примеры названий некоторых галогенангидридов:



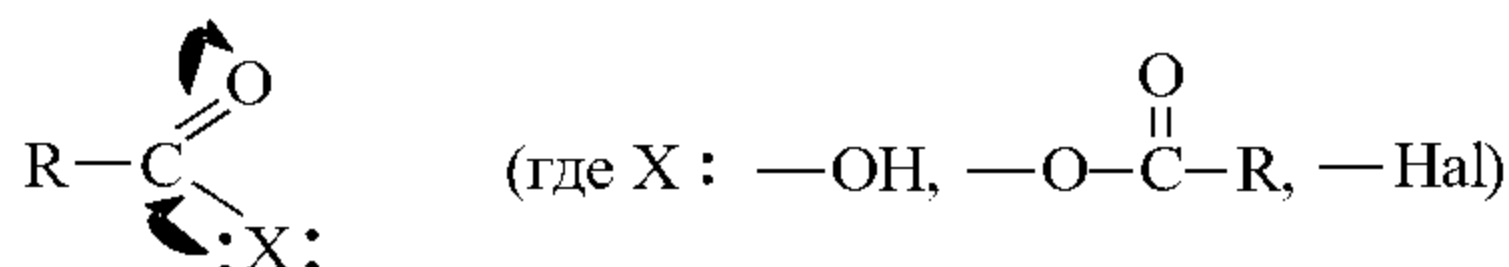


10.5.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций галогенангидридов карбоновых кислот

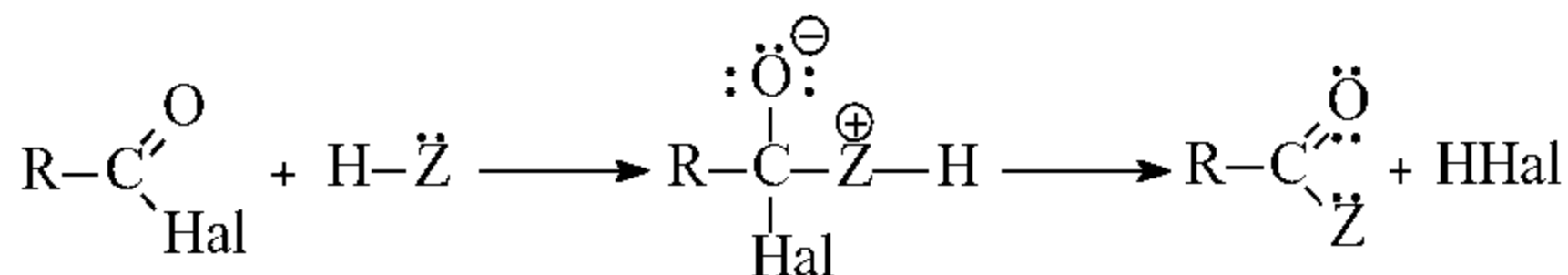
Замена гидроксила в карбоксильной группе кислоты атомом галогена с высокими электроотрицательными свойствами значительно увеличивает частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода за счет $-I$ -эффекта, придавая галогенангидридам более высокие ацилирующие свойства по сравнению с ангидридами карбоновых кислот (статический фактор реакции):



Высокая ацилирующая способность галогенангидридов связана и с более низким по сравнению с кислородом $+M$ -эффектом атома галогена за счет наличия неподеленных пар электронов:

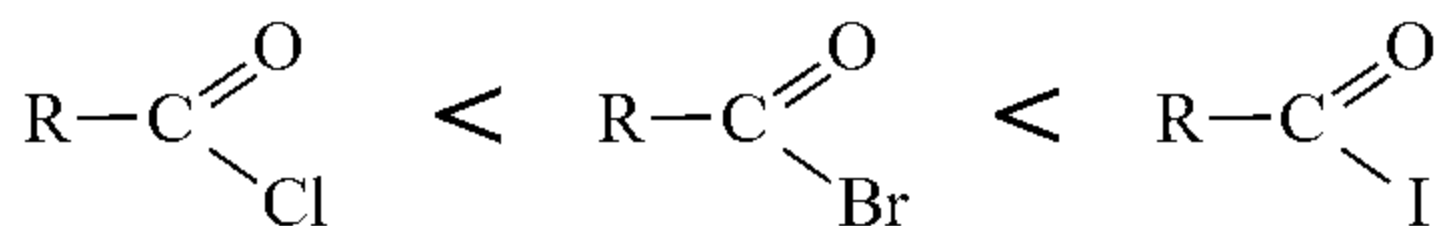


Галогенангидриды вступают с высокой скоростью в реакции ацилирования без применения кислотных катализаторов с такими слабыми нуклеофилами, как вода и спирты, по S_N -механизму:



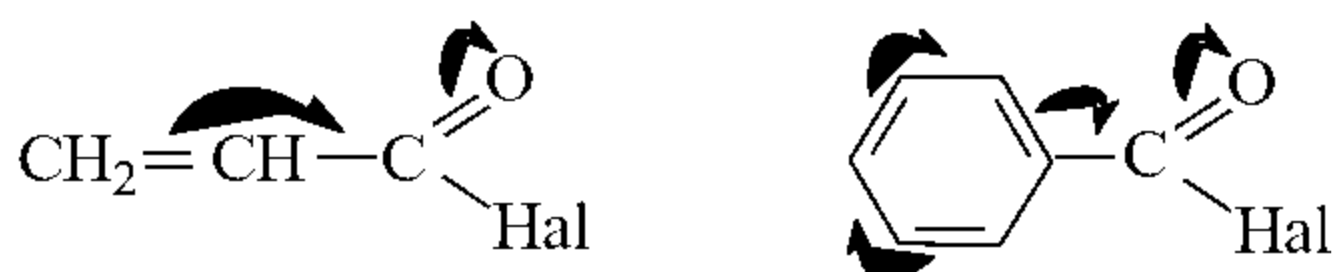
Реакции гетеролитического расщепления связи $\text{C}-\text{Hal}$ способствует и низкая нуклеофильность образующегося аниона галогена (динамический фактор реакции).

Среди ацилгалогенидов реакционная способность увеличивается в ряду:



Введение в состав углеводородного радикала сопряженной с π -связью карбонильной группы двойной связи или ароматического кольца уменьшает электрофильные

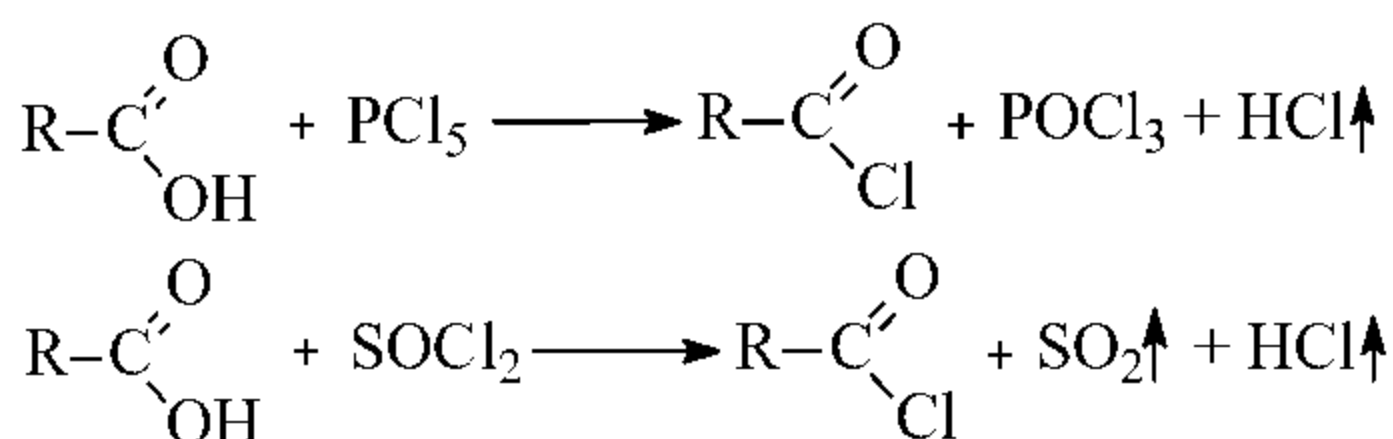
свойства карбонильного атома углерода и ацилирующую способность галогенангидридов из-за смещения электронной плотности π -связей к карбонильному углероду:



По этой причине скорость реакции взаимодействия ацетилхлорида с водой или другими нуклеофилами значительно выше по сравнению с бензоилхлоридом.

10.5.2.3. Способы получения галогенангидридов карбоновых кислот

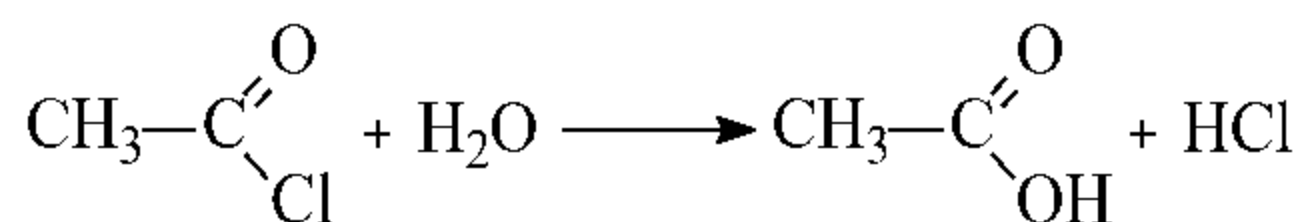
Галогенангидриды карбоновых кислот образуются при действии на карбоновые кислоты галогенангидридов более сильных неорганических кислот — галогенидов фосфора (PCl_5 , PCl_3), тионилхлорида (дихлороксида серы):



В качестве галогенирующего реагента предпочтительно использовать тионилхлорид, поскольку оба выделяющихся побочных продукта газообразны и легко отделяются от ацилгалогенида.

10.5.2.4. Физические свойства галогенангидридов карбоновых кислот

Галогенангидриды — жидкости или твердые вещества с резким запахом. На воздухе они выделяют пары галогеноводородов за счет гидролиза с влагой воздуха («дымят» на воздухе):



Из-за наличия в составе молекулы подвижного атома галогена ацилгалогениды обладают свойствами слезоточивых отравляющих веществ (лакриматоров) и вызывают тяжелые химические ожоги при контакте с кожей человека или животных.

По сравнению с кислотами, ацилгалогениды имеют более низкие температуры кипения из-за отсутствия межмолекулярных водородных связей.

Галогенангидриды растворяются в большинстве органических растворителей, при растворении в воде происходит гидролиз.

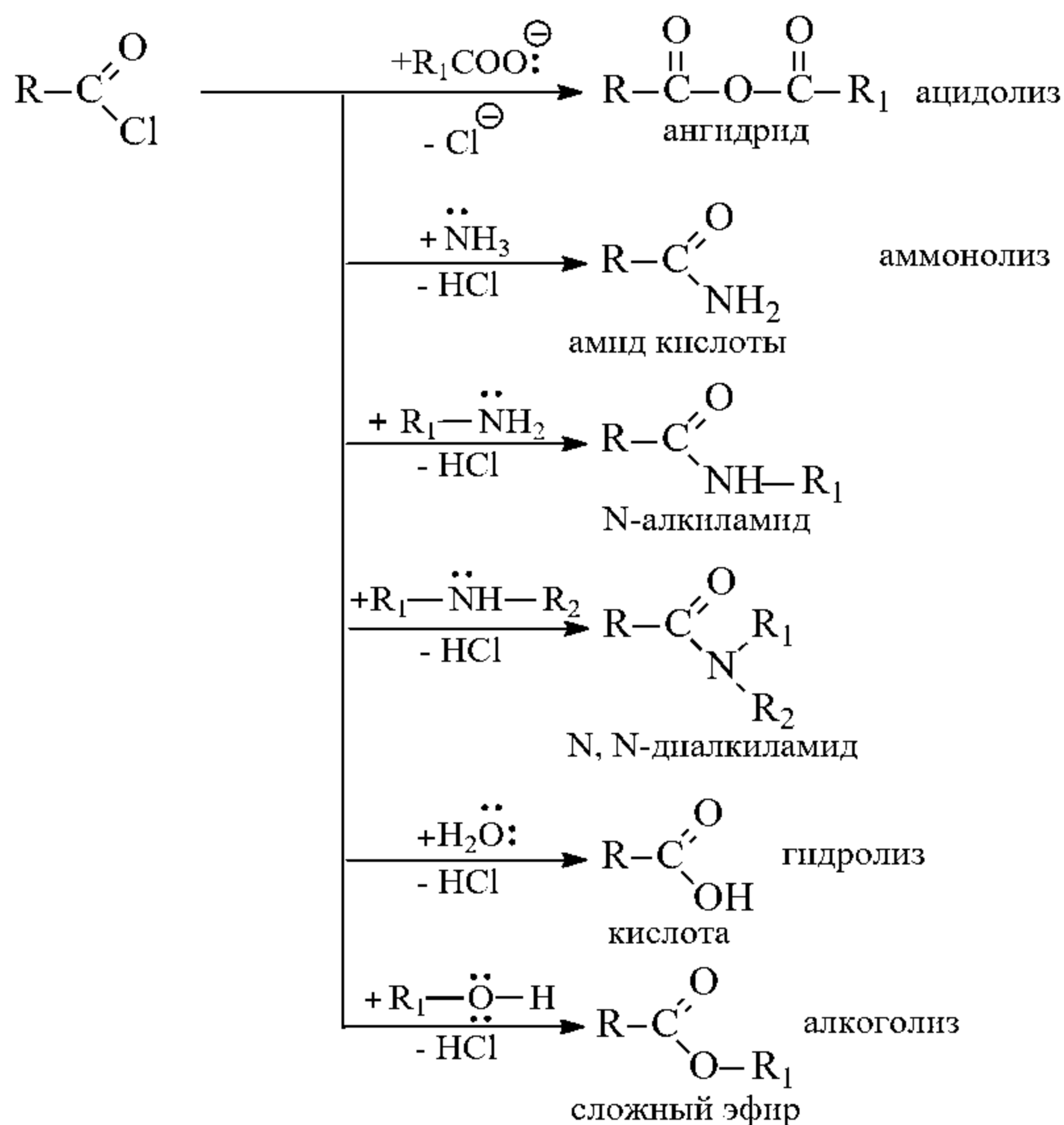
10.5.2.5. Химические свойства галогенангидридов карбоновых кислот

Галогенангидриды — наиболее реакционноспособные производные карбоновых кислот. Для них характерны реакции нуклеофильного замещения, связанные с обменом атома галогена на другие атомы и группы.

Галогенангидриды ароматического ряда менее активны, чем алифатического.

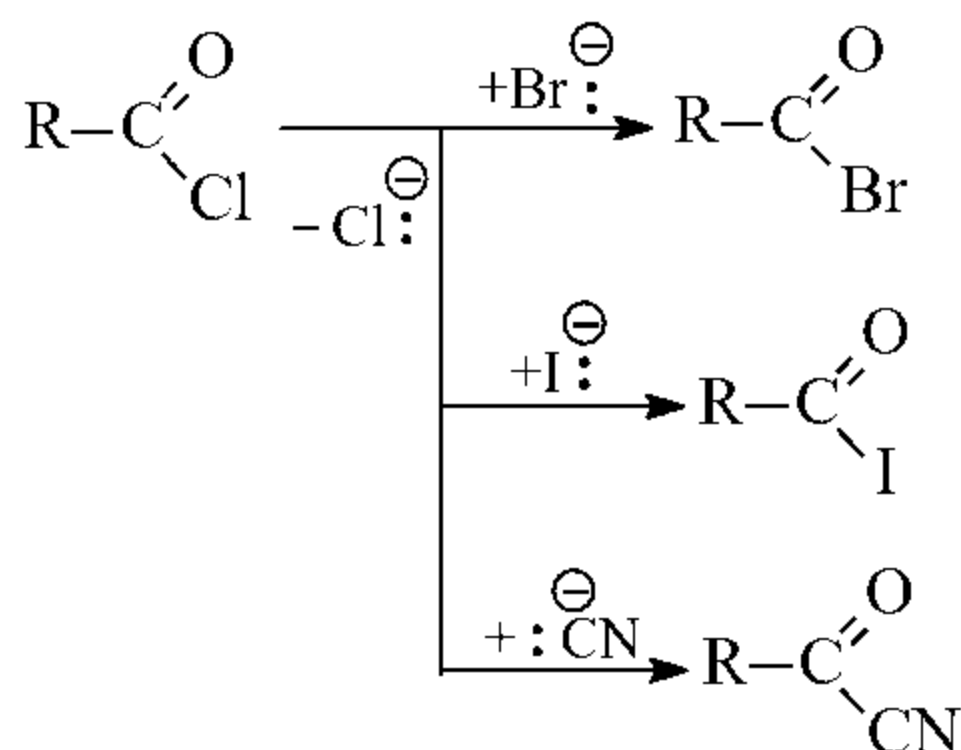
1. Реакции ацилирования.

Ацилхлориды легко реагируют без применения кислотных катализаторов с солями карбоновых кислот, аммиаком и аминами, а также с такими слабыми нуклеофильными реагентами, как вода и спирты:



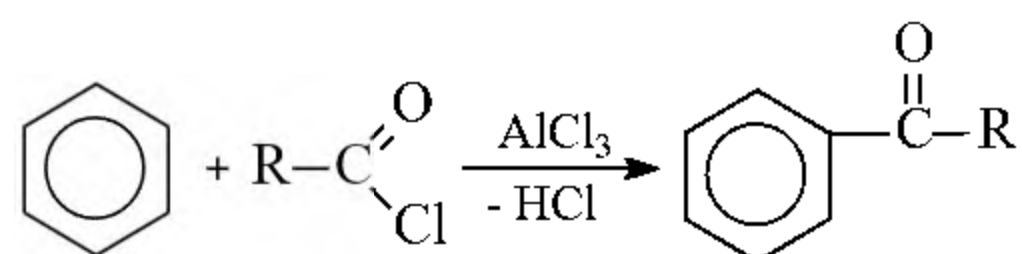
2. Реакции замещения галогена.

В присутствии более нуклеофильных анионов происходит замещение атома галогена в галогенангидриде:



3. Реакции ацилирования аренов.

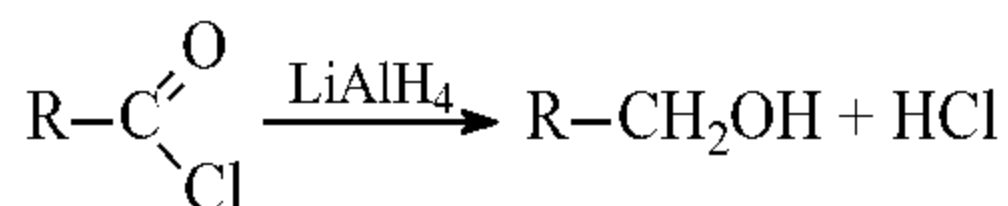
Ацилирование ароматических углеводородов галогенангидридами кислот происходит только в присутствии кислотного катализатора типа AlCl_3 из-за очень слабых нуклеофильных свойств π -связей ароматического кольца (реакция ацилирования по Фриделю — Крафтсу):



Реакция протекает с промежуточным образованием ацилий-катиона (см. главу «Ароматические углеводороды»).

4. Реакции восстановления.

Восстановление галогенангидридов до спиртов происходит под действием сильных гидридных восстановителей:



10.5.2.6. Отдельные представители и применение галогенангидридов карбоновых кислот

Ацетилхлорид $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$ — жидкость. Растворяется в большинстве органиче-

ских растворителей, быстро гидролизуется водой до уксусной кислоты.

В промышленности ацетилхлорид получают взаимодействием безводной (ледяной) уксусной кислоты с тионилхлоридом или хлоридами фосфора.

Является ацетилирующим реагентом и применяется в производстве красителей, лекарственных средств.

Раздражает кожу и слизистые оболочки органов дыхания и глаз.

Бензоилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$ — жидкость. Хорошо растворяется в эфире, бен-

золе и других органических растворителях, разлагается водой.

В промышленности бензоилхлорид получают взаимодействием бензойной кислоты с фосгеном (COCl_2) или частичным гидролизом бензотрихлорида в присутствии катализатора FeCl_3 .

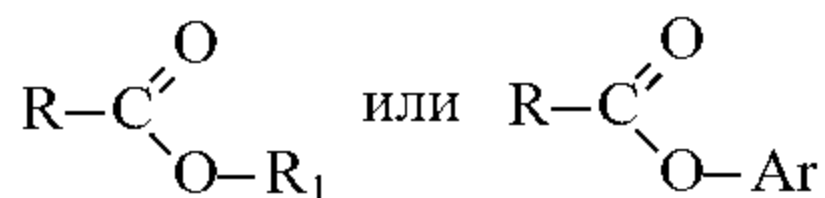
Является бензоилирующим реагентом и применяется в производстве перекиси бензоила и лекарственных средств, а также для идентификации аминов и аминокислот.

Пары раздражают слизистые оболочки органов дыхания и глаз, кожу.

10.5.3. Сложные эфиры карбоновых кислот

10.5.3.1. Строение. Номенклатура. Изомерия

Молекулу сложного эфира можно рассматривать как производное органической кислоты, в которой кислотный атом водорода гидроксильной группы замещен на алифатический (R_1) или ароматический (Ar) углеводородный радикал:



Сложные эфиры получают за счет межмолекулярной реакции дегидратации карбоновой кислоты и спирта или фенола, и поэтому молекулы состоят из ацильной и алкоксильной групп.

Названия сложных эфиров по рациональной номенклатуре образуют из наименования кислоты и спиртового радикала.

По ИЮПАК для наименования сложных эфиров к названию кислоты прибавляют название спиртового радикала, изменяя при этом в названии кислоты суффикс -овая на -оат или -карбоновая кислота на -карбоксилат.

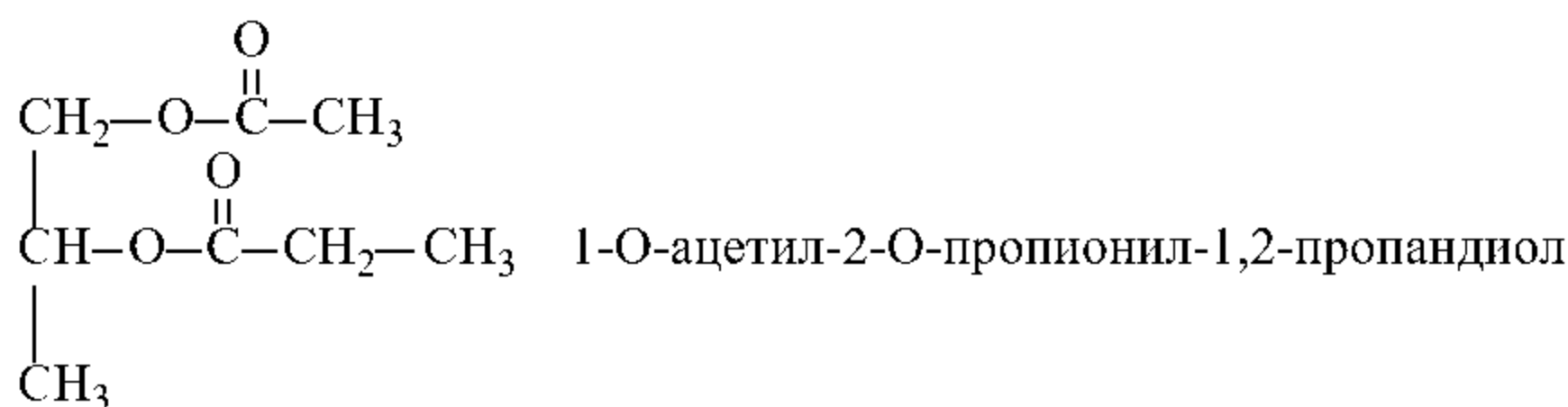
Для эфиров двухосновных или многоосновных карбоновых кислот группу COOR можно обозначить в виде приставки алкилоксикарбонил-.

Ниже приведены примеры названий некоторых сложных эфиров:

$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	этиловый эфир муравьиной кислоты, муравьиноэтиловый эфир, этилформиат, этилметаноат
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	метиловый эфир уксусной кислоты, уксуснометиловый эфир, метилацетат, метилэтанат
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	фениловый эфир бензойной кислоты, бензойнофениловый эфир, фенилбензолкарбоксилат
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	моноэтиловый эфир малоновой кислоты, 2-этоксикарбонилэтановая кислота, этилводородпропандиат
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	диэтиловый эфир малоновой кислоты, малоновый эфир, диэтилмалонат, диэтилпропандиат
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{array}$	метиловый эфир 2-бром-3-бутеновой кислоты, метил-2-бром-3-бутеноат

Если спиртовый остаток сложного эфира имеет сложное строение, то такой эфир получает название как производное спирта, в котором атом водорода гидроксильной группы замещен на ацильную группу.

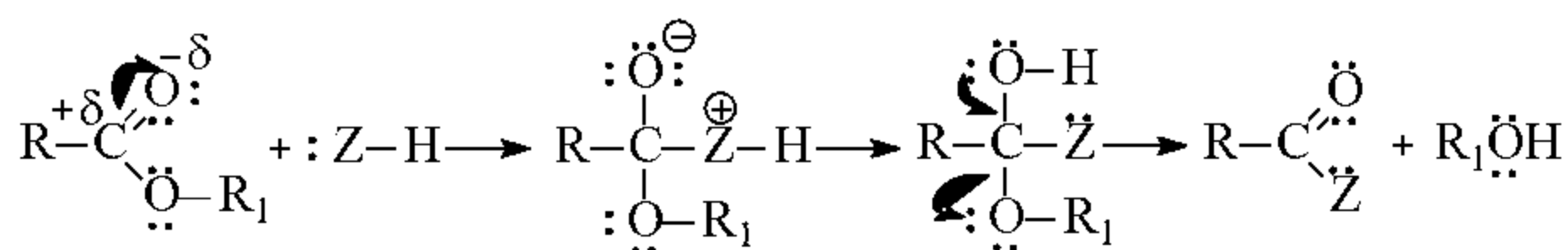
В этом случае перед названием ацила указывается атом кислорода, который обозначает, что ацильная группа связана с атомами углерода углеводородного радикала спирта через кислород:



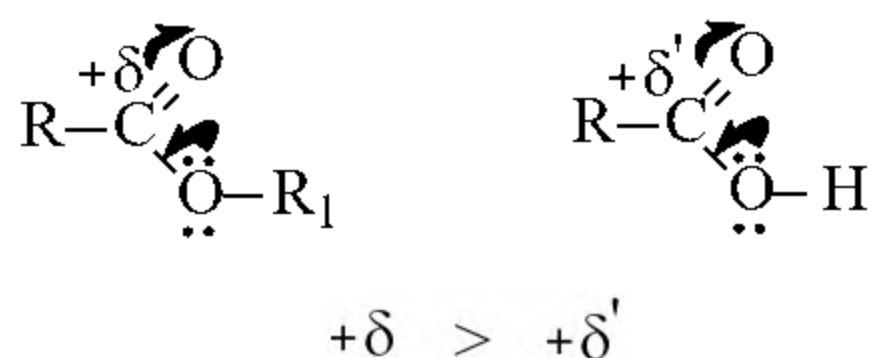
Изомерия сложных эфиров определяется изомерией кислотных и спиртовых остатков.

10.5.3.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций сложных эфиров карбоновых кислот

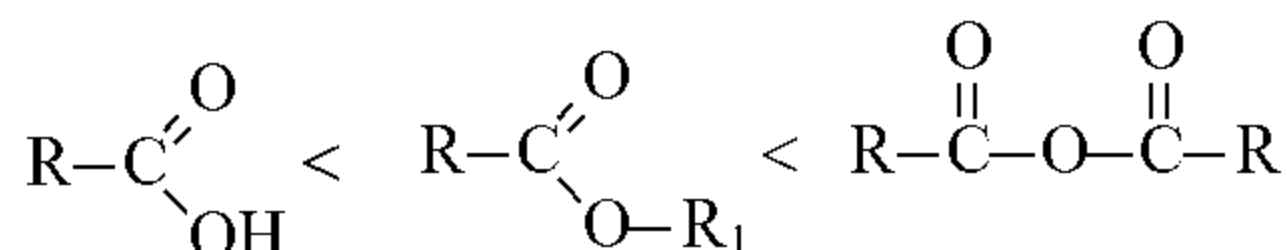
Присутствие в молекуле сложного эфира ацильной группы с –М- и –I-эффектами и алкоксильной или арилоксильной группы с –I-эффектом создает частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода и способствует участию сложных эфиров в реакциях нуклеофильного замещения алкоксильной группы:



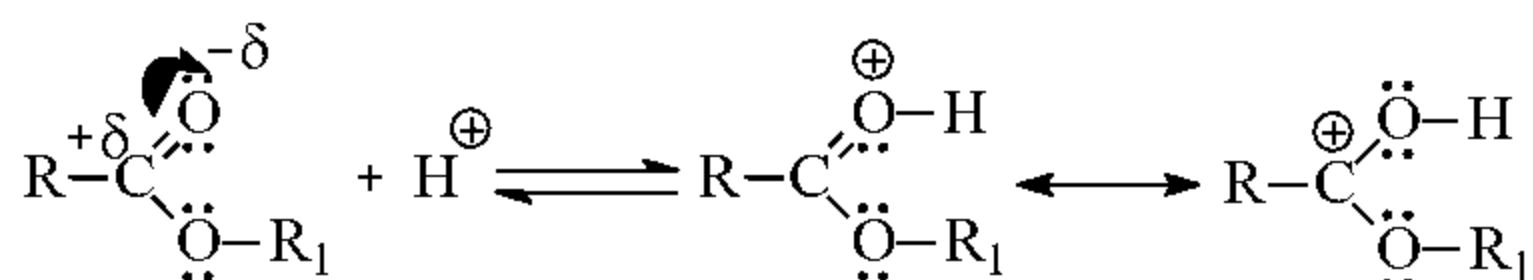
Карбонильный атом углерода сложных эфиров имеет более высокие электрофильные свойства, чем в кислотах (но менее электрофилен по сравнению с ангидридами кислот) из-за уменьшения степени n - π -сопряжения неподеленной пары электронов сложноэфирного кислорода по отношению к ОН-группе карбоновых кислот:



Скорость реакции S_N -замещения увеличивается в ряду:



Высокая электронная плотность на карбонильном атоме кислорода обуславливает основные свойства сложных эфиров и их способность взаимодействовать с кислотными реагентами:

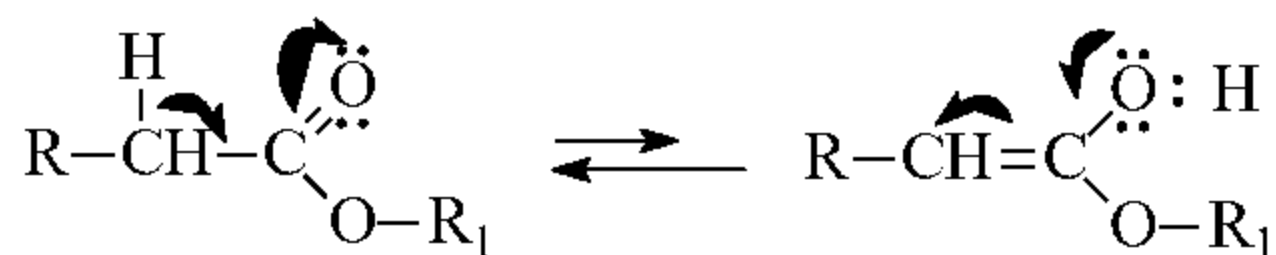


В протонированном сложном эфире возрастает частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода и увеличивается скорость реакции S_N -замещения.

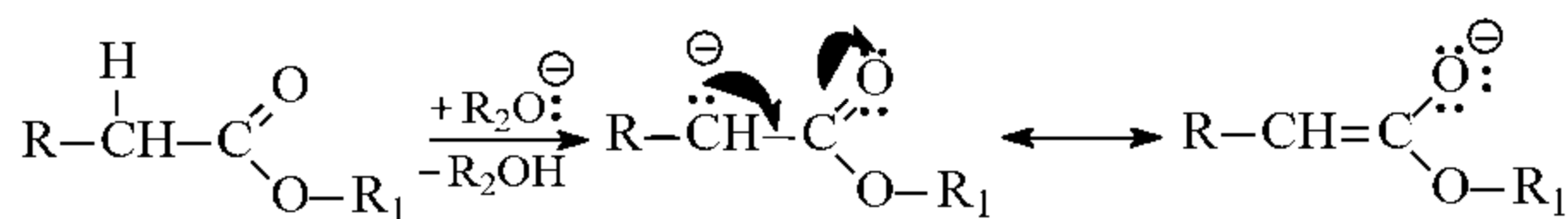
Подкисление сложных эфиров сильными минеральными кислотами (H_2SO_4) применяют для проведения реакций нуклеофильного замещения реагентами со слабыми нуклеофильными свойствами (гидролиз сложных эфиров, переэтерификация и др.).

Сложноэфирная группа оказывает влияние на электронное строение и химические свойства углеводородных радикалов кислотного и спиртового фрагментов молекулы.

Как и в других органических соединениях, поляризованная π -связь карбонильной группы протонирует атомы водорода α -СН-связей насыщенного ацильного углеводородного радикала за счет проявления эффекта сверхсопряжения (статический фактор процесса ионизации СН-связей) и способствует образованию енольной формы (хотя и в незначительной концентрации):

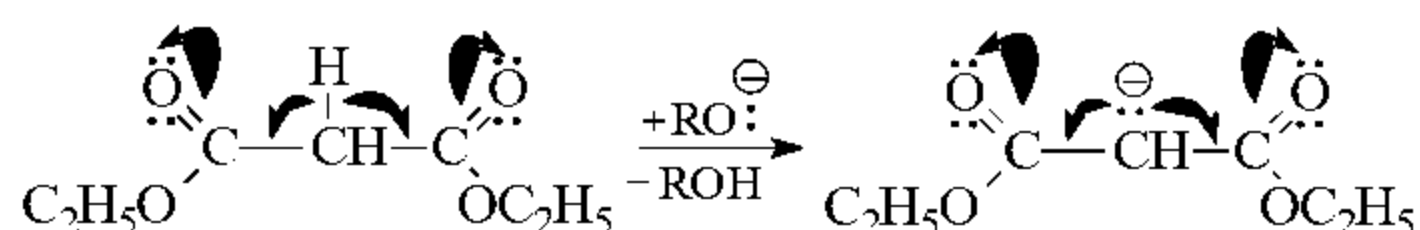


В присутствии сильноосновного алкоголят-аниона происходит отрыв катиона водорода от α -атома углерода ацила и образование карбаниона с делокализованным отрицательным зарядом на сложноэфирной группе, что снижает его внутреннюю энергию и увеличивает стабильность (динамический фактор реакции ионизации):



Образующийся карбанион относительно стабилен и способен участвовать в реакциях в качестве нуклеофильного реагента.

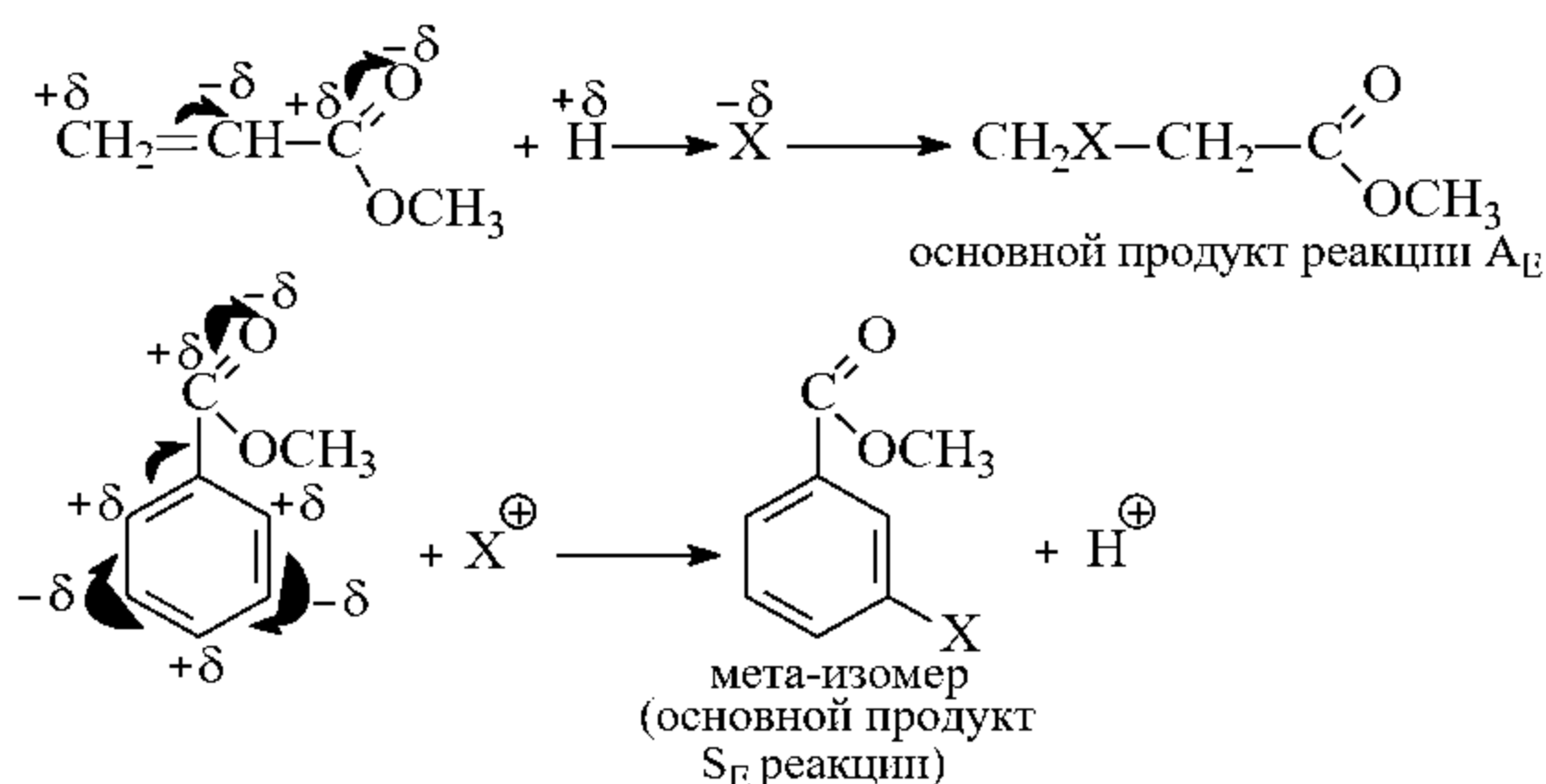
В наибольшей степени влияние сложноэфирных групп на подвижность атомов водорода α -СН-связей проявляется в малоновом эфире, где две электроноакцепторные группы действуют согласованно на атомы водорода метиленовой группы:



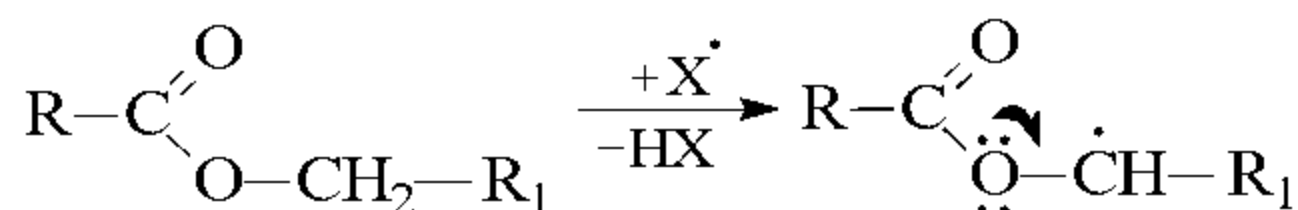
Высокая подвижность атомов водорода метиленовой группы и относительная стабильность образующегося карбаниона позволяют использовать малоновый эфир для синтеза алкилзамещенных уксусной кислоты и других органических соединений.

В эфирах ненасыщенных и ароматических кислот с сопряженными π -связями электроноакцепторная сложноэфирная группа уменьшает электронодонорные свойства кратных углерод-углеродных связей и скорость реакций электрофильного присоединения (A_E) и электрофильного замещения (S_E).

Состав продуктов реакции определяется поляризацией π -связей:



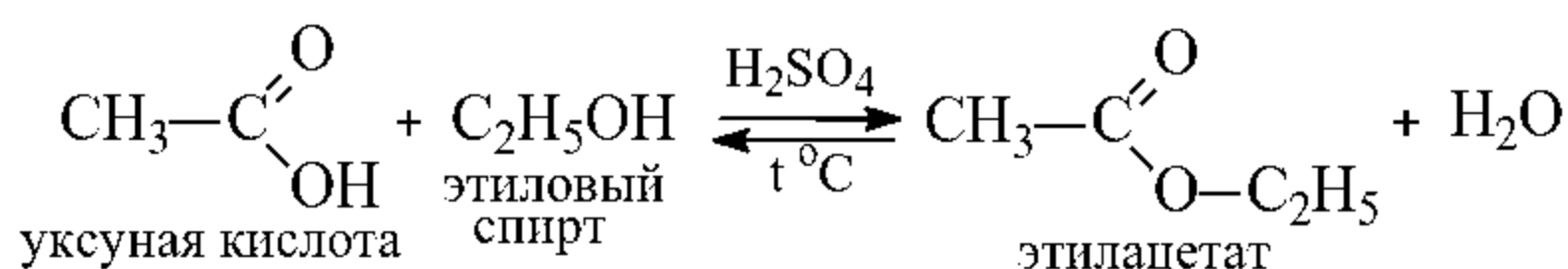
Сложноэфирный атом кислорода активирует (как и атом кислорода простых эфиров) α -СН-связь насыщенного углеводородного радикала спиртового фрагмента молекулы к реакциям радикального замещения из-за стабилизации промежуточно образующегося радикала сопряжением одноэлектронной p -орбитали атома углерода с n -электронами атома кислорода:

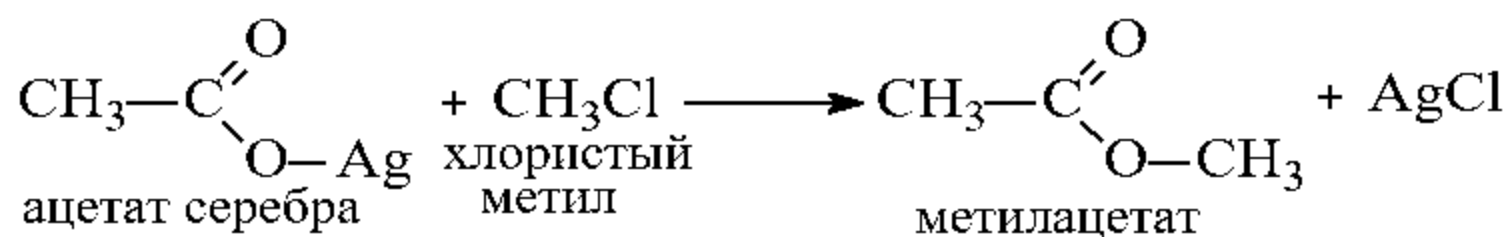
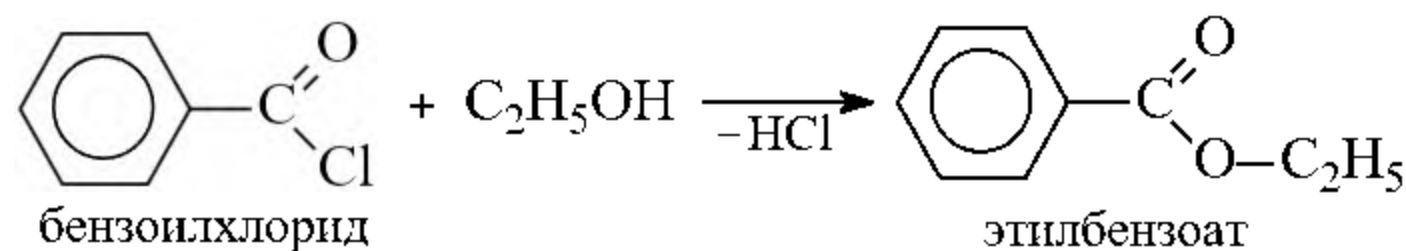
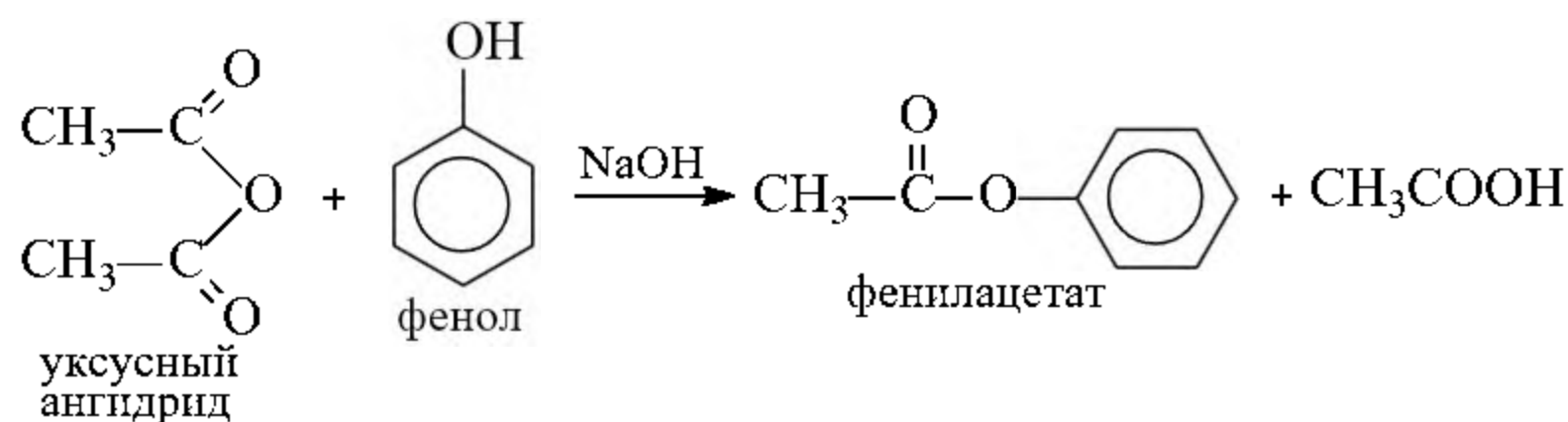


Легкость гомолитического расщепления α -СН-связи спиртового углеводородного радикала вызывает высокую скорость окисления сложных эфиров кислородом воздуха и их повышенную пожароопасность.

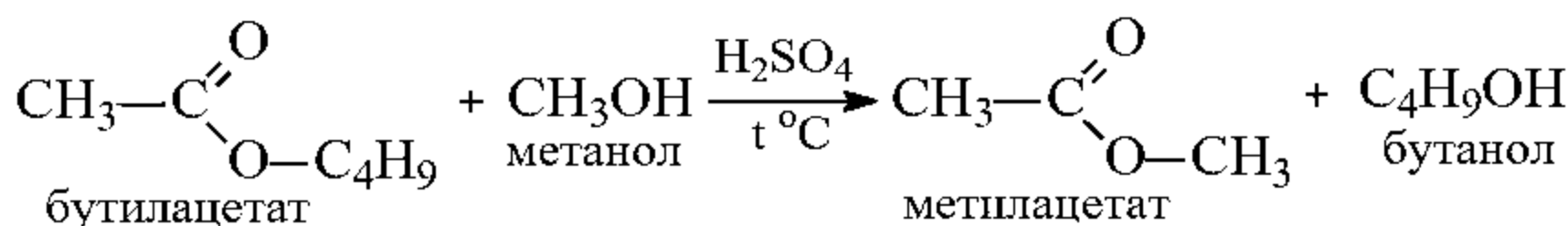
10.5.3.3. Способы получения сложных эфиров карбоновых кислот

Сложные эфиры получают взаимодействием спиртов или фенолов с органическими кислотами (реакция этерификации), ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот, сложными эфирами (реакция переэтерификации), а также солей органических кислот с галогенуглеводородами:





Реакцию переэтерификации проводят обработкой сложного эфира в кислой или щелочной среде спиртом с большей реакционной способностью к карбоновым кислотам по сравнению со спиртом, входящим в состав сложного эфира:



10.5.3.4. Физические свойства сложных эфиров карбоновых кислот

Молекулы сложных эфиров обладают дипольным моментом и являются полярными органическими соединениями. По сравнению со спиртами и карбоновыми кислотами они кипят при более низких температурах, так как не образуют межмолекулярных водородных связей.

Сложные эфиры низко- и среднемолекулярных кислот и спиртов — жидкости с приятным фруктовым запахом, высокомолекулярных — твердые вещества без запаха.

Низшие гомологи ограниченно растворяются в воде, с увеличением молекулярной массы их растворимость в воде резко уменьшается, однако они хорошо растворимы во многих органических растворителях. Жидкие эфиры сами являются полярными растворителями органических соединений.

10.5.3.5. Химические свойства сложных эфиров карбоновых кислот

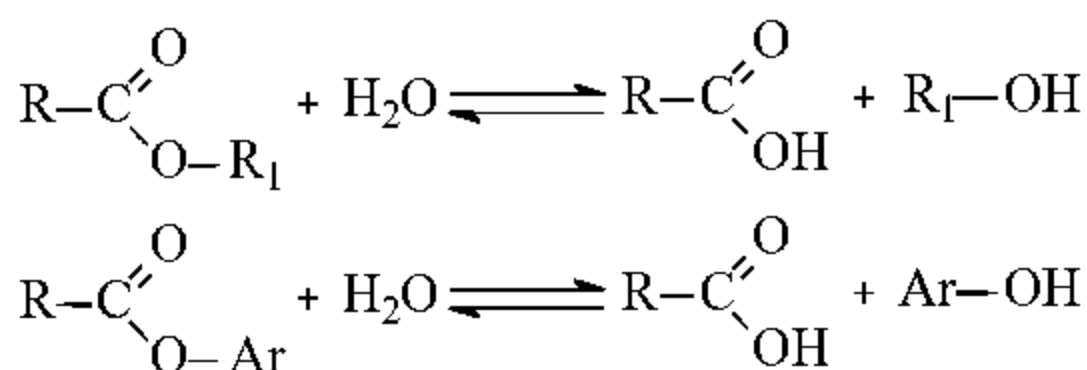
Химические свойства сложных эфиров определяются не только природой связей сложноэфирной группы, но и строением ацильного и алкильного углеводородных радикалов.

1. Реакции нуклеофильного замещения в сложноэфирной группе.

Сложные эфиры вступают во все реакции нуклеофильного замещения, описанные ранее для ангидридов и галогенангидридов карбоновых кислот, проявляя при этом меньшую активность.

1.1. Гидролиз.

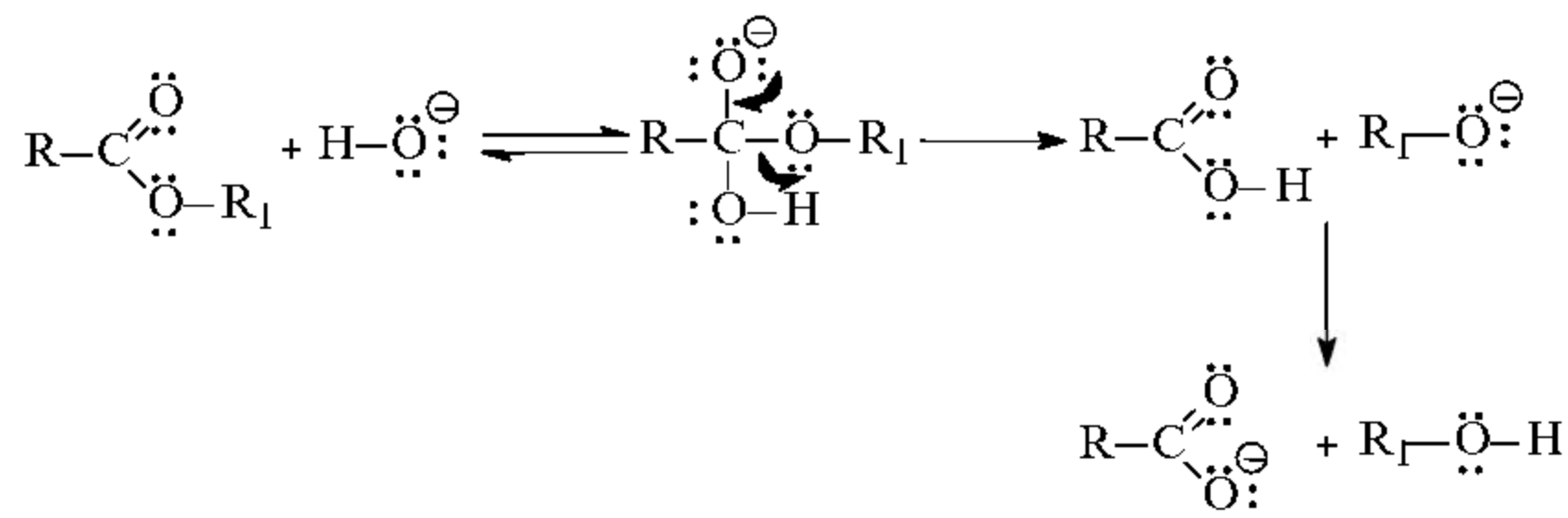
При взаимодействии с водой эфиры гидролизуются с образованием карбоновой кислоты и спирта или фенола:



Без применения катализаторов гидролиз происходит очень медленно, добавление в реакционную массу сильных минеральных кислот или щелочей значительно увеличивает скорость реакции.

В присутствии кислотного катализатора (концентрированная H_2SO_4) реакция гидролиза является обратимой (равновесный химический процесс) и полностью соответствует обратному направлению реакции этерификации, описанному в разделе «Карбоновые кислоты».

В присутствии щелочей реакция гидролиза является необратимой из-за необратимости образования соли карбоновой кислоты:



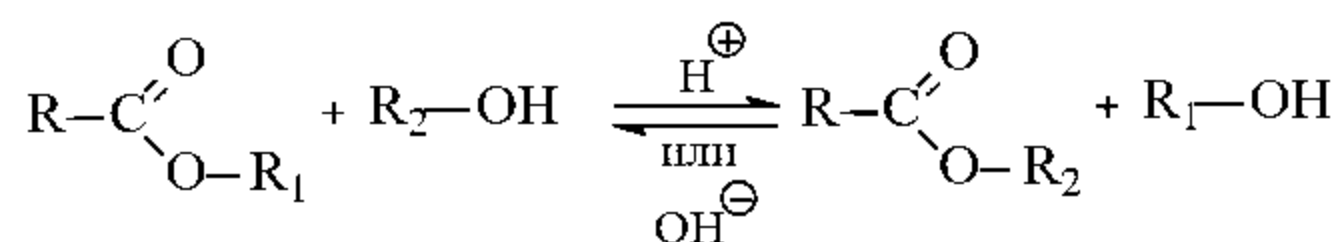
Иногда реакцию гидролиза сложных эфиров в щелочной среде называют омылением из-за поверхностно-активных свойств некоторых карбоксилатов щелочных металлов.

Гидролиз сложных эфиров с помощью ферментов (эстераз) играет большую роль в сложных биохимических процессах, протекающих в живом организме.

1.2. Переэтерификация.

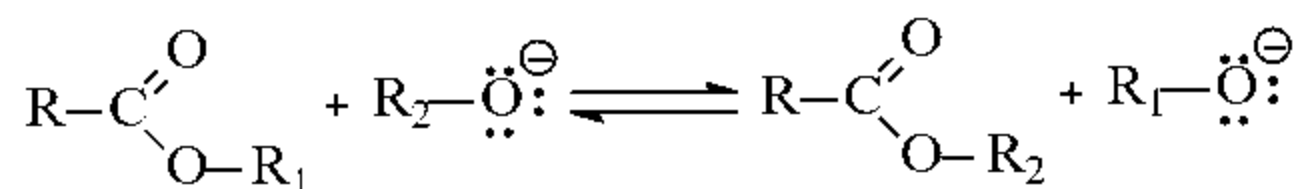
Под переэтерификацией (или алкоголизом) понимают замену спиртового остатка в молекуле сложного эфира на другой спиртовый остаток, происходящую при нагревании эфиров со спиртами. Замещающий спирт должен обладать большей реакционной способностью по сравнению с заменяемым.

Реакция ускоряется в кислой или щелочной среде:

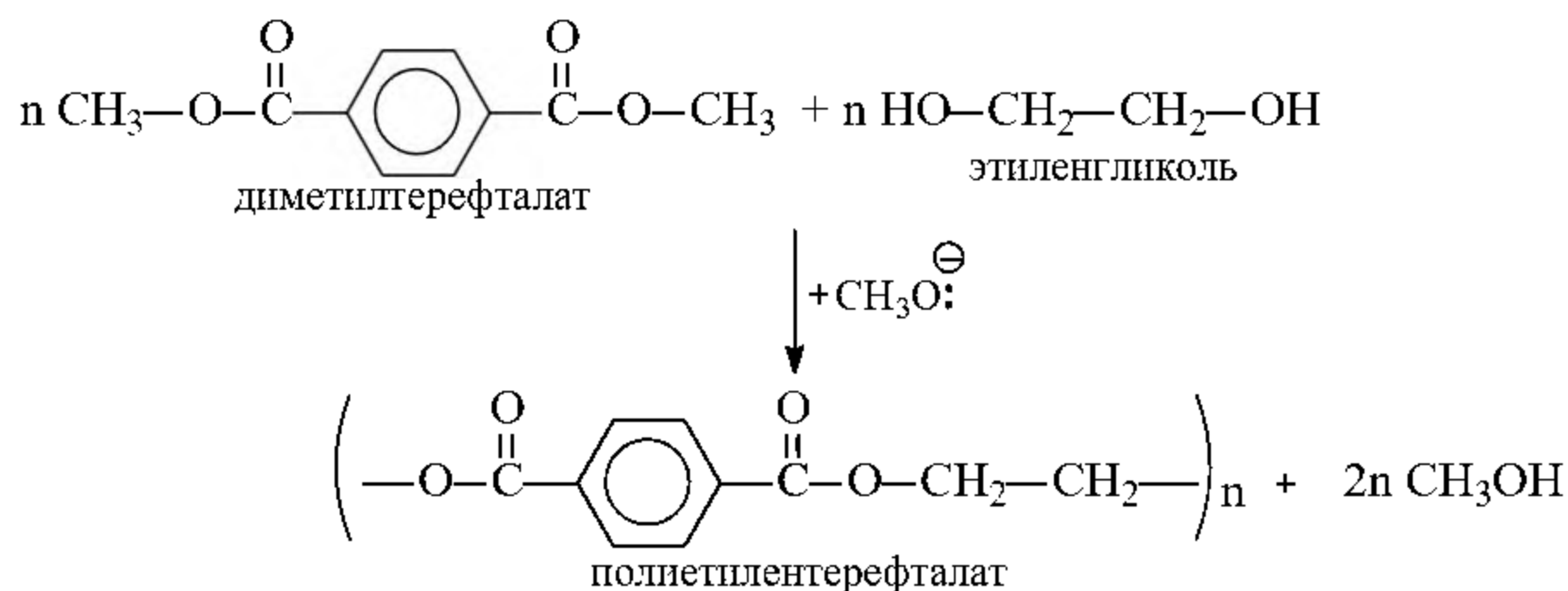


В кислой среде переэтерификация протекает как реакция гидролиза эфиров.

В щелочной среде спирт образует алкоксид-анион, который взаимодействует со сложным эфиром по реакции щелочного гидролиза:

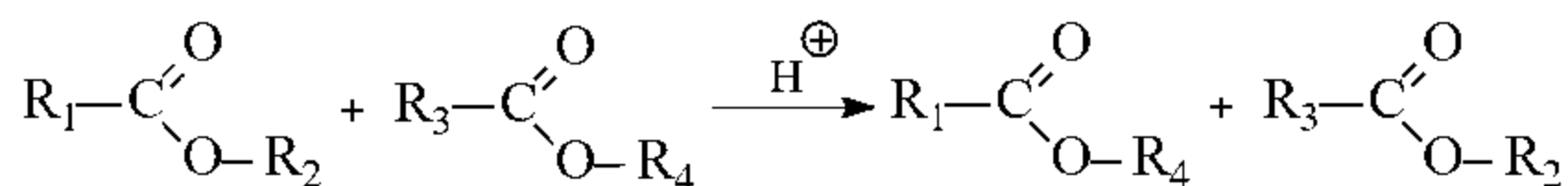


Большое практическое значение имеет реакция переэтерификации эфиров терефталевой кислоты этиленгликолем в присутствии алкоголятов:



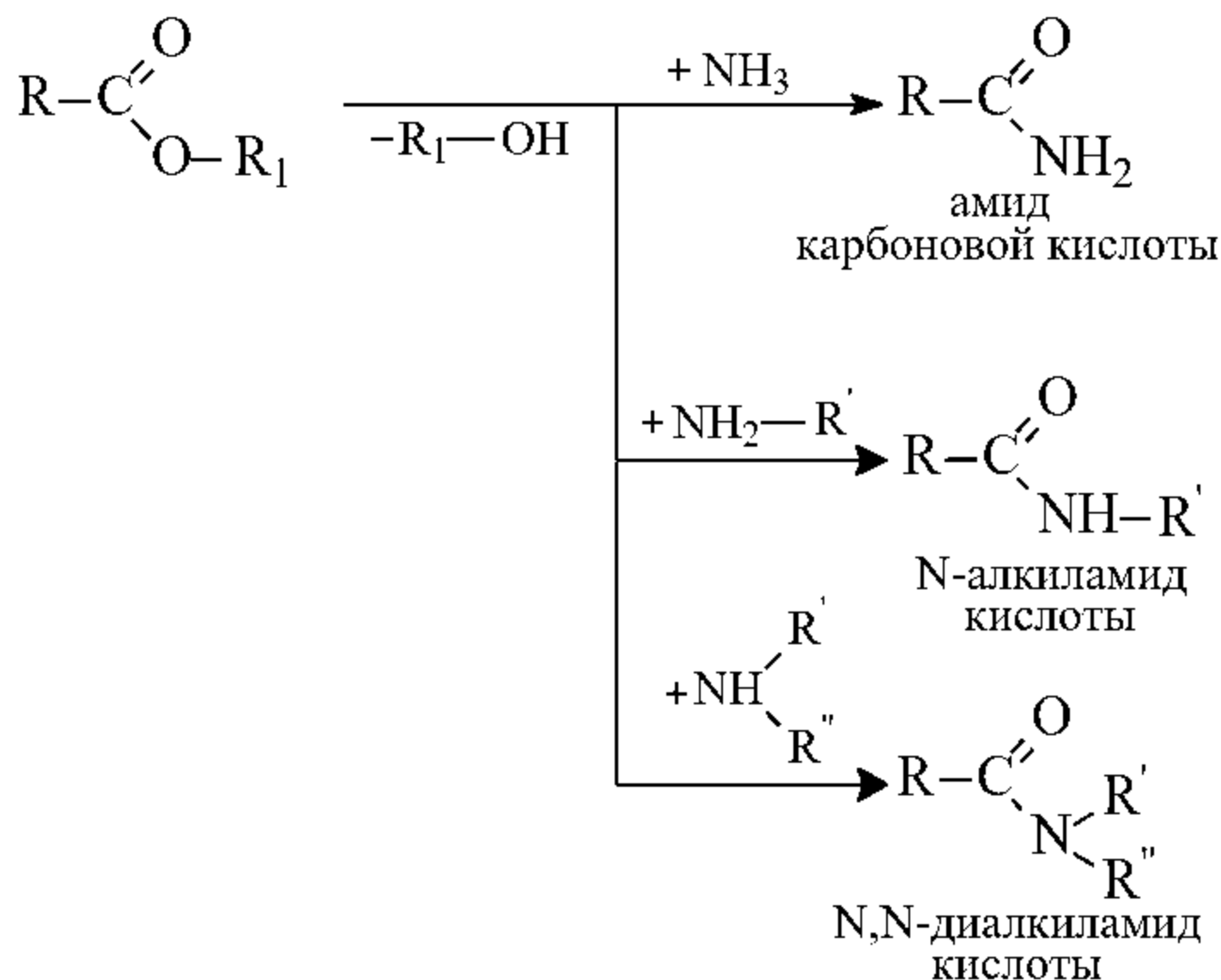
Образующиеся полиэфиры находят широкое применение в производстве текстильных волокон (лавсан, терилен, дакрон), пленок и литевых изделий (в том числе тары для хранения пищевых продуктов).

Реакция переэтерификации происходит и между различными эфирами в присутствии кислотного катализатора:



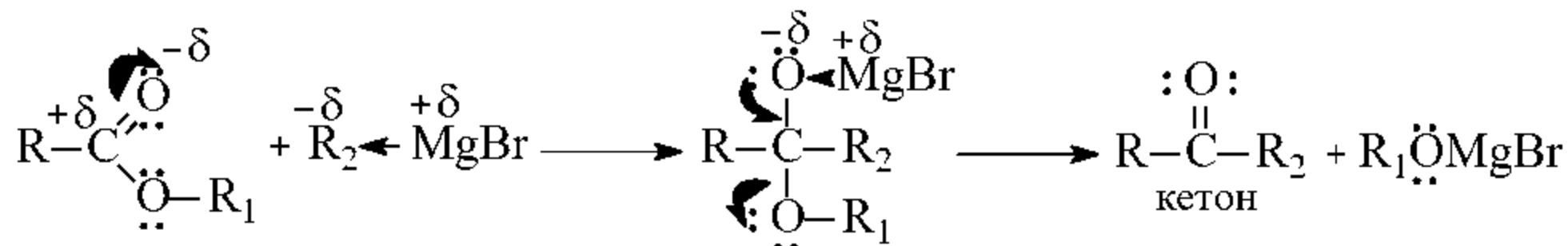
1.3. Образование амидов кислот.

Сложные эфиры медленно реагируют с аммиаком, первичными и вторичными аминами (аммонолиз) с образованием соответствующих амидов карбоновых кислот:

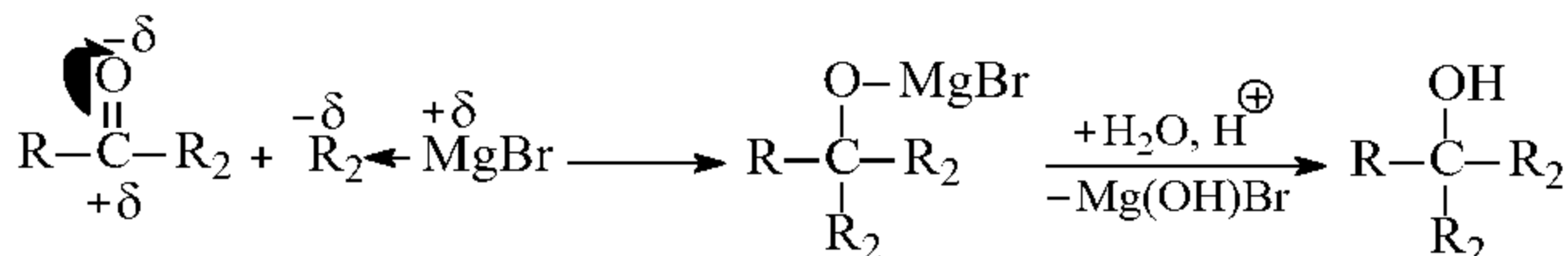


1.4. Взаимодействие с металлоорганическими соединениями.

С реактивом Гриньяра сложные эфиры образуют третичные спирты:



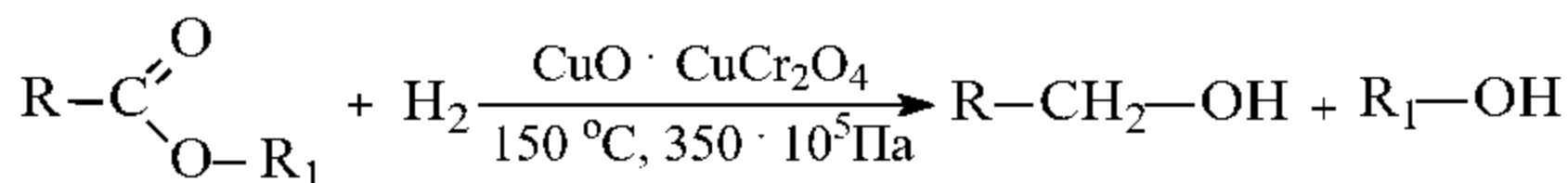
Образующийся кетон реагирует со второй молекулой реактива Гриньяра:



1.5. Восстановление.

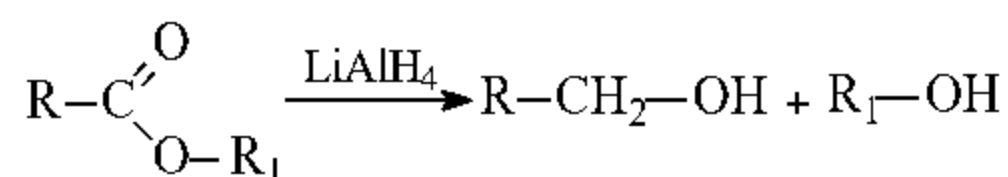
Сложные эфиры восстанавливаются до спиртов сильными восстановителями (гидриды щелочных металлов), атомарным или молекулярным водородом в присутствии катализаторов в жестких условиях.

Однако по сравнению с карбоновыми кислотами восстановление протекает легче:



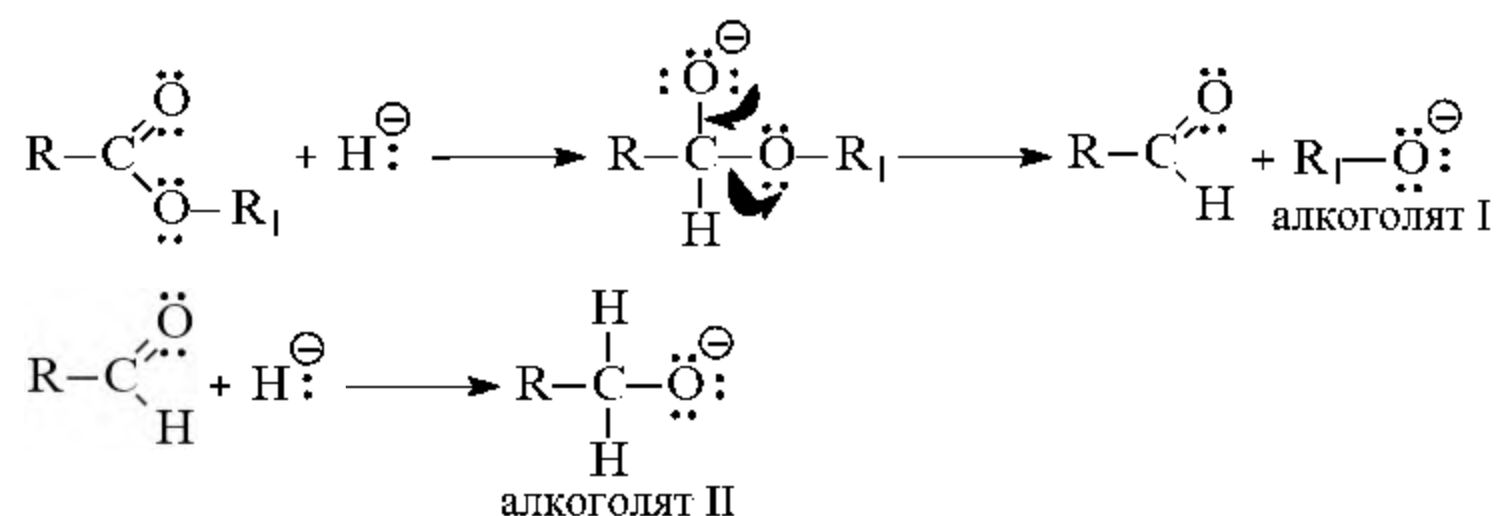
При восстановлении атомарным водородом используют реакцию натрия со спиртом (реакция Буво — Блана).

Часто для восстановления сложных эфиров применяют гидридсодержащие восстановители типа алюмогидрида лития:

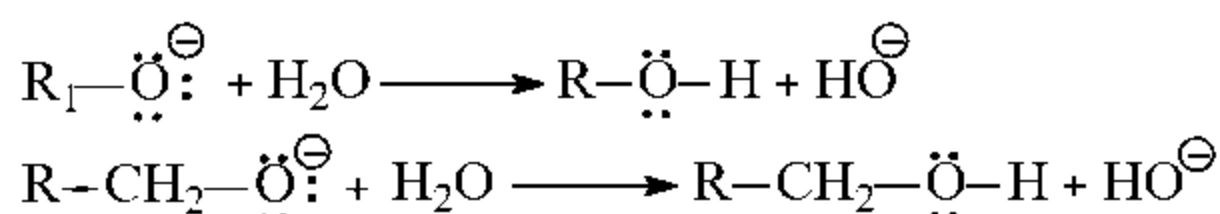


В процессе нуклеофильного присоединения гидрид-иона (H^\ominus) к электрофильному атому углерода сложноэфирной группы и перемещения π -связи образуется алкоголят I.

Последующее восстановление π -связи карбонильной группы за счет +М-эффекта отрицательно заряженного кислорода приводит к образованию спирта и альдегида, который при взаимодействии со следующим гидрид-ионом образует алкоголят II.



При обработке реакционной смеси водой алкоголяты превращаются в спирты:



2. Реакции углеводородных радикалов.

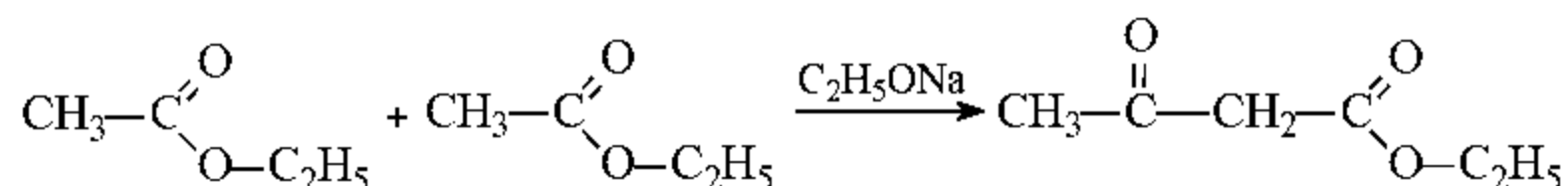
Химические свойства сложных эфиров определяются не только свойствами сложноэфирной группы, но и реакционной способностью углеводородных радикалов ацильного и алкильного фрагментов молекулы.

2.1. Свойства ацильного радикала сложных эфиров насыщенных алифатических кислот.

Сложные эфиры насыщенных алифатических карбоновых кислот содержат активированную α -СН-связь, которая под действием сильных оснований (алкоголятов щелочных металлов) гетеролитически расщепляется с образованием карбаниона, реагирующего далее в качестве нуклеофильного реагента.

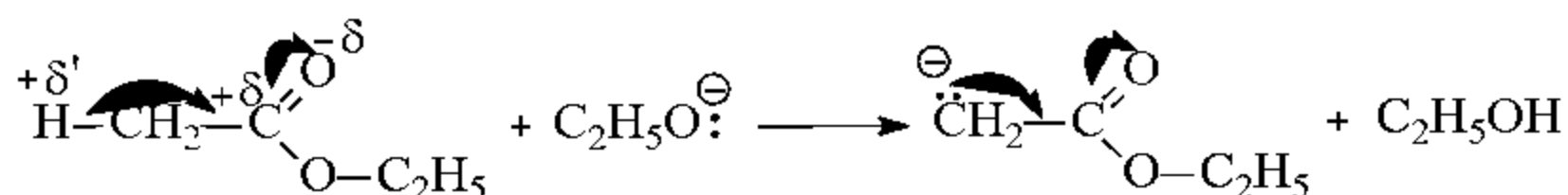
2.1.1. Синтез ацетоуксусного эфира.

Этиловый эфир уксусной кислоты в присутствии алкоголята натрия вступает в реакцию сложноэфирной конденсации (конденсацию Клайзена) с образованием ацетоуксусного эфира:



Механизм сложноэфирной конденсации напоминает механизм альдольной конденсации (см. главу «Карбонильные соединения»).

На первой стадии — образование карбаниона этилацетата под действием этилата натрия:



$$\text{CH}_3-\overset{+\delta}{\text{C}}(\overset{-\delta}{\text{O}})-\underset{\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} + \overset{\ominus}{\text{CH}_2}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}$$
$$\text{CH}_3-\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}}{\overset{\ominus}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}=\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}}{\text{C}}=\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}=\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\ddot{\text{O}}\text{:}^{\ominus}$$
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{O}^{\delta-} \\
 \text{+} \delta \text{C} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{H}^{\delta+} - \text{CH} \\
 | \\
 \text{+} \delta \text{C} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\
 \parallel \\
 \text{O} \\
 \text{O}^{\delta-}
 \end{array} \\
 \text{малоновый эфир}
 \end{array}
 + \text{C}_2\text{H}_5\ddot{\text{O}}^{\ominus}\text{:Na}^{\oplus} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{:CH}^{\ominus} \\ | \\ \text{C} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right] \text{Na}^{\oplus} + \text{C}_2\text{H}_5\ddot{\text{O}}\text{H}$$

этилат натрия

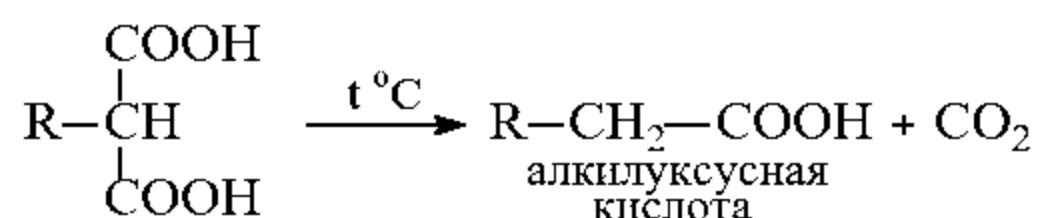
натриймалоновый эфир

$$\left[\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \ominus \text{CH} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{Na}^{\oplus} + \text{R}^{\delta+} \text{Cl}^{\delta-} \longrightarrow \text{R}-\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{NaCl}$$

моноалкил-
малоновый
эфир

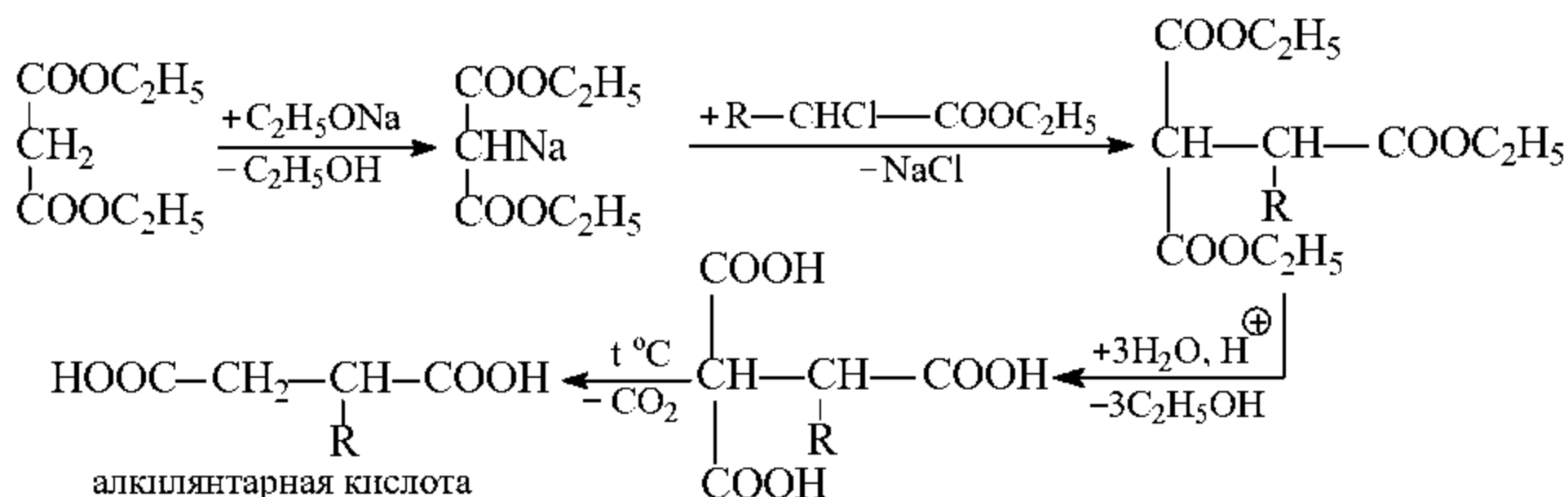
$$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{R}-\text{CH} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{R}-\text{CH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

МОНОАЛКИЛ-
МАЛОНОВАЯ
КИСЛОТА

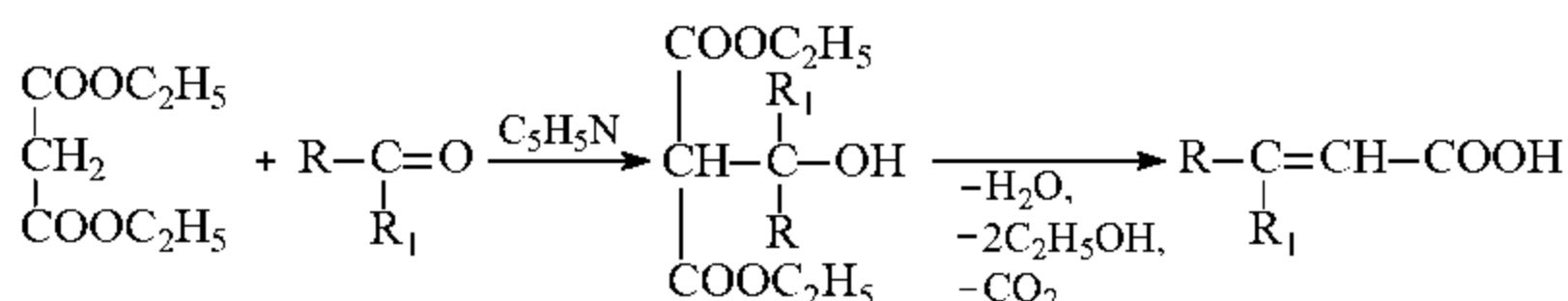


361

Кроме алкилгалогенидов в синтезах с малоновым эфиром могут быть использованы эфиры α -галогензамещенных кислот для получения двухосновной янтарной кислоты и ее алкилпроизводных:



При взаимодействии малонового эфира с карбонилсодержащими соединениями в присутствии более слабых оснований по сравнению с алкоголем натрия (например, пиридин) происходит нуклеофильное присоединение по оксо-группе, а последующая дегидратация, гидролиз и декарбоксилирование образующихся продуктов приводят к получению α,β -ненасыщенных кислот (конденсация Кневенагеля):



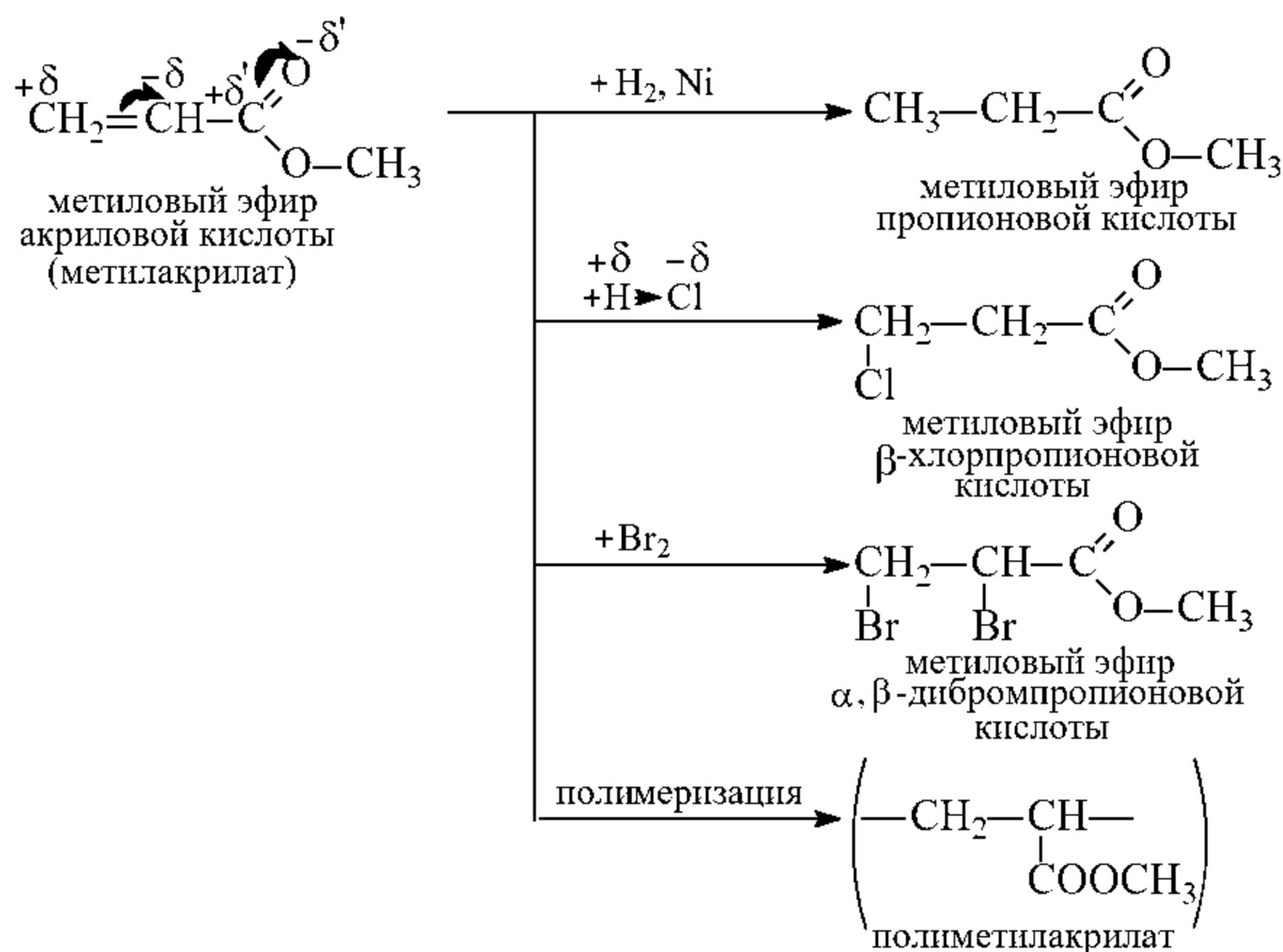
Реакция открыта Э. Кневенагелем в 1896 г.

2.2. Свойства ацильного радикала сложных эфиров ненасыщенных алифатических кислот.

Ненасыщенные углеводородные радикалы кислотного фрагмента молекулы сложного эфира участвуют в реакциях присоединения и полимеризации π -связи, а также в реакциях аллильного замещения.

2.2.1. Реакции присоединения.

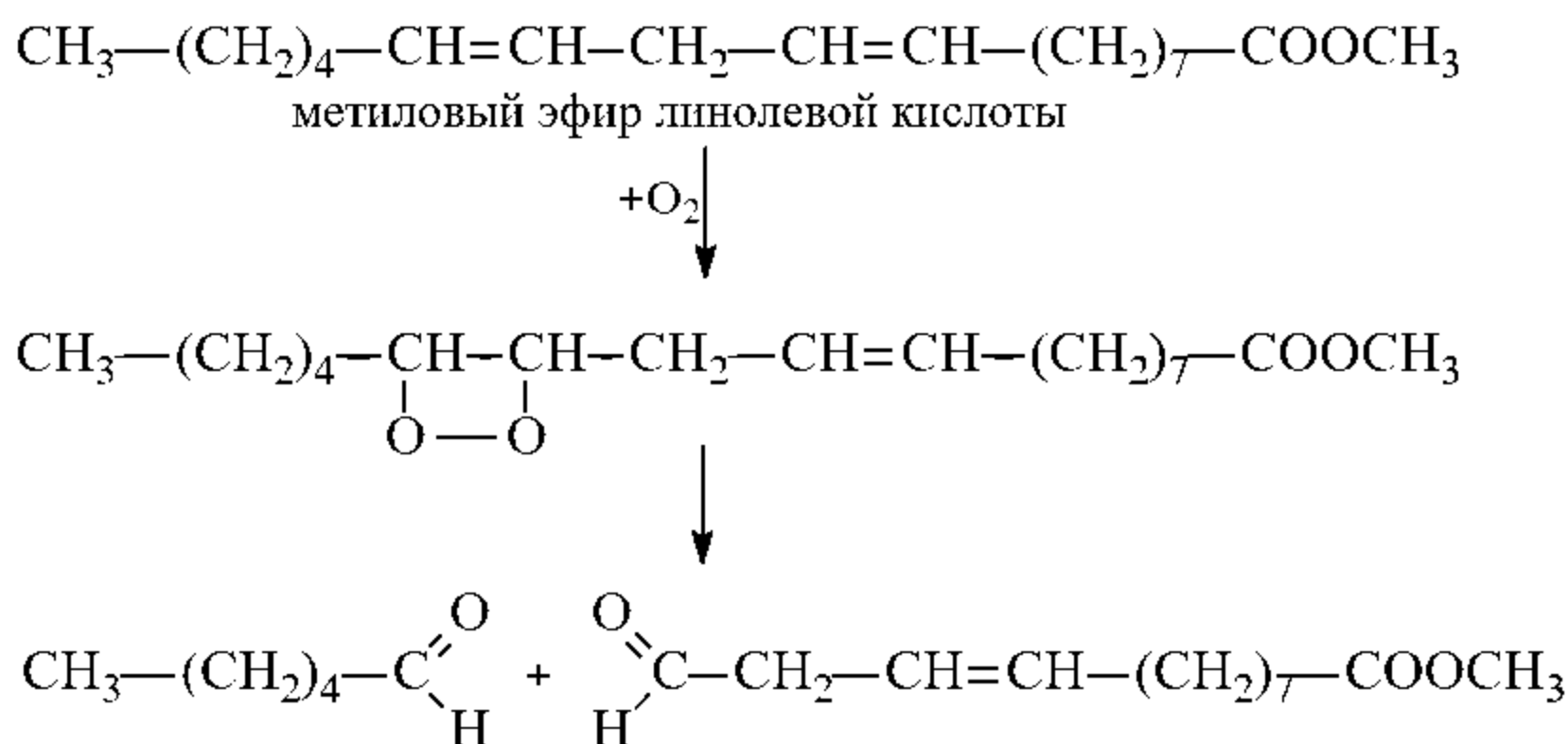
Присоединение несимметричных реагентов происходит в соответствии с поляризацией связей реагента и π -связи сложного эфира:



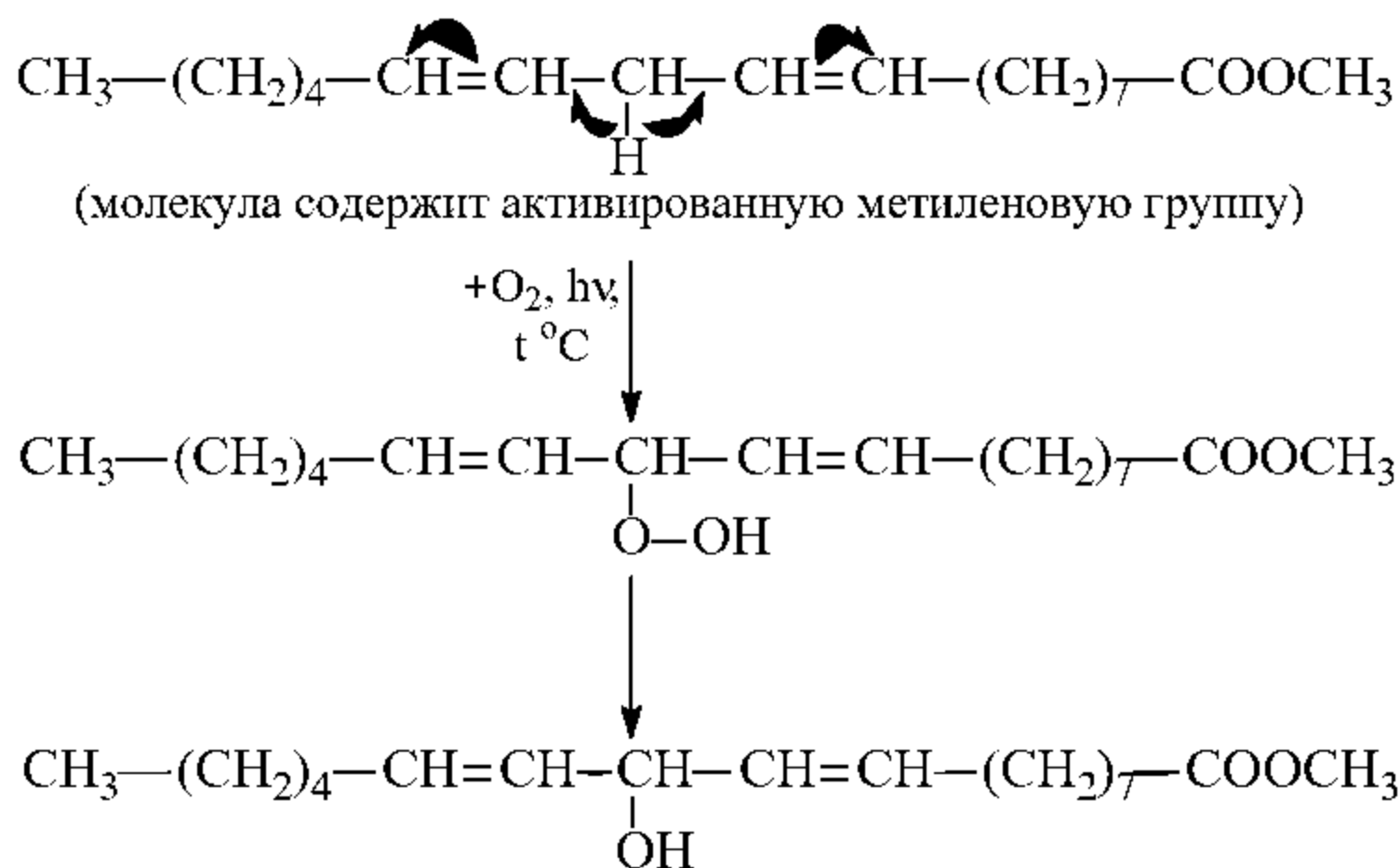
2.2.2. Реакции окисления.

Кислород воздуха окисляет ненасыщенный углеводородный радикал ацильной группы сложного эфира как присоединением по π -связи с последующим разложением циклических перекисных соединений, так и аллильным замещением:

а) присоединение;



б) аллильное окисление.



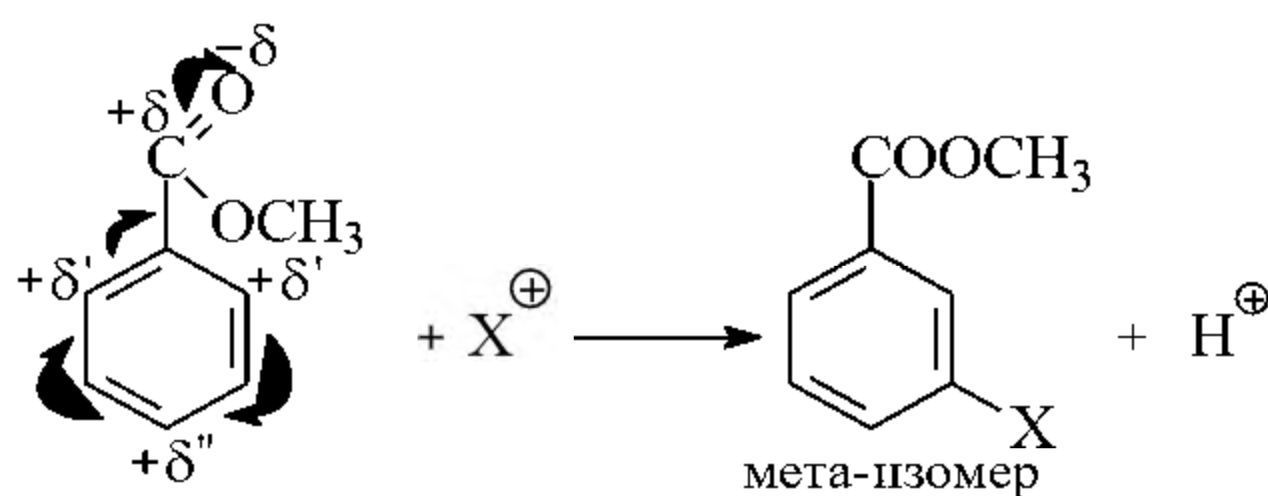
(подробнее условия реакций описаны в главе «Алкены»).

Реакции окисления ненасыщенных ацильных групп сложных эфиров на основе глицерина (триглицеридов или жиров) приводят к окислительной порче жиросодержащих пищевых продуктов при хранении в присутствии кислорода воздуха.

Для уменьшения скорости окисления продукты надо хранить при низких температурах и в отсутствие прямого солнечного освещения в герметичной или вакуумной упаковке.

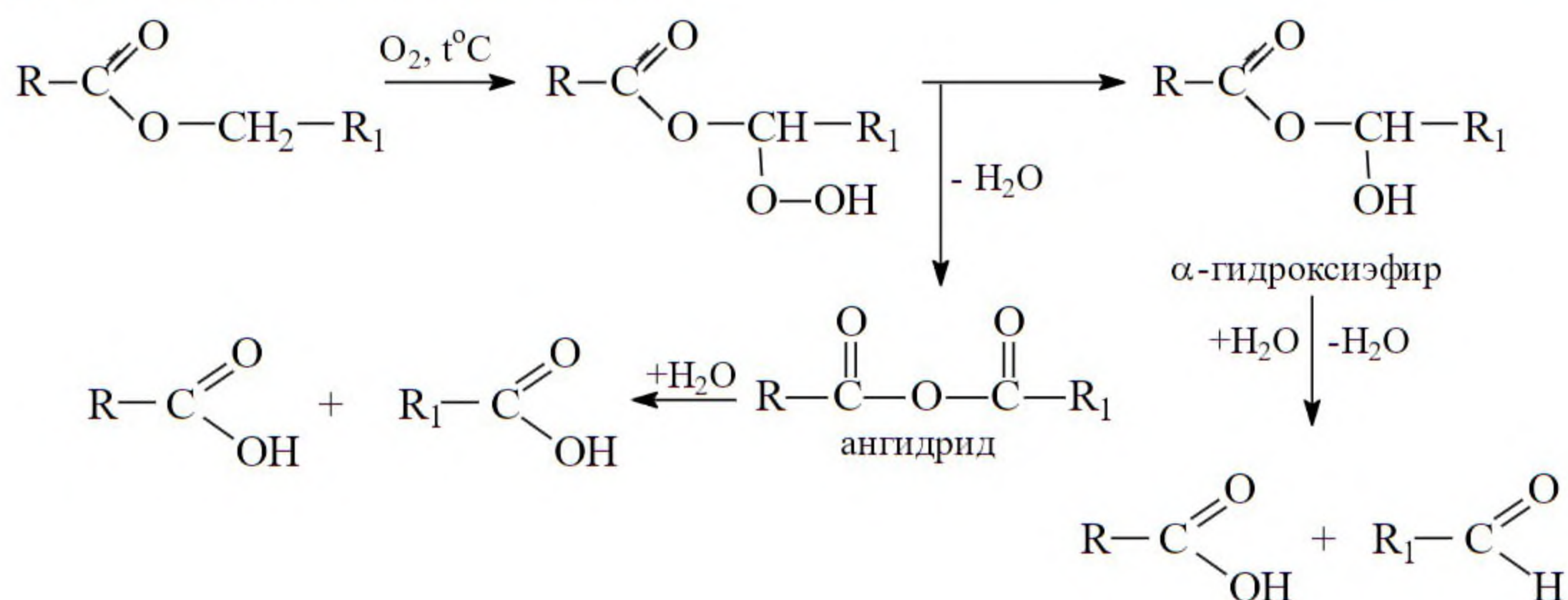
2.3. Свойства ацильного радикала сложных эфиров ароматических кислот.

Связанная с бензольным кольцом сложноэфирная группа обладает $-I$ - и $-M$ -эффектами и поэтому выступает в качестве заместителя II рода, уменьшая скорость реакций электрофильного замещения в бензольном кольце и способствуя образованию мета-изомеров:



2.4. Свойства насыщенного алкильного радикала сложных эфиров.

Насыщенный углеводородный радикал спиртового фрагмента молекулы сложного эфира легко окисляется кислородом воздуха в α -положении из-за повышенной стабильности промежуточно образующегося радикала с промежуточным образованием гидроперекиси, которая далее разлагается:



10.5.3.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение сложных эфиров карбоновых кислот

Этилформиат, муравьиноэтиловый эфир $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}=\text{O}$ — жидкость с запахом

рома, растворяется в спирте, диэтиловом эфире, воде.

Получается этерификацией муравьиной кислоты этанолом, взаимодействием СО с этанолом в присутствии этилата натрия.

Используется в качестве растворителя, в производстве витамина В₁, отдушки для мыла.

В пищевой промышленности применяется в качестве ромового ароматизатора.

Изоамилформиат, муравьиноизоамиловый эфир

$$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \text{ — жидкость с запахом сливы, в воде растворяется}$$

очень плохо, растворяется в спирте, хорошо — в диэтиловом эфире.

Получается взаимодействием муравьиной кислоты с изоамиловым спиртом.

В пищевой промышленности применяется в качестве сливового ароматизатора.

Этилацетат, уксусноэтиловый эфир $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ — жидкость с запахом

фруктов, растворяется в воде и органических растворителях.

Получается этерификацией уксусной кислоты этанолом, взаимодействием этанола с кетеном ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$).

Применяется как органический растворитель жиров, восков, эфиров целлюлозы, некоторых полимеров, для получения ацетоуксусного эфира, в качестве фруктового ароматизатора мыла, как компонент пищевых эссенций.

Бутилацетат, уксуснобутиловый эфир $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9}{\text{C}}}$ — жидкость с запахом

фруктов, плохо растворяется в воде, растворяется в органических растворителях.

Получается этерификацией уксусной кислоты *n*-бутанолом.

Применяется как органический растворитель (в том числе и полимеров), экстрагент душистых веществ.

Используется в качестве душистого вещества в парфюмерии и как компонент пищевых эссенций.

Амилацетат, уксусноамиловый эфир $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11} \end{smallmatrix}$ — жидкость с запахом

фруктов, растворяется в спирте, диэтиловом эфире, очень плохо — в воде.

Получается этерификацией уксусной кислоты *n*-амиловым спиртом.

Применяется как растворитель лакокрасочных материалов, экстрагент при получении пенициллина.

Используется как отдушка для мыла и как компонент пищевых ароматизаторов.

Изоамилацетат, уксусноизоамиловый эфир $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ —

жидкость с запахом груши, хорошо растворяется в спирте, плохо — в воде.

Получается взаимодействием уксусной кислоты с изоамиловым спиртом.

Применяется как растворитель, в пищевой промышленности.

Используется в качестве грушевой эссенции.

Бутилпропионат, пропионовобутиловый эфир $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix}$ — жид-

кость с душистым запахом, растворяется в спирте, диэтиловом эфире, плохо — в воде.

Получается этерификацией пропионовой кислоты *n*-бутанолом.

Применяется как растворитель, ароматизатор парфюмерных композиций, входит в состав эссенций для ароматизации некоторых пищевых продуктов (кондитерских изделий).

Изоамилизовалерат, изовалерианоизоамиловый эфир

$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ — жидкость с запахом яблок, растворяется в

спирте, диэтиловом эфире, плохо — в воде.

Получается этерификацией изовалериановой кислоты изоамиловым спиртом.

В пищевой и парфюмерно-косметической промышленности применяется как яблочный ароматизатор или как компонент фруктовых эссенций.

Изобутилбензоат, бензойноизобутиловый эфир $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ —

жидкость с приятным запахом, растворяется в спирте, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле.

Получается этерификацией бензойной кислоты изобутиловым спиртом.

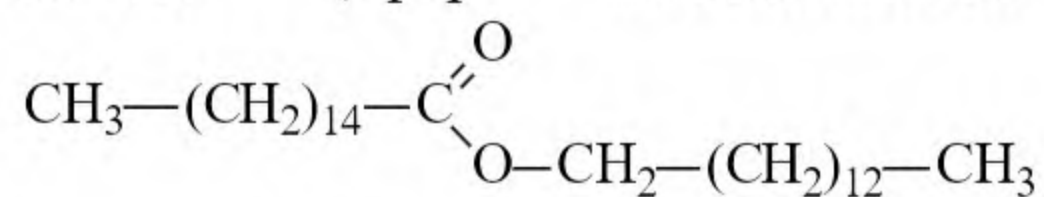
Применяется в качестве душистого вещества в парфюмерии и как ароматизирующая добавка в пищевой промышленности.

Воски являются сложными эфирами высших жирных кислот и одно- или двухатомных высших спиртов. В природе наиболее распространены воски животные и растительные.

Воски представляют собой аморфные вещества, плавятся в температурном интервале 40–90°C, термопластичны, не растворяются в воде, растворяются в большинстве органических растворителей.

Животные воски включают пчелиный воск, спермацет и ланолин.

Пчелиный воск содержит около 70% сложных эфиров на основе миристилпальмитата (эфир пальмитиновой кислоты и миристинового спирта)



Является продуктом пчеловодства.

Применяется для изготовления искусственной вошины, как компонент полировочных паст, мазей, косметических препаратов.

Растительные воски содержатся на поверхности многих плодов и ягод для их защиты от влаги воздуха, дождя и т. п. (например, яблоки, виноград и др.).

ГЛАВА 11. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

К гидроксикислотам относят производные углеводов, содержащие в молекуле карбоксильные и гидроксильные группы.

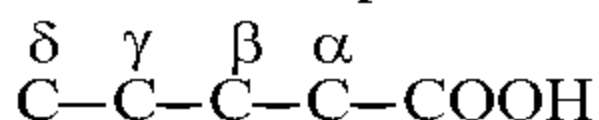
Количество карбоксильных групп определяет основность кислоты, а число гидроксильных групп (включая гидроксильную группу, входящую в состав карбоксильной группы) — атомность кислоты.

По строению углеводородного радикала, связанного с гидроксильными и карбоксильными группами, гидроксикислоты подразделяются на алифатические (насыщенные и ненасыщенные), ароматические, гетероциклические и др.

11.1. Номенклатура. Структурная изомерия

Простейшие гидроксикислоты обычно называют по тривиальной номенклатуре, связанной чаще всего с природным источником (молочная кислота — выделена из прокисшего молока, яблочная кислота — из незрелых яблок, лимонная кислота — из лимонного сока, винная кислота — из вина и т. д.).

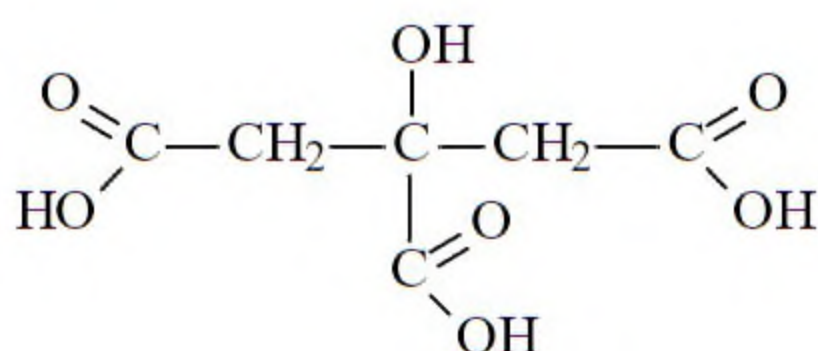
По рациональной номенклатуре гидроксикислоты получают названия как гидроксипроизводные соответствующих карбоновых кислот с указанием расположения гидроксильной группы относительно карбоксильной греческими буквами:



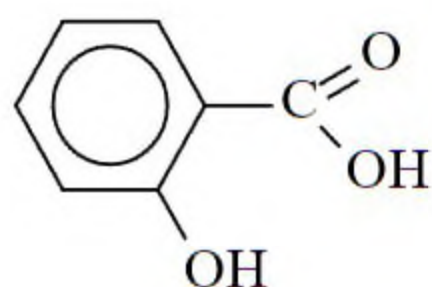
По номенклатуре ИЮПАК карбоксильная группа рассматривается как более старшая по отношению к гидроксильной, поэтому присутствие кислотной группы в составе молекулы указывается добавлением суффикса в названии кислоты -овая кислота к названию главной цепи, а присутствие гидроксильной группы обозначается в виде приставки гидрокси- с указанием ее места нахождения. Нумерация главной цепи начинается от карбоксильной группы.

Наиболее распространенными гидроксикислотами являются:

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	гликолевая, гидроксипропановая, 2-гидроксиэтановая кислота, (одноосновная, двухатомная)
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	молочная, α-гидроксипропионовая, 2-гидроксипропановая кислота, (одноосновная, двухатомная)
$\text{HO}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	яблочная, гидроксиянтарная, 2-гидроксипропандиовая кислота (двухосновная, трехатомная)
$\text{HO}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	винная, α, β -дигидроксиянтарная, 2,3-дигидроксипропандиовая кислота (двухосновная, четырехатомная)



лимонная, β -гидрокси- β -карбокси-
глутаровая, 3-гидрокси-3-карбокси-
пентандиовая кислота
(трехосновная, четырехатомная)



салициловая, орто-гидроксибензойная,
2-гидроксибензойная кислота
(одноосновная, двухатомная)

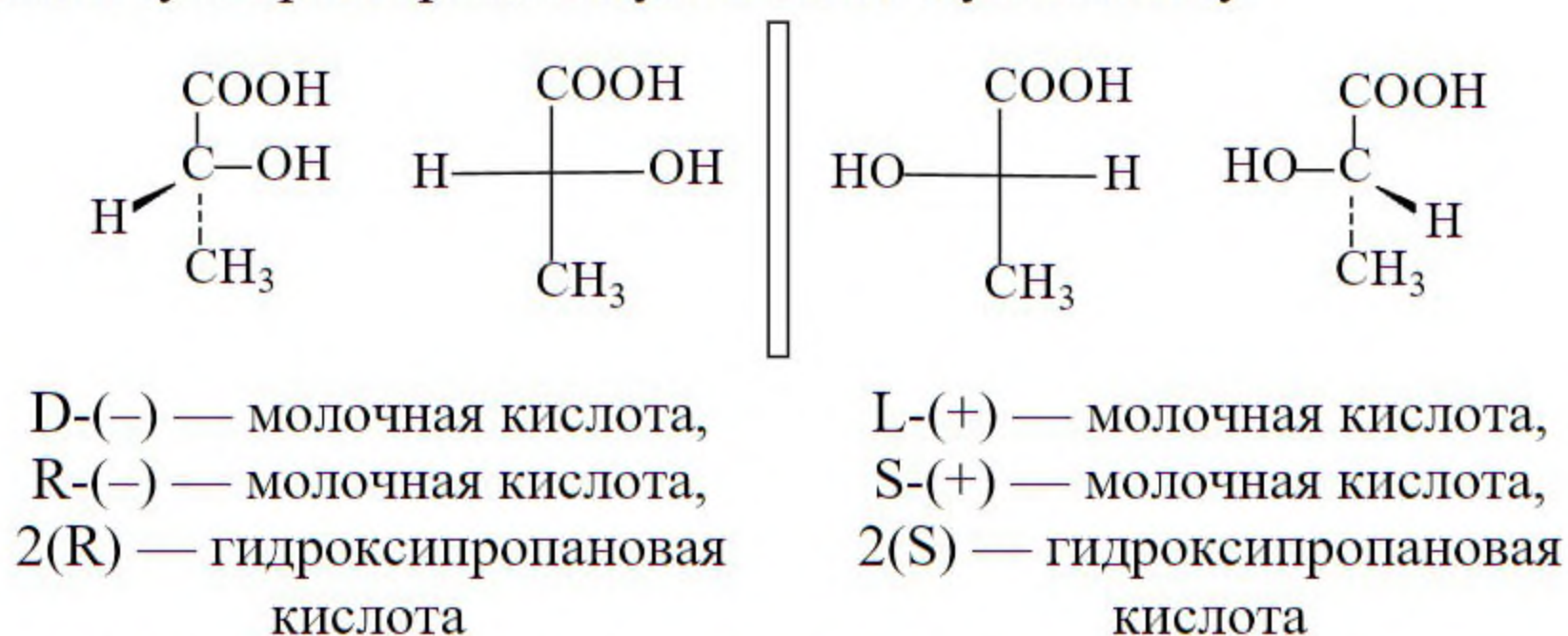
Структурная изомерия гидроксикислот связана с изомерией углеводородного радикала, положением функциональных групп и их взаимным расположением.

11.2. Стереизомерия гидроксикислот

Гидроксикислоты (за исключением гликолевой кислоты $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$) имеют асимметрические атомы углерода и поэтому образуют стереоизомеры.

Молочная кислота ($\text{CH}_3-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$) содержит один асимметрический атом

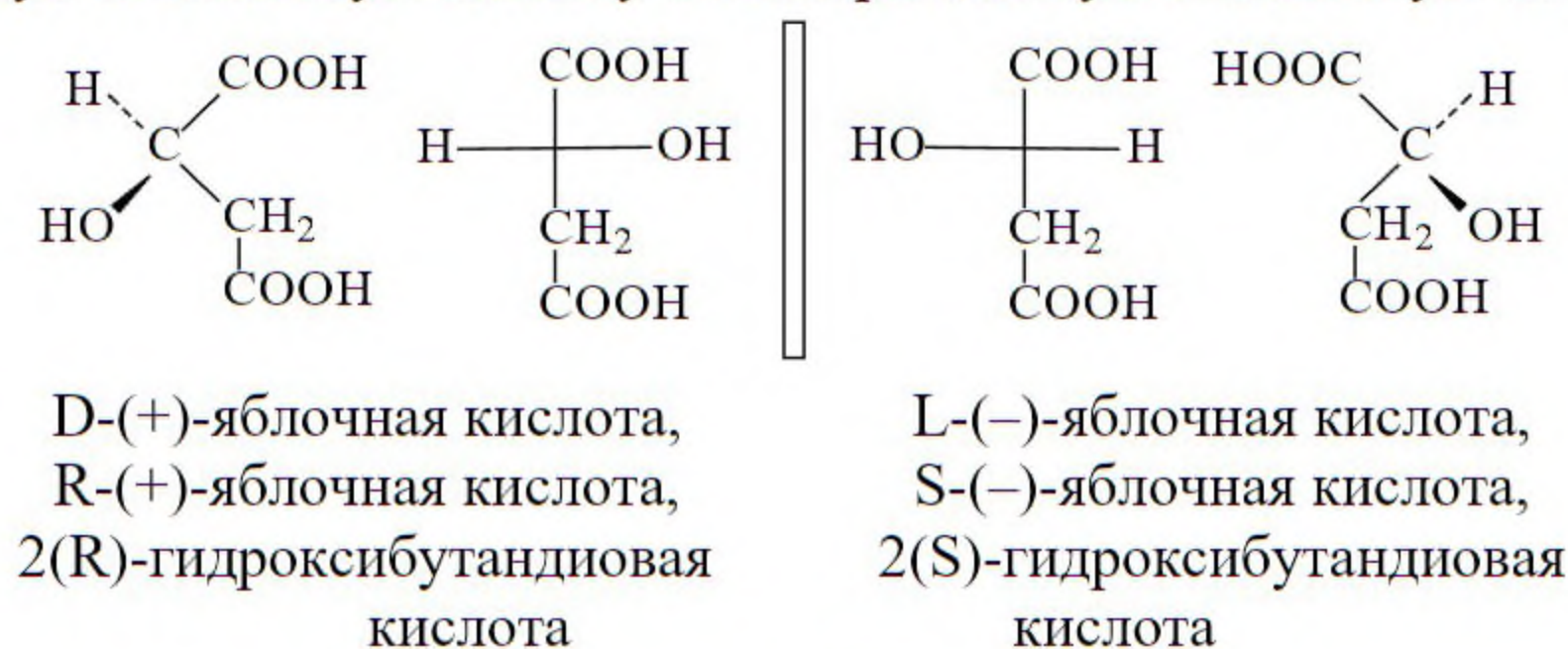
углерода и образует два зеркальных изомера-энантиомера с $t_{\text{пл}}$ 25–26°C: левовращающую D-молочную кислоту и правовращающую L-молочную кислоту:



Равномолярная смесь двух оптических изомеров — рацемат — оптической активностью не обладает из-за межмолекулярной компенсации углов вращения плоскости плоскополяризованного света и поэтому называется \pm -молочная кислота (или d,l-молочная кислота), $t_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$.

Яблочная кислота ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$) является двухосновной и трех-

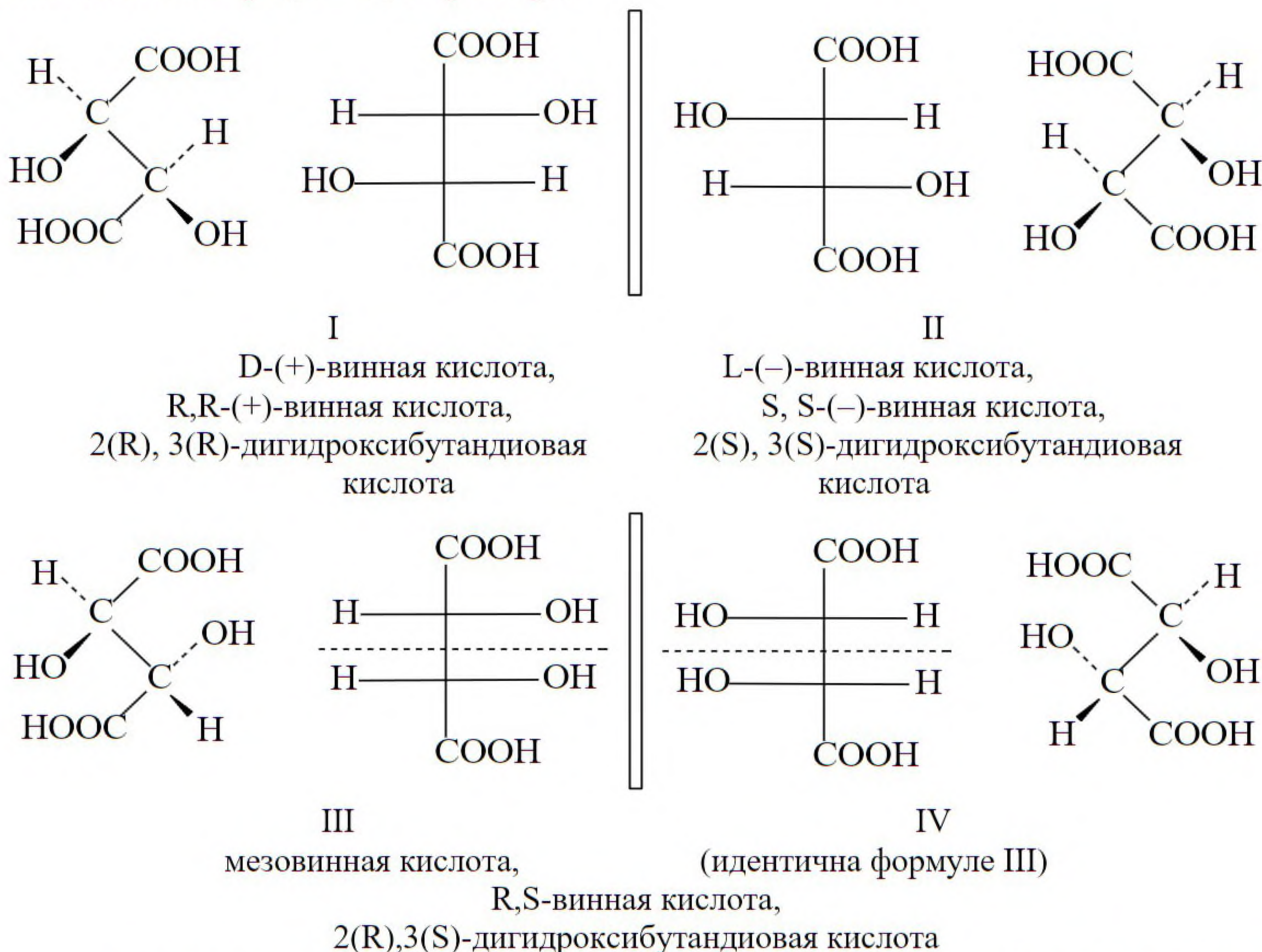
атомной, содержит один асимметрический атом углерода и образует два энантиомера: правовращающую D-яблочную кислоту и левовращающую L-яблочную кислоту:



Рацемат (\pm -яблочная кислота) оптической активностью не обладает и по свойствам отличается от энантиомеров.

Винная двухосновная и четырехатомная гидроксикислота ($\text{HOOC}-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$) содержит два асимметрических атома углерода и максимально

может иметь четыре ($N = 2^2$) стереомера:



Мезовинная кислота из-за внутренней симметрии молекулы (плоскость симметрии отмечена пунктиром) оптической активностью не обладает в результате внутримолекулярной компенсации противоположных углов вращения плоскостей плоскополяризованного света.

Не существует и зеркального изомера IV, поскольку проекционные формулы III и IV представляют собой плоскостное изображение одного и того же стереомера (при повороте на 180° в плоскости изображения проекционные формулы совпадают).

Из изложенного следует, что для винной кислоты существует только три стереомера.

Соединения I и II по отношению друг к другу являются энантиомерами (полными зеркальными изомерами) и поэтому имеют одинаковые физические и химические свойства, а соединения I и III, II и III по отношению друг к другу являются диастереомерами (неполные зеркальные изомеры) и различаются по физическим свойствам.

Рацемат (равномольная смесь двух энантиомеров) оптической активностью не обладает из-за межмолекулярной компенсации противоположных углов вращения плоскостей плоскополяризованного света. Физические свойства рацемата (\pm -винной кислоты) отличаются от свойств других стереомеров.

11.3. Электронное строение и основные закономерности химических реакций гидроксикислот

Гидроксикислоты проявляют одновременно свойства кислот и спиртов (если гидроксильная группа связана с алифатическим радикалом) или фенолов (если гидроксильная группа связана с ароматическим ядром).

При этом замена атома водорода в углеводородном радикале на электроотрицательную гидроксильную группу увеличивает кислотные свойства карбоксила за счет $-I$ -эффекта заместителя.

Влияние OH -группы проявляется тем в большей степени, чем ближе она располагается к карбоксильной группе (табл. 22):



В ароматических гидроксикислотах для орто- и пара-замещенных дополнительно к $-I$ -эффекту накладывается противоположный $+M$ -эффект гидроксильной группы ($n-\pi$ -сопряжение), но $-I$ -эффект является преобладающим:

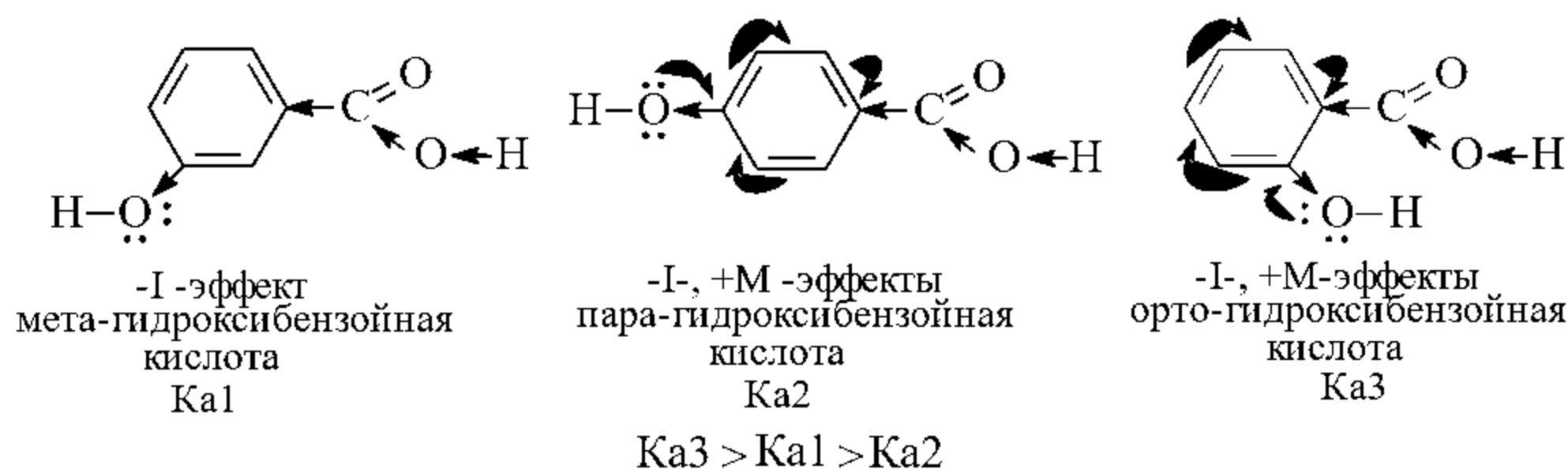
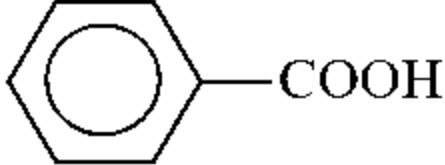
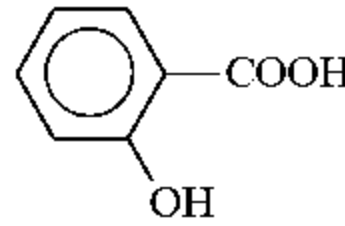
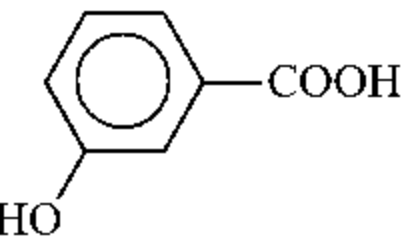
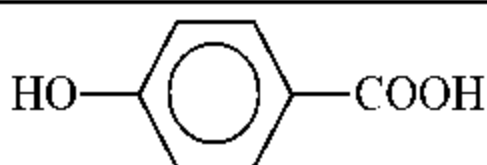


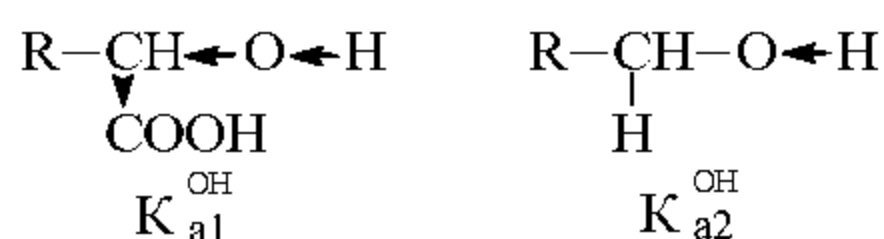
Таблица 22

Влияние гидроксильных групп на кислотные свойства карбоксила гидроксикислот

Карбоновая кислота	pK_{a1}	pK_{a2}	Гидроксикислота	pK_{a1}	pK_{a2}
CH_3-COOH уксусная кислота	4,75	—	$\begin{array}{c} CH_2-COOH \\ \\ OH \\ \text{гликолевая кислота} \end{array}$	3,83	—
CH_3-CH_2-COOH пропионовая кислота	4,87	—	$\begin{array}{c} CH_3-CH-COOH \\ \\ OH \\ \text{молочная кислота} \end{array}$	3,86	—
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ масляная кислота	4,82	—	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-COOH \\ \\ OH \\ \beta\text{-гидроксимасляная} \\ \text{кислота} \end{array}$	4,7	—
			$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2-COOH \\ \\ OH \\ \gamma\text{-гидроксимасляная} \\ \text{кислота} \end{array}$	4,72	—
$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ янтарная кислота	4,21	5,64	$\begin{array}{c} HOOC-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-COOH \\ \text{яблочная кислота} \end{array}$	3,40	5,11

Карбоновая кислота	pK _{a1}	pK _{a2}	Гидроксикислота	pK _{a1}	pK _{a2}
 бензойная кислота	4,18	—	 орто-гидроксibenзойная (салициловая) кислота	2,98	13,82
			 мета-гидроксibenзойная кислота	4,08	—
			 пара-гидроксibenзойная кислота	4,59	—

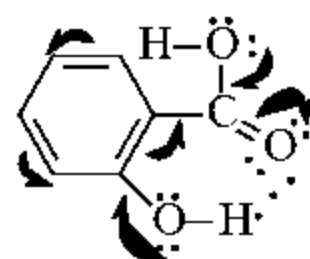
Одновременно электроотрицательная карбоксильная группа из-за –I-эффекта ослабляет основные и увеличивает кислотные свойства гидроксила (K_a^{OH}), а поэтому спиртовые и фенольные группы обладают более кислыми свойствами:



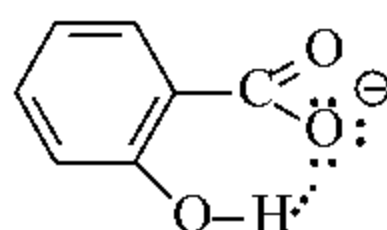
$$K_{a1}^{OH} > K_{a2}^{OH}$$

В гидроксикислотах с фиксированным пространственным расположением карбоксильной и гидроксильной групп (орто-гидроксibenзойная кислота) кислотные свойства изменяются и за счет «эффекта поля», заключающегося в пространственном взаимодействии рядом расположенных функциональных групп (табл. 22).

Кислотные свойства карбоксильной группы салициловой кислоты (в отличие от мета- и пара-изомеров гидроксibenзойной кислоты) выше и за счет увеличения электрофильных свойств карбоксильного атома углерода благодаря образованию внутримолекулярной водородной связи:



Меньшие кислотные свойства фенольного гидроксила салициловой кислоты ($pK_a = 13,8$) по сравнению с фенолом ($pK_a = 10$) связаны с большей трудностью кислотной диссоциации фенольного гидроксила из-за образования внутримолекулярной водородной связи в салицилат-анионе:



Наряду с изменением кислотно-основных свойств в гидроксикислотах увеличиваются электрофильные свойства гидроксилсодержащего атома углерода и углерода карбоксильной группы, что приводит к повышению скоростей реакций нуклеофильного замещения в карбоксильной группе (реакции ацилирования) и у гидроксилсодержащего углерода.

11.4. Способы получения гидроксикислот

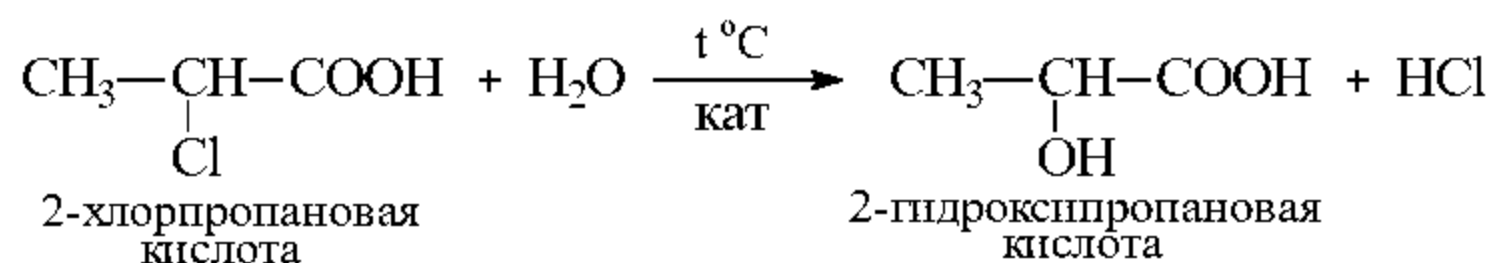
Гидроксикислоты получают синтетическим путем из кислот (или их производных) введением в молекулу гидроксигруппы или спиртов и фенолов карбоксильной группы.

Для получения некоторых гидроксикислот (молочной, лимонной) широко применяются биохимические методы.

11.4.1. Введение гидроксильной группы в молекулу карбоновой кислоты

11.4.1.1. Гидролиз галогензамещенных кислот

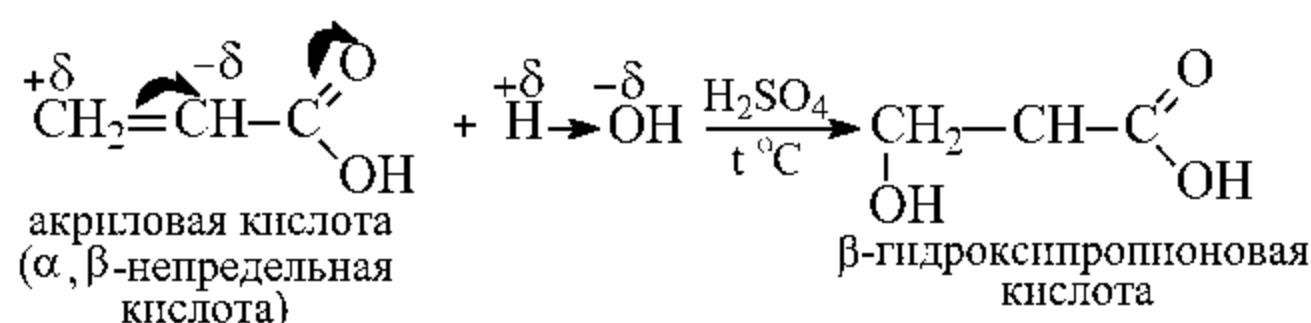
Этот способ удобен для получения α -гидроксикислот из-за доступности α -галогенопроизводных кислот:



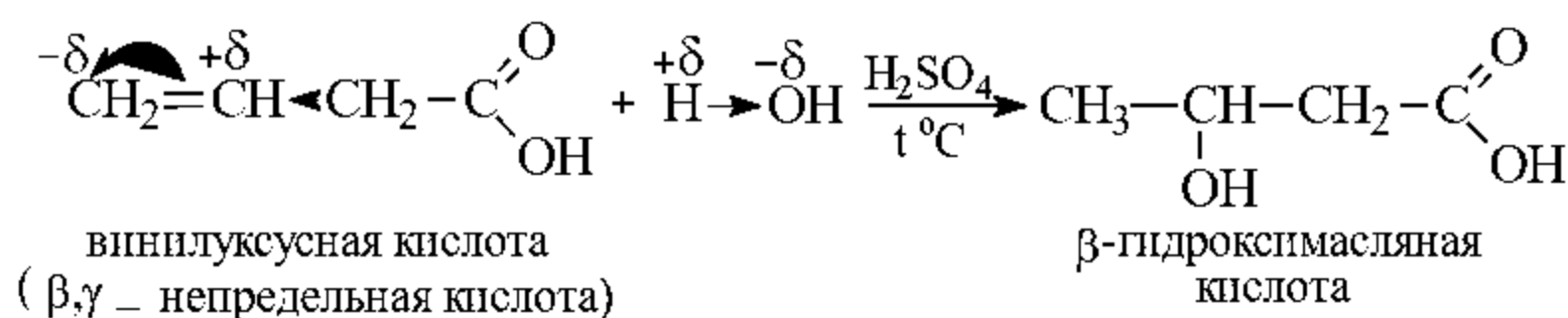
11.4.1.2. Гидратация ненасыщенных кислот

Способ применим для получения β -гидроксикислот.

Ненасыщенные α,β -непредельные кислоты присоединяют воду к сопряженной с карбоксильной группой двойной связи против правила Марковникова в соответствии с поляризацией связей молекул: атом водорода воды присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода:

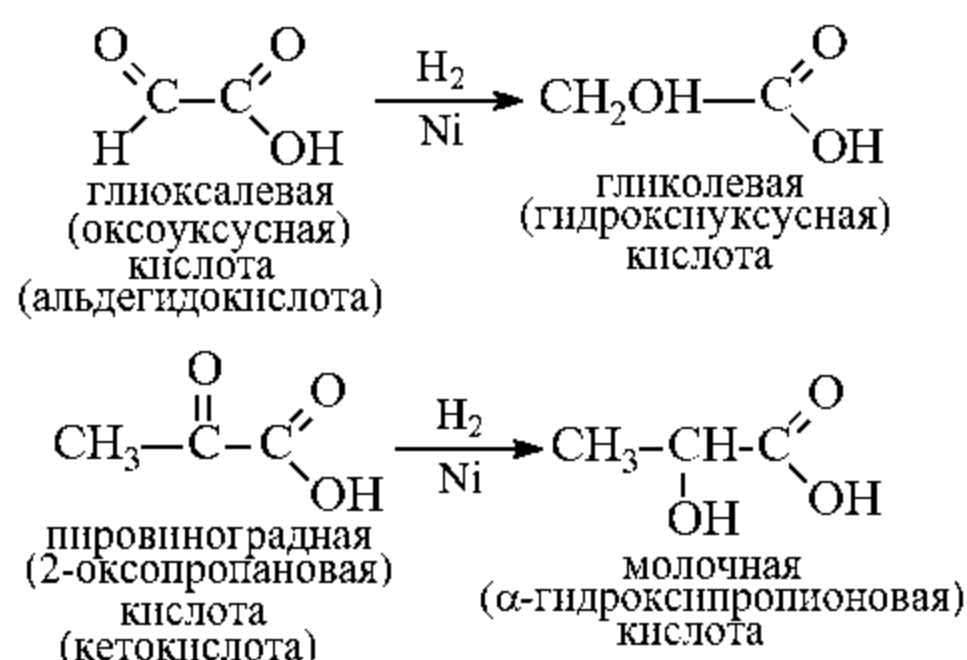


Ненасыщенные карбоновые кислоты с несопряженной с карбоксильной группой двойной связью присоединяют воду по правилу Марковникова в соответствии с поляризацией связей молекул:



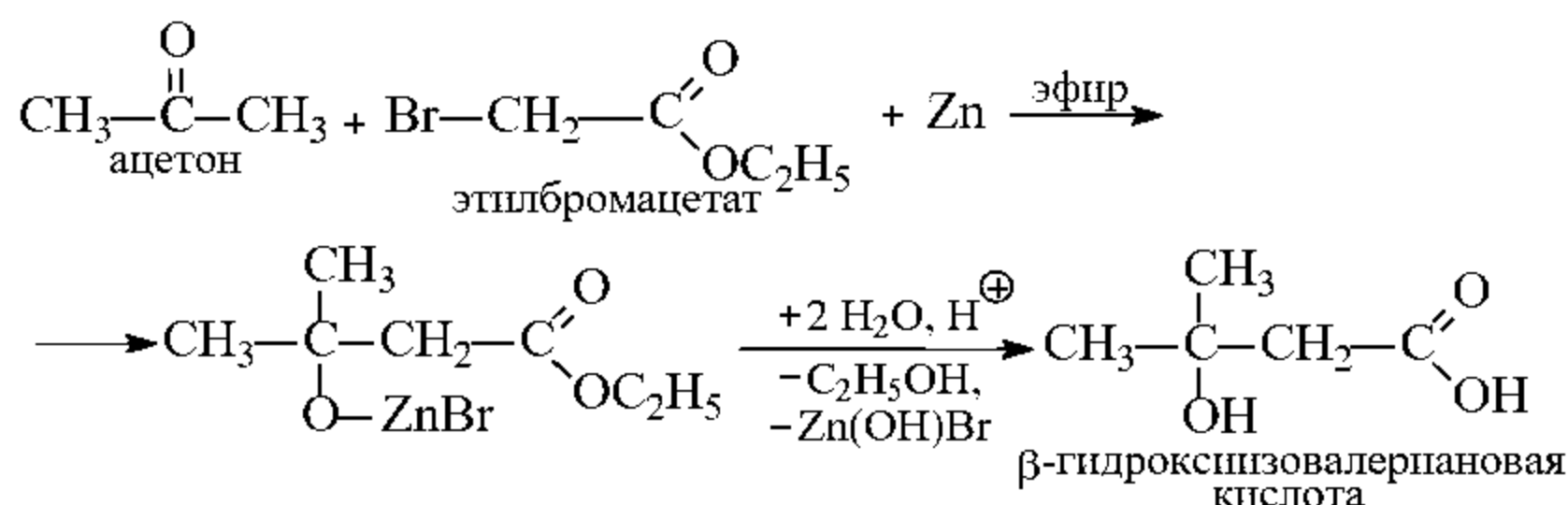
11.4.1.3. Восстановление оксокислот

Оксокислоты в условиях восстановления карбонильной группы образуют гидроксикислоты:

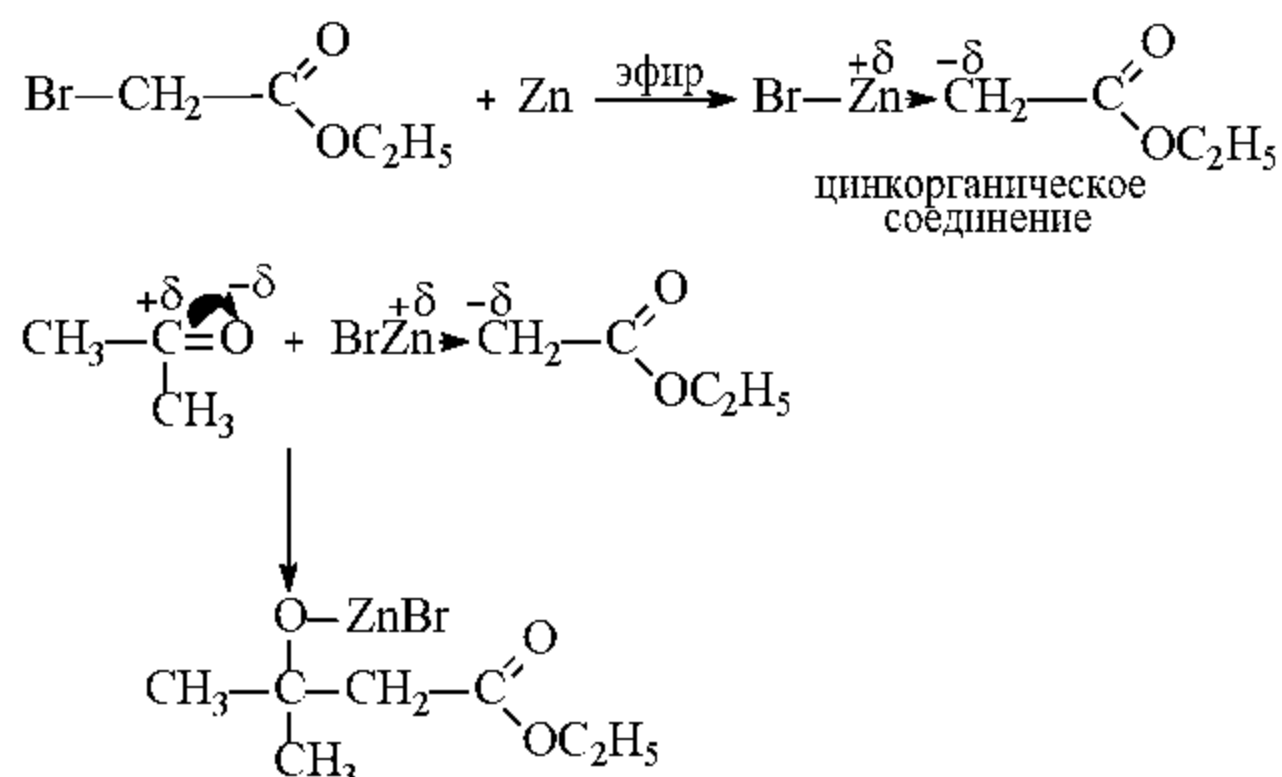


11.4.1.4. Реакция Реформатского

С. Реформатский (1887) предложил получать β-гидроксикислоты взаимодействием альдегидов или кетонов со сложными эфирами α-галогенокарбоновых кислот в присутствии металлического цинка с последующим кислотным гидролизом промежуточно образующихся соединений:

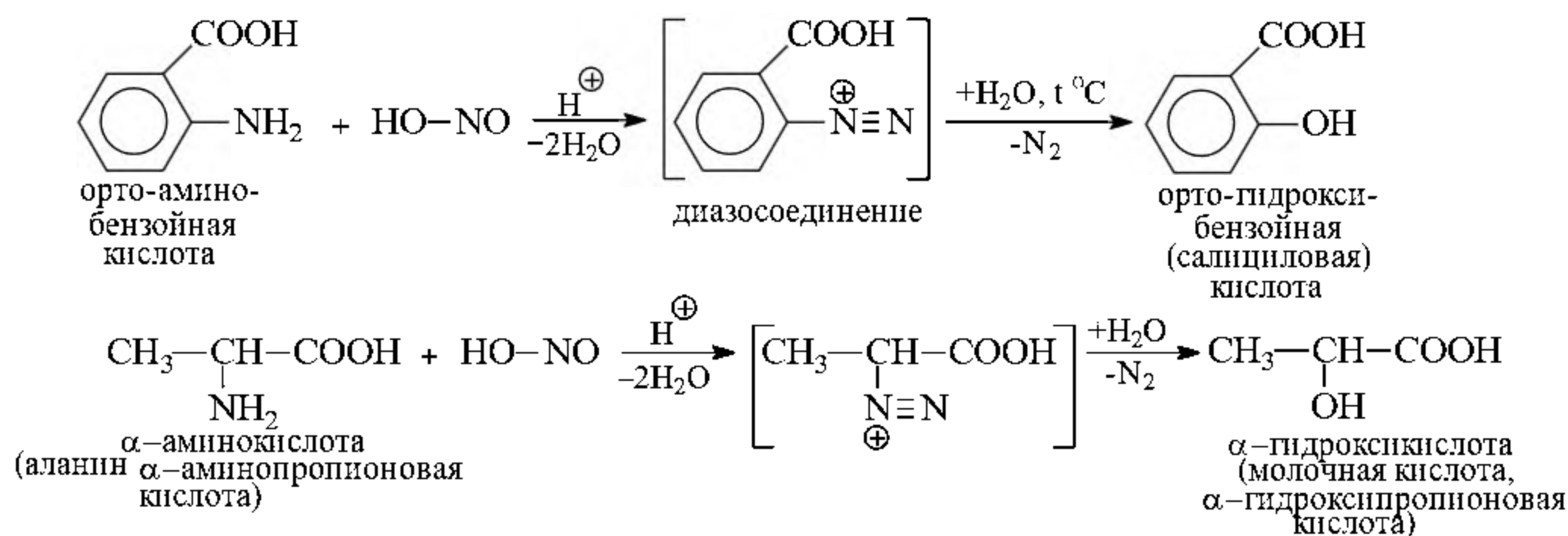


В процессе реакции сложные эфиры α-галогенокарбоновых кислот образуют с цинком металлоорганические соединения, которые и вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с альдегидами и кетонами:



11.4.1.5. Гидролиз диазотированных аминокислот

Ароматические и алифатические аминокислоты в присутствии азотистой кислоты образуют неустойчивые диазосоединения, которые в присутствии воды гидролизуются с образованием соответствующих гидроксикислот:

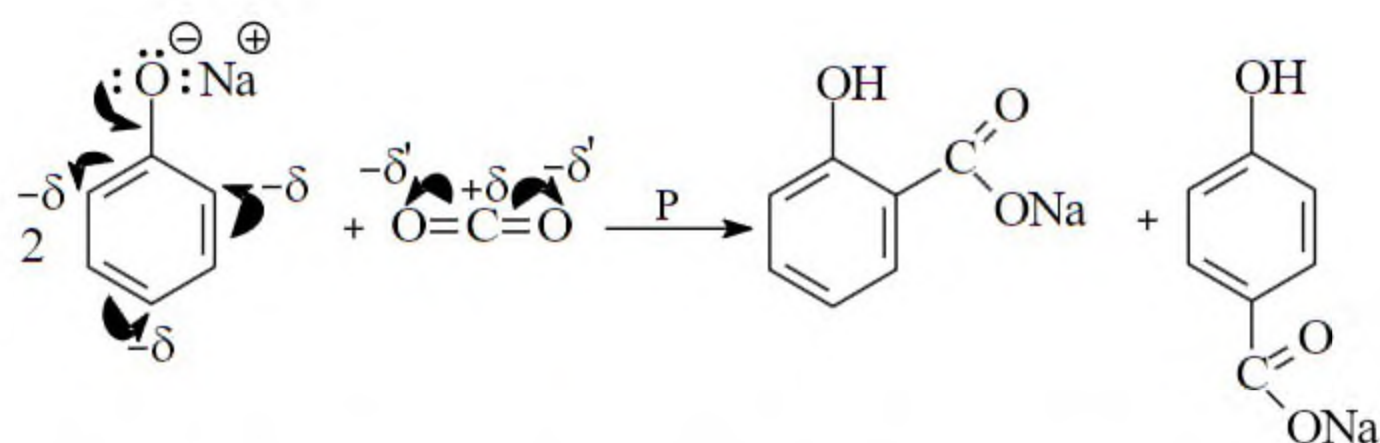


(см. главу «Амины»).

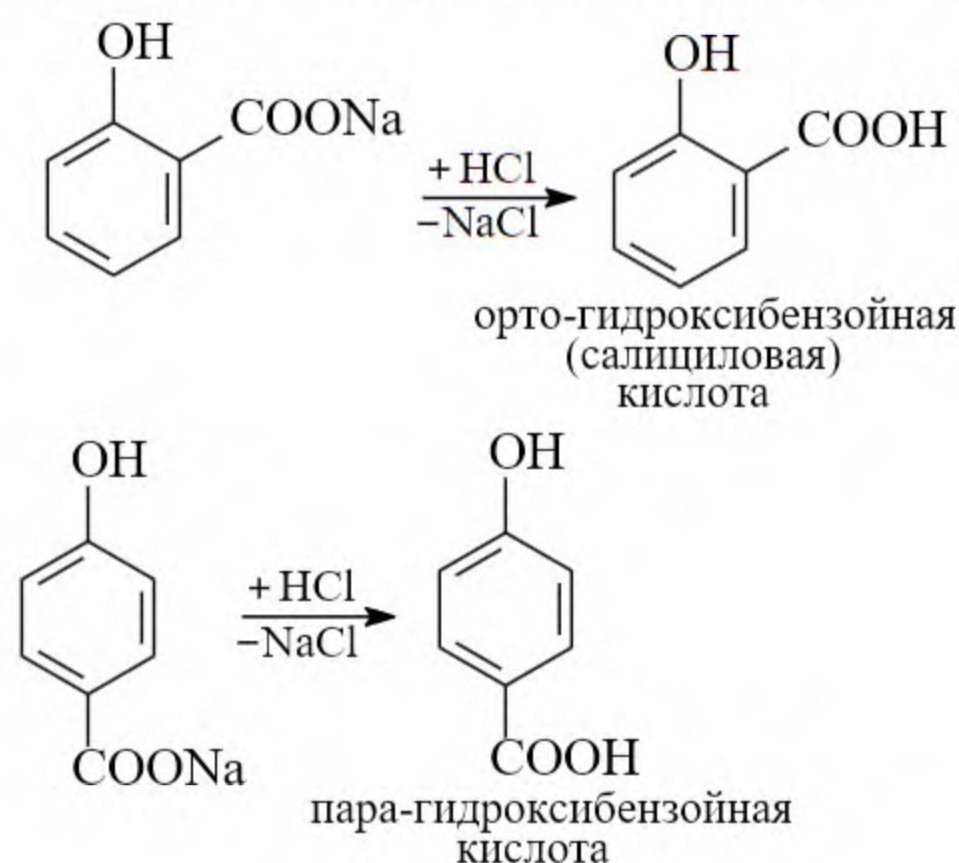
11.4.2. Введение карбоксильной группы в молекулы спиртов или фенолов

11.4.2.1. Карбоксилирование фенолов (реакция Кольбе — Шмитта)

Фенолкарбоновые кислоты можно получать карбоксилированием фенолов в виде фенолятов щелочных металлов двуокисью углерода:



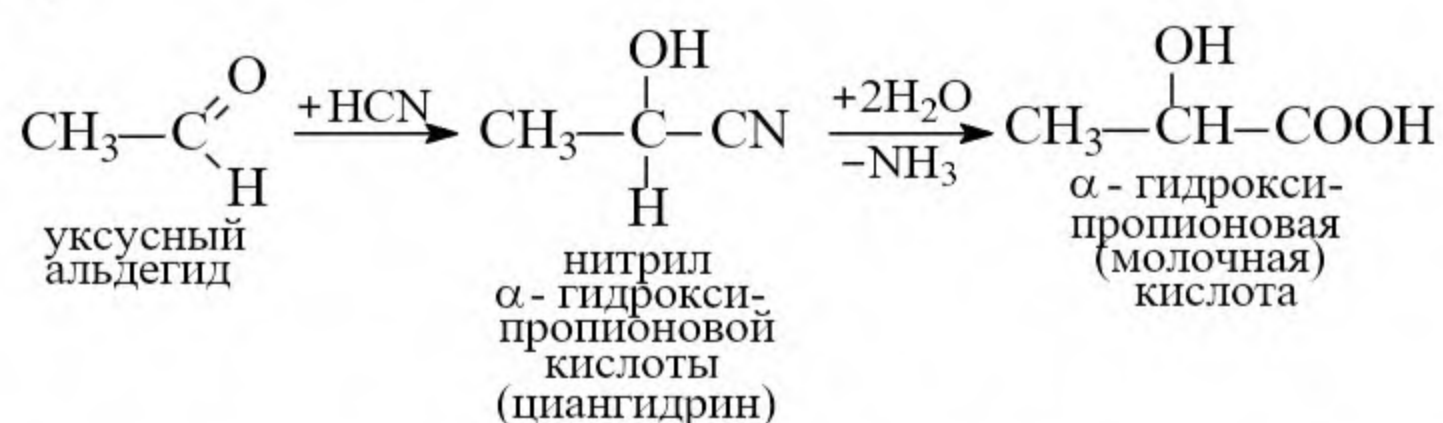
Образующиеся соли гидроксикислот подкисляют для получения гидроксикислот:



(подробнее условия реакции описаны в главе «Фенолы»).

11.4.2.2. Гидролиз гидроксинитрилов

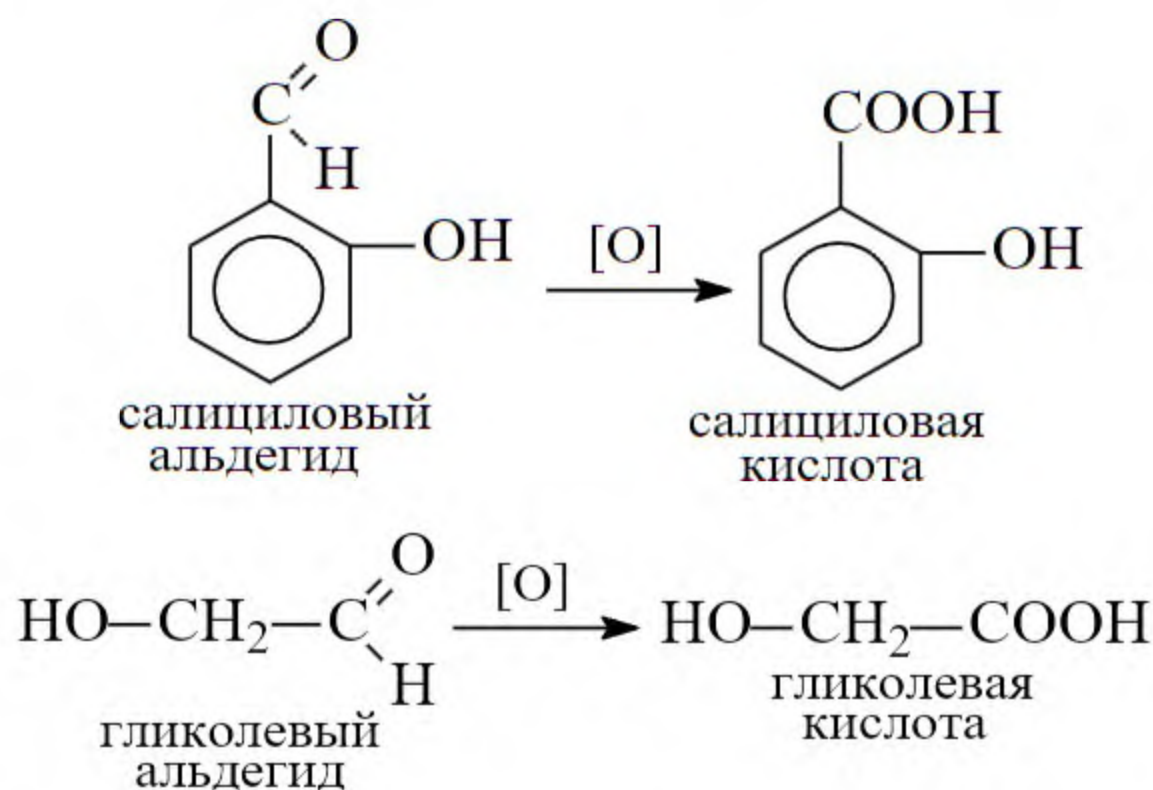
α -Гидроксикислоты получают гидролизом гидроксинитрилов (циангидринов), получаемых из альдегидов и кетонов взаимодействием с синильной кислотой (гидроксинитрильный синтез):



(подробнее условия гидролиза приведены в «Способах получения карбоновых кислот»).

11.4.2.3. Окисление гидроксальдегидов

Гидроксальдегиды в условиях мягкого окисления альдегидов окисляются до гидроксикислот:

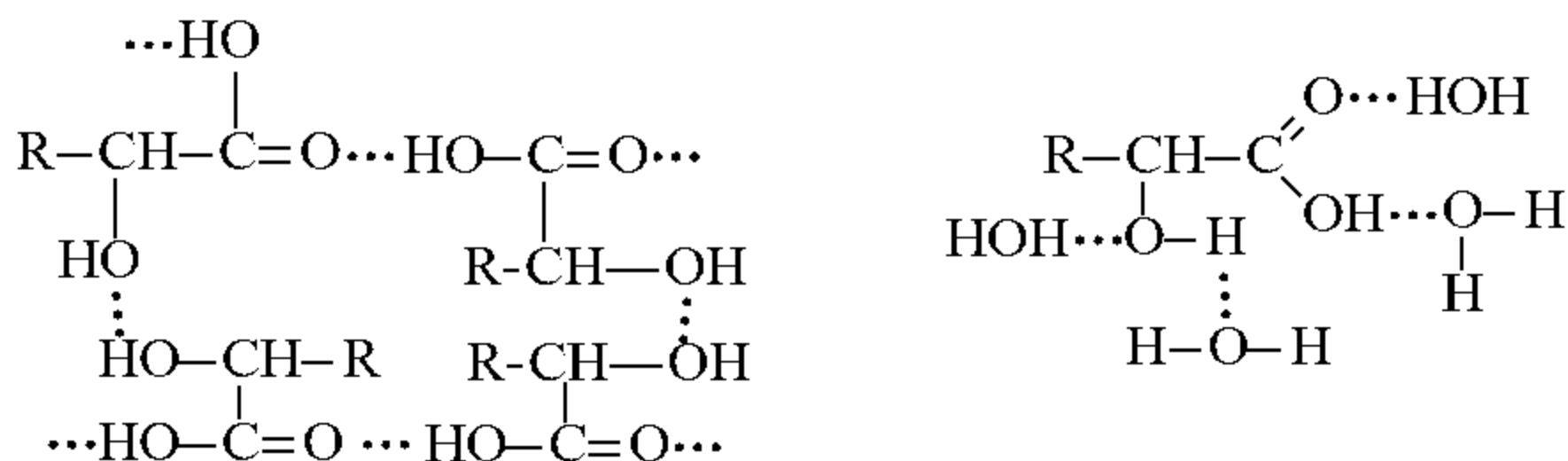


11.5. Физические свойства гидроксикислот

Гидроксикислоты представляют собой бесцветные вязкие жидкости с высокими температурами кипения или кристаллические вещества.

Низшие гидроксикислоты хорошо растворяются в воде, с ростом молекулярной массы углеводородного радикала вклад гидроксильной группы в свойства молекулы уменьшается, снижается растворимость в воде.

Высокие температуры кипения, повышенная вязкость и хорошая растворимость в воде и полярных растворителях связаны с образованием дополнительной (по сравнению с карбоновыми кислотами) межмолекулярной водородной связи за счет гидроксильных групп как между молекулами гидроксикислот, так и с молекулами растворителя:



Присутствие в молекулах гидроксикислот одного или нескольких асимметрических атомов углерода приводит к образованию стереомеров.

11.6. Химические свойства гидроксикислот

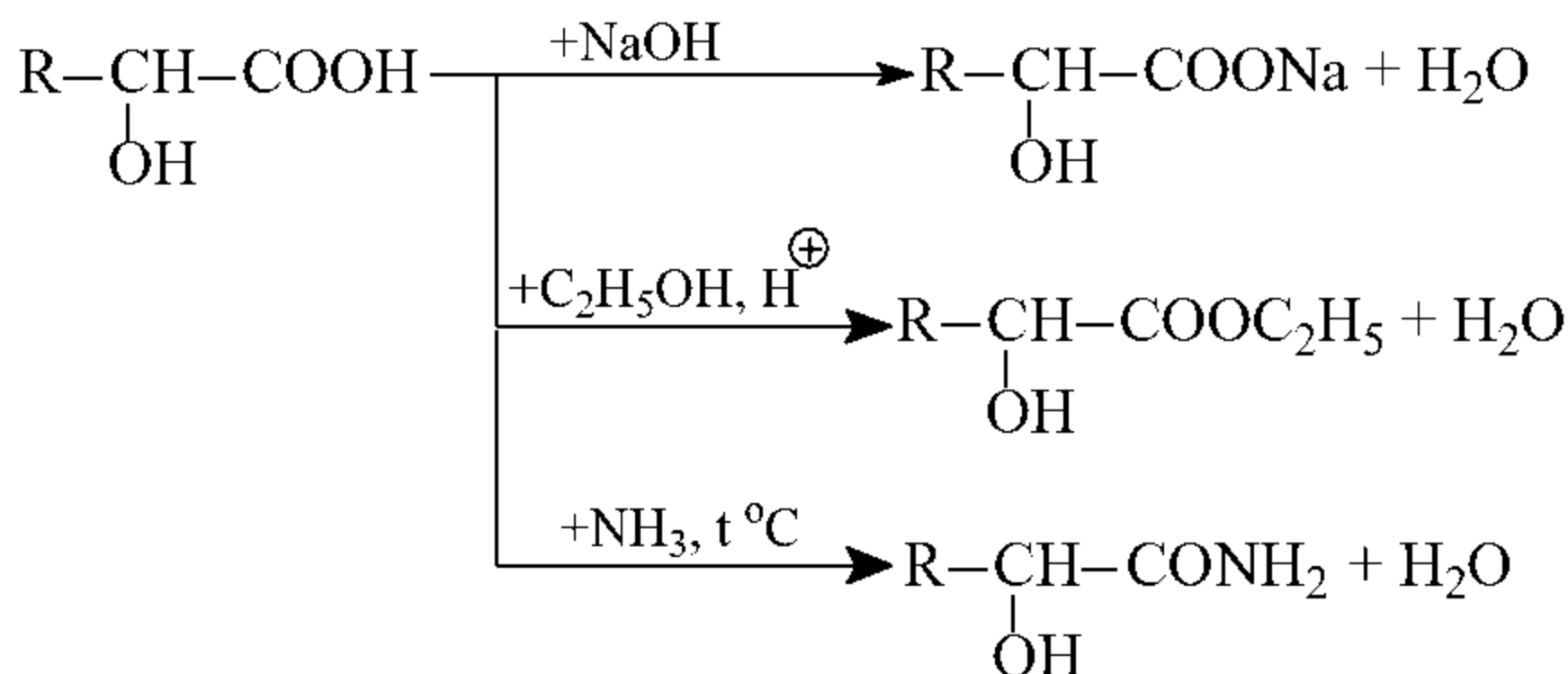
Химические свойства гидроксикислот определяются природой карбоксильной и гидроксильной групп. Гидроксикислоты вступают в большинство химических реакций, характерных для кислот (наличие группы COOH), спиртов или фенолов (присутствие спиртовой или фенольной группы OH).

Строение углеводородного радикала также сказывается на их химическом поведении — ароматические гидроксикислоты участвуют во многих превращениях, характерных для соответствующих производных бензола.

В одних химических реакциях каждая из указанных функциональных групп может участвовать независимо друг от друга, в других — ход реакции и характер образующихся продуктов зависят от их взаимного влияния; в некоторых случаях гидроксильная и карбоксильная группы могут взаимодействовать между собой.

11.6.1. Свойства карбоксильной группы

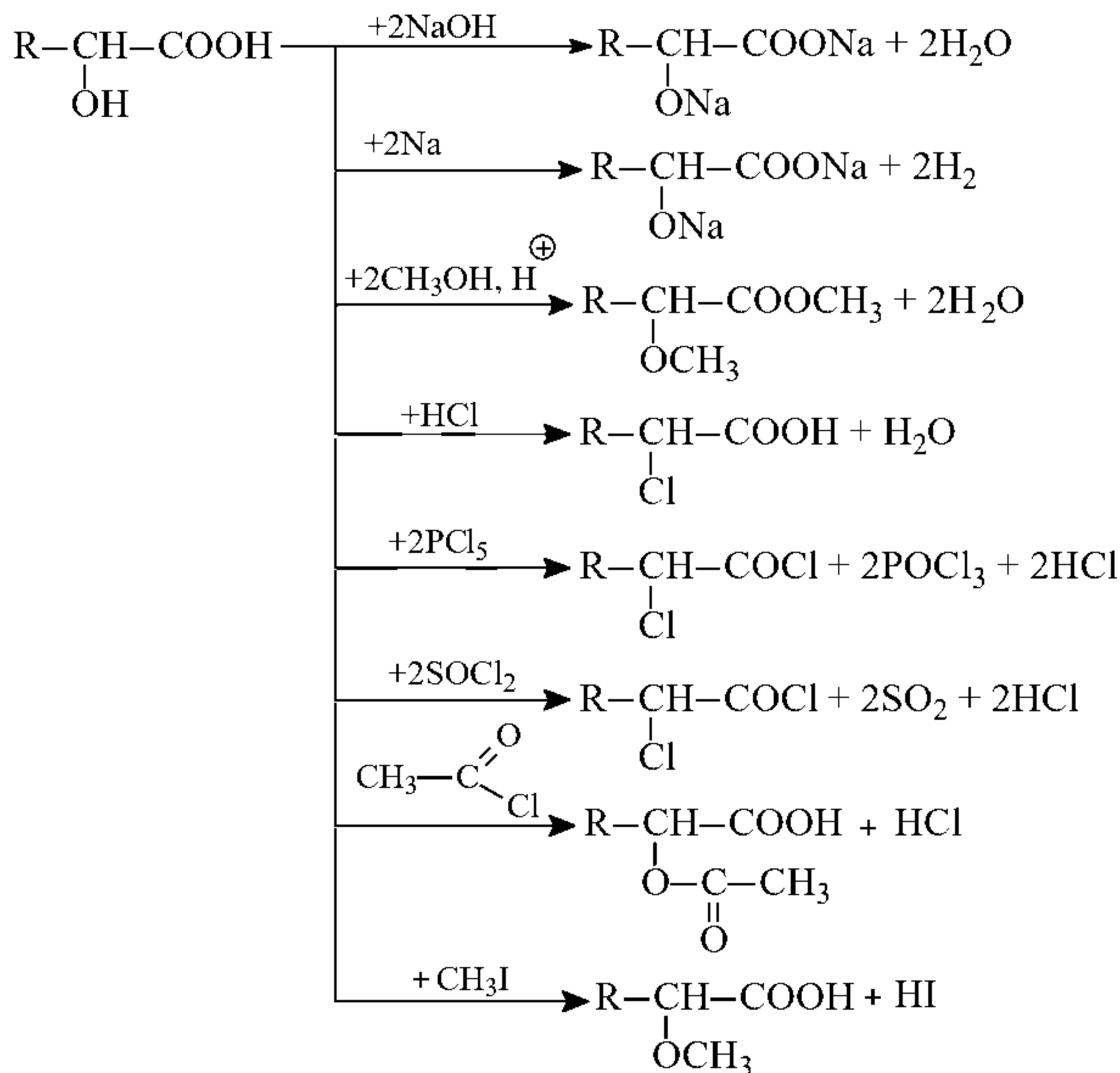
Карбоксильная группа гидроксикислот обладает более сильными кислотными свойствами по сравнению с незамещенными карбоновыми кислотами:



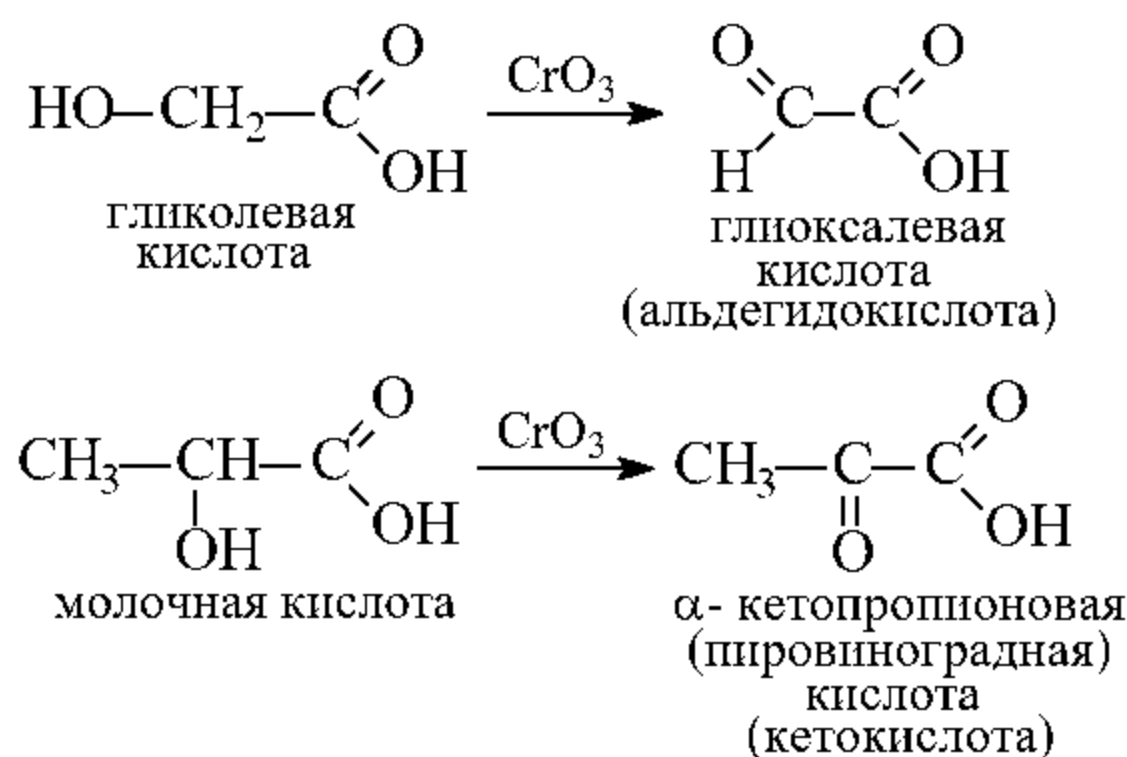
11.6.2. Свойства гидроксильной группы

Гидроксильная группа гидроксикислот обладает более кислыми и менее основными свойствами по сравнению с соответствующими гидроксилсодержащими незамещенными соединениями, но спиртовый гидроксил имеет менее кислые свойства, чем карбоксильная группа, и поэтому вступает в реакцию взаимодействия с сильным основанием только после участия в ней карбоксильной группы.

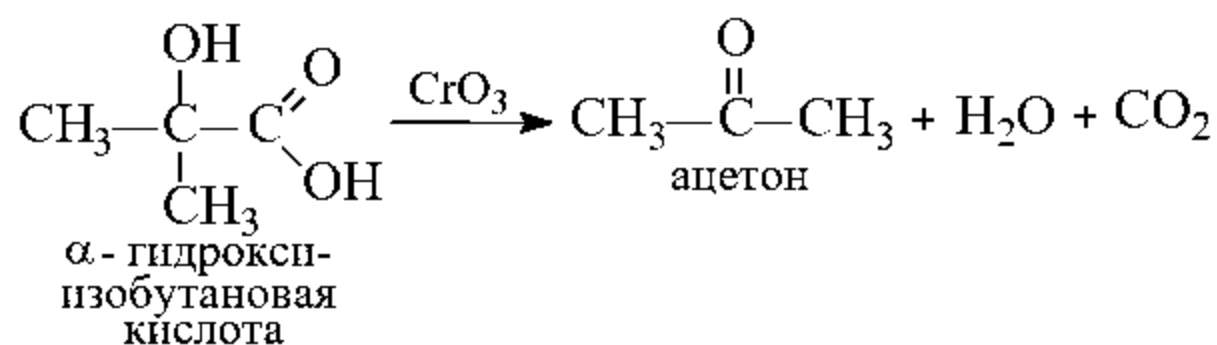
Гидроксильная группа с меньшей скоростью реагирует и с алифатическими спиртами из-за иного механизма реакции:



Окисление α -гидроксикислот дает α -оксокислоты (если гидроксильная группа первичная или вторичная):



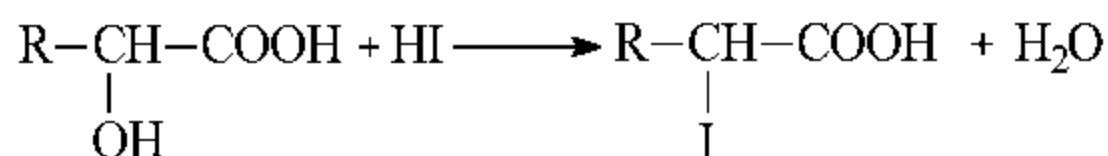
При окислении α -гидроксикислот с гидроксигруппой у третичного атома углерода происходит разрыв углерод-углеродных связей и образуются продукты с меньшим числом атомов углерода:



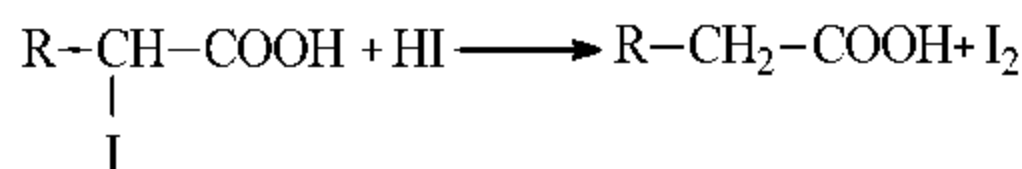
11.6.3. Особые химические свойства гидроксикислот

11.6.3.1. Восстановление α -гидроксикислот

α -Гидроксикислоты легко вступают в реакцию нуклеофильного замещения гидроксильной группы при взаимодействии с йодистым водородом ($\text{S}_{\text{N}}2$):

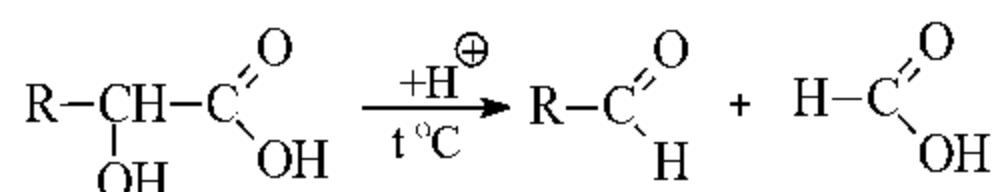


Образовавшаяся α -йодкарбоновая кислота восстанавливается до карбоновой кислоты реакцией с HI:

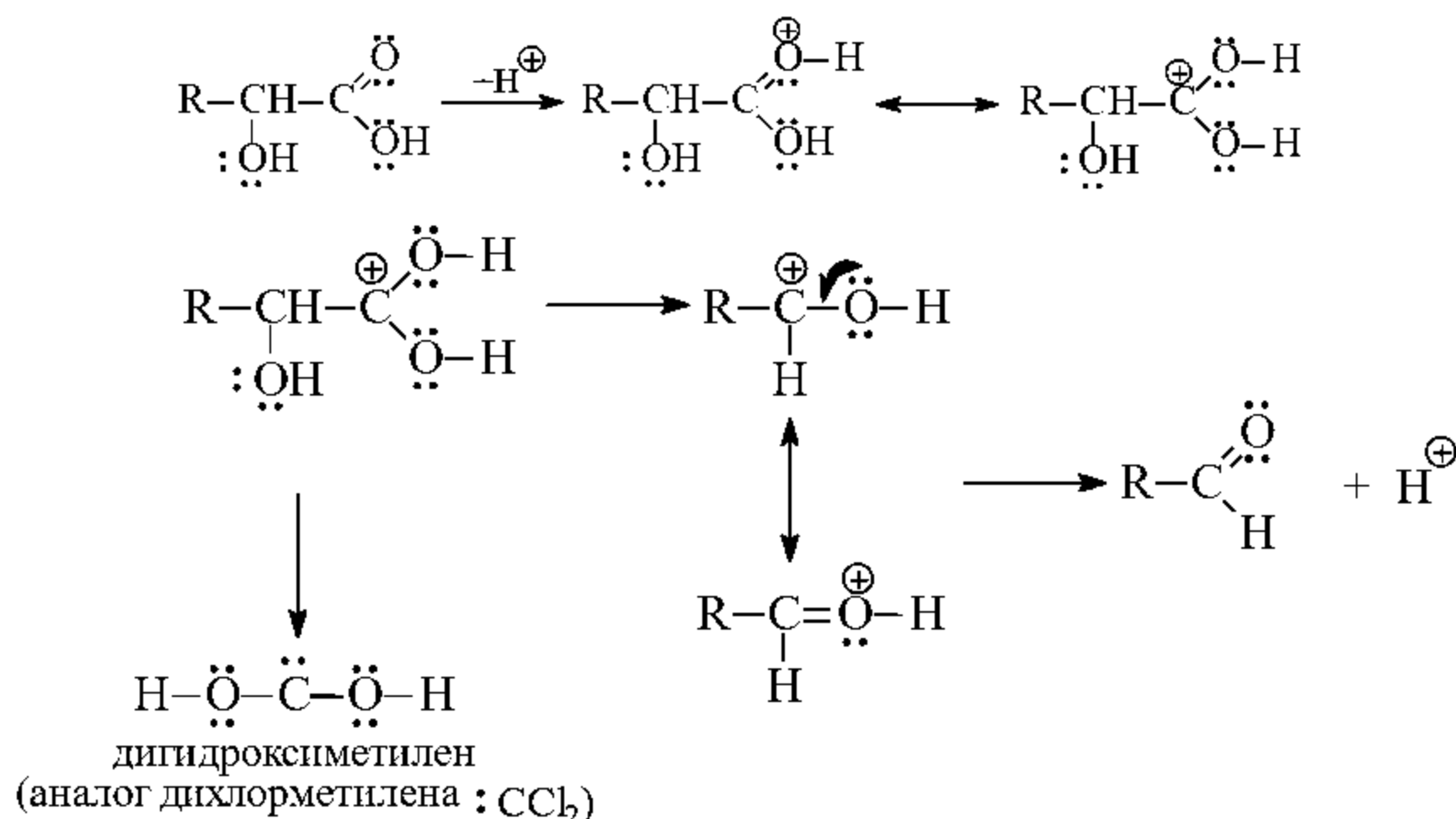


11.6.3.2. Разложение α -гидроксикислот

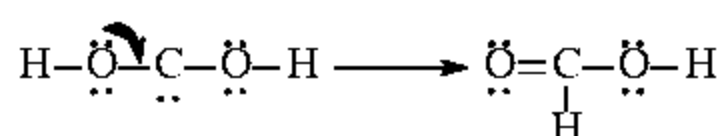
При кипячении α -гидроксикислот с разбавленными минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4) они расщепляются с образованием муравьиной кислоты и соответствующего альдегида или кетона:



Реакция, по-видимому, протекает с промежуточным образованием дигидроксикарбокатиона и его расщеплением до дигидроксиметилена и гидроксикарбокатиона:

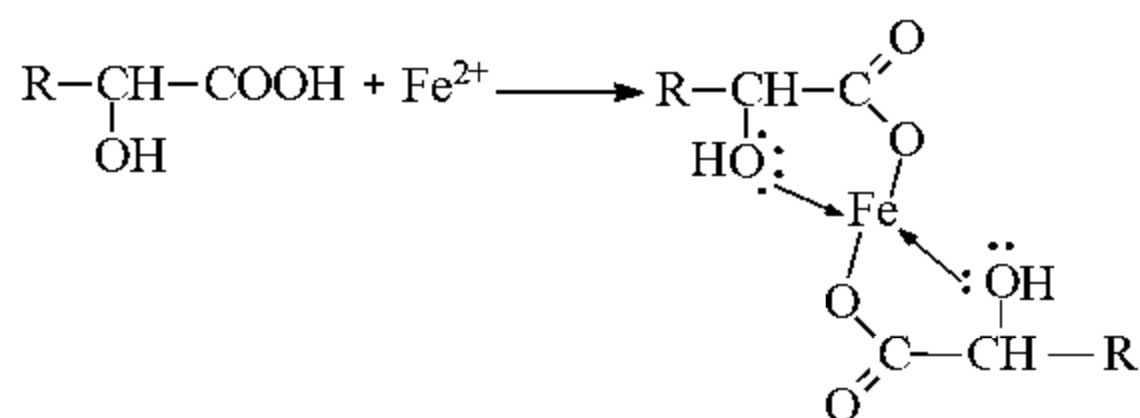


Образующийся дигидроксиметилен содержит атом углерода с одной вакантной и одной двухэлектронной p -орбиталями. За счет сопряжения неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы с вакантной p -орбиталью и наличия двух электронов на другой p -орбитали дигидроксиметилен изомеризуется в муравьиную кислоту:



11.6.3.3. Образование комплексных соединений

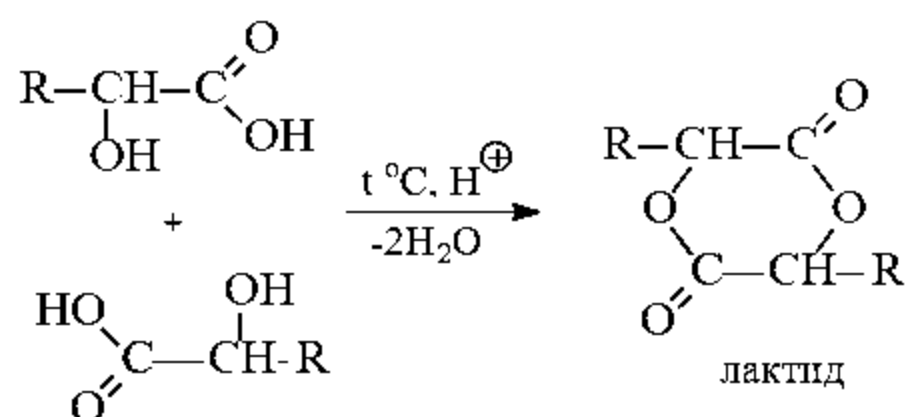
Катионы *d*-металлов могут образовывать комплексные соединения хелатного типа при взаимодействии с α -гидроксикислотами:



Из-за способности гидроксикислот образовывать комплексные соединения с металлами переменной валентности, катализирующими разложение перекисных соединений (соли железа и др.), они замедляют окислительные процессы, а поэтому гидроксикислоты считают антиоксидантами (антиокислителями).

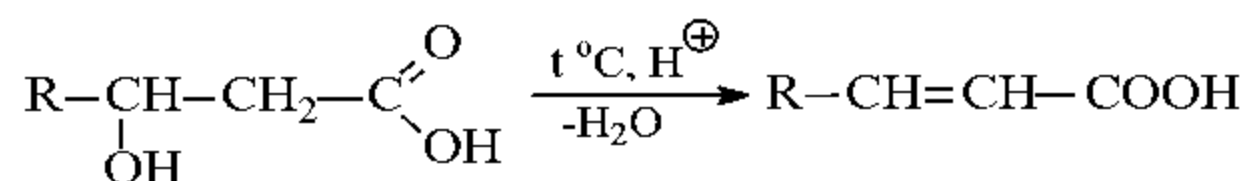
11.6.3.4. Дегидратация гидроксикислот

α -Гидроксикислоты при нагревании в присутствии каталитических количеств минеральных кислот образуют димерные сложные эфиры циклического строения — лактиды. В этих соединениях карбоксильная группа одной молекулы кислоты этерифицирована спиртовой гидроксильной группой второй молекулы, а гидроксильная группа первой молекулы — карбоксильной группой второй молекулы:

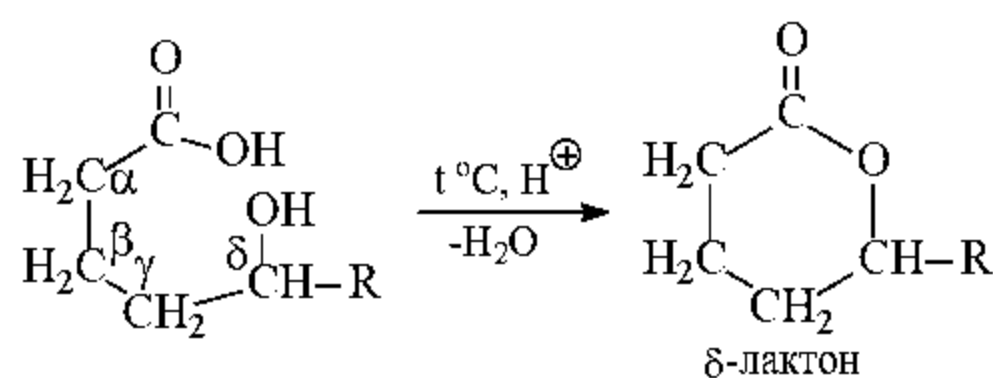
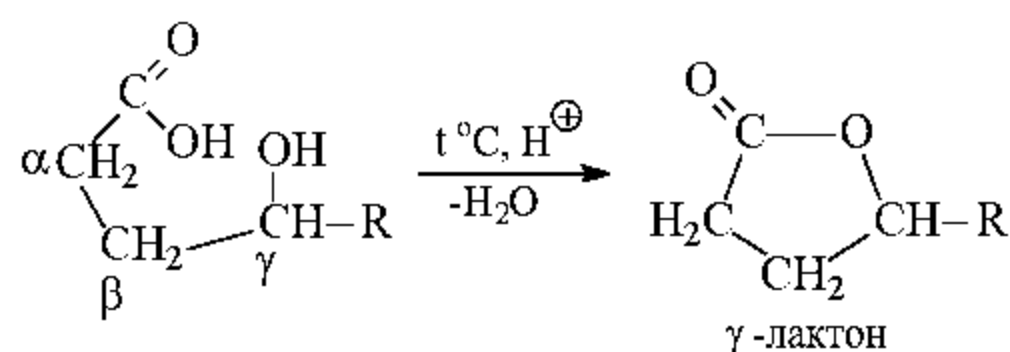


Лактиды — кристаллические вещества, разлагающиеся при кипячении в присутствии кислот или щелочей на исходные продукты.

β -Гидроксикислоты, содержащие атомы водородов в β -положении, при нагревании очень легко дегидратируются с образованием α,β -ненасыщенных кислот:



γ - и δ -Гидроксикислоты при нагревании легко образуют внутримолекулярные сложные эфиры циклического строения — лактоны, в которых карбоксильная группа этерифицирована рядом расположенной в пространстве гидроксильной группой той же самой молекулы:



Образованию γ - и δ -лактонов способствует возможность получения устойчивых пяти- и шестичленных циклических соединений.

В тех случаях, когда карбоксильная группа гидроксикислоты отделена от спиртовой гидроксильной группы более чем четырьмя атомами углерода, функциональные группы реагируют независимо друг от друга.

11.7. Отдельные представители, распространение в природе и применение гидроксикислот

Молочная (α -гидроксипропионовая) кислота существует в природе в виде двух оптических антиподов и рацемата.

L-(+)-молочная (мясомолочная) кислота представляет собой гигроскопический порошок или сиропообразную жидкость; $t_{\text{пл}} = 25\text{--}26^\circ\text{C}$; хорошо растворяется в воде, этаноле, мало растворяется в эфире, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +3,82^\circ$ (10%). Содержится в мышечном соке.

D-(–)-молочная кислота обладает теми же свойствами, что и правовращающая, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -3,82^\circ$ (10%).

DL-(±)-молочная кислота (молочная кислота брожения) — рацемат, кристаллическое вещество или бесцветная сиропообразная жидкость; $t_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$, хорошо растворяется в воде, этаноле, мало растворима в эфире. Рацемат образуется при нагревании оптических антиподов при температуре $130\text{--}150^\circ\text{C}$.

Молочная кислота (в виде рацемата) получается при молочнокислом брожении сахаров под действием бактерий:



Молочнокислое брожение играет очень большую роль в производстве молочнокислых продуктов (простокваши, ацидофилина, кефира, кумыса), при изготовлении жидких дрожжей для хлебопечения, квашения капусты, огурцов, силосования кормов.

В промышленности молочная кислота вырабатывается ферментативным брожением мелассы свеклосахарного производства, картофеля и другого углеводсодержащего растительного сырья с последующим выделением в виде Ca- или Zn-солей и подкислением H_2SO_4 .

Синтетически молочную кислоту (в виде рацемата) получают из уксусного альдегида и синильной кислоты с последующим гидролизом циангидрина или щелочным гидролизом (омылением) α -хлорпропионовой кислоты с последующим подкислением продукта гидролиза.

Соли и эфиры молочной кислоты называются лактатами.

Молочная кислота применяется при обработке кож, в текстильной промышленности в качестве протравы и в медицине.

В пищевой промышленности молочная кислота (пищевая добавка E270) используется как регулятор кислотности при изготовлении конфет, безалкогольных напитков. Наиболее полезна для здоровья человека L-молочная кислота.

Эфиры молочной кислоты $\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{O—C—C}_{17}\text{H}_{35}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}\text{—COOH}$ употребляются в качестве улуч-

шающих добавок в хлебопечении, при производстве кондитерских изделий, мороженого.

Соли молочной кислоты (лактаты) используются как регуляторы кислотности, улучшители муки и хлеба из-за способности регулировать их влажность (лактаты натрия — E325, калия — E326, кальция — E327, аммония — E328, магния — E329).

Молочнокислое железо (лактат железа — E585) разрешено к применению в России в качестве стабилизатора цвета.

Яблочная (гидроксиянтарная) кислота.

Встречается в виде двух оптических антиподов и рацемата. В растительном мире широко распространена левовращающая L-яблочная кислота. Является одной из главных органических кислот в яблоках, рябине, груше, кизиле, малине, махорке (до 6,5%).

L-(-)-яблочная (природная) кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}} = 100^\circ\text{C}$, разлагается при температуре 140°C ; хорошо растворяется в воде, этаноле, плохо — в эфире, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -5,9^\circ$ (10%).

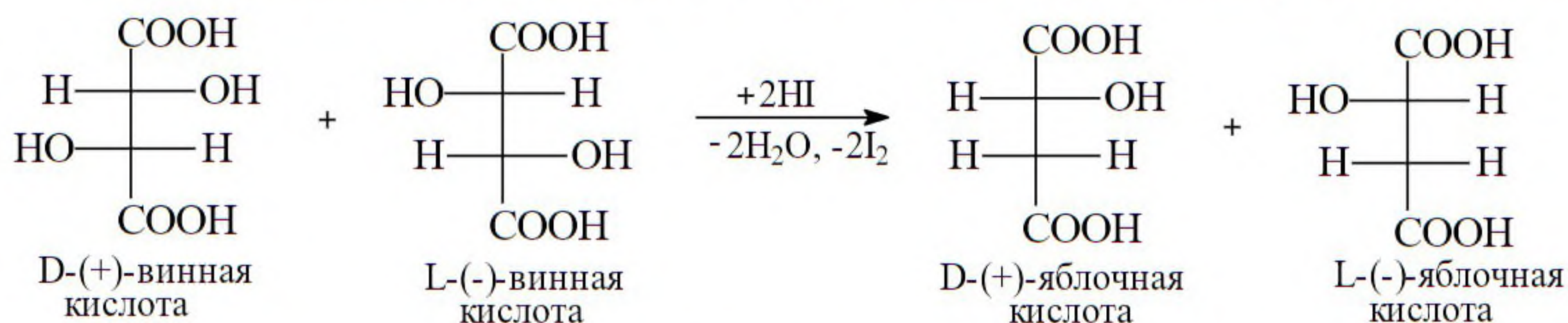
D-(+)-яблочная кислота, физические свойства аналогичны L-яблочной кислоте, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +2,3^\circ$ (7%).

D,L-(±)-яблочная кислота (рацемат) представляет собой бесцветные кристаллы; $t_{\text{пл}} = 130^\circ\text{C}$, разлагается при температуре 150°C ; хорошо растворяется в воде и этаноле.

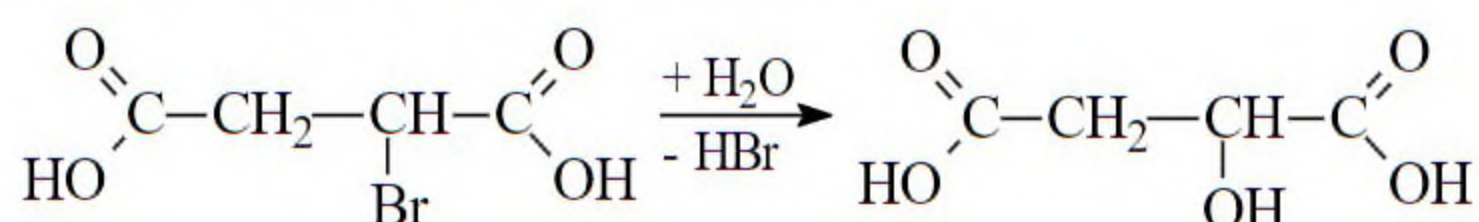
L-(-)-яблочную кислоту получают из природных источников (например, плодов рябины) или синтезируют восстановлением L-(-)-винной кислоты йодистым водородом при температуре 130°C , расщеплением рацемата с использованием оптически активного основания цинхонина (образование диастереомерных солей, их разделение и разложение).

Рацемат получают:

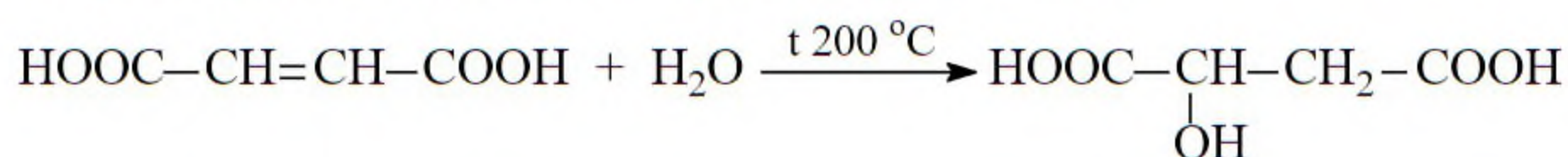
а) восстановлением рацемата D-(+)- и L-(-)-винной кислот (виноградной кислоты):



б) гидролизом (±)-бромиянтарной кислоты:



в) гидратацией малеиновой или фумаровой кислоты:



Соли и эфиры яблочной кислоты называются малатами.

По строению яблочная кислота одновременно является α- и β-гидроксикислотой и поэтому проявляет химические свойства соответствующих гидроксикислот.

Яблочная кислота является одним из важных промежуточных продуктов обмена веществ в живых организмах (в цикле трикарбоновых кислот).

Винная (дигидроксиянтарная) кислота существует в виде двух оптических антиподов, их рацемата и мезовинной кислоты.

D-(+)-Винная (виннокаменная, обыкновенная винная) кислота — кристаллическое бесцветное вещество, $t_{\text{пл}} = 171^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = 11,98^\circ$ (20%); хорошо растворяется в воде, этаноле; растворяется в ацетоне, малорастворима в эфире.

L-(-)-Винная кислота, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -11,98^\circ$ (20%); все остальные свойства аналогичны D-винной кислоте.

D,L-(±)-Винная (виноградная) кислота (рацемат) — кристаллическое бесцветное вещество, $t_{\text{пл}} = 205^{\circ}\text{C}$; образует моногидрат с $t_{\text{пл}} = 110^{\circ}\text{C}$; растворяется в воде, этаноле, плохо — в эфире.

Мезовинная (антивинная, i-винная) кислота — кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}} = 140^{\circ}\text{C}$, образует моногидрат с $t_{\text{пл}} 146^{\circ}\text{C}$; хорошо растворяется в воде, растворяется в этаноле, малорастворима в эфире.

В природе встречается правовращающая (D-винная) кислота, получившая название виннокаменной, так как она впервые была выделена из винного камня — отхода, получаемого при изготовлении и выдержке виноградных вин и представляющего собой кислую калиевую соль $\text{HOOC-CHON-CHON-COOK}$.

D-Винную кислоту получают из винного камня взаимодействием с минеральной кислотой.

Рацемат винной кислоты (виноградную кислоту) синтезируют взаимодействием малеинового ангидрида с H_2O_2 . Мезовинную кислоту получают нагреванием других форм винной кислоты; наиболее быстро изомеризация кислот происходит в щелочной среде.

Соли и эфиры винной кислоты называются тартратами.

Винная кислота и ее соли имеют широкое применение.

Лимонная (3-гидрокси-3-карбокси-пентандиовая, 2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая) кислота является основной органической кислотой citrusовых плодов; в лимонах ее содержание достигает 9% на сухую массу.

Бесцветное кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}} = 153^{\circ}\text{C}$, хорошо растворима в воде, хуже — в спирте, плохо растворима в эфире. Кристаллизуется из водных растворов в виде моногидрата, который теряет воду при нагревании до 100°C . В сухом помещении дегидратируется при температуре 30°C .

Лимонная кислота является важным промежуточным продуктом обмена веществ в живых организмах в цикле трикарбоновых кислот.

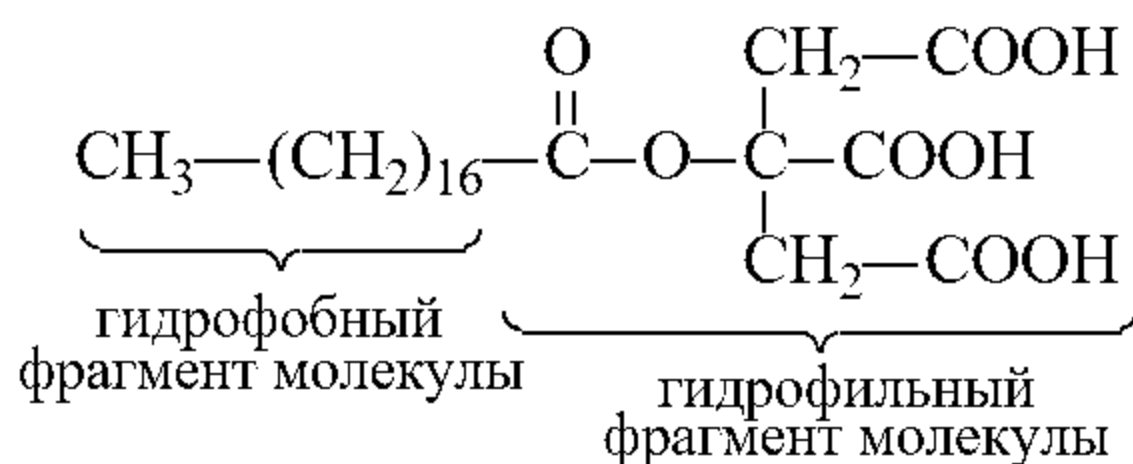
Соли и эфиры лимонной кислоты называются цитратами.

Лимонную кислоту получают выделением из природных источников (листьев махорки, лимонов) и биохимическим способом при грибковом брожении сахара, мальтозы, мелассы.

Применяется лимонная кислота для очистки и шлифовки нержавеющей стали и других металлов; в производстве пластификаторов для лакокрасочных материалов; для уменьшения прочности прикрепления плодов citrusовых к материнским растениям, в текстильной промышленности при хранении тканей; в медицине.

Соли лимонной кислоты (цитраты калия — E332, магния — E345, аммония — E380) используются в качестве стабилизаторов, комплексообразователей, диспергаторов и регуляторов кислотности.

Сложный эфир стеариновой кислоты с гидроксильной группой лимонной кислоты — стеароилцитрат (пищевая добавка E484) обладает свойствами поверхностно-активных веществ из-за наличия в молекуле гидрофобного углеводородного радикала стеариновой кислоты и гидрофильного остатка лимонной кислоты:

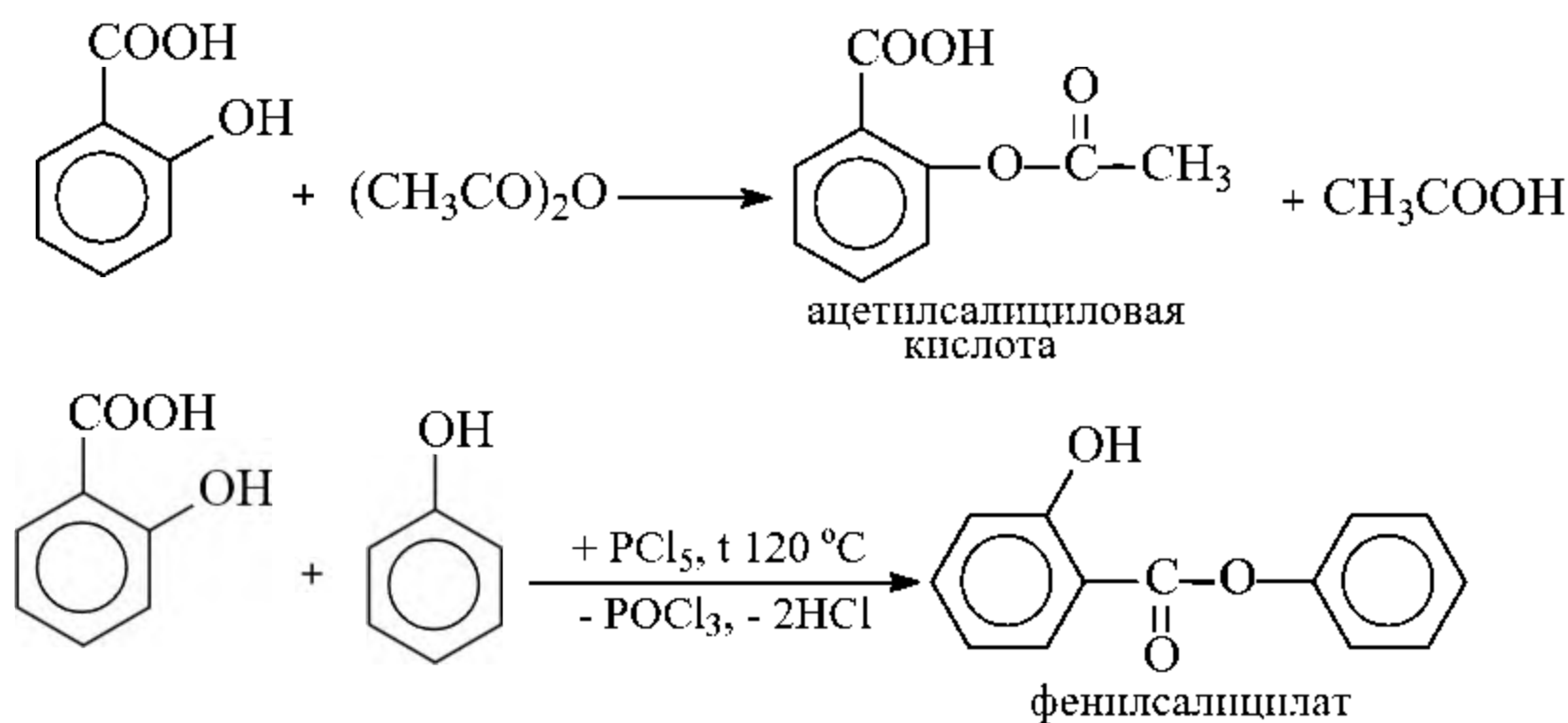


Салициловая (2-гидроксibenзойная, орто-гидроксibenзойная) кислота — наиболее важный изомер гидроксibenзойных кислот; бесцветное кристаллическое вещество; трудно растворяется в воде, хорошо — в спирте и эфире, $t_{\text{пл}} = 159^{\circ}\text{C}$.

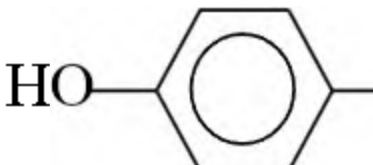
Соли и эфиры салициловой кислоты называются салицилатами.

В промышленности салициловую кислоту получают карбоксилированием фенолята натрия диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе — Шмитта) (см. главу «Фенолы»).

Салициловая кислота применяется в производстве аспирина (ацетилсалициловой кислоты) — анальгезирующего, жаропонижающего и противовоспалительного лекарственного средства, а также салол (фенилсалицилата), обладающего антисептическими свойствами:



Салициловая кислота применяется в производстве красителей, фунгицидов (салициланилида), душистых веществ (метилсалицилата, бензилсалицилата и др.) и как химический реагент.

пара-Гидроксibenзойная кислота  — бесцветное кри-

сталлическое вещество; $t_{\text{пл}} = 215^{\circ}\text{C}$; ограниченно растворяется в воде, эфире, хорошо — в спирте.

Получается карбоксилированием фенолята натрия CO₂ под давлением (реакция Кольбе — Шмитта).

Применяется в производстве пестицидов и некоторых химических реагентов.

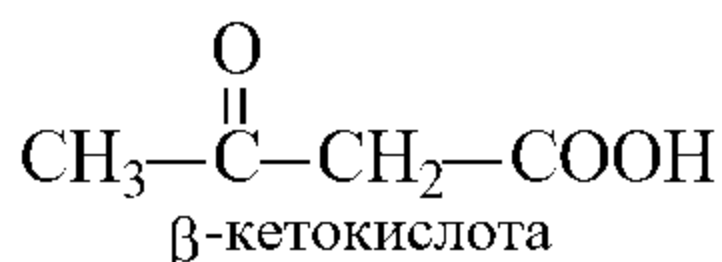
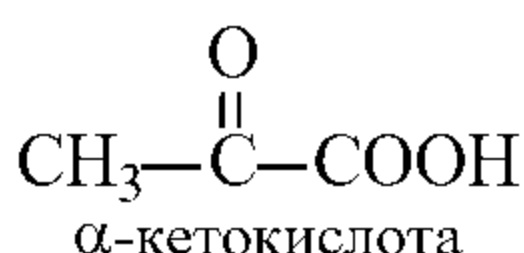
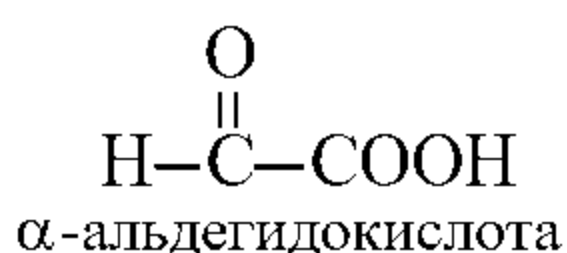
В пищевой промышленности в качестве консервантов применяются ее сложные эфиры: метиловый — E209, этиловый — E214, пропиловый — E216, гептиловый — E218.

ГЛАВА 12. ОКСОКИСЛОТЫ

К оксокислотам относят производные углеводородов, содержащие в молекуле карбоксильную и карбонильную (оксо-) группы.

В зависимости от природы карбонильной группы различают альдегидо- или кето-кислоты.

По взаимному расположению карбоксильной и карбонильной групп оксокислоты подразделяют на α -, β -, γ - и т. д., альдегидо- и кетокислоты:



По строению углеводородного радикала, связанного с карбоксильной и карбонильной группами оксокислоты классифицируют на алифатические (насыщенные и ненасыщенные), ароматические и др.

12.1. Номенклатура. Изомерия

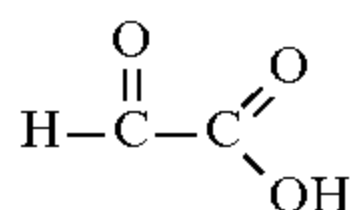
Для наименования оксокислот часто применяют тривиальные названия.

По номенклатуре ИЮПАК карбоксильная группа рассматривается как более старшая по отношению к карбонильной и поэтому присутствие кислотной группы в составе молекулы указывается добавлением окончания -овая кислота к названию главной цепи, содержащей обе функциональные группы.

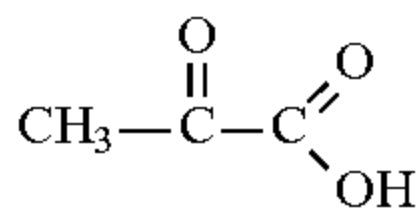
Наличие карбонильной группы обозначается в виде приставки оксо- с указанием места ее нахождения.

Нумерация главной цепи начинается от карбоксильной группы.

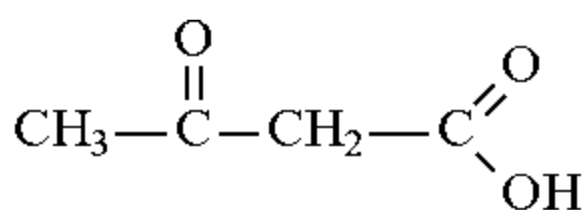
Наиболее распространенными оксокислотами являются:



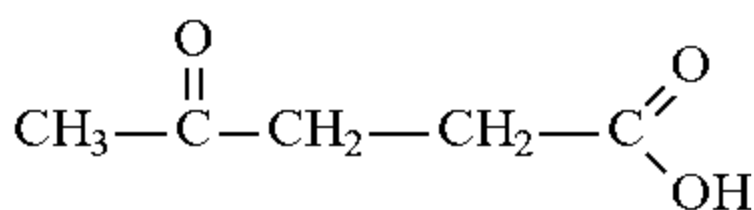
глиоксиловая (глиоксалева, оксоэтановая, оксоуксусная) кислота



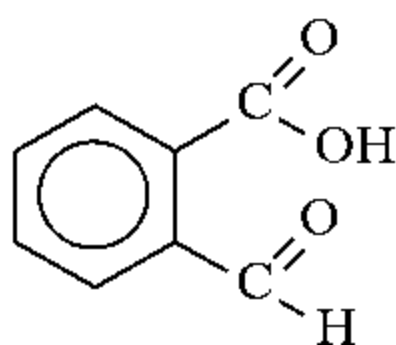
пировиноградная (2-оксопропановая, α -кетопропионовая) кислота



ацетоуксусная (3-оксобутановая, ацетилуксусная) кислота



левулиновая (4-оксопентановая, γ -кетовалериановая) кислота



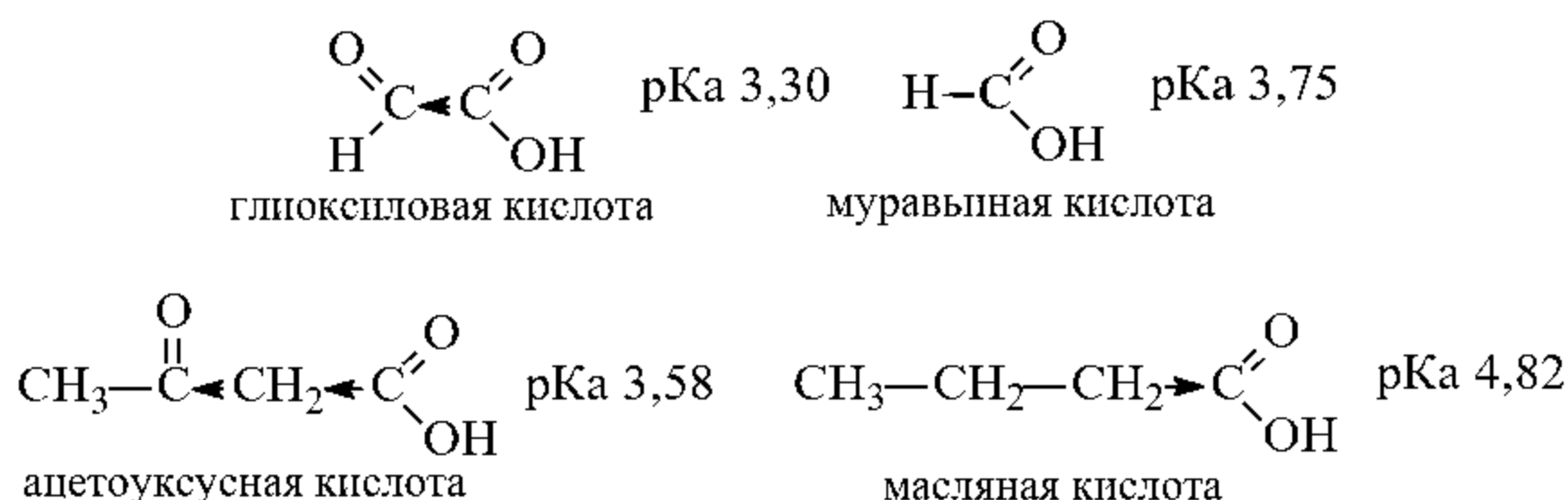
2-формилбензойная кислота

Изомерия оксокислот обусловлена изомерией углеводородного радикала, положением функциональных групп и их взаимным расположением.

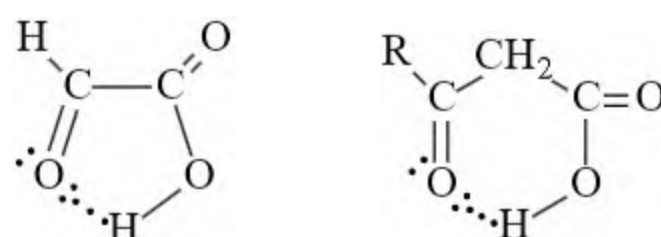
12.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций оксокислот

Присутствие в молекулах оксокислот карбоксильной и карбонильной групп придает им одновременно свойства карбоновых кислот и карбонильных соединений с учетом взаимного влияния функциональных групп.

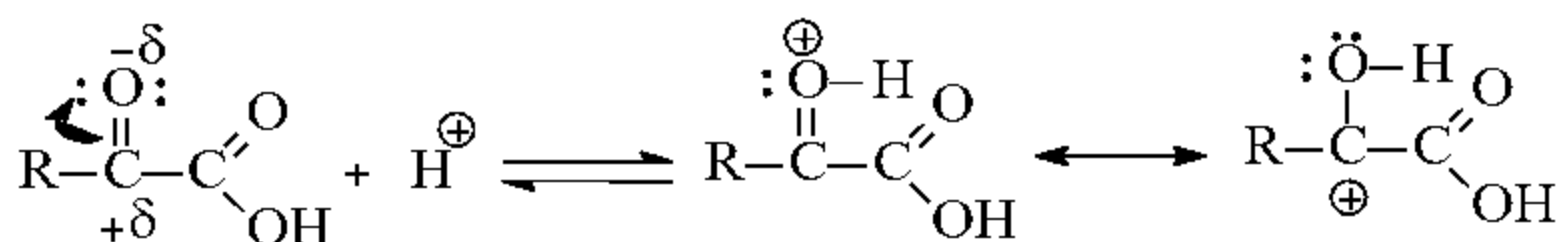
Введение в молекулу карбоновой кислоты электроноакцепторной карбонильной группы с $-I$ - и $-M$ -эффектами увеличивает электрофильные свойства карбоксильного углерода, что приводит к повышению кислотных свойств кислот. В большей степени это влияние проявляется для α -оксокислот, поэтому они являются самыми сильными монокарбоновыми кислотами:



Однако следует отметить, что степень влияния карбонильной группы на увеличение кислотных свойств карбоксила (особенно для α -оксокислот) проявляется в меньшей степени из-за образования внутримолекулярной водородной связи, затрудняющей отщепление протона:



За счет повышенной электронной плотности на карбонильном атоме кислорода оксогруппа обуславливает и дополнительные основные свойства оксокислот:

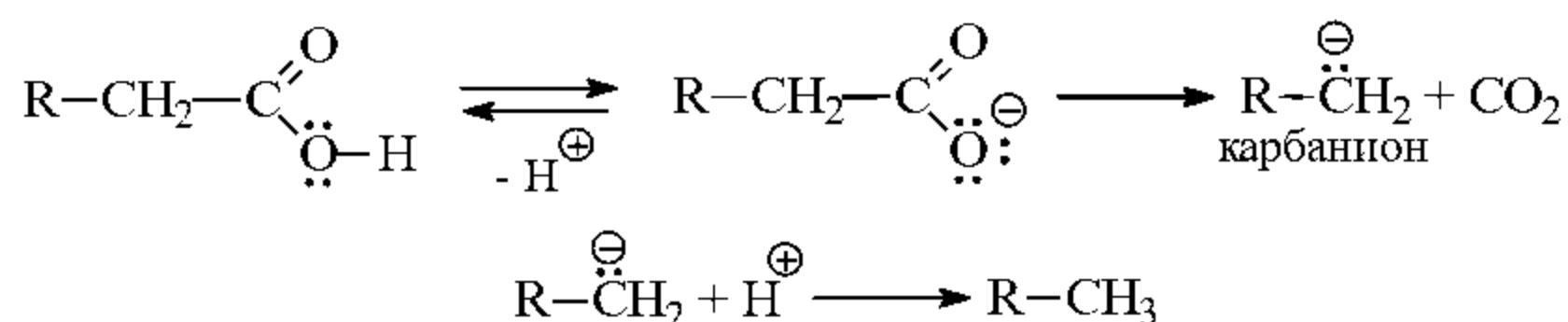


Увеличение электрофильных свойств карбоксильного углерода в оксокислотах увеличивает не только их кислотность, но и скорость реакций нуклеофильного замещения гидроксила карбоксильной группы, а также реакций декарбоксилирования и декарбонирования.

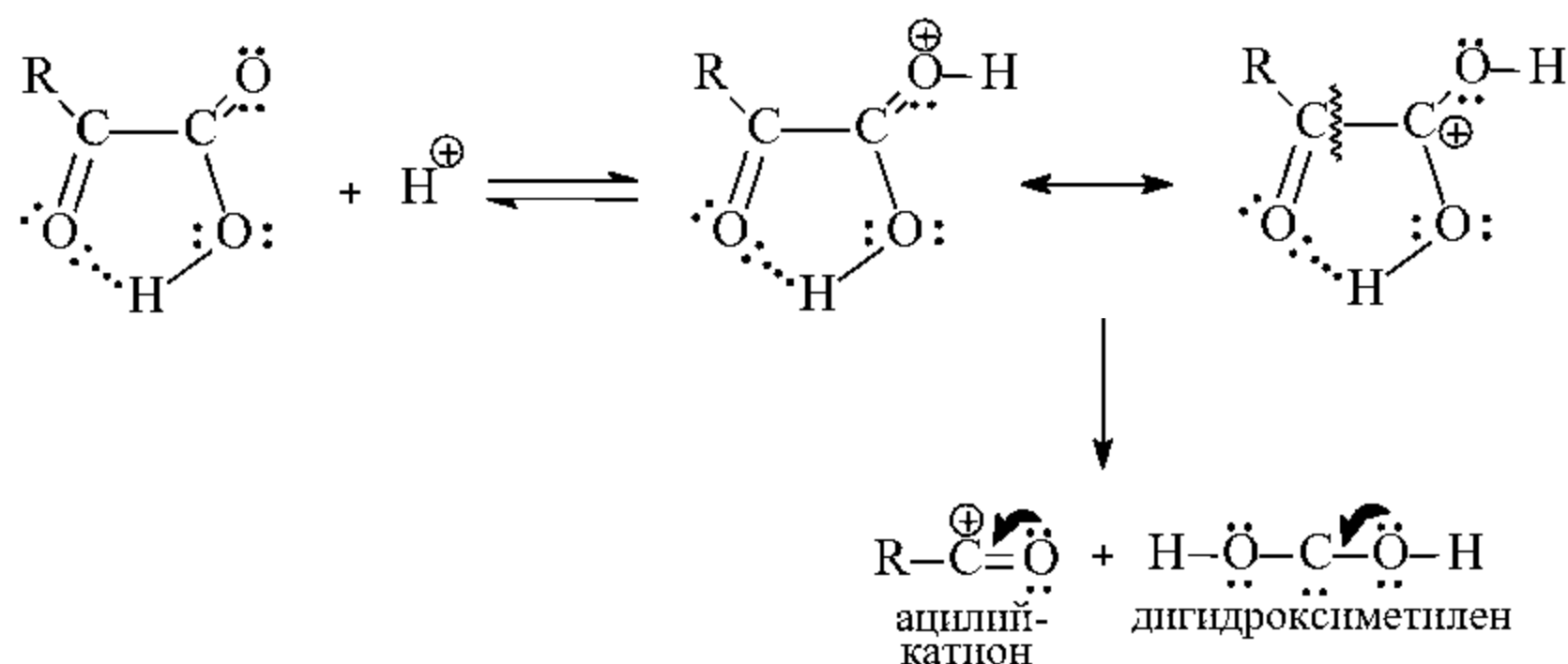
При этом легче всего декарбоксилируются β -оксокислоты.

Поскольку все реакции декарбоксилирования протекают с промежуточным образованием карбаниона, то очевидно, что скорость процесса определяется стабильностью, т. е. внутренней энергией карбаниона.

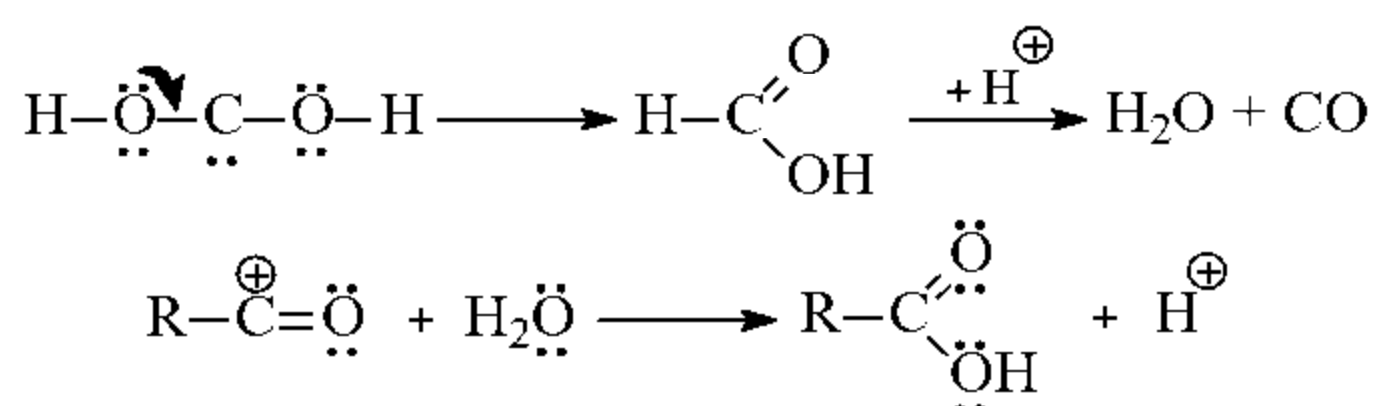
Чем в большей степени делокализуется отрицательный заряд карбаниона, тем меньше его внутренняя энергия и выше скорость реакции декарбоксилирования (динамический фактор реакции):



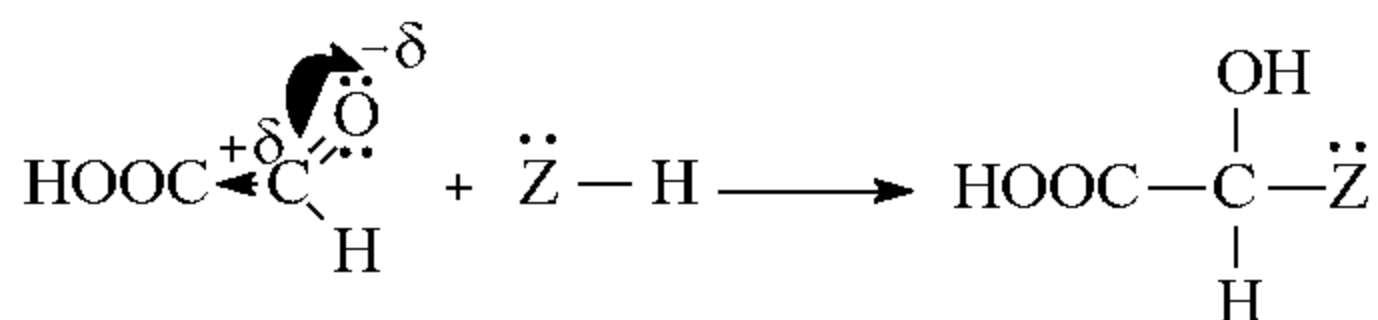
Декарбонилирование α -оксокислот при нагревании в присутствии концентрированной H_2SO_4 , по-видимому, протекает через образование следующих структур:



Дигидроксиметилен за счет n - p -сопряжения изомеризуется в муравьиную кислоту, которая в условиях реакции дегидратируется с образованием окиси углерода, а катион ацилия при взаимодействии с водой дает карбоновую кислоту:



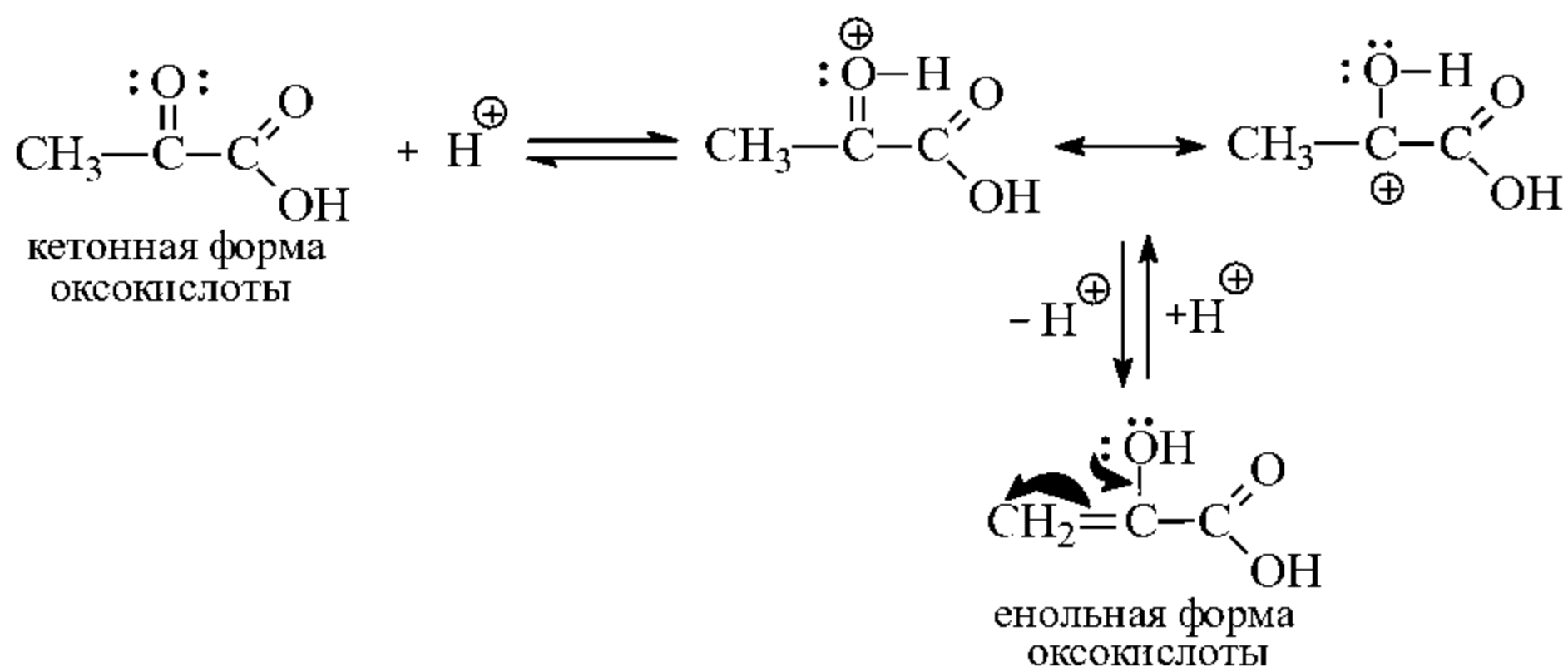
При рассмотрении реакционной способности оксокислот необходимо также иметь в виду, что электроноакцепторная карбоксильная группа увеличивает электрофильные свойства карбонильного атома углерода и химическую активность карбонильной группы в реакциях нуклеофильного присоединения:



Присутствие в молекуле оксокислоты двух сильных электроноакцепторных групп влияет и на распределение электронной плотности в углеводородном радикале.

В ароматических оксокислотах под влиянием карбоксильной и карбонильной групп уменьшается π -электронная плотность бензольного кольца, что приводит к значительному уменьшению скоростей реакции электрофильного замещения.

В алифатических оксокислотах карбонильная группа в кислой среде способствует енолизации соединений:



Кето-енольная таутомерия обуславливает протекание химических реакций как для кетонной, так и для енольной формы.

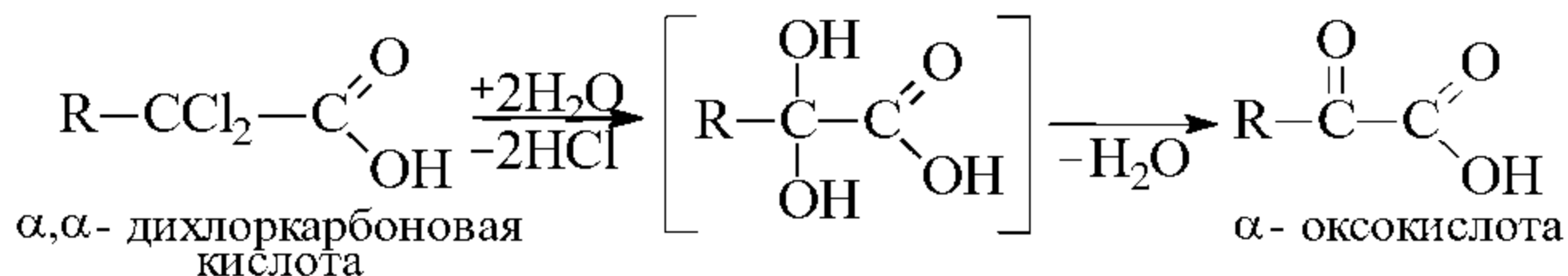
12.3. Способы получения оксокислот

В общем случае оксокислоты можно получать введением либо карбонильной группы в карбоксилсодержащее соединение, либо карбоксильной группы в оксосоединение.

Некоторые оксокислоты получают специальными методами.

12.3.1. Введение карбонильной группы

1. Гидролиз геминальных дигалогенозамещенных карбоновых кислот.



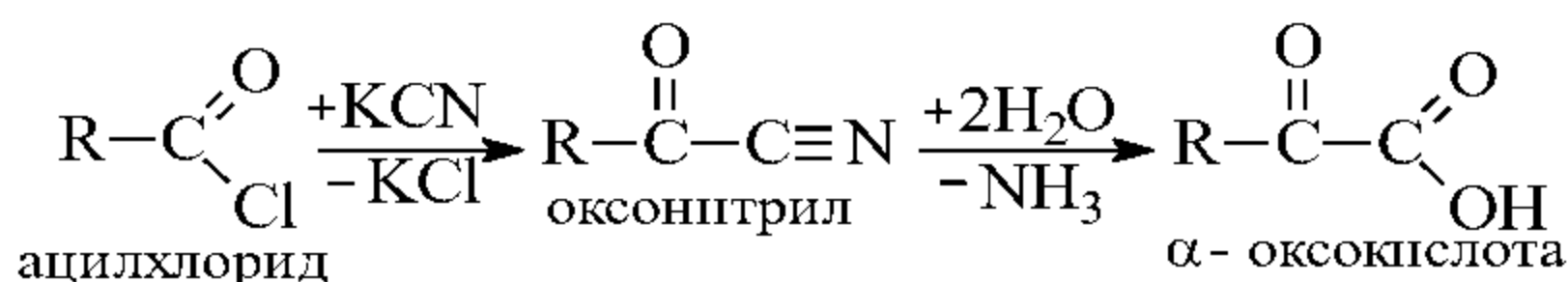
2. Окисление гидроксикислот и α -гликолей.



В качестве окислителя можно использовать HNO_3 , CrO_3 и другие реагенты.

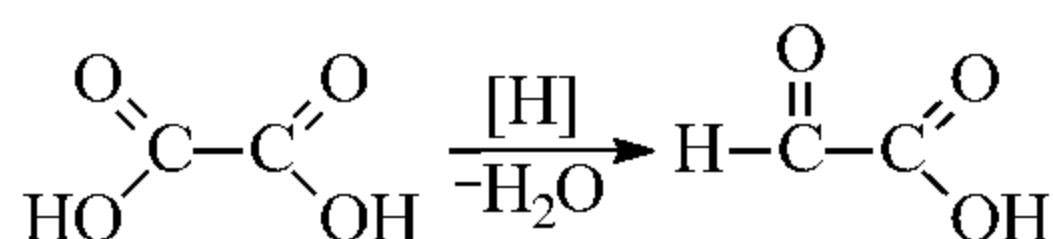
12.3.2. Введение карбоксильной группы

1. Гидролиз оксонитрилов.



2. Восстановление двухосновных карбоновых кислот.

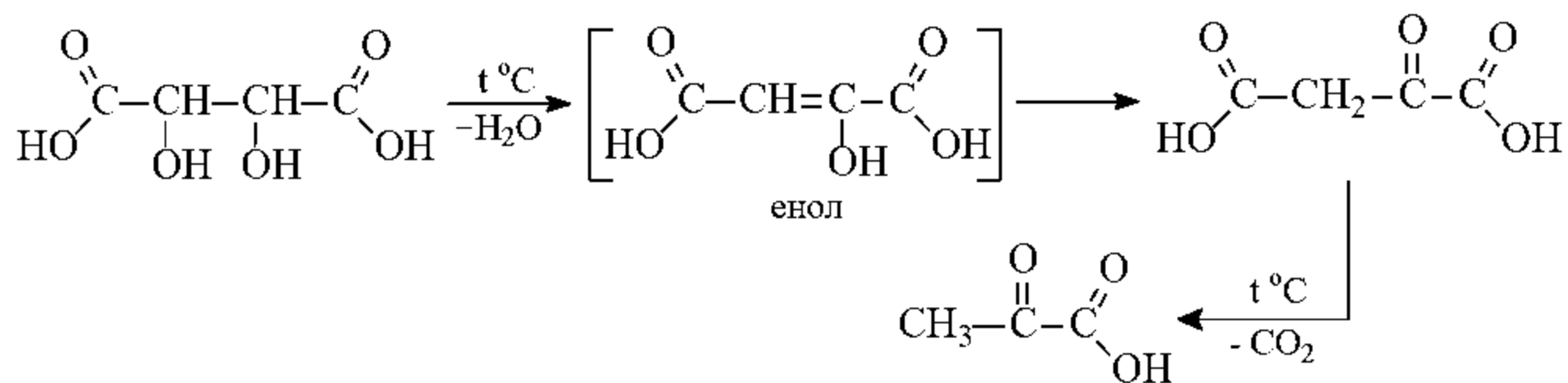
При электрохимическом восстановлении щавелевой кислоты на катоде образуется глиоксиловая кислота:



12.3.3. Специальные методы

1. Пиролиз гидроксикислот

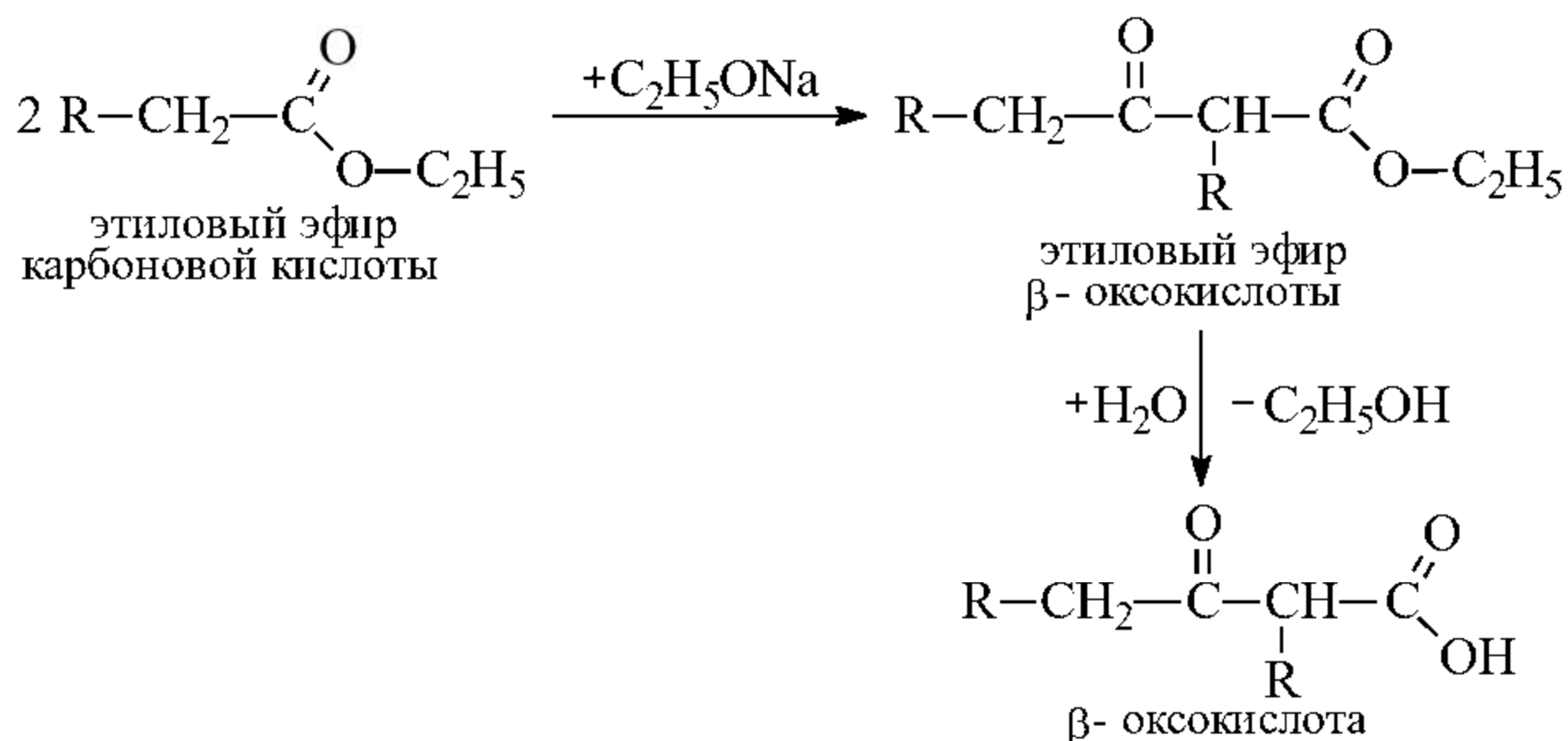
При пиролизе виноградной кислоты получается пировиноградная кислота:



2. Сложноэфирная конденсация.

Сложные эфиры алифатических карбоновых кислот с α -СН-связями в присутствии сильноосновного катализатора (этилата натрия) вступают в реакцию конденсации по Клайзену с образованием сложного эфира β -оксокислоты.

Последующий гидролиз эфира приводит к образованию β -оксокислоты:



(подробнее реакцию см. в разделе «Сложные эфиры»).

12.4. Физические свойства оксокислот

Оксокислоты представляют собой бесцветные жидкости или твердые вещества с высокими температурами кипения, хорошо растворяются в воде, растворяются в спирте, эфире, ацетоне.

12.5. Химические свойства оксокислот

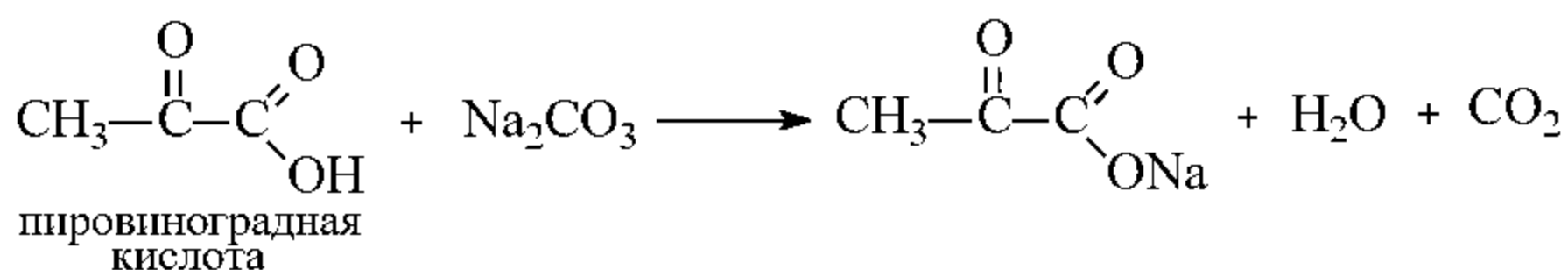
Оксокислоты вступают в большинство химических реакций, характерных для карбоксильной и карбонильной групп.

Однако в химических превращениях необходимо учитывать тип реакции, различную реакционную способность функциональных групп и природу реагента.

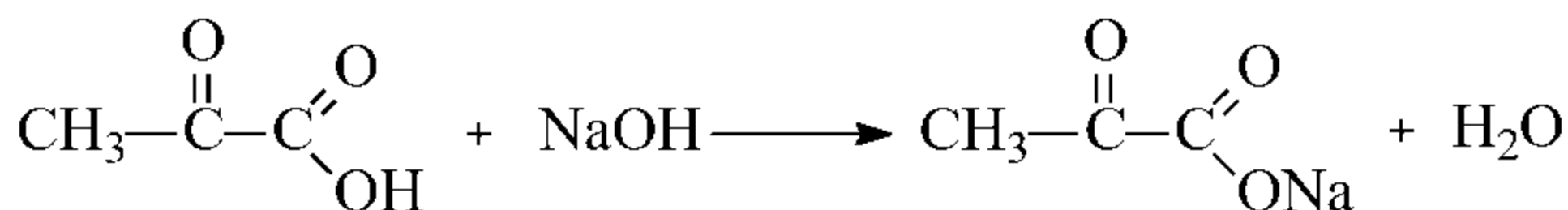
12.5.1. Реакции карбоксильной группы

12.5.1.1. Кислотные свойства

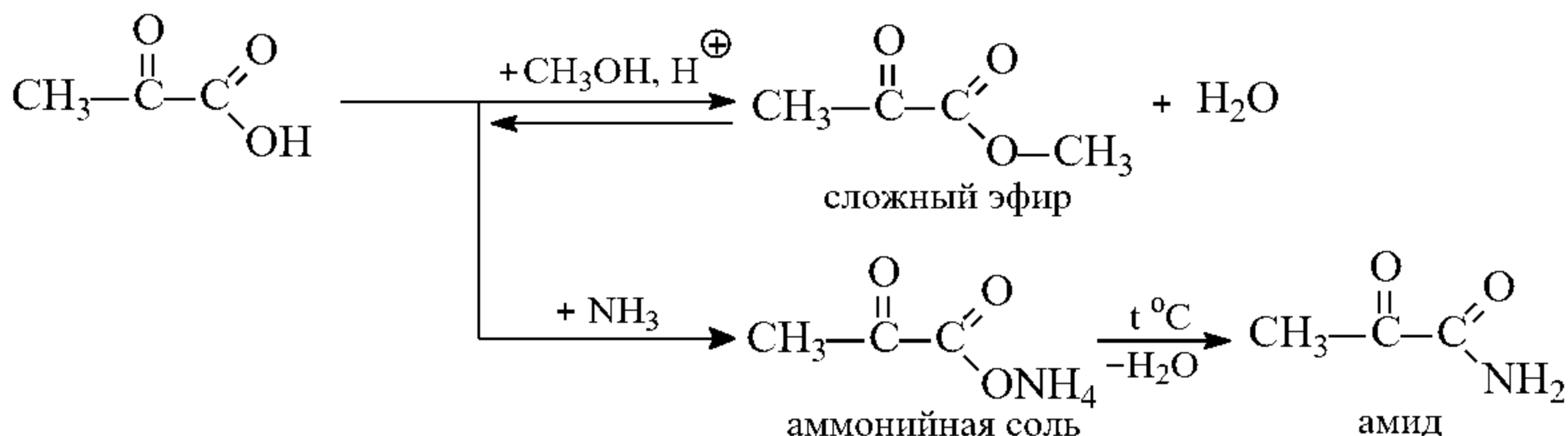
Оксокислоты проявляют свойства карбоновых кислот и разлагают соли более слабых кислот:



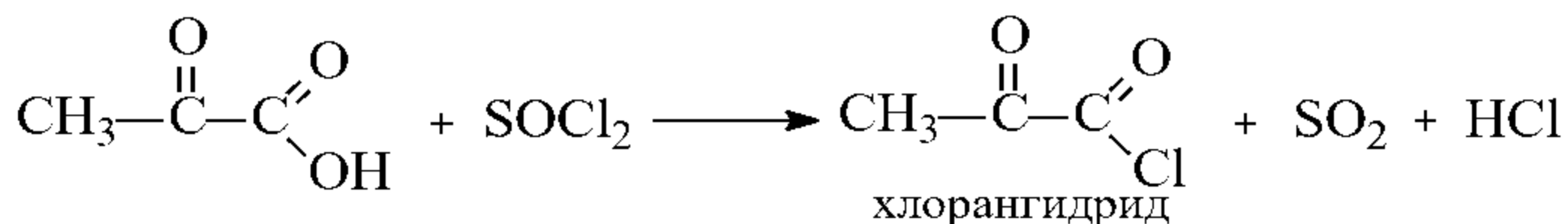
В присутствии щелочей в первую очередь реагирует карбоксильная группа, но при нагревании в реакцию может вступить и альдегидная группа оксокислоты:



12.5.1.2. Замещение гидроксильной группы

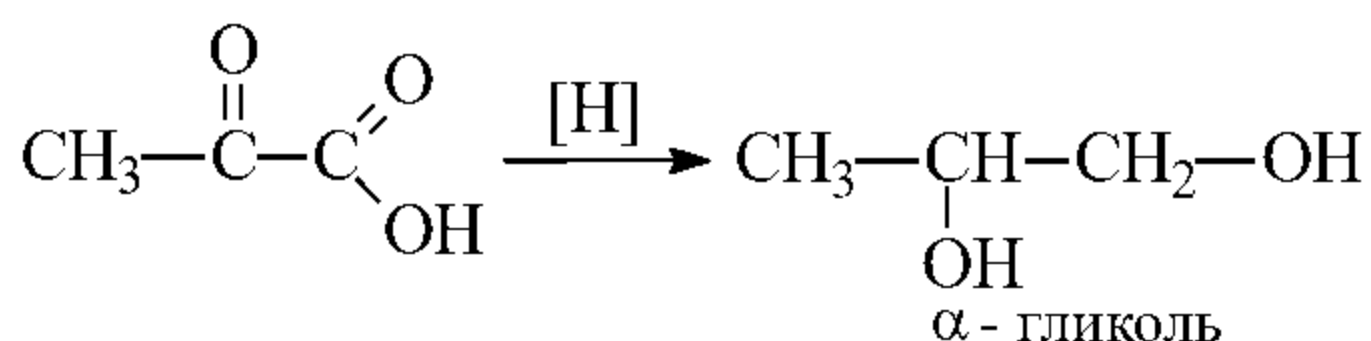


При взаимодействии с галогенангидридами неорганических кислот (PCl_5 , SOCl_2 и др.) в первую очередь реагирует более основный карбонильный атом кислорода карбоксильной группы и реакция завершается замещением гидроксила на галоген:



12.5.1.3. Восстановление карбоксильной группы

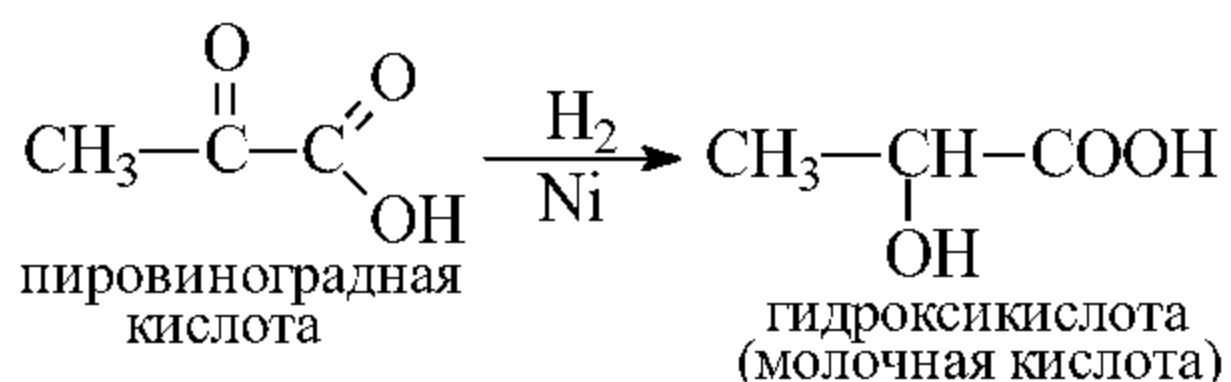
Восстановление карбоновых кислот происходит в более жестких условиях по сравнению с оксосоединениями, и поэтому карбоксильная группа восстанавливается только после восстановления карбонильной:



12.5.2. Реакции карбонильной группы

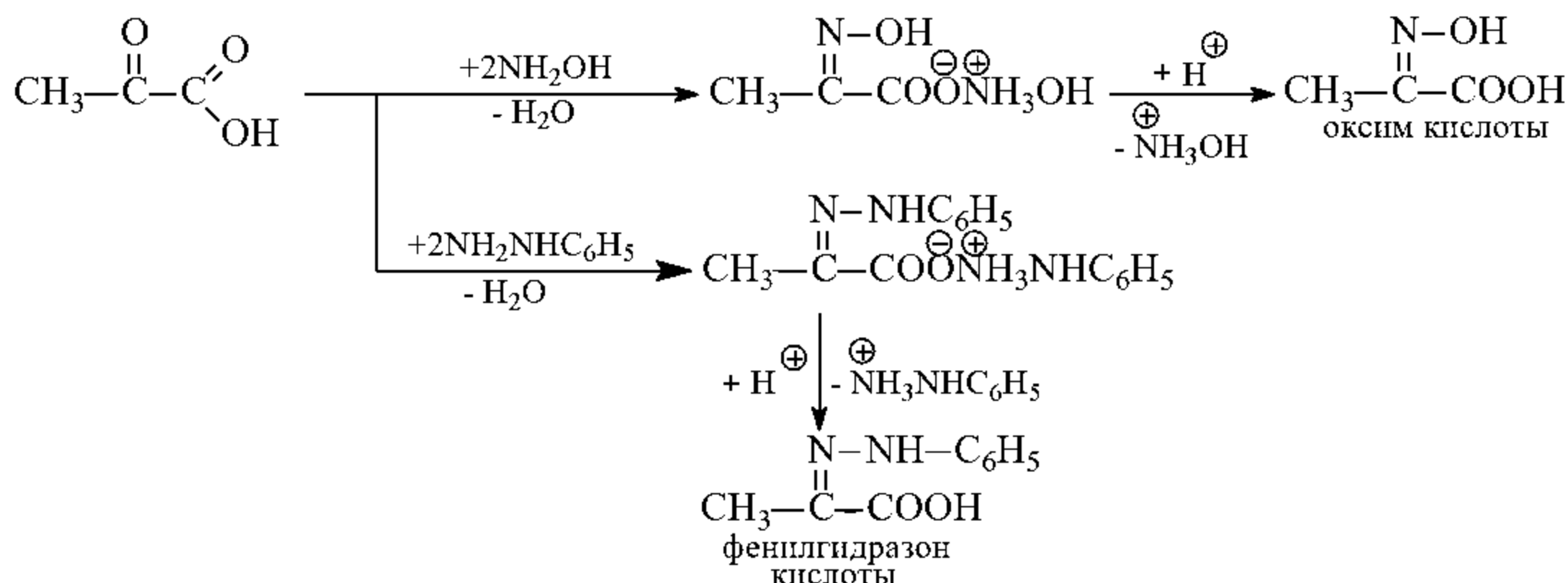
12.5.2.1. Восстановление

Карбонильная группа восстанавливается легче карбоксильной с образованием спиртового гидроксила:



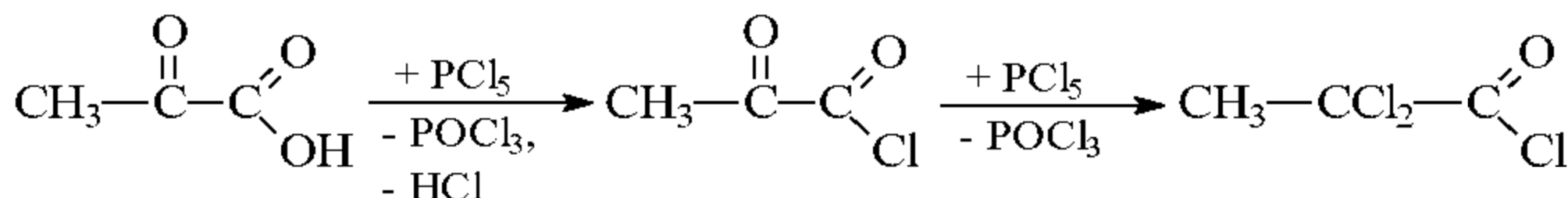
12.5.2.2. Нуклеофильное присоединение

В реакциях с нуклеофильными реагентами взаимодействует не только электрофильный атом углерода карбонильной группы (обладающий большей реакционной способностью по сравнению с углеродом карбоксильной группы), но и кислотный атом водорода гидроксила:



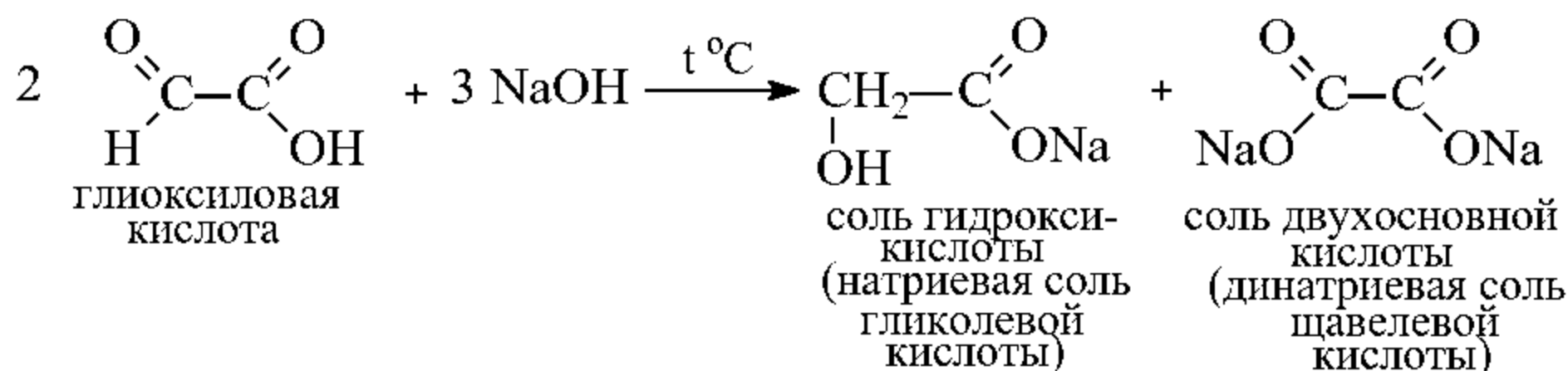
12.5.2.3. Замещение карбонильного кислорода на галоген

При взаимодействии с галогенангидридами неорганических кислот (PCl_5 , SOCl_2 и др.) в первую очередь замещается на галоген гидроксильная группа из-за более высоких нуклеофильных свойств карбоксила в соответствии с механизмом реакции, а затем происходит замещение кислорода карбонильной группы:



12.5.2.4. Реакция Канницзаро

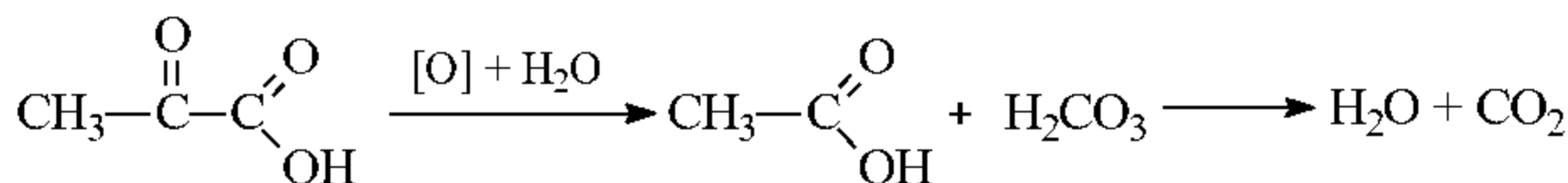
Альдегидокислоты при кипячении со щелочью превращаются в соли гидроксикислот (восстановление альдегидной группы) и двухосновных карбоновых кислот (окисление альдегидной группы):



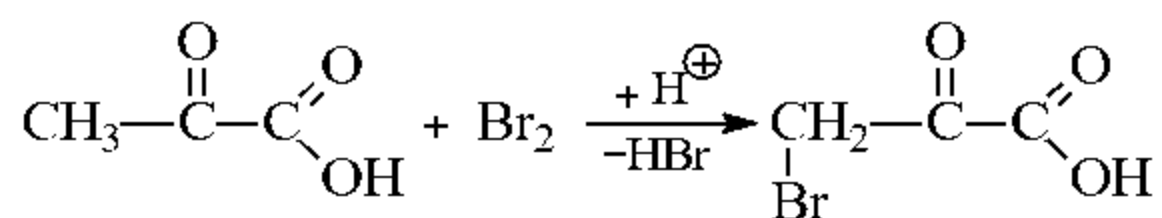
12.5.3. Реакции углеводородного радикала

12.5.3.1. Окисление

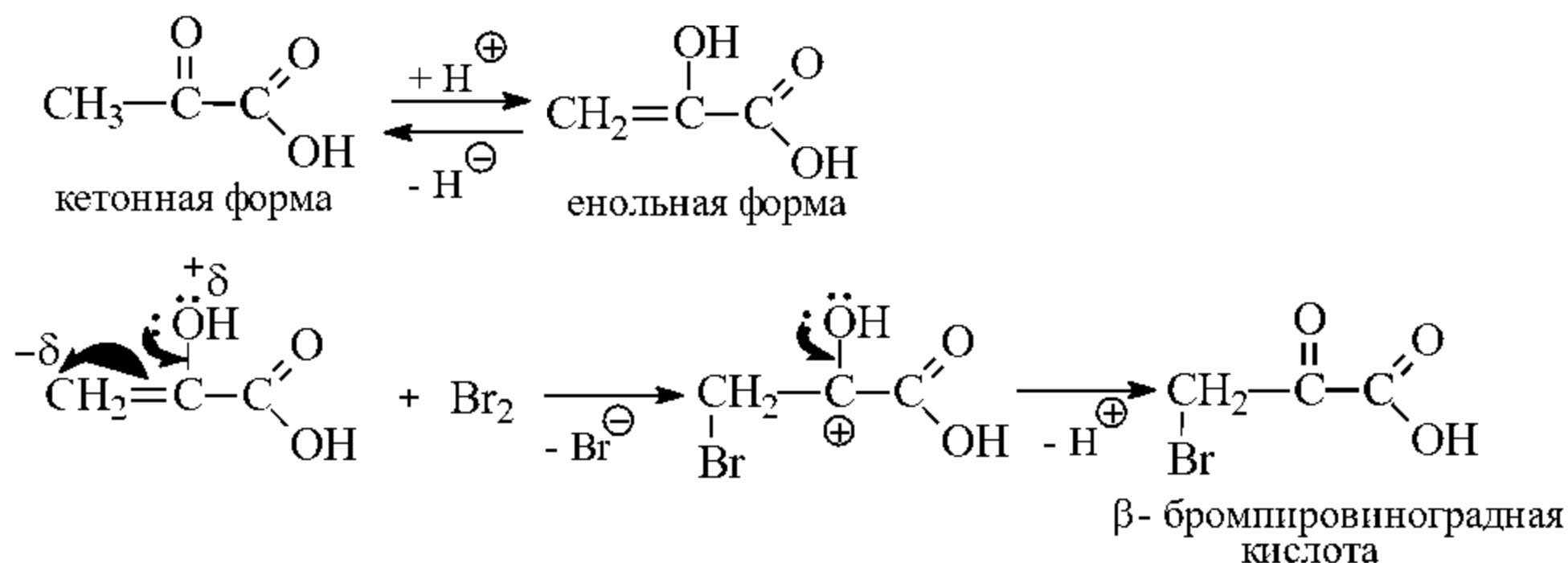
α -Оксокислоты легко окисляются с разрывом связи «углерод — углерод» между карбонильной и карбоксильной группами с образованием карбоновой кислоты меньшей молекулярной массы и двуокиси углерода:



12.5.3.2. Галогенирование



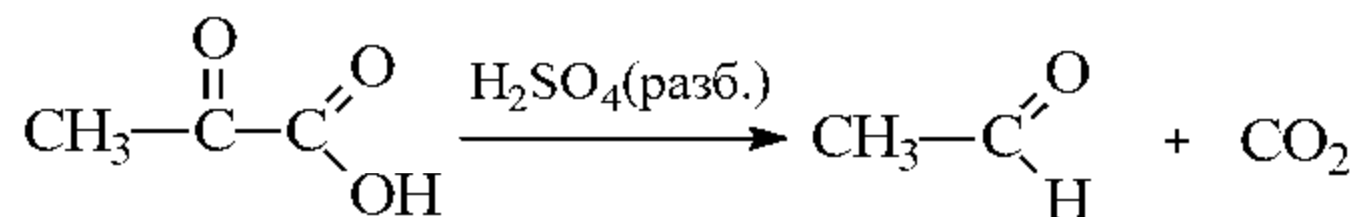
Реакция протекает как электрофильное присоединение галогена по енольной форме оксокислоты:



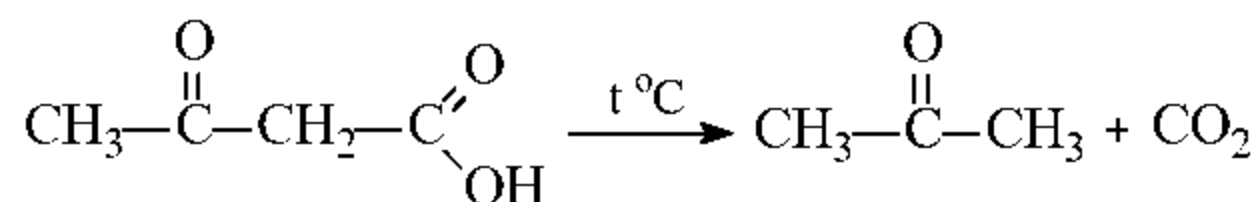
12.5.4. Особые химические свойства оксокислот

12.5.4.1. Декарбоксилирование

α -Кетокислоты при слабом нагревании в присутствии разбавленной серной кислоты декарбоксилируются с образованием альдегидов:

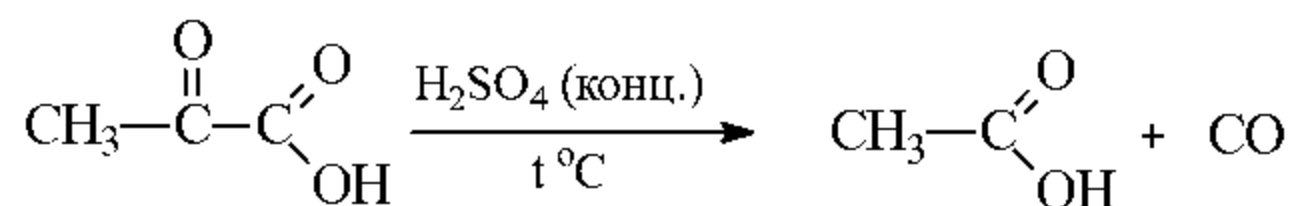


β -Кетокислоты декарбоксилируются значительно легче:



12.5.4.2. Декарбонилирование

α -Кетокислоты при нагревании с концентрированной серной кислотой декарбонилируются с образованием кислот:



12.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение оксокислот

Глиоксиловая (глиоксалева) кислота $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$ — единственно возможная α -альдегидокислота.

В кристаллическом состоянии существует в виде стабильного гидрата $(\text{HO})_2\text{CH}-\text{COOH}$, $t_{\text{пл}} = 98^\circ\text{C}$, растворяется в воде, плохо — в спирте, не растворяется в эфире и углеводородах.

В промышленности глиоксиловую кислоту получают электролитическим восстановлением щавелевой кислоты, окислением этанола, уксусной кислоты или этиленгликоля.

Глиоксиловая кислота распространена в природе: содержится в зеленых листьях, особенно в большом количестве присутствует в незрелых плодах фруктовых деревьев.

Играет важную роль в обменных процессах, протекающих в растениях и микроорганизмах.

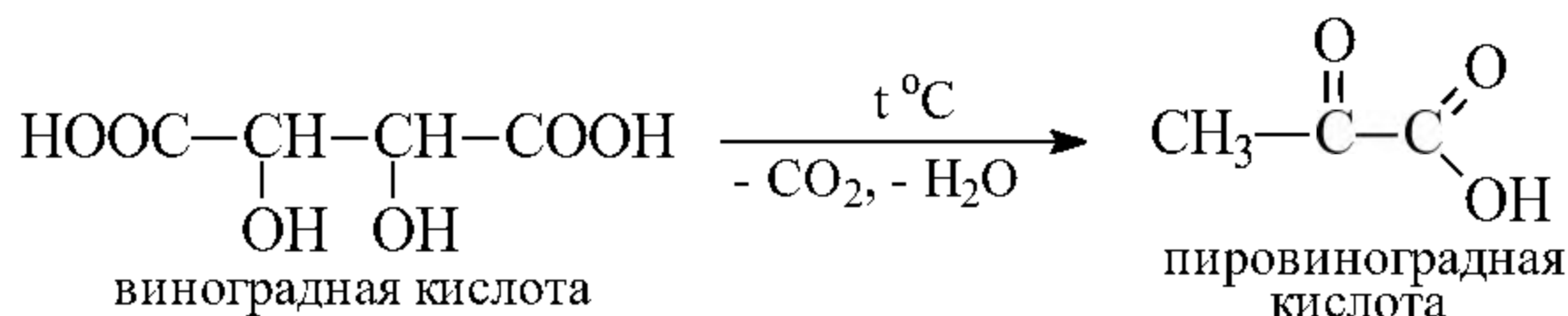
Обладает свойствами α -альдегидокислот и применяется в производстве красителей, душистых веществ, лекарственных средств, как химический реагент для обнаружения алкалоидов типа индола и при проявлении тонкослойных хроматограмм.

Пировиноградная (α -кетопропионовая, ацетилмуравьиная) кислота

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$ — наиболее важный представитель кетокислот. Бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах уксусной кислоты. Хорошо растворяется в воде, растворяется в спирте, эфире.

Широко распространена в природе, является важнейшим промежуточным продуктом при распаде углеводов в растениях, при спиртовом и молочнокислом брожении.

Получается пиролизом виноградной кислоты в присутствии KHSO_4 , отсюда и ее тривиальное название — пировиноградная кислота:

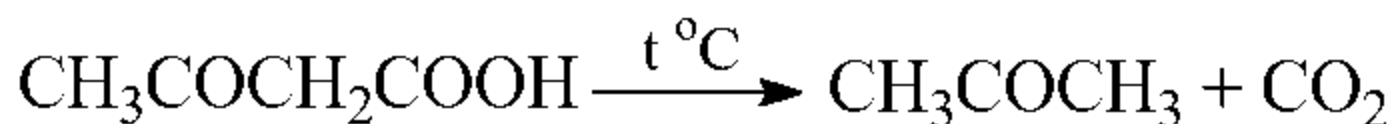


Из-за близкого расположения обеих функциональных групп по кислотным свойствам она сильнее уксусной, а как кетон — значительно активнее обычных кетонов. Обладает типичными реакциями α -оксокислот и в условиях декарбоксилирования образует уксусный альдегид, а при декарбонилировании — уксусную кислоту.

Ацетоуксусная (β -кетомасляная, ацетилуксусная) кислота

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ представляет собой вязкую бесцветную жидкость, хорошо растворяется в воде, растворяется в спирте и эфире.

Как и другие β -оксокислоты, ацетоуксусная кислота очень неустойчива и легко декарбоксилируется при слабом нагревании водных растворов с образованием ацетона:



Однако соли, эфиры и другие производные ацетоуксусной кислоты являются устойчивыми соединениями.

Получают ацетоуксусную кислоту щелочным гидролизом ее эфиров при пониженных температурах, а также она образуется за счет β -окисления при метаболизме жирных кислот.

12.7. Ацетоуксусный эфир

Ацетоуксусный эфир (этиловый эфир уксусной кислоты)

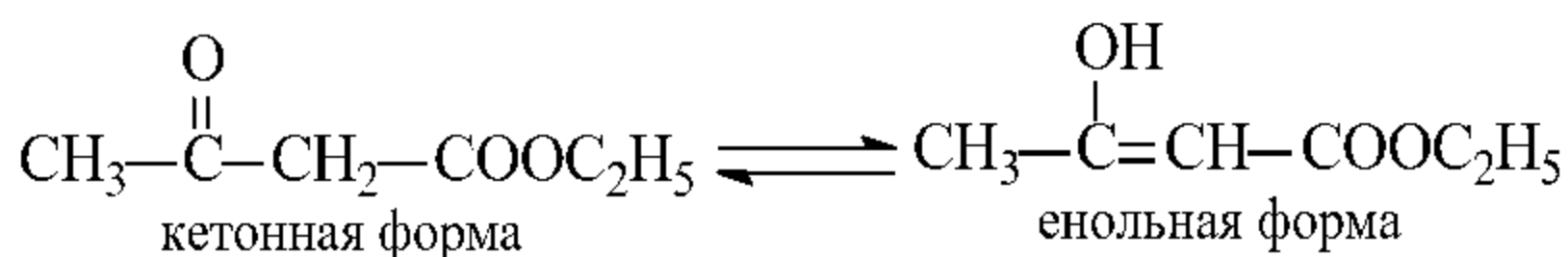
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ представляет собой бесцветную приятно пахнущую жидкость.

12.7.1. Получение ацетоуксусного эфира

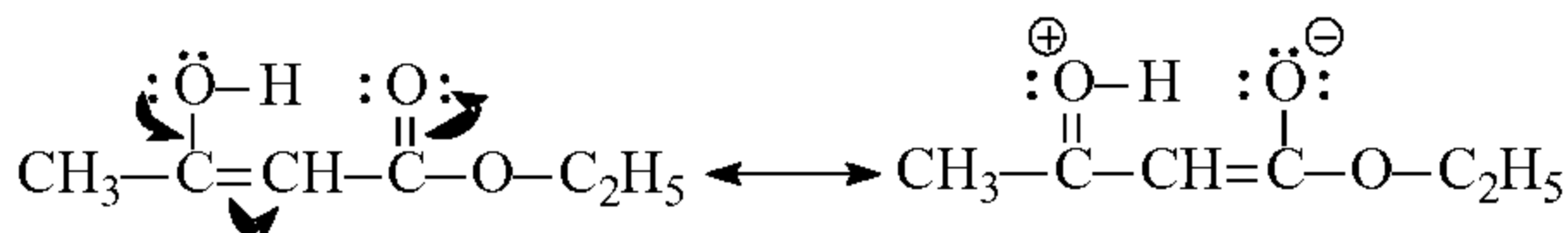
$$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$$

12.7.2. Строение. Кето-енольная таутомерия

Отсюда и возникло название этого вида таутомерии — кето-енольная таутомерия:

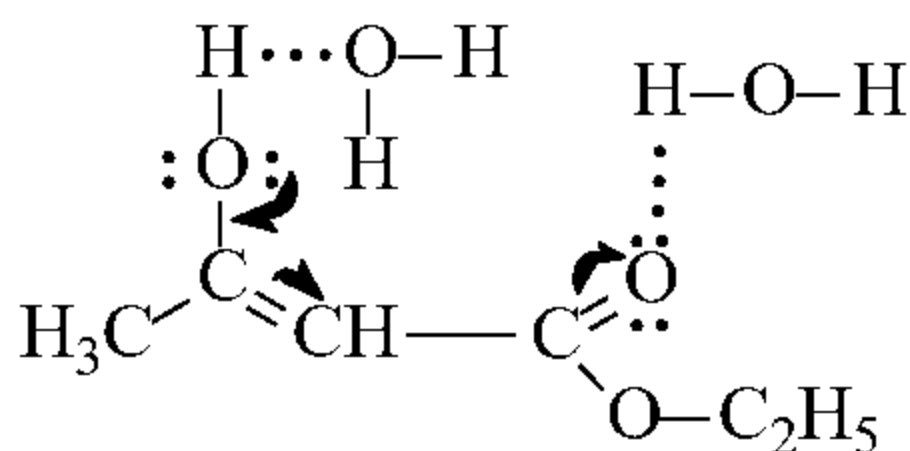


При этом енольная форма обладает большей стабильностью (по сравнению с виниловыми спиртами) вследствие возникающей цепи сопряжения:

CCOC(=O)C=C(O)C

Равновесие между кетонной и енольной формами ацетоуксусного эфира зависит от полярности растворителя и температуры.

Полярные растворители (вода, в меньшей степени метанол и этанол) сольватируют молекулу за счет образования межмолекулярных водородных связей и разрушают циклическую структуру енола:



Увеличение электронодонорных свойств енольного гидроксила и электроноакцепторных свойств сложноэфирной группы способствует смещению равновесия в сторону кетонной формы.

Неполярные растворители (диэтиловый эфир, насыщенные углеводороды) не вызывают разрушения циклической структуры енольной формы, и равновесие смещается в сторону енольного таутомера.

При обычных условиях соотношение кетонной и енольной форм в метиловом спирте составляет примерно 93:7, а в диэтиловом эфире — 73:27.

При сильном охлаждении эфира (до $t - 78^{\circ}\text{C}$) равновесие смещается в сторону более термодинамически устойчивой кетонной формы ($t_{\text{пл}} = -38^{\circ}\text{C}$).

Чистая енольная форма ($t_{\text{пл}} = -44^{\circ}\text{C}$) может быть получена путем перегонки из-за более низкой температуры кипения.

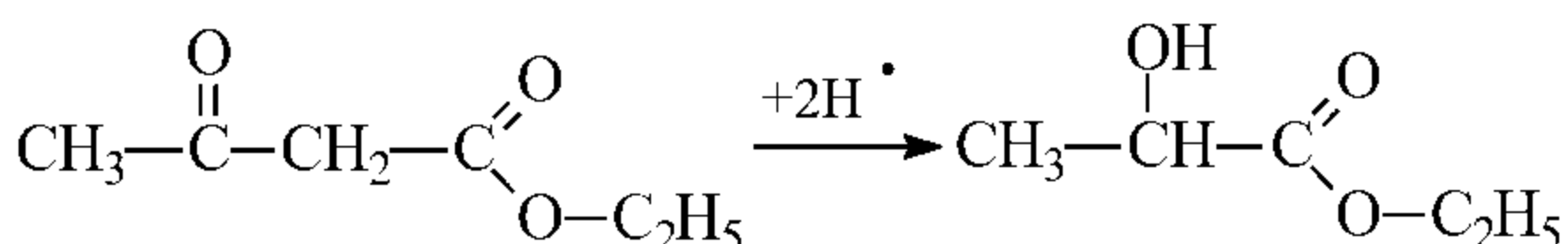
Однако при стоянии любой из этих форм постепенно происходит превращение их друг в друга до динамического равновесия.

12.7.3. Химические свойства ацетоуксусного эфира

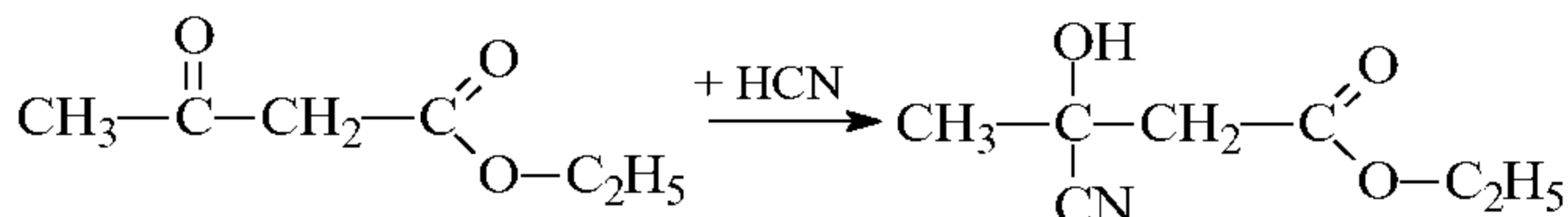
12.7.3.1. Реакции кетонной формы

1. Восстановление водородом.

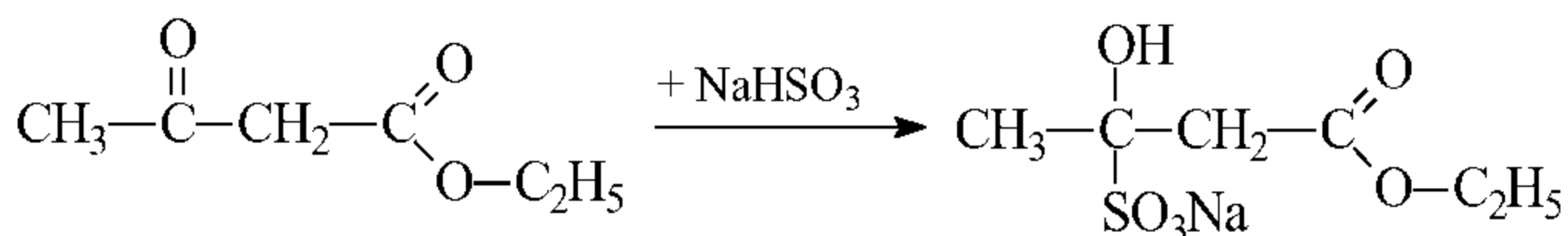
Атомарный водород в момент выделения восстанавливает карбонильную группу до спиртовой:



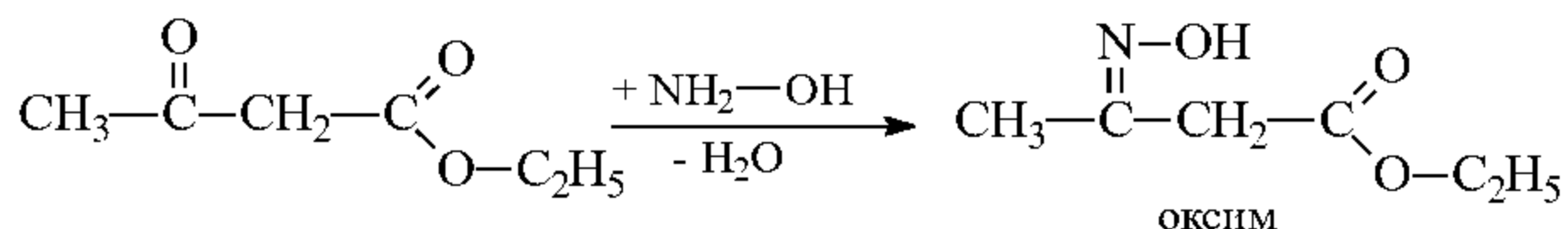
2. Присоединение синильной кислоты.



3. Взаимодействие с гидросульфитом натрия.



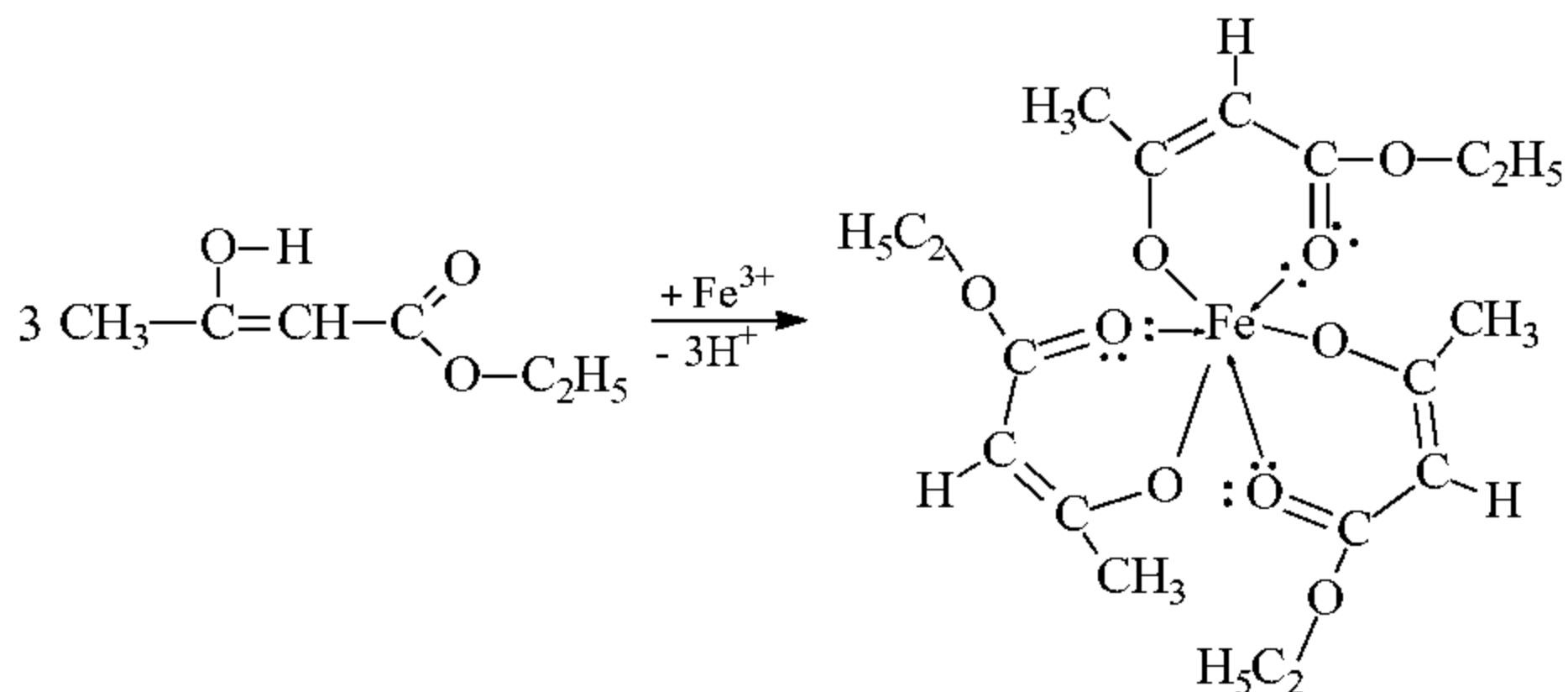
4. Реакция с гидроксиламином.



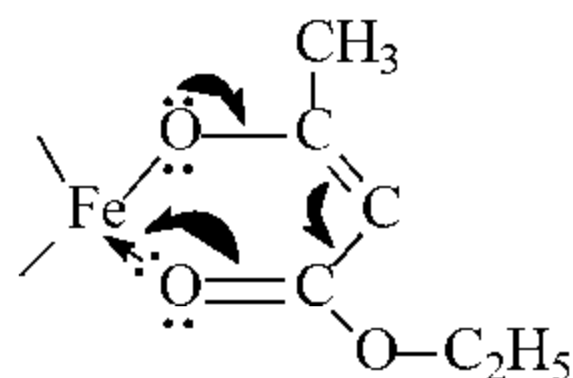
12.7.3.2. Реакции енольной формы

1. Образование комплексных соединений.

Для ацетоуксусного эфира характерна качественная реакция на енолы — образование красно-фиолетового окрашивания при взаимодействии с раствором хлорида железа (III):

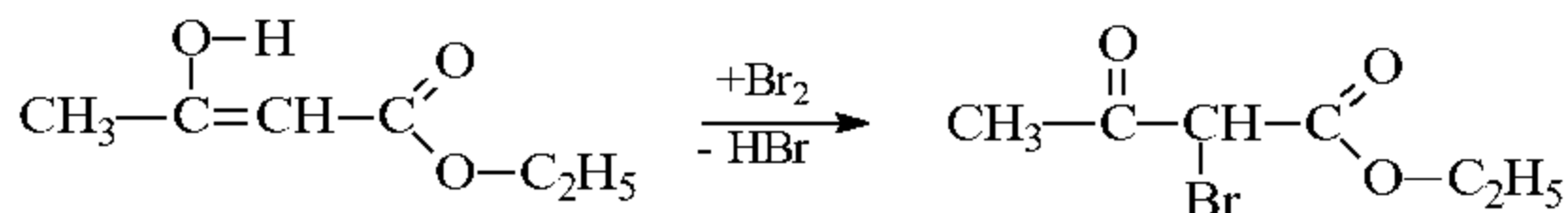


Образование окраски происходит из-за поляризации сопряженных π -связей и неподеленной пары электронов енольного гидроксила эфира катионом d -металла:



2. Присоединение галогенов.

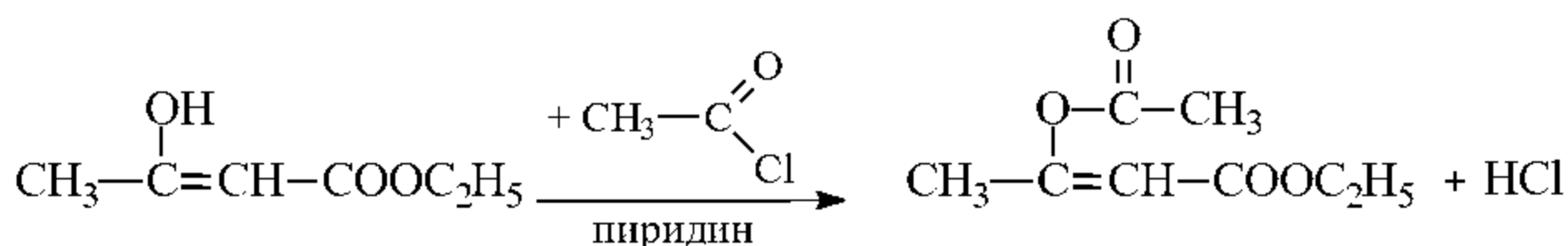
Бром на холоде реагирует с енольной формой эфира с образованием галогензамещенного эфира в кетонной форме:

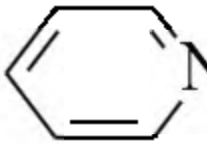


Присоединение галогена к π -связи енольной формы происходит по электрофильному механизму в соответствии с ее поляризацией и изомеризацией промежуточно образующегося гидроксикарбокатиона в более стабильную кетонную форму.

3. Ацилирование.

Енольный гидроксил реагирует с ацилирующими реагентами (ацетилхлоридом) с образованием O -ацетилпроизводного ацетоуксусного эфира:

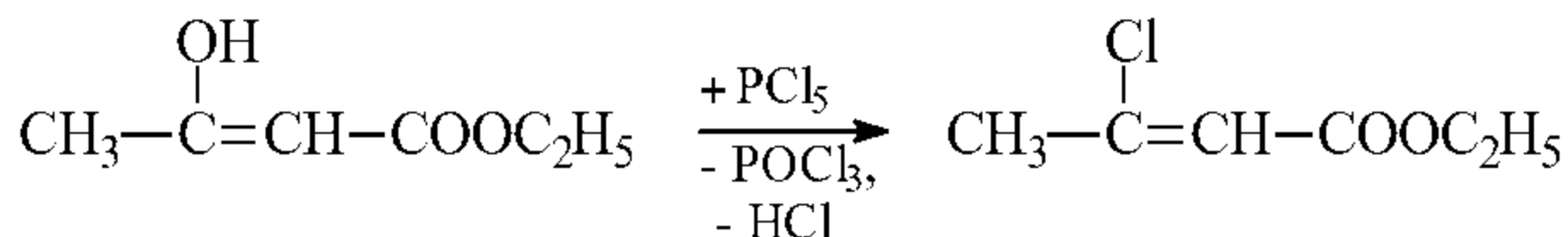


Присутствие пиридина  N:, обладающего основными свойствами, способ-

ствует увеличению нуклеофильных свойств енольного гидроксила за счет взаимодействия с протоном гидроксила и связыванию выделяющегося хлористого водорода.

4. Замещение енольного гидроксила.

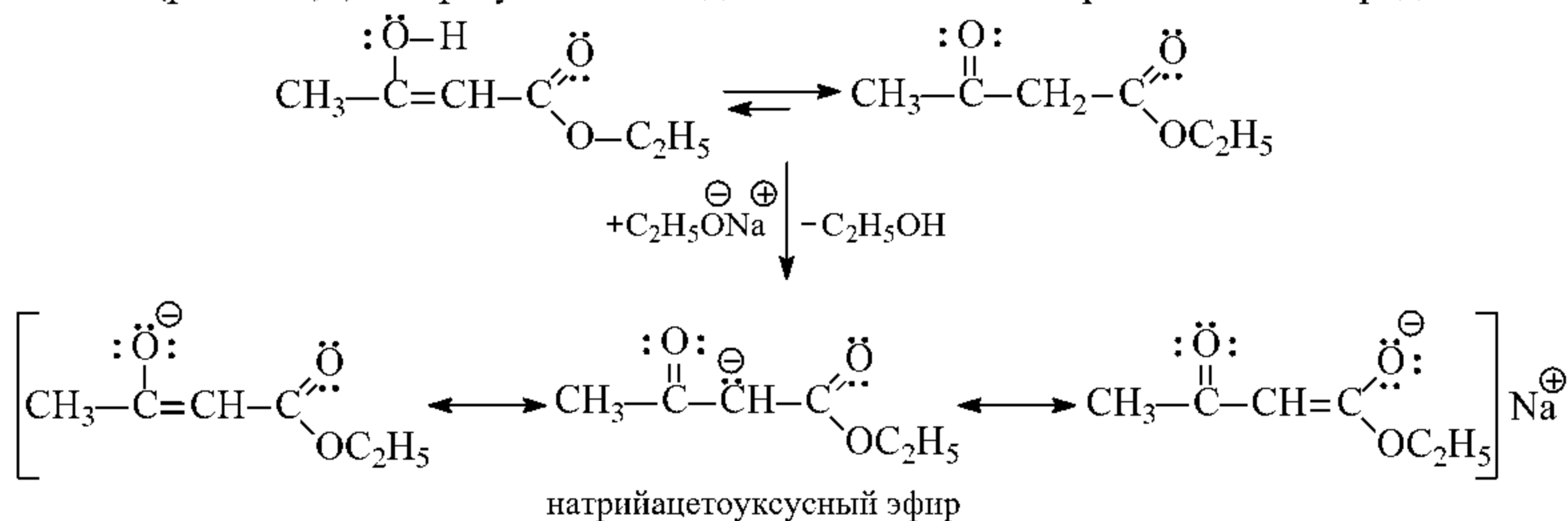
При взаимодействии с галогенидами фосфора (PCl₅) гидроксильная группа енольной формы эфира замещается на галоген:



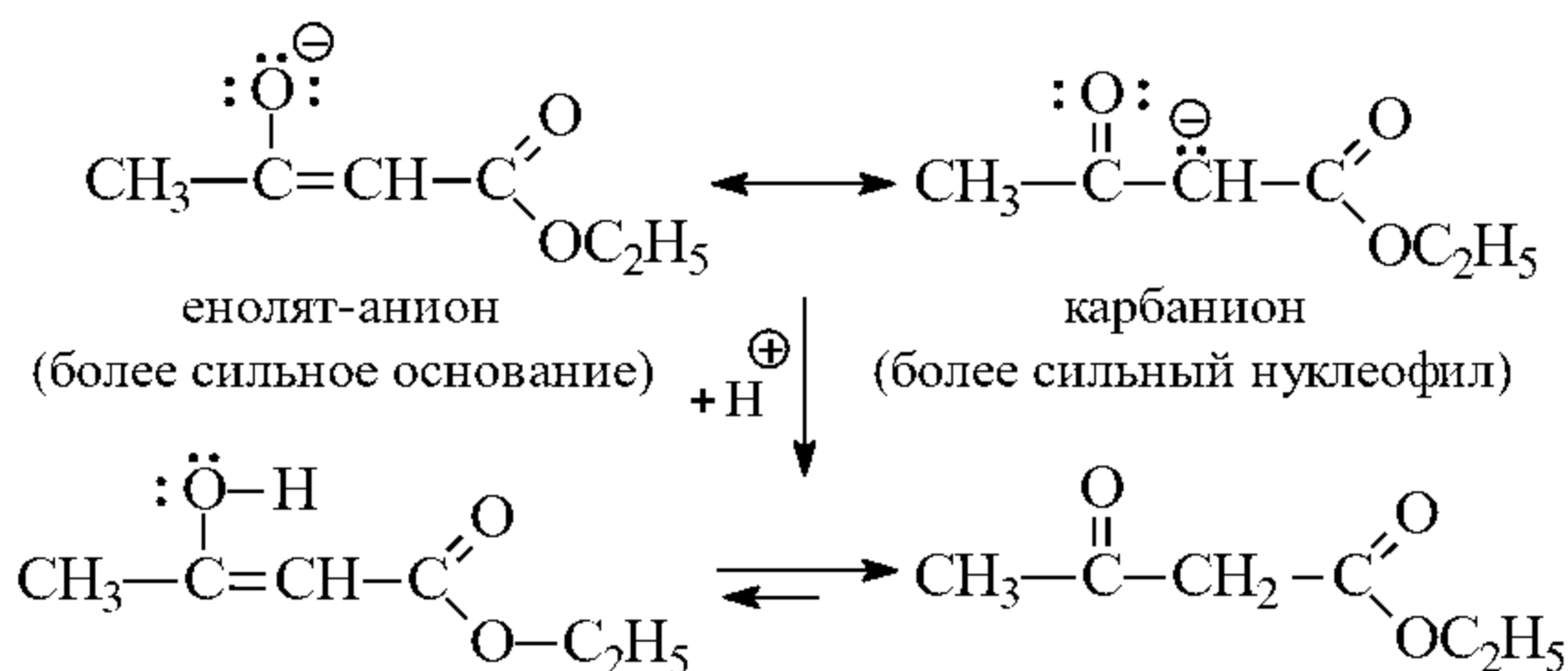
12.7.3.3. Кислотно-основные и нуклеофильные свойства.

Синтезы с ацетоуксусным эфиром

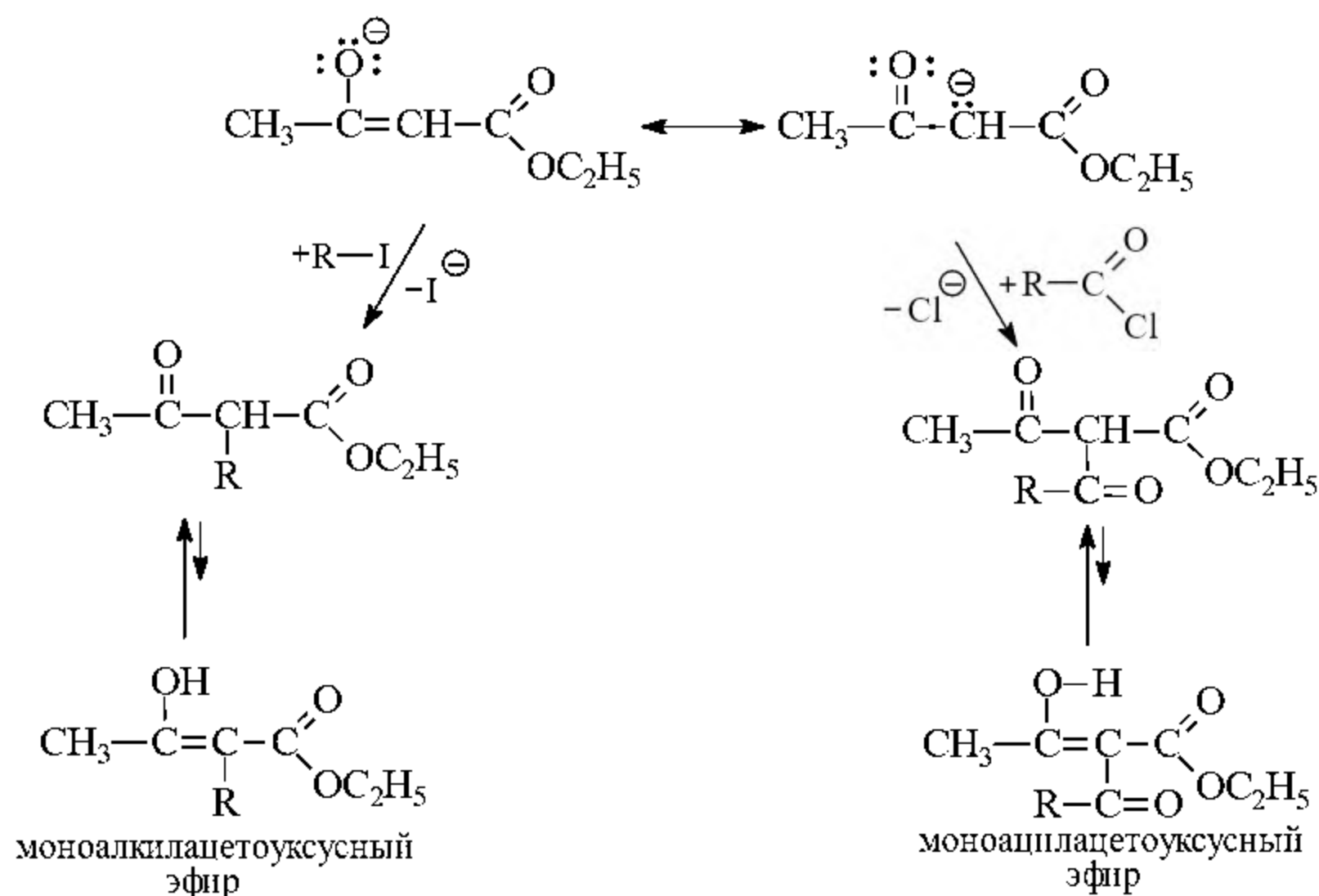
В присутствии щелочных металлов, их гидроокисей и других сильных оснований (алкоголята натрия) ацетоуксусный эфир (как и малоновый эфир) проявляет кислотные свойства (pK_a = 10,7) и образует анион с делокализованным отрицательным зарядом:



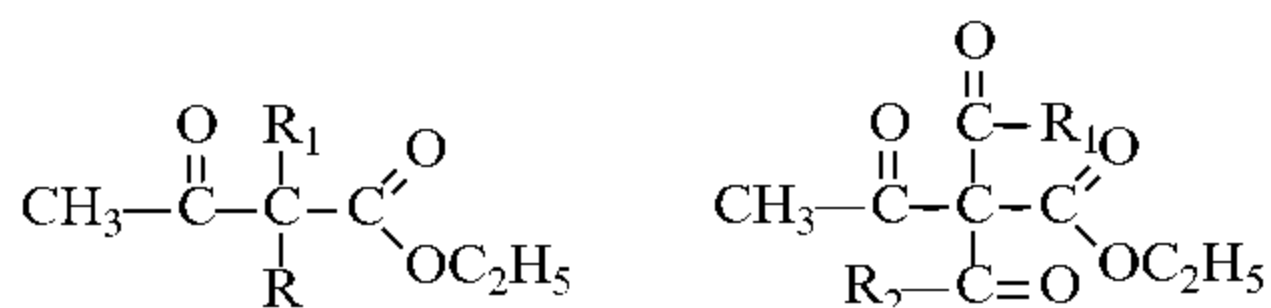
Анион натрийацетоуксусного эфира обладает высокими электронодонорными свойствами и в реакциях с протонсодержащими кислотами реагирует за счет более основного отрицательно заряженного атома кислорода по сравнению с отрицательно заряженным атомом углерода:



В реакциях с алкилирующими реагентами с электрофильным атомом углерода анион натрийацетоуксусного эфира образует не кислородпроизводные, а углеродзамещенные (алкил- и ацилацетоуксусные эфиры) из-за более высоких нуклеофильных свойств отрицательно заряженного атома углерода по сравнению с отрицательно заряженным атомом кислорода (А. Н. Несмеянов):



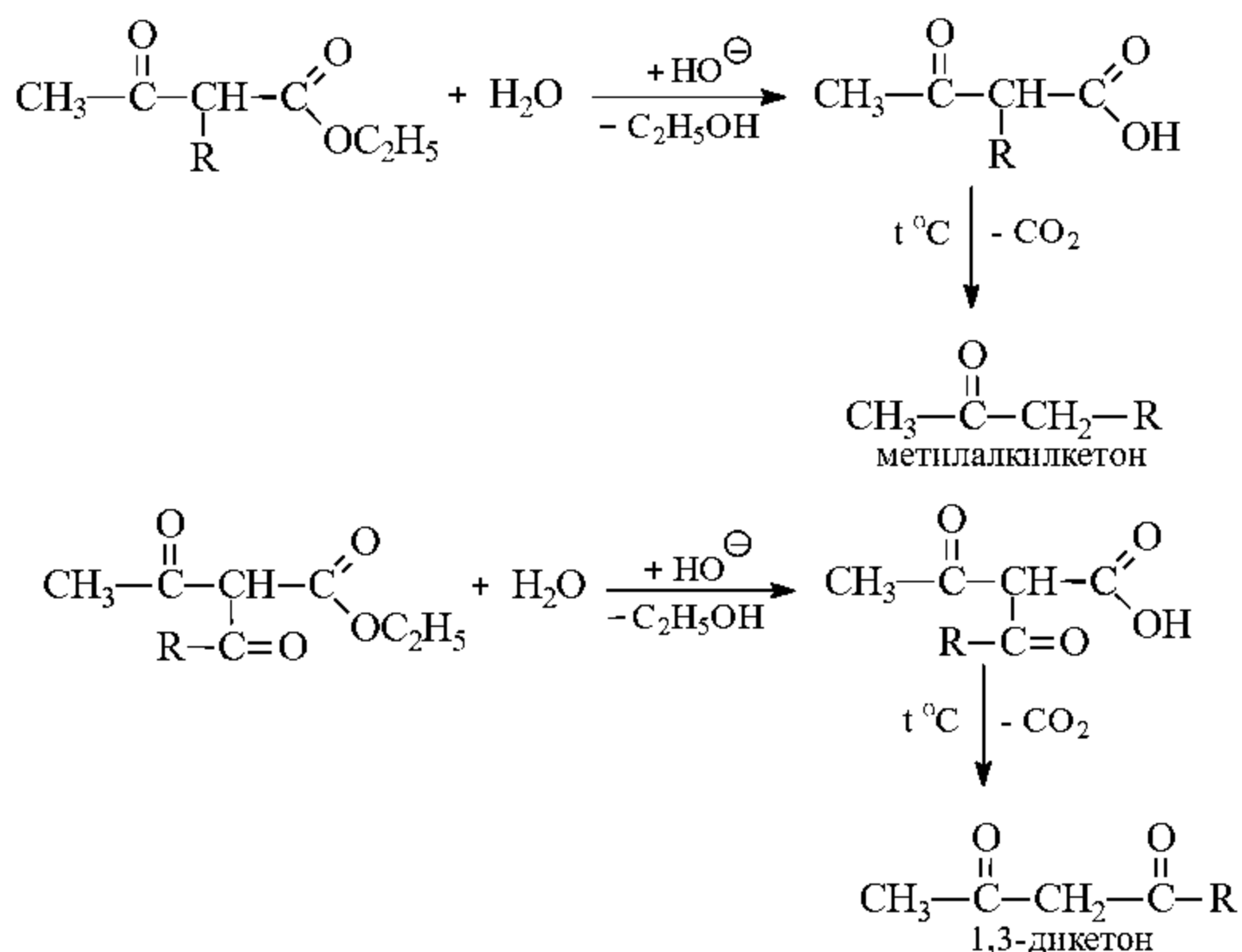
Обрабатывая моноалкил- и моноацилпроизводные эфира последовательно алко-голятом натрия и алкилирующим или ацилирующим реагентом, можно получить дизаме-щенные ацетоуксусного эфира:



Алкилированные и ацилированные производные ацетоуксусного эфира представ-ляют интерес в качестве исходных веществ для получения различных алифатических ке-тонов и кислот.

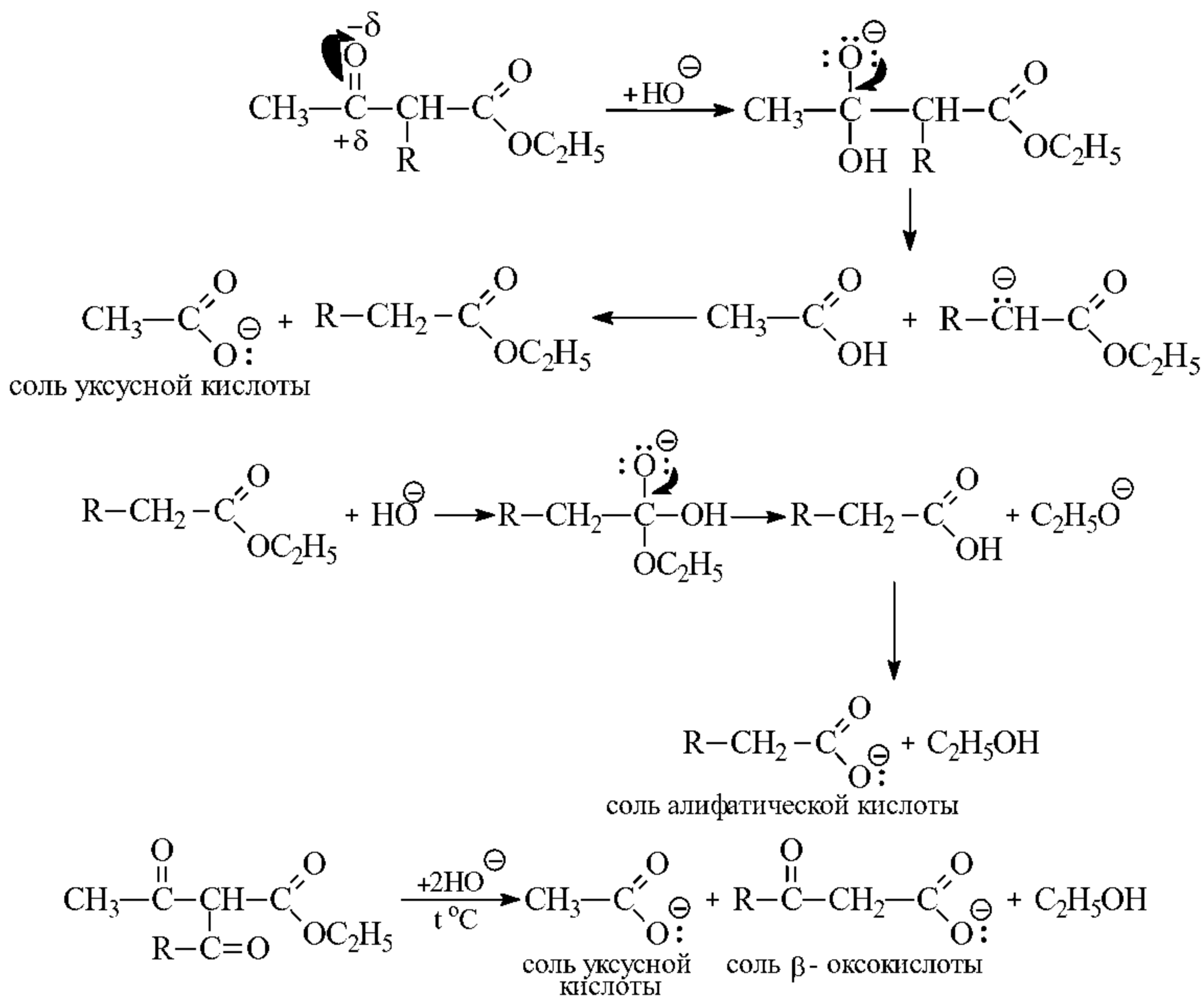
С целью получения кетонов моно- или дизамещенные ацетоуксусного эфира об-рабатывают разбавленными растворами щелочей или кислот.

В условиях реакции происходит щелочной или кислотный гидролиз сложноэфир-ной группы, а нагрев продукта гидролиза приводит к декарбоксилированию образующей-ся β-кетокислоты с образованием моно- или 1,3-дикарбонильных соединений («кетонное расщепление» ацетоуксусного эфира):



Для получения кислот моно- или дзамещенные ацетоуксусного эфира подвергают «кислотному расщеплению» их обработкой концентрированным спиртовым раствором щелочи.

В сильно щелочной среде при нагревании расщепляется сложноэфирная связь и углерод-углеродная связь между ацетильной группой и замещенным атомом углерода метиленовой группы по обратному механизму конденсации Клайзена:



РАЗДЕЛ 3. СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Атом серы, как и атом кислорода, входит в состав шестой группы Периодической системы, а поэтому также содержит во внешней электронной оболочке шесть электронов — два на $3s$ -орбитали и четыре на $3p$ -орбитали.

Однако, в отличие от кислорода, атом серы имеет во внешней электронной оболочке вакантные $3d$ -орбитали, что создает возможность образования гибридных электронных облаков не только с участием s - и p -электронов, но и использованием d -подуровня.

В связи с этим атом серы проявляет ковалентность, равную не только двум (восстановленная сера), но и четырем и шести (окисленная сера).

Органические соединения восстановленной серы являются аналогами соответствующих кислородсодержащих соединений:

$R-S-H$	тиолы (тиоспирты)	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	тиоальдегиды (тиали)
$Ar-S-H$	тиофенолы		
$R-S-R_1, R-S-Ar$	сульфиды (тиоэфиры)	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow R_1 \end{smallmatrix}$	тиокетоны (тионы)
$R-S-S-R_1$	дисульфиды	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow SH \end{smallmatrix}$	тиоловые кислоты
		$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	тионовые кислоты

Среди окисленных соединений серы наиболее распространенными являются:

$R-S \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	сульфиновые кислоты	$R-S \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \parallel \\ \searrow O \end{smallmatrix} -OH$	сульфоновые кислоты
$R-S \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R_1 \end{smallmatrix}$	сульфоксиды	$R-S \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \parallel \\ \searrow O \end{smallmatrix} -R_1$	сульфоны

Входящие в состав серосодержащих соединений углеводородные радикалы (R, R_1, Ar) могут быть ациклического и циклического строения, а по характеру углерод-углеродных связей — насыщенными, ненасыщенными или ароматическими.

ГЛАВА 13. МЕРКАПТАНЫ (ТИОЛЫ И ТИОФЕНОЛЫ)

К тиолам (тиоспиртам) относят производные алифатических или ароматических углеводов, содержащих сульфгидрильную группу SH , связанную с насыщенным атомом углерода.

В тиофенолах сульфгидрильная группа связана с атомом углерода ароматического кольца.

Тиолы и тиофенолы можно рассматривать как производные сероводорода H_2S с замещенным атомом водорода на алкильную (тиолы) или арильную (тиофенолы) группы.

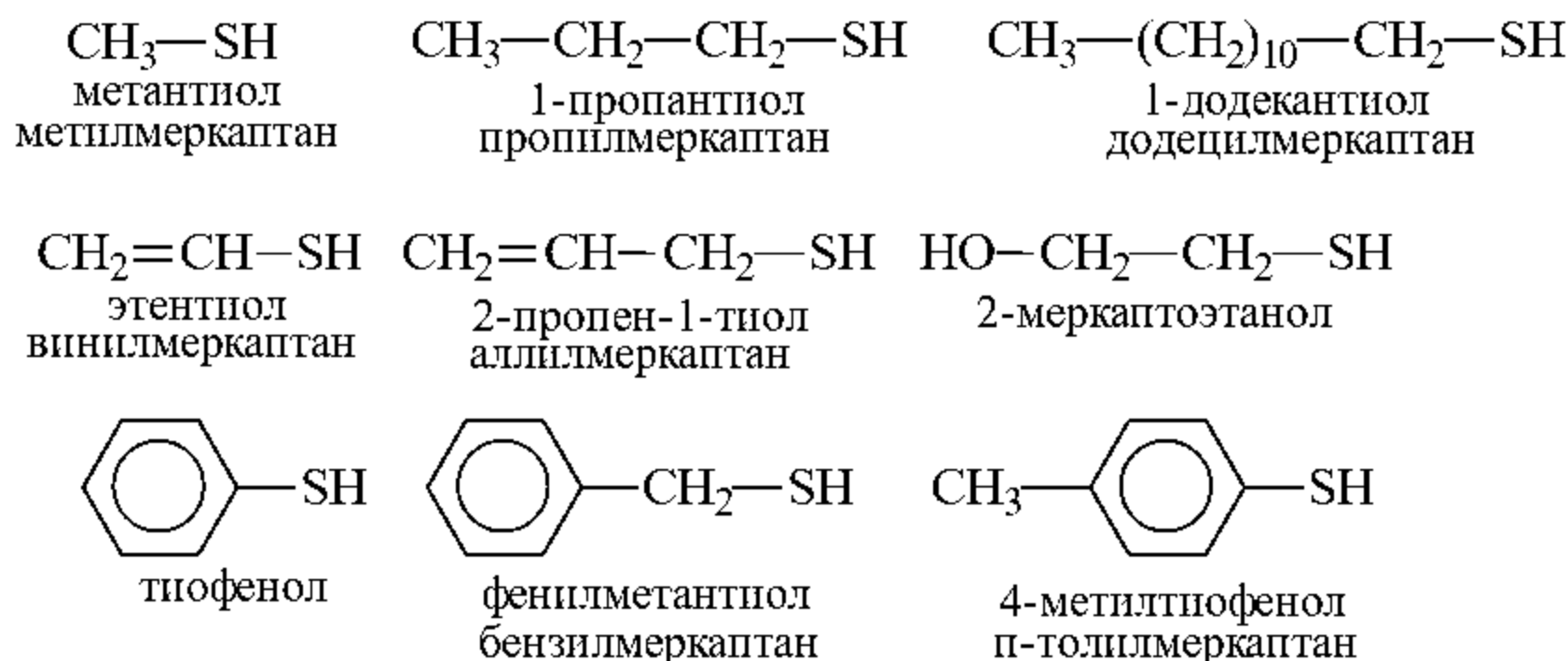
13.1. Номенклатура. Изомерия

По номенклатуре ИЮПАК наличие сульфгидрильной группы в составе углеводорода обозначают приставкой меркапто- или суффиксом -тиол в зависимости от старшинства других функциональных групп.

По радикало-функциональной номенклатуре сульфгидрильные производные углеводородов получают наименования с добавлением окончания -меркаптан к названию соответствующего углеводородного радикала.

Изомерия меркаптанов (как и спиртов или фенолов) обусловлена строением углеводородного радикала и местоположением сульфгидрильной группы.

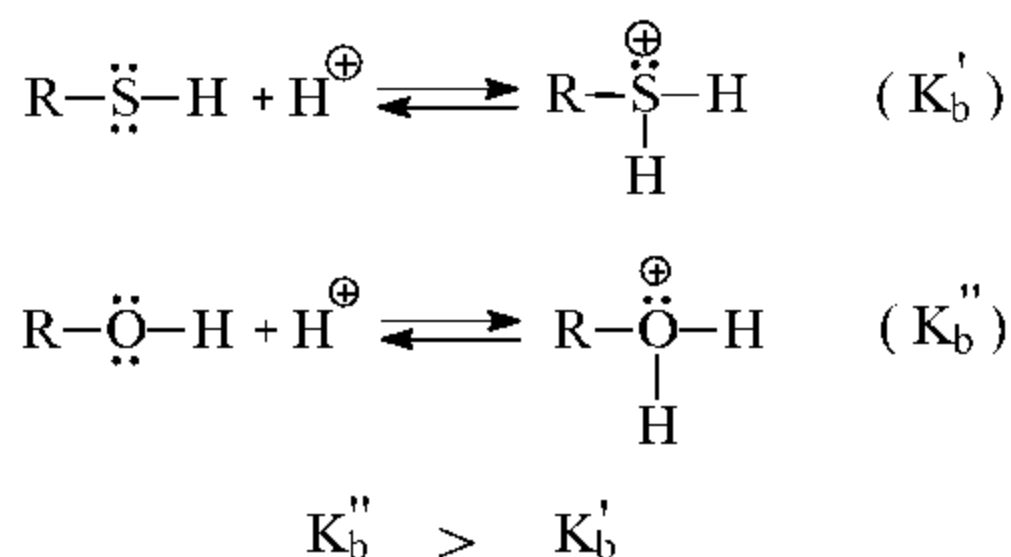
Ниже приведены формулы и названия некоторых тиолов и тиофенолов:



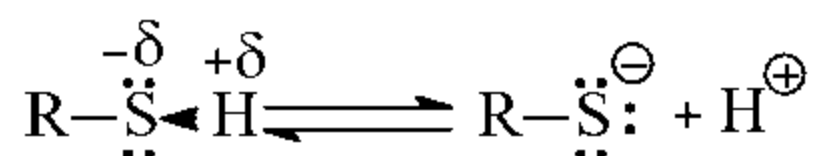
13.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций меркаптанов

Введение в молекулу углеводорода электроотрицательной сульфгидрильной группы вызывает смещение электронов из-за $-I$ -эффекта и поляризацию соседних связей с образованием дипольного момента. Однако это влияние проявляется в меньшей степени по сравнению с гидроксильной группой из-за меньшей электроотрицательности атома серы.

Увеличение размеров атомных орбиталей серы (по сравнению с кислородом) уменьшает их электронную плотность и способность взаимодействия n -электронов с протоном (основные свойства):



Большая протяженность атомов орбиталей серы способствует ослаблению связи S—H и повышению ее кислотных свойств (статический фактор), а более низкая электронная плотность на орбитали атома серы с отрицательным зарядом в меркаптид-анионе способствует кислотной диссоциации из-за более высокой делокализации заряда (динамический фактор):



По этим причинам меркаптаны являются более кислыми, чем кислородсодержащие аналоги (H_2S также является более сильной кислотой по сравнению с H_2O).

Константы кислотной диссоциации меркаптанов в водных растворах значительно больше констант ионизации соответствующих гидроксисоединений.

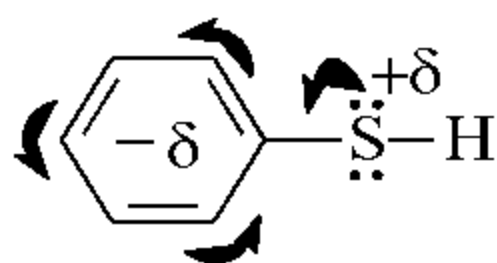
Наибольшие различия наблюдаются для алкантиолов и алканолов:

$$K_a^{RS-H} \approx 1 \cdot 10^{-13} \quad K_a^{RO-H} \approx 1 \cdot 10^{-19}$$

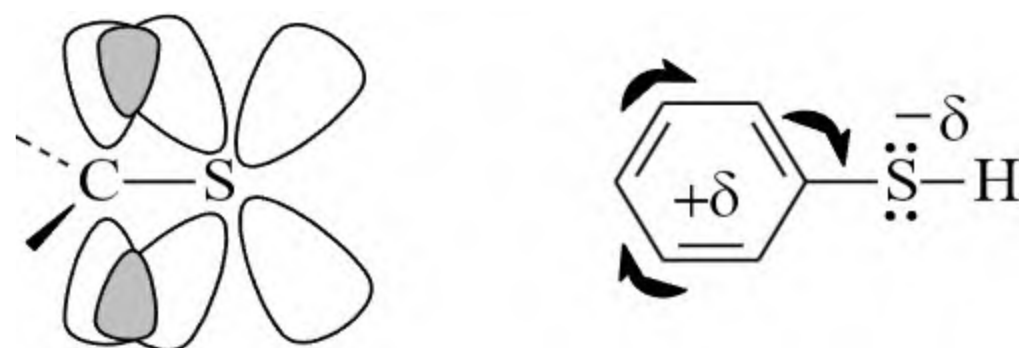
Изменение кислотности тиофенолов проявляется в меньшей степени по сравнению с фенолами:

$$K_a^{ArS-H} \approx 1 \cdot 10^{-7} \quad K_a^{ArO-H} \approx 1 \cdot 10^{-10}$$

Причиной меньшего увеличения кислотных свойств тиофенолов по сравнению с алкантиолами может быть меньшая степень n - π -сопряжения неподеленной пары электронов атома серы с бензольным кольцом из-за больших размеров атомных орбиталей серы по сравнению с атомом кислорода (меньший +M-эффект SH-группы):

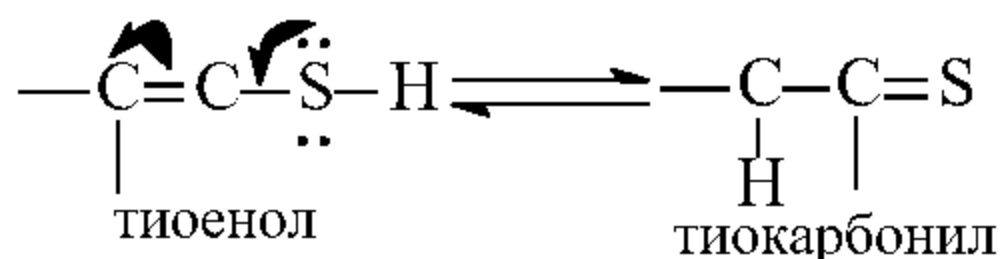


Уменьшению кислотных свойств тиофенолов, по-видимому, способствует и возможность взаимодействия π -связей бензольного кольца с вакантной d -орбиталью атома серы, приводящая к ослаблению электронной плотности в бензольном кольце и ее усилению на сульфгидрильной группе:

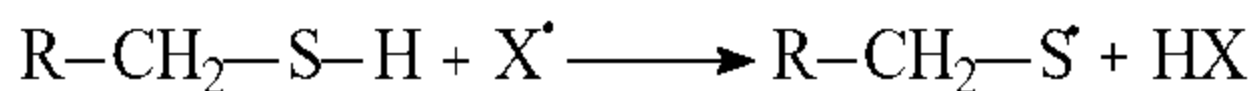


Аналогичное распределение электронной плотности проявляется и в тиоенолах.

По этой причине тиоенольные соединения более устойчивы, чем енолы, и с меньшей скоростью изомеризуются в тиокарбонильные соединения:



Более низкая энергия S—H-связи (347,3 кДж/моль) в тиоспиртах по сравнению с энергиями C—H (431,0 кДж/моль) и O—H (464,4 кДж/моль) связей способствует гомолитическому расщеплению S—H-связи тиолов при их взаимодействии с реагентами, имеющими свободный электрон (кислород, гидроксильные, углеводородные и другие радикалы):

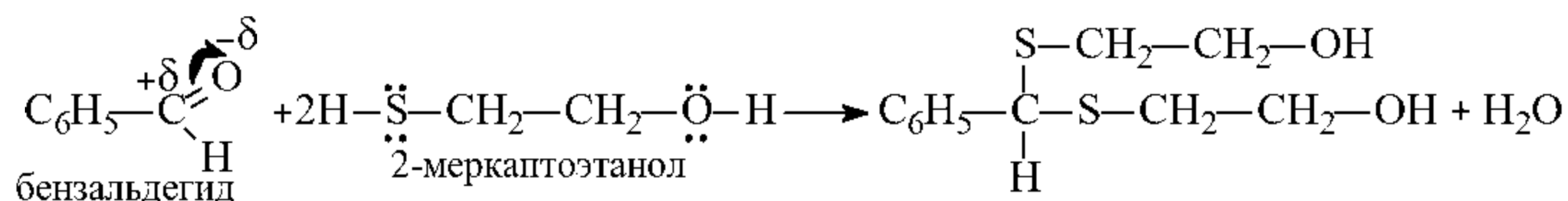


Реакции способствует и относительно большая стабильность (меньшая внутренняя энергия) тиорадикала из-за большего размера атома серы, приводящего к большей степени делокализации свободного электрона.

В тиофенолах связь S—H расщепляется легче, чем в алкантиолах из-за участия бензольного кольца в делокализации свободного электрона на атоме серы (аналогично делокализации свободного электрона на атоме кислорода феноксильного радикала).

Высокие поляризационные свойства внешних электронов атома серы придают ей повышенные нуклеофильные свойства (нуклеофильность) по сравнению с кислородом при взаимодействии с поляризующимися электрофильными атомами углерода и других аналогичных элементов.

При наличии в структуре органической молекулы одновременно сульфгидрильной и гидроксильной групп в первую очередь с электрофильным углеродом карбонильной группы реагирует наиболее нуклеофильная S–H-группа:

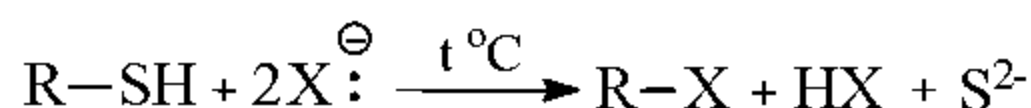


По энергии связей связь C–S (272,14 кДж/моль) является менее прочной по отношению к C–O-связи (334,90 кДж/моль), но меньшая электроотрицательность атома серы вызывает значительно меньшую поляризацию C–S-связи и незначительные электрофильные свойства атома углерода.

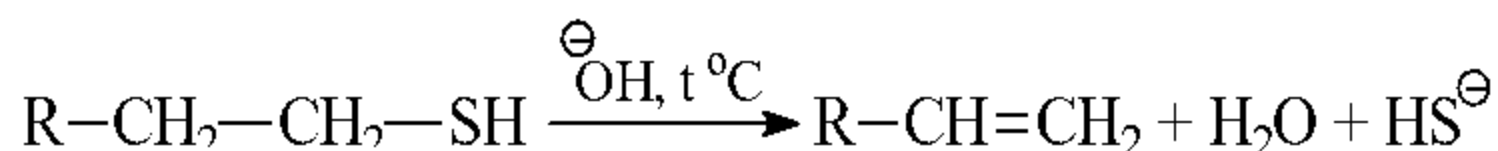
Поэтому при взаимодействии с нуклеофильными реагентами C–S-связь обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с C–O-связью.

Энергия гетеролитического расщепления C–S-связи в S_N1-реакциях зависит и от стабильности промежуточно образующихся карбокатионов: чем более стабилен карбокатион, тем легче расщепляется C–S-связь.

Нуклеофильное замещение в алкантиолах происходит в более жестких условиях по сравнению со спиртами — при высокой температуре и избытке нуклеофильного реагента:



Алкантиолы (как и галогенуглеводороды) в щелочной среде при нагревании вступают в реакцию элиминирования с образованием алкена:



В отличие от соответствующих кислородсодержащих соединений, низкая основность атома серы не позволяет протонировать сульфгидрильную группу в условиях реакций нуклеофильного замещения и элиминирования.

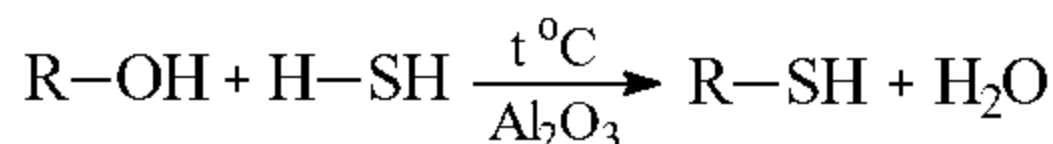
Более высокая степень делокализации отрицательного заряда на атоме серы выделяющегося атома сульфгидрильной группы по сравнению с атомом кислорода гидроксильной группы способствует проведению этих процессов в щелочной среде аналогично превращениям галогенопроизводных углеводородов.

13.3. Способы получения тиолов и тиофенолов

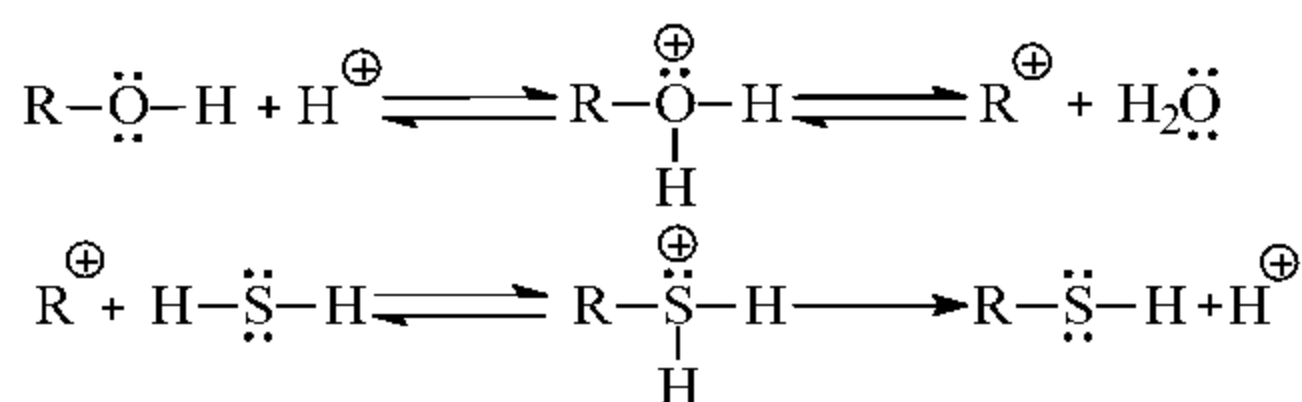
Алкантиолы получают алкилированием сероводорода и гидросульфидов.

1. Получение алкантиолов из алифатических спиртов.

Алифатические спирты алкилируют сероводород в присутствии кислотного катализатора с удалением выделяющейся воды из зоны реакции:

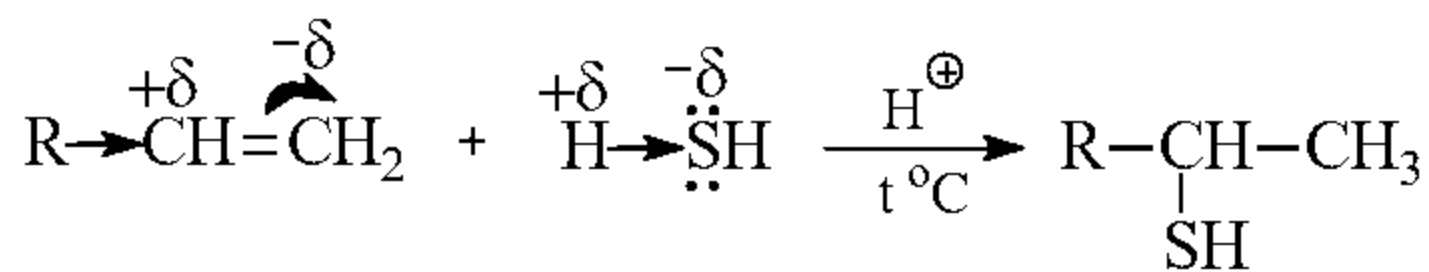


Механизм реакции:

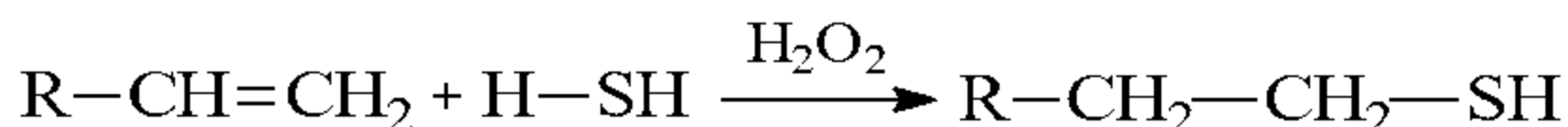


2. Получение алкантиолов из алкенов.

Алкены присоединяют сероводород по правилу Марковникова в присутствии кислотного катализатора с промежуточным образованием карбокатионов:

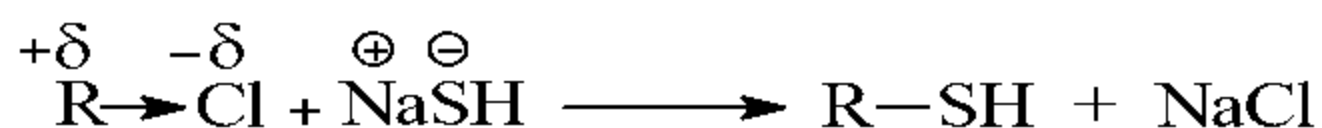


Присоединение сероводорода к алкенам в присутствии перекисей с промежуточным образованием радикалов происходит против правила Марковникова:



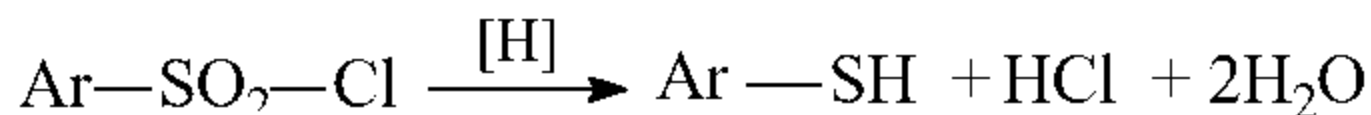
3. Получение алкантиолов из алкилгалогенидов.

Алкилгалогениды алкилируют гидросульфиды щелочных металлов:



Реакция идет как нуклеофильное замещение галогена гидросульфид-анионом.

4. **Тиофенолы** получают восстановлением (атомарным водородом или литийалюмогидридом) галогенангидридов ароматических сульфокислот:



13.4. Физические свойства тиолов и тиофенолов

Тиоспирты и тиофенолы являются ядовитыми бесцветными соединениями с крайне неприятным запахом, который ощущается человеком даже при очень низких концентрациях.

Добавление меркаптанов в природный газ, не имеющий собственного запаха, позволяет органолептически обнаружить присутствие взрывоопасного природного газа в помещении.

Из-за отсутствия межмолекулярных водородных связей тиолы являются более летучими соединениями, чем спирты, и плохо растворяются в воде.

Метантиол является газом, а этантиол и другие меркаптаны представляют собой жидкости.

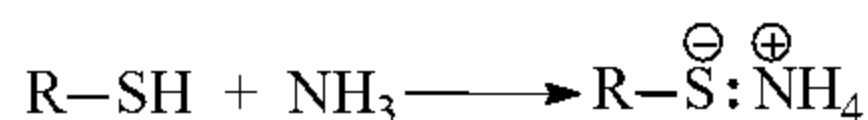
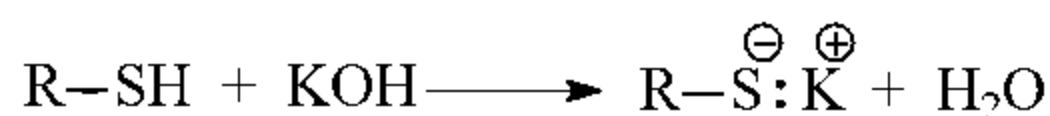
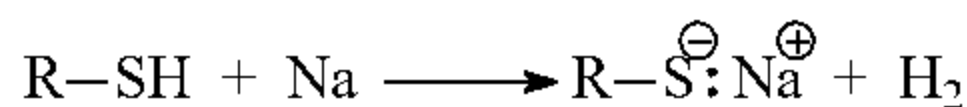
13.5. Химические свойства тиолов и тиофенолов

Основными типами химических реакций сульфгидрильных (тиольных) производных углеводородов являются кислотно-основные взаимодействия, реакции нуклеофильного замещения, элиминирования и радикального расщепления S-H-связи.

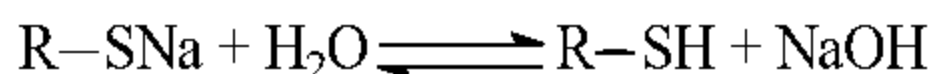
Реакции нуклеофильного замещения SH-группы и элиминирования проходят в жестких условиях.

13.5.1. Кислотные свойства. Образование солей

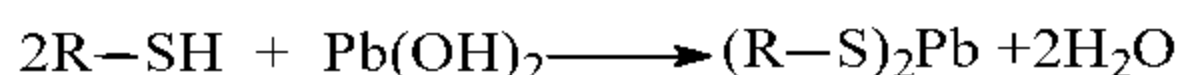
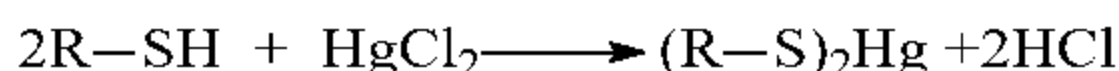
Из-за кислотных свойств сульфгидрильной группы тиолы и тиофенолы реагируют с активными металлами, щелочами, аммиаком, солями и основаниями тяжелых металлов (ртути, серебра, свинца, меди и др.):



В присутствии воды меркаптиды щелочных металлов гидролизуются:



Водные растворы солей и гидроокисей тяжелых металлов с меркаптанами образуют нерастворимые меркаптиды с менее полярной ковалентной связью «сера — металл» по сравнению со щелочными металлами:



Поскольку сульфгидрильные группы присутствуют в составе серосодержащих аминокислот, входящих в состав белка, то эти реакции приводят к отравлению живых организмов.

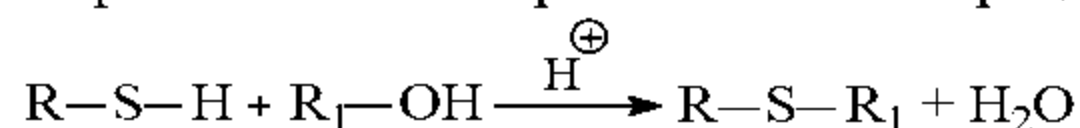
13.5.2. Нуклеофильные свойства

Неподеленные пары электронов легкополяризуемого атома серы сульфгидрильной группы тиолов способствуют взаимодействию этих соединений с алкилирующими и ацилирующими реагентами.

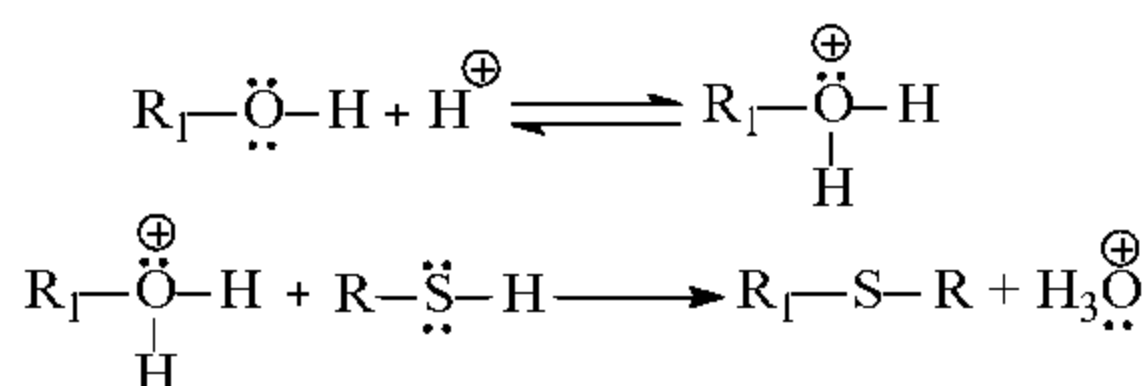
Необходимо отметить, что нуклеофильные свойства тиолов выше, чем тиофенолов.

13.5.2.1. Реакции алкилирования

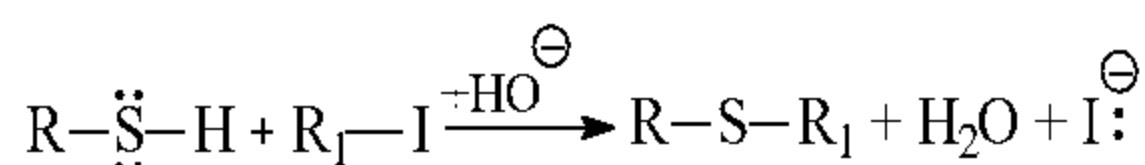
Тиолы реагируют с алифатическими спиртами в кислой среде:



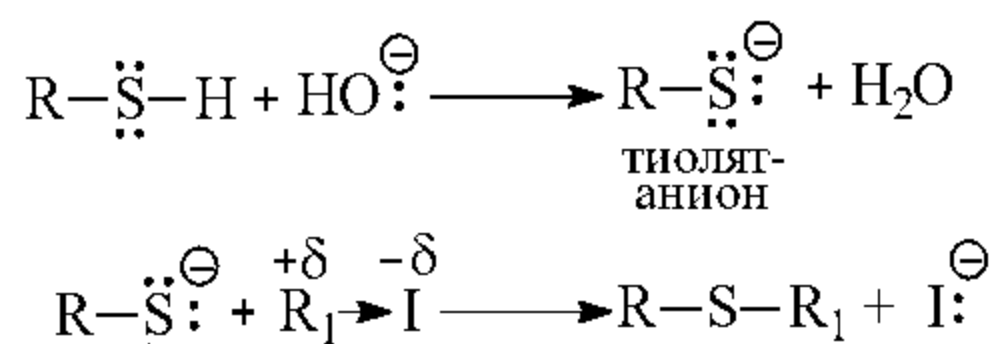
В условиях реакции протонируется более основная гидроксильная группа спирта, которая далее вступает в S_N -реакцию с нуклеофильным тиолом. При этом в качестве кислотного катализатора может выступать сам тиол:



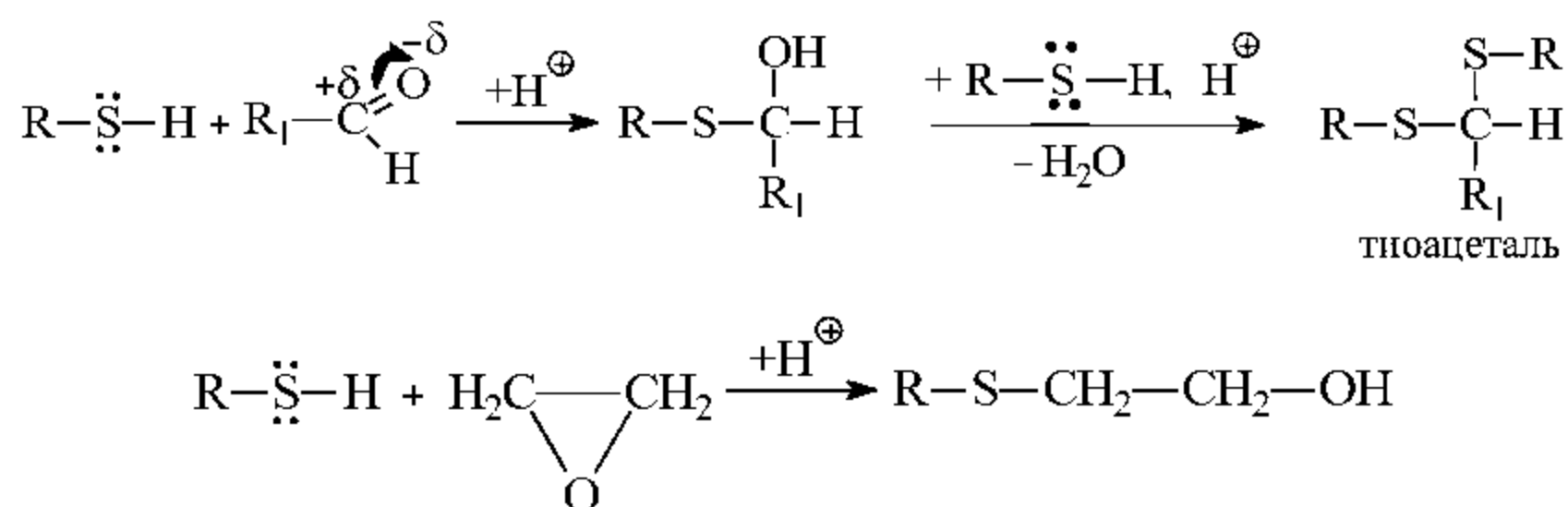
Реакции с алкилгалогенидами протекают в щелочной среде с образованием в условиях процесса меркаптид-аниона, обладающего более высокими нуклеофильными свойствами:



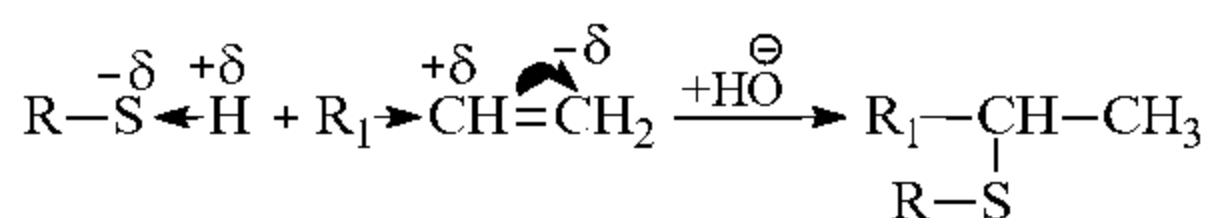
Механизм реакции:



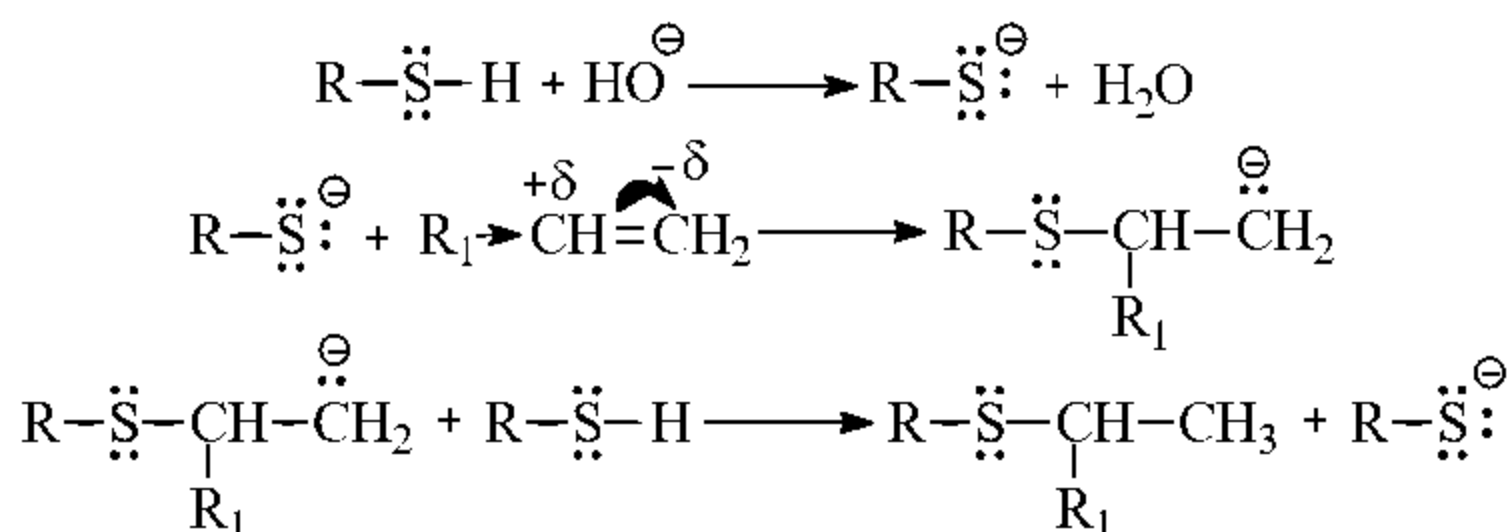
Нуклеофильные свойства тиолов проявляются и в реакциях взаимодействия с оксосоединениями и α -окисями:



Как и спирты, тиолы реагируют с алкенами с образованием тиоэфиров (сульфи-дов). Однако, в отличие от спиртов, реакция легче идет в щелочной среде по A_N -механизму с промежуточным образованием более реакционноспособного тиолят-аниона:



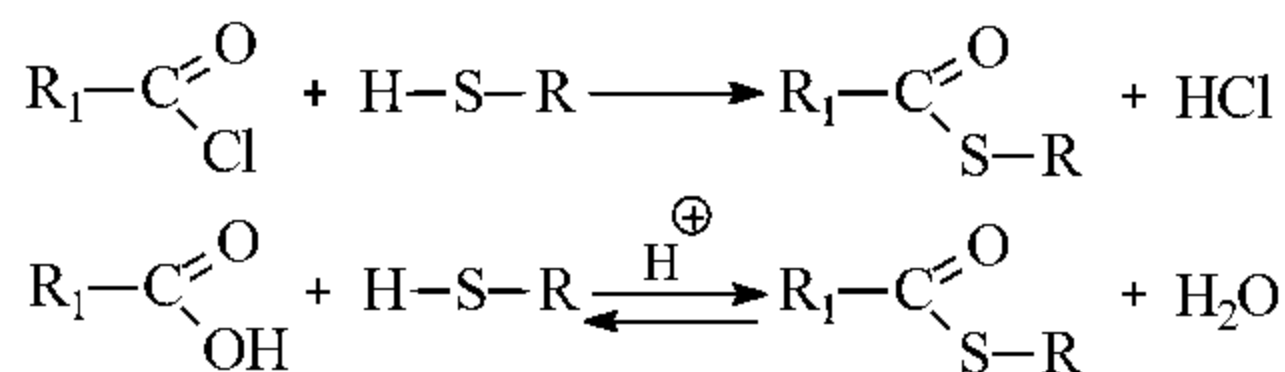
Механизм реакции:



При наличии в молекуле алкена электроотрицательного заместителя реакция идет с большей скоростью из-за делокализации отрицательного заряда на атоме углерода.

13.5.2.2. Реакции ацилирования

При взаимодействии тиолов с ацилирующими реагентами (карбоновыми кислотами, ангидридами и хлорангидридами кислот) образуются эфиры тиоловых кислот:

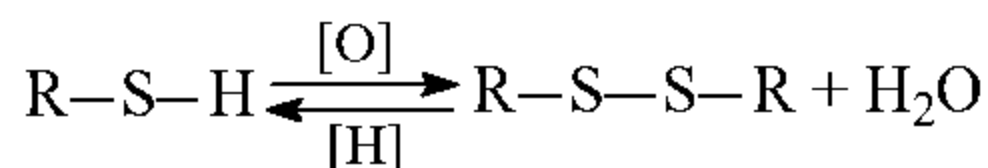


Механизм реакции этерификации карбоновых кислот тиолами аналогичен реакции взаимодействия со спиртами.

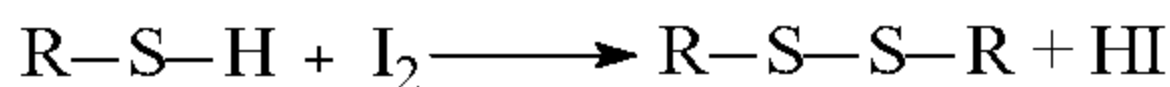
13.5.3. Реакции окисления и восстановления. Гомолитическое расщепление S—H-связи

В отличие от спиртов, тиоспирты легко окисляются.

В условиях мягкого окисления такие окислители, как O_2 , H_2O_2 , I_2 и др., окисляют тиолы до дисульфидов, которые в присутствии восстановителей ($\text{HCl} + \text{Zn}$) вновь превращаются в тиолы:



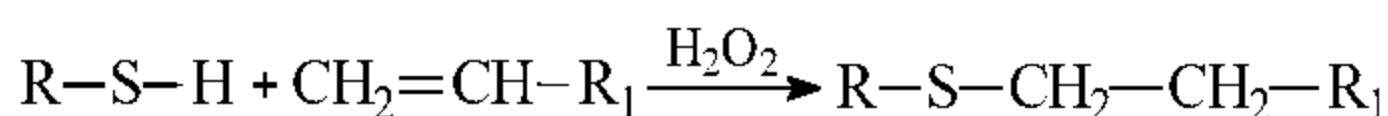
Окисление тиолов иодом протекает количественно, и эту реакцию можно использовать при титриметрическом анализе тиоспиртов:



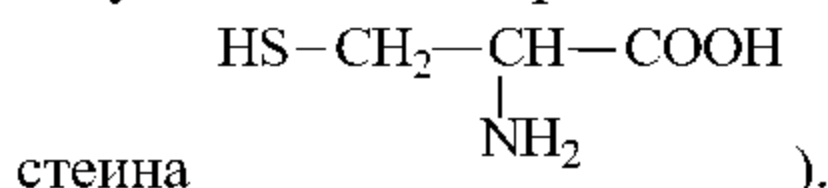
Образование дисульфидной связи в условиях мягкого окисления по радикальному механизму, по-видимому, связано с промежуточным образованием относительно устойчивых тиорадикалов и последующей их рекомбинацией до дисульфидов.

В связи с большей стабильностью фентиольных радикалов тиофенолы окисляются легче, чем фенолы, что позволяет использовать их в качестве антиоксидантов (например, в производстве резинотехнических изделий, не контактирующих с пищевыми продуктами).

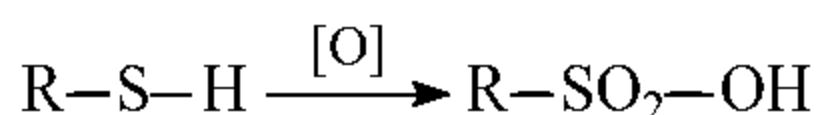
Гомолитическое расщепление сульфгидрильной связи тиолов при взаимодействии с радикалами обуславливает возможность присоединения меркаптанов к алкенам по радикальному механизму против правила Марковникова:



Относительная стабильность тиорадикала способствует применению тиолов в качестве регуляторов молекулярной массы полимера при радикальной полимеризации алкенов (например, додецилмеркаптан $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) и в качестве ингибиторов или радиопротекторов радикальных процессов в живых организмах, происходящих при радиационном облучении за счет радиолитического распада воды (например, серосодержащие аминокислоты типа цистеина).

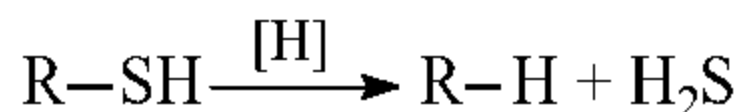


Окисление тиолов в более жестких условиях и более сильными окислителями (HNO_3 , KMnO_4) превращает меркаптаны в сульфокислоты:

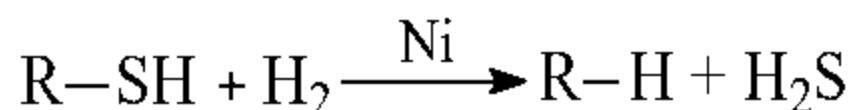


В щелочной среде скорость окисления увеличивается из-за увеличения восстановительных свойств атома серы в образующемся тиолят-анионе.

При восстановлении тиолы превращаются в соответствующие углеводороды:

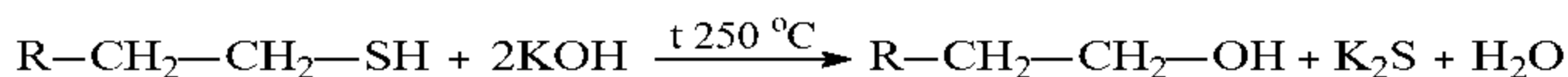


Гидрирование тиолов используют в промышленности для «обессеривания» нефти:



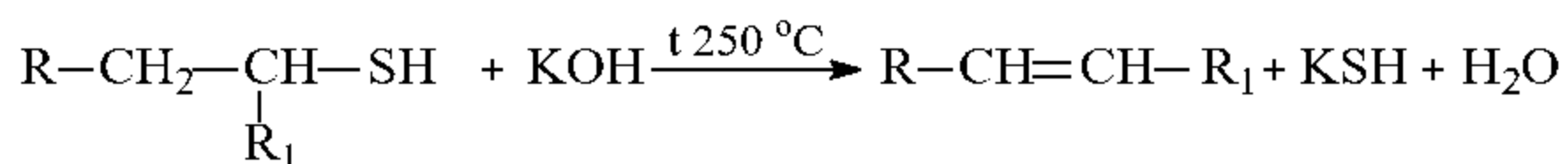
13.5.4. Реакции гидролиза и элиминирования

Гидролиз тиола легче всего протекает при высокой концентрации щелочи и нагревании:



В процессе гидролиза тиол превращается в тиолят-анион, который далее вступает в реакцию нуклеофильного замещения с гидроксил-анионом. При нагревании алкантиола

в присутствии низкой концентрации щелочи преимущественно протекает реакция элиминирования:



Образованию алкена способствует увеличение числа алкильных заместителей у атома углерода, связанного с SH-группой.

13.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение меркаптанов

Метилмеркаптан (метантиол) CH_3SH — газ с отвратительным запахом. Растворяется в воде, спирте, эфире. Получают взаимодействием CH_3OH с H_2S в паровой фазе в присутствии катализатора Al_2O_3 . Применяется в производстве аминокислот (метионина), в качестве одоранта топлива и бытового газа.

Додецилмеркаптан (лаурилмеркаптан) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ — жидкость с неприятным запахом. Не растворяется в воде, растворяется в спирте, эфире, углеводородах. Применяется в качестве регулятора молекулярной массы синтетического каучука при эмульсионной полимеризации. Раздражает кожу.

Тиофенол (фенилмеркаптан) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ — жидкость с неприятным запахом. Не растворяется в воде, легко растворяется в органических растворителях. Получается восстановлением бензолсульфохлорида цинком в серной кислоте. Применяется в качестве инсектицидов, фунгицидов.

В природе тиольные группы входят в состав белковых цепей ферментов и обеспечивают их каталитическую активность.

14.1.4. Химические свойства сульфидов

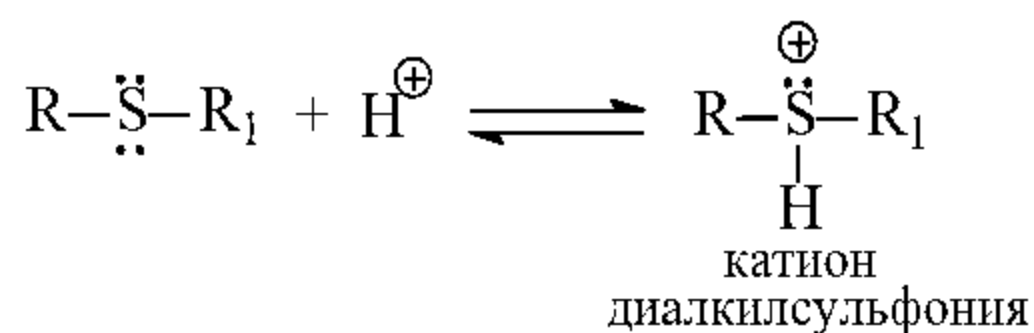
14.1.4.1. Основно-нуклеофильные свойства

Наличие в составе молекулы сульфида атома серы со свободными парами электронодонорных электронов придает основно-нуклеофильные свойства этим соединениям при взаимодействии с сильными кислотами, солями *d*-металлов и такими электрофильными реагентами, как алкилгалогениды и диалкилсульфаты.

Как и в тиолах, основные и нуклеофильные свойства атома серы зависят от природы углеводородного радикала. Если атом серы соединен с винильным радикалом или бензольным кольцом, то *n*- π -сопряжение неподеленной пары электронов серы с π -связью ослабляет электронодонорные свойства сульфидов (см. раздел «Тиолы и тиофенолы»).

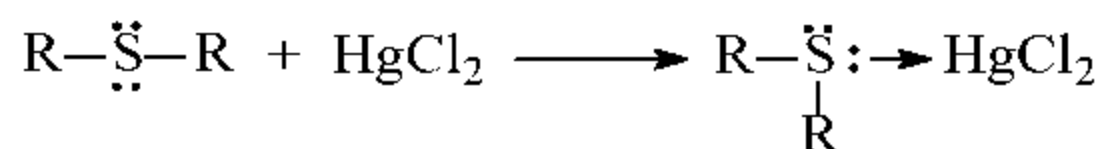
1. Основность.

Присоединение протона к сульфидам происходит с меньшей скоростью по сравнению с простыми эфирами из-за менее выраженных основных свойств атома серы:



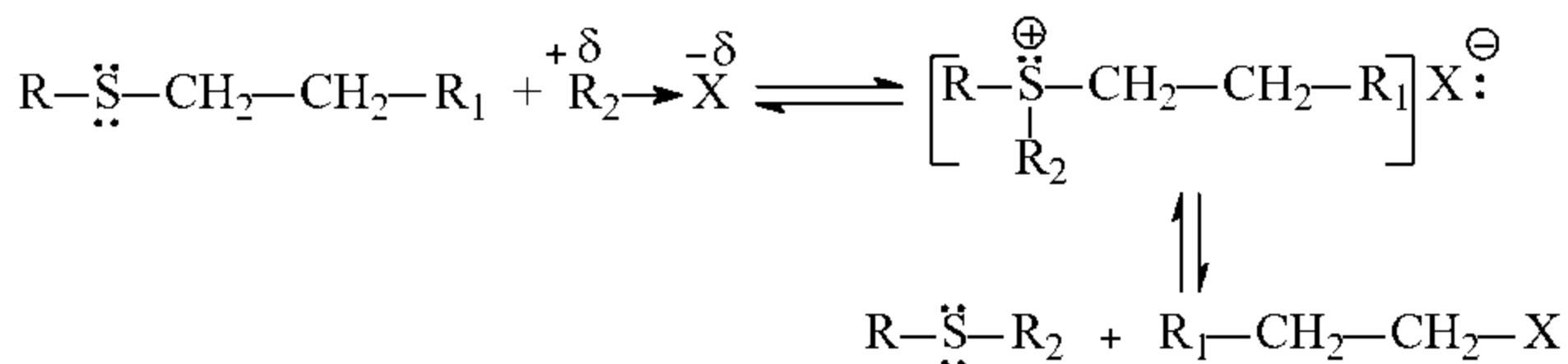
2. Образование комплексных соединений.

Сульфиды с HgCl_2 и другими солями *d*-металлов образуют комплексные соединения:



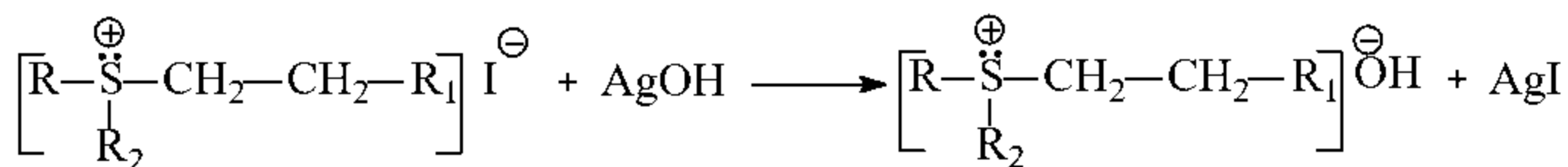
3. Реакции алкилирования.

Алкилгалогениды реагируют с сульфидами по обратимой реакции с промежуточным образованием сульфониевых солей:

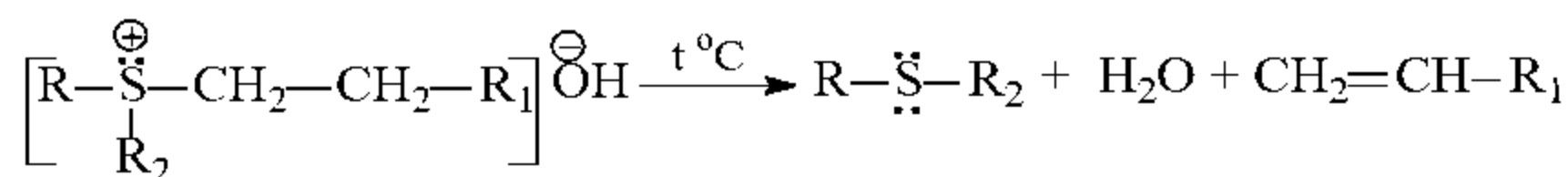


Сульфиды могут содержать как алкильную, так и арильную группу.

Образующиеся соли реагируют с основаниями с образованием сильноосновных гидроокисей сульфония:



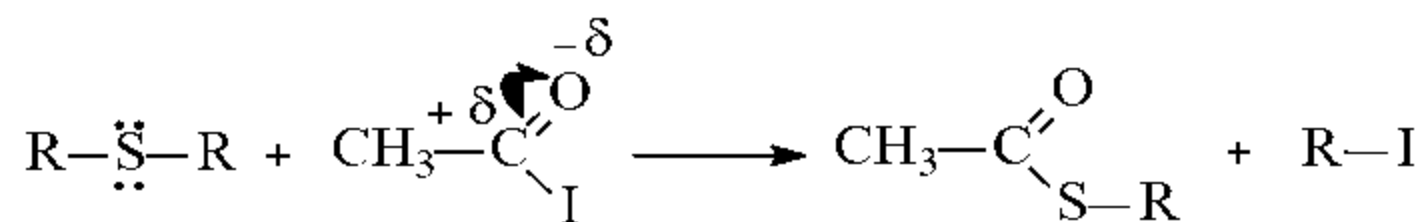
При нагревании гидроокиси триалкилсульфония (как и гидроокиси тетраалкил-аммония) разлагаются с образованием дисульфида, воды и алкена наиболее разветвленного строения (правило А. Гофмана):



4. Реакции ацилирования.

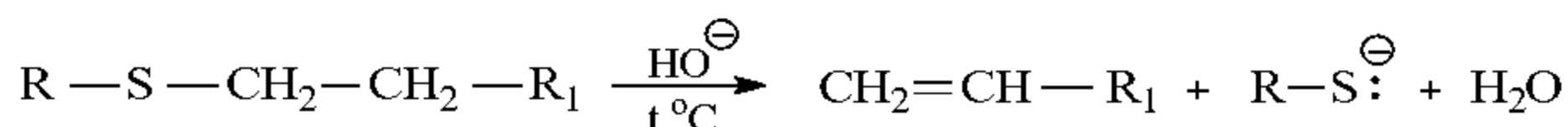
Сульфиды практически не реагируют с обычными ацилирующими реагентами.

Под действием ацетилиодида — наиболее реакционного ацетилгалогенида — сульфиды медленно превращаются в эфиры тиокислоты:



14.1.4.2. Элиминирование

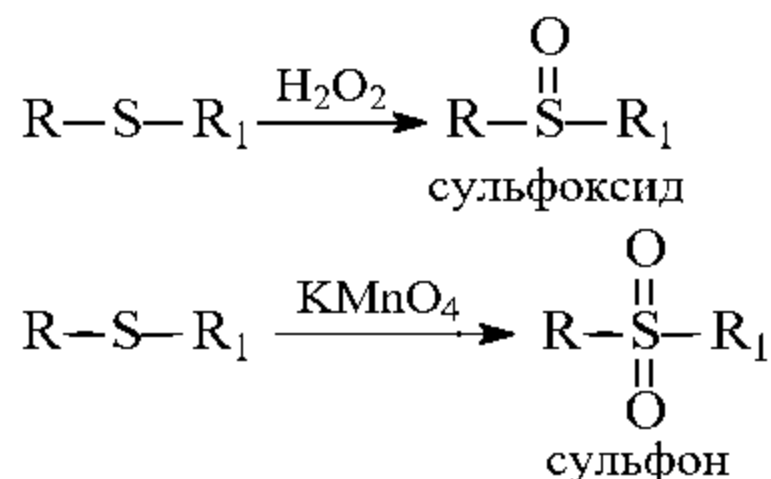
Сульфиды в присутствии щелочей при нагревании расщепляют C—S-связь с образованием алкенов:



14.1.4.3. Окисление

Присутствие легко окисляющегося атома серы в молекулах сульфидов придает им восстановительные свойства.

При окислении сульфидов слабыми окислителями образуются сульфоксиды, сильными — сульфоны:

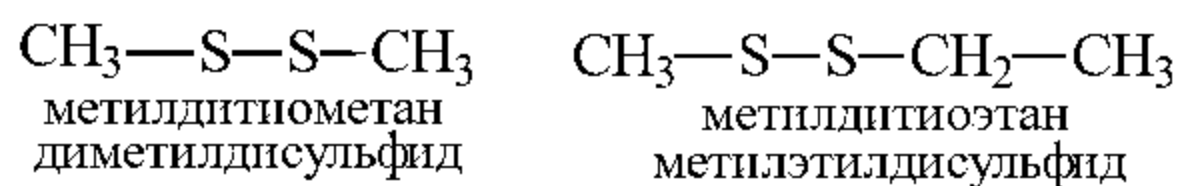


14.2. Дисульфиды

К дисульфидам относят замещенные H_2S_2 алкильными или арильными углеводородными радикалами:

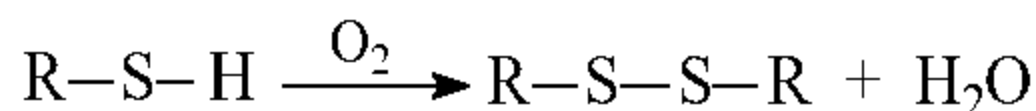


Названия дисульфидов строятся аналогично названиям сульфидов с названиями сульфидов с использованием суффикса –дитио- или окончания -дисульфид:

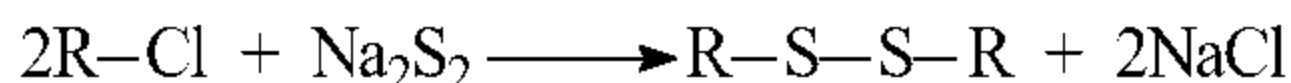


14.2.1. Способы получения дисульфидов

1. Окислением сульфгидрильных соединений O_2 , H_2O_2 , I_2 и другими окислителями:



2. Алкилированием Na_2S_2 :

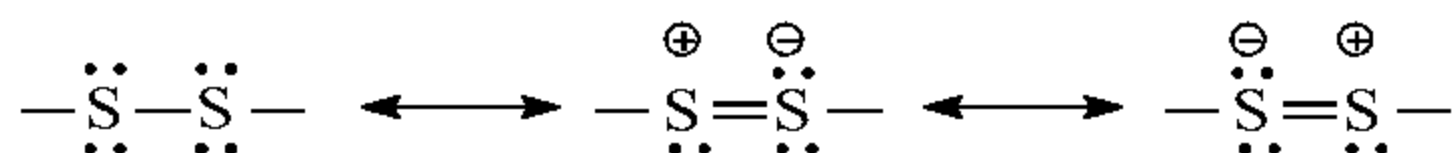


14.2.2. Физические свойства дисульфидов

Дисульфиды являются жидкостями с неприятным запахом.

14.2.3. Электронное строение и химические свойства дисульфидов

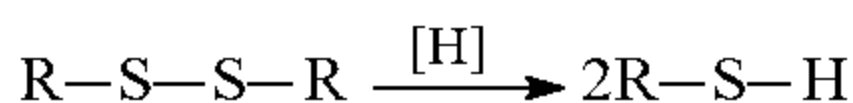
Дисульфиды (в отличие от перекисей) являются устойчивыми соединениями из-за более высокой энергии диссоциации S–S-связи благодаря сопряжению неподеленных пар электронов одного атома серы с вакантной *d*-орбиталью другого атома (*n*–*d*-сопряжение):



В химических реакциях дисульфидная связь может разрываться гомолитически или гетеролитически, реагировать с окислительными реагентами за счет восстановительных свойств серы, выступать в качестве окислителя.

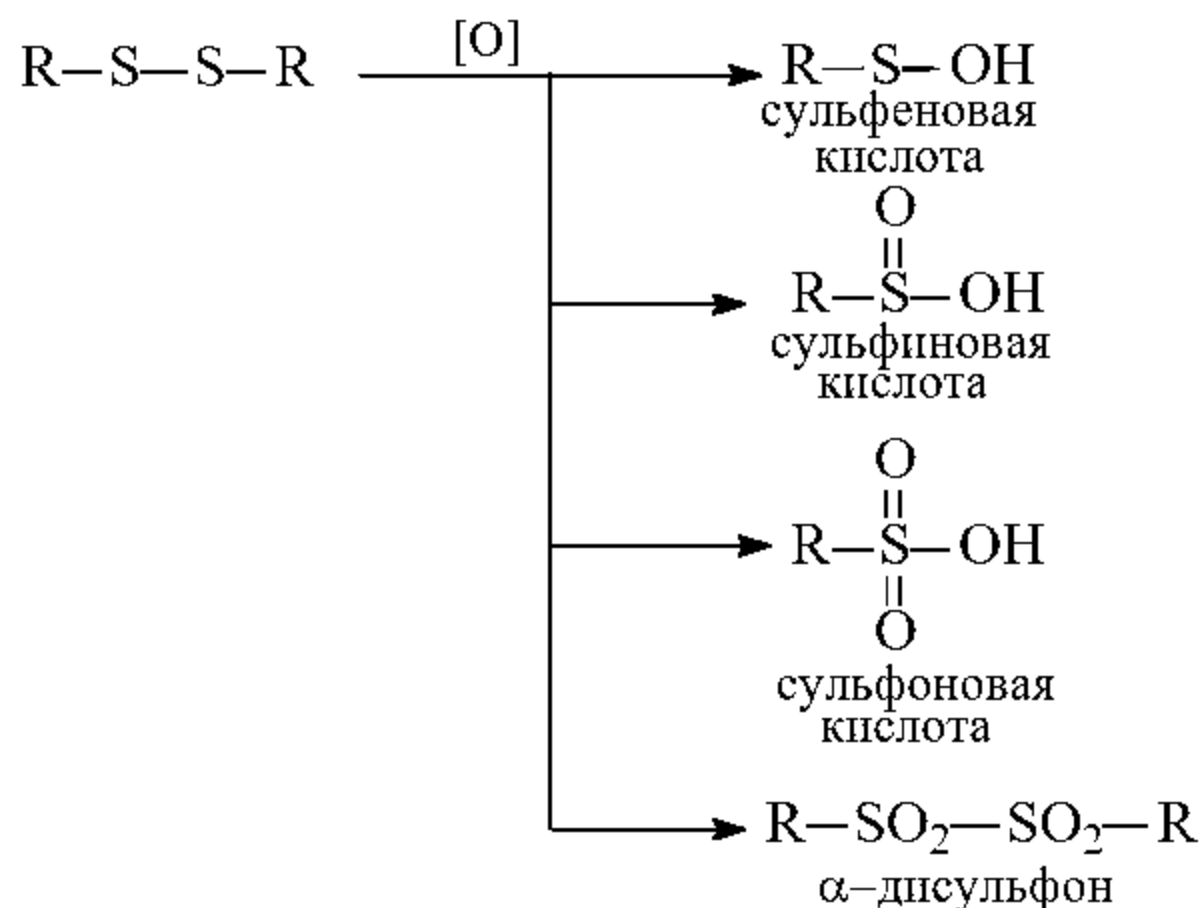
14.2.3.1. Восстановление

В присутствии восстановителей (например, атомарный водород, образующийся при взаимодействии соляной кислоты и цинка, аскорбиновой кислоты в восстановленной форме) дисульфиды восстанавливаются до тиолов:



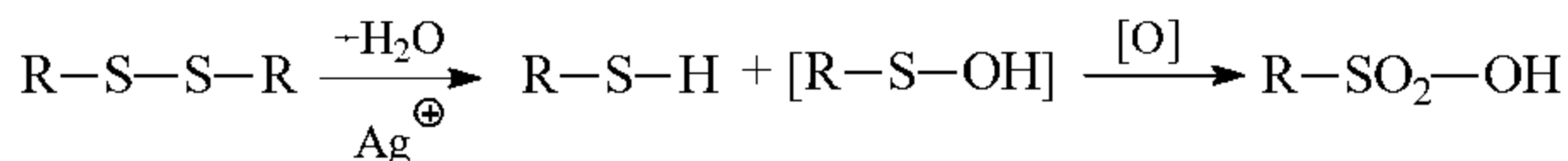
14.2.3.2. Окисление

Окислители превращают сульфиды в серосодержащие кислоты. Состав продуктов реакции определяется природой окислителя и условиями процесса:

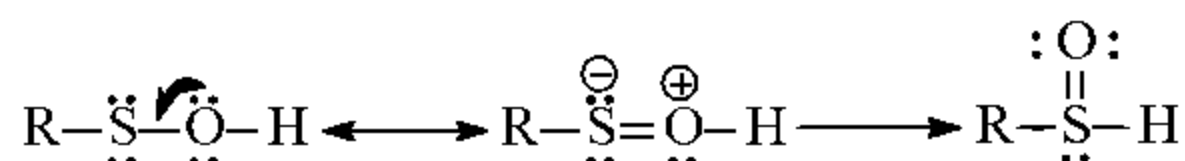


14.2.3.3. Гидролиз

Сульфиды гидролизуются водой в присутствии солей ртути или серебра с образованием тиолов и неустойчивой сульфеновой кислоты, которая в условиях реакции окисляется до сульфокислоты:

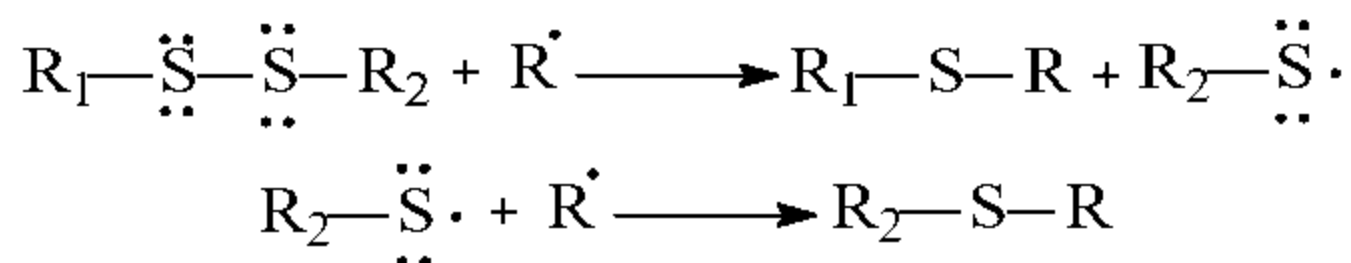


Пониженная стабильность сульфеновой кислоты, по-видимому, связана с повышенными кислотными свойствами гидроксильного атома водорода из-за *n*–*d*-сопряжения, так как ее алкилзамещенные являются устойчивыми соединениями:



14.2.3.4. Гомолитическое расщепление дисульфидной связи

В присутствии радикалов дисульфиды разлагаются с образованием тиорадикалов, обладающих меньшей реакционной способностью:



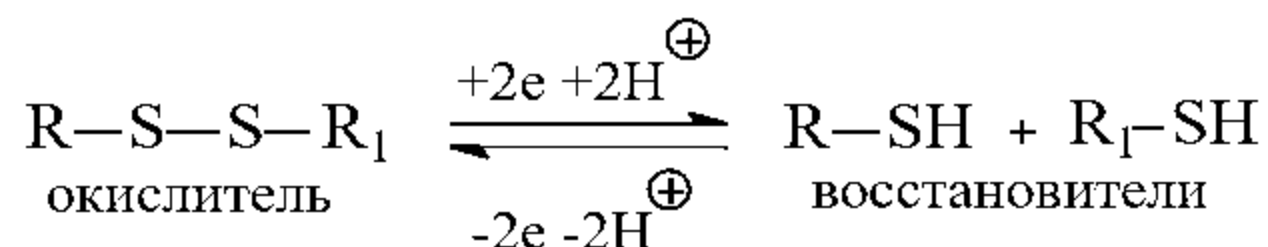
Указанная реакция позволяет применять дисульфиды для ингибирования радикальных процессов.

14.3. Отдельные представители, распространение в природе и применение сульфидов и дисульфидов

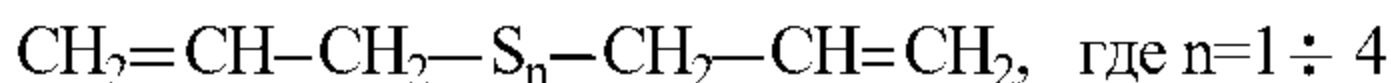
Диметилсульфид (метилсульфид) $(CH_3)_2S$ — жидкость с неприятным запахом. Растворяется в спирте, эфире, не растворяется в воде. Получается при взаимодействии CH_3Cl с K_2S в метаноле и как побочный продукт при сульфатной варке целлюлозы. Применяется как одорант для природного газа и в производстве диметилсульфоксида, широко используемого в качестве растворителя.

Диаллилсульфид (аллилсульфид) $(CH_2=CH-CH_2)_2S$ — жидкость с запахом чеснока. Растворяется в спирте, эфире, четыреххлористом углероде, не растворяется в воде. Получают взаимодействием аллилхлорида с K_2S . Является компонентом синтетического чесночного масла.

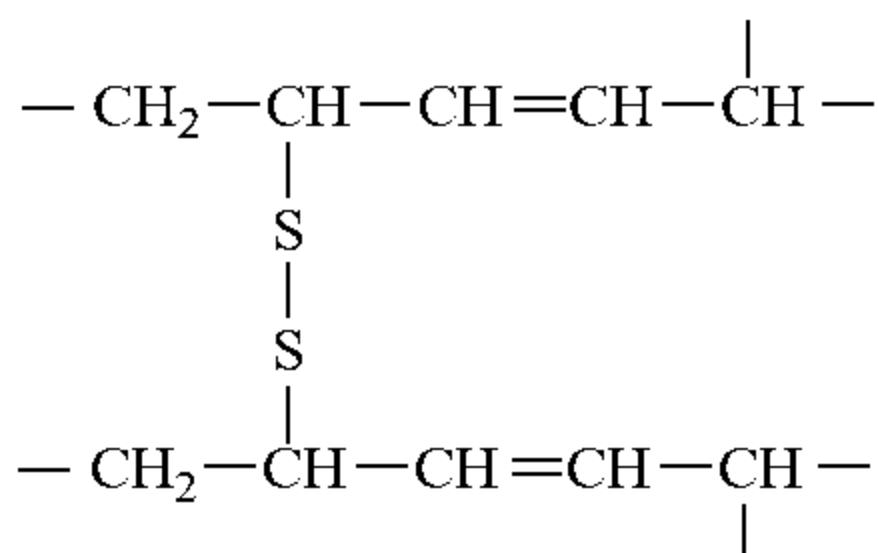
В природе сульфидные и дисульфидные группы входят в состав многих аминокислот, белков и полипептидных гормонов (например, инсулина). Некоторые окислительно-восстановительные реакции природных дисульфидов основаны на превращении:



Характерный запах лука и чеснока обуславливают различные серосодержащие соединения. В соке чеснока содержатся сульфиды, ди-, три- и тетрасульфиды аллила:



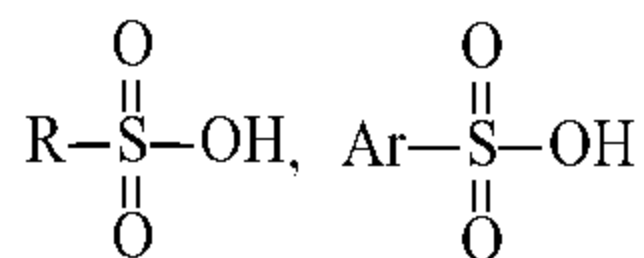
Дисульфидные связи между макромолекулами дивинильных и изопреновых каучуков в резине обеспечивают поперечное химическое соединение молекулярных цепей, придавая определенное пространственное строение и физико-химические свойства полимеру:



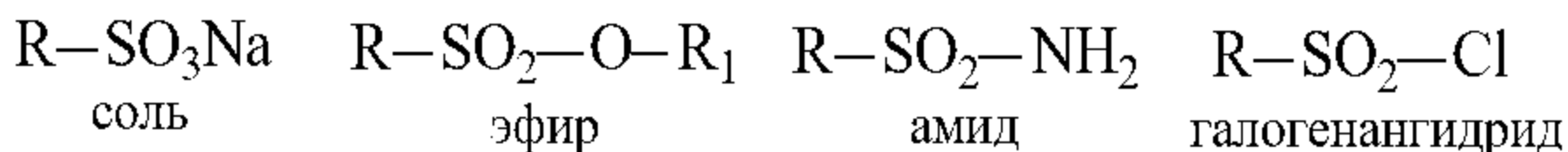
Аналогичные поперечные дисульфидные связи между макромолекулами аминокислот имеются в таких продуктах питания, как мясо и мясные изделия, хлебобулочные изделия, вырабатываемые из дрожжевого теста.

ГЛАВА 15. СУЛЬФОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

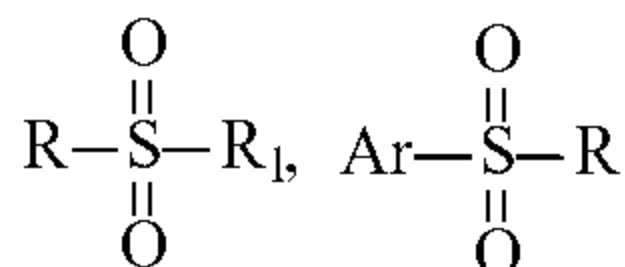
К сульфокислотам относят производные алифатических или ароматических углеводородов, содержащие сульфогруппу $-\text{SO}_2\text{OH}$:



Производными сульфокислот являются соли, эфиры, амиды, галогенангидриды:

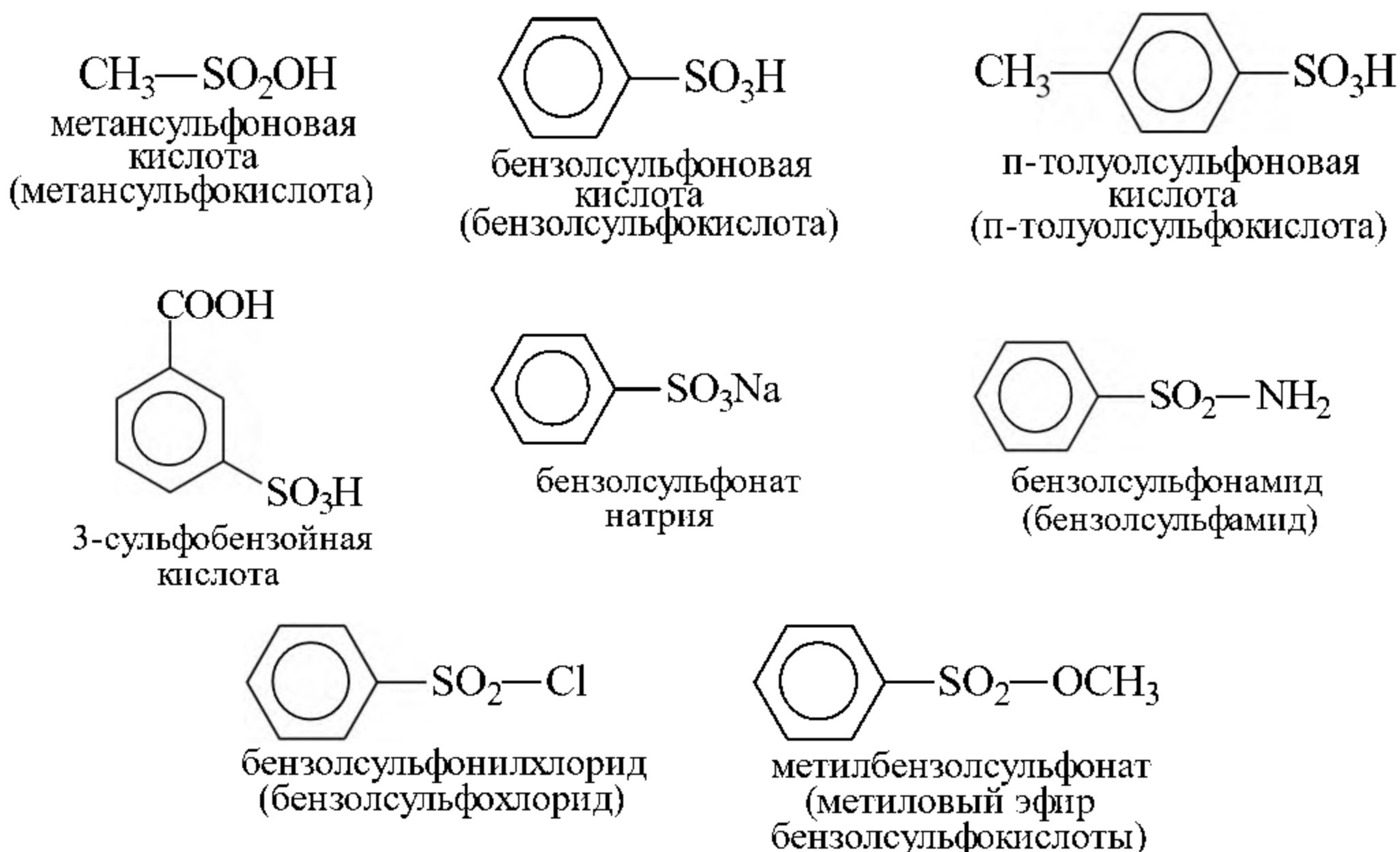


Сульфокислоты можно рассматривать как производные серной кислоты, в которой одна гидроксильная группа замещена на углеводородный радикал; замещение двух гидроксильных групп углеводородными радикалами приводит к образованию сульфонов:



15.1. Номенклатура. Изомерия

По номенклатуре ИЮПАК присутствие сульфогруппы в молекуле обозначается добавлением к названию соответствующего углеводорода окончания -сульфоновая кислота или -сульфокислота, если сульфогруппа является старшей. При наличии в соединении более старшей функциональной группы сульфогруппа обозначается приставкой сульфо-:



Изомерия сульфокислот обусловлена строением углеводородного радикала и местом нахождения сульфогруппы в структуре молекулы.

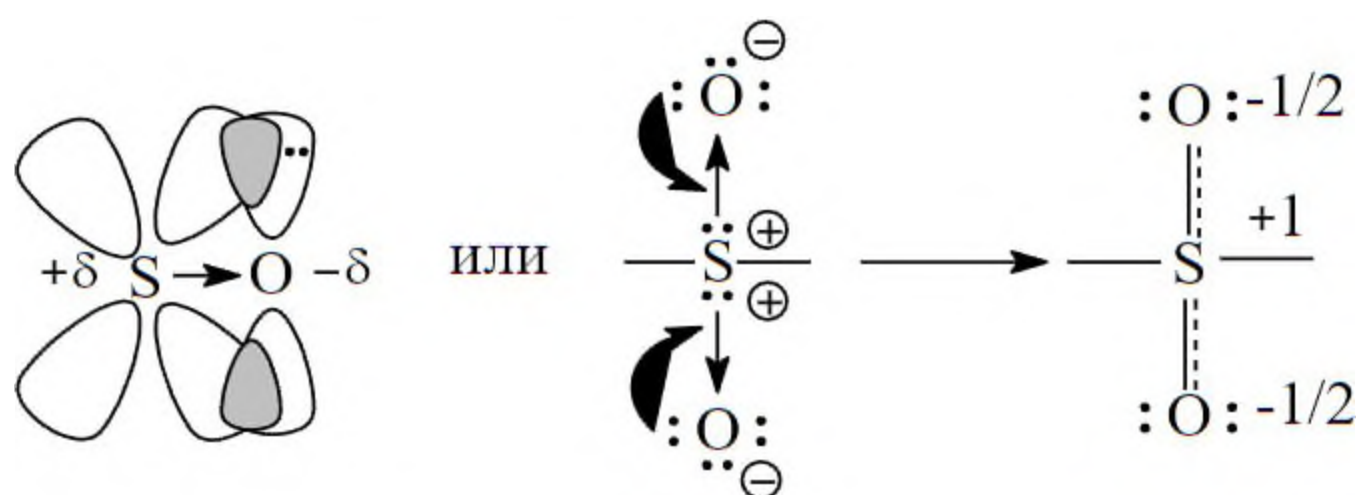
15.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций сульфокислот и их производных

Замена атома водорода в углеводороде на электроотрицательную сульфогруппу создает в молекуле высокий дипольный момент и вызывает значительную поляризацию связей.

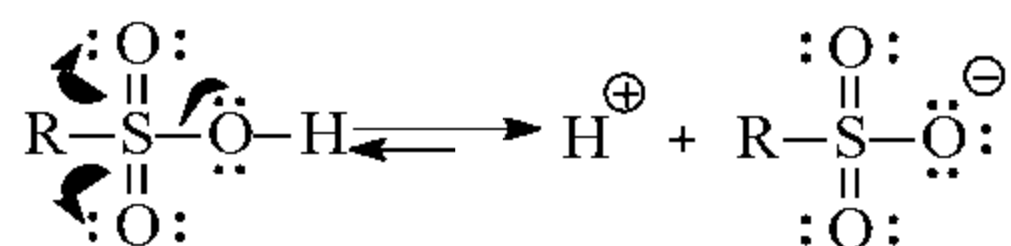
Присутствие сульфогруппы придает молекуле такие типичные свойства серной кислоты, как высокая кислотность, способность образовывать прочные гидраты с водой и высокая растворимость сульфокислот в воде, высокие дипольные моменты молекул и возможность разложения при нагревании до температуры кипения.

При рассмотрении электронного строения сульфогруппы необходимо иметь в виду, что в кратных S=O-связях σ -связь образована за счет донорно-акцепторного взаимодействия орбитали атома серы с неподеленной парой электронов и вакантной орбитали атома кислорода с образованием положительного заряда на атоме серы и отрицательного — на атоме кислорода.

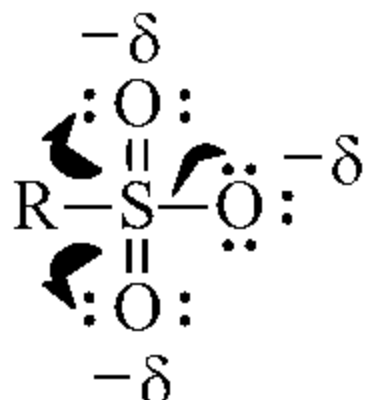
Дополнительное боковое перекрывание неподеленной пары электронов на p -орбитали отрицательно заряженного кислорода с вакантной d -орбиталью положительно заряженной серы уменьшает величину образовавшихся зарядов на атомах и приводит к π -связи с частичным двоевязанным характером:



Исходя из распределения электронной плотности в сульфогруппе следует, что высокие кислотные свойства OH-группы обусловлены n - π -сопряжением неподеленной пары электронов гидроксильного атома кислорода с двумя соседними π -связями (статический фактор процесса кислотной диссоциации):

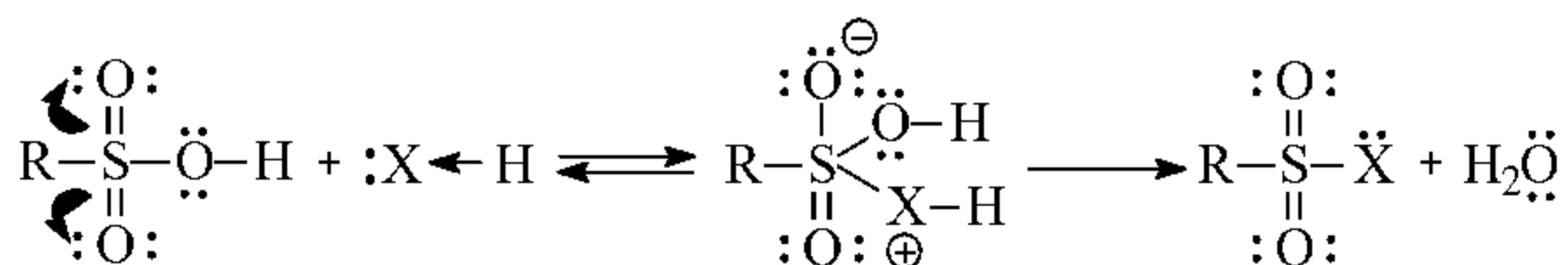


Образующийся сульфонат-анион дополнительно стабилизируется за счет делокализации отрицательного заряда среди атомов молекулы (динамический фактор):

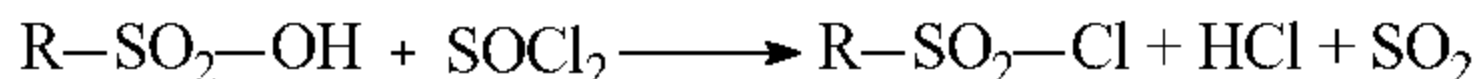


Повышенная электронная плотность на атомах кислорода S=O-связей придает им высокие основные свойства, а положительный заряд на атоме серы обуславливает его электрофильный характер.

Однако нуклеофильные реакции у атома серы тетраэдрического строения замещением гидроксильной группы идут более медленно по сравнению с карбоновыми кислотами, содержащими в качестве реакционного центра тригональный атом углерода:



Сульфокислоты легко реагируют по иному механизму только с такими хлорангидридами неорганических кислот, как SOCl_2 , PCl_5 или PCl_3 :



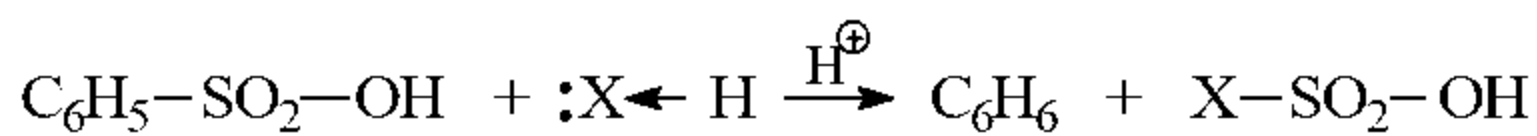
Амиды и эфиры сульфокислот получают только из более реакционноспособных к нуклеофильному замещению хлорангидридов.

Считается, что сульфогруппа обладает пониженной реакционной способностью по отношению к нуклеофильным реагентам из-за электростатического отталкивания между окружающими атомом серы атомами кислорода с высокой электронной плотностью и нуклеофильным реагентом, также имеющим повышенную электронную плотность, а иногда и отрицательный заряд.

Определенный вклад в низкую скорость реакций нуклеофильного замещения вносит и иной характер π -связи $\text{S}=\text{O}$ -групп.

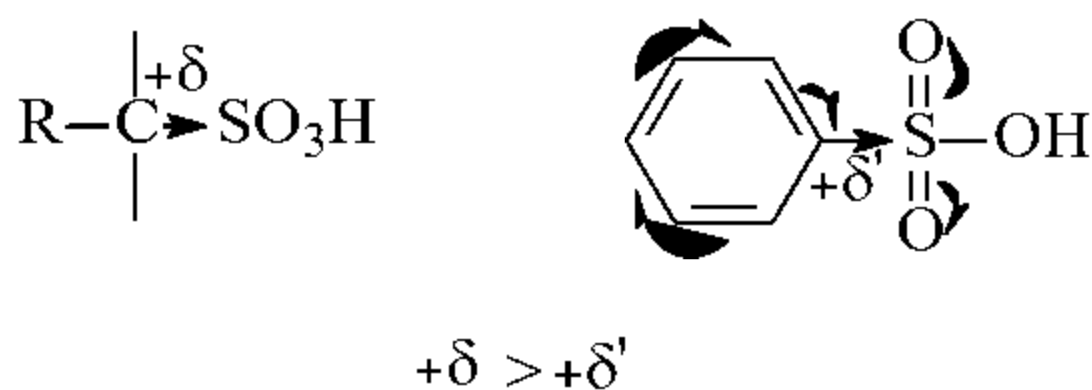
Замена гидроксила в сульфогруппе на атом хлора увеличивает электрофильные свойства серы и уменьшает электронную плотность на атомах кислорода $\text{S}=\text{O}$ -групп, что увеличивает скорость реакций нуклеофильного замещения.

Необходимо отметить, что нуклеофильному замещению у атома серы может подвергаться ароматический углеводородный радикал в присутствии кислотного катализатора:



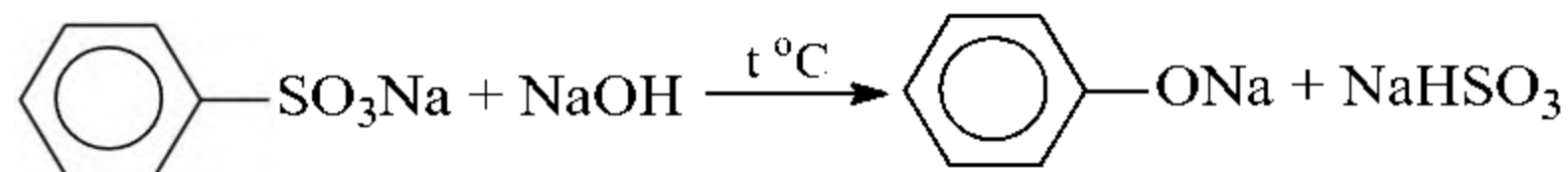
В условиях реакции ароматическое кольцо аренсульфокислоты присоединяет протон по электрофильному механизму с образованием σ -комплекса, который в присутствии избытка нуклеофильного реагента (например, воды) разлагается на ароматический углеводород и серную кислоту.

Наряду с электрофильным атомом серы молекулы сульфокислот содержат и электрофильный атом углерода, связанный с электроотрицательной сульфогруппой, обладающей сильными $-I$ - и $-M$ -эффектами:



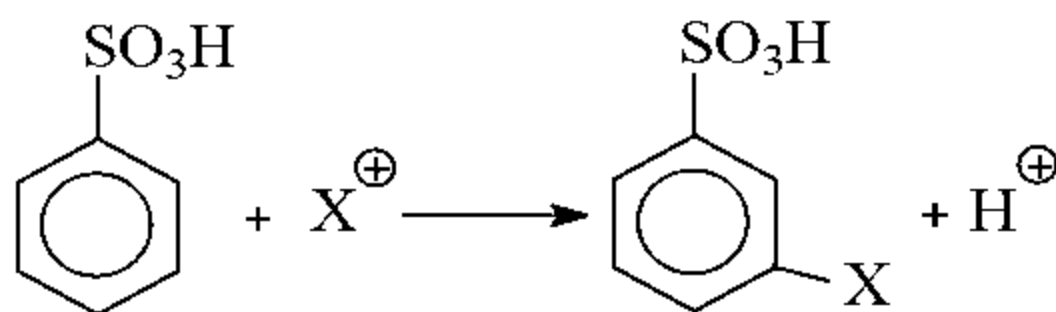
Присутствие в составе молекул сульфокислот электрофильного атома углерода и вытесняемой сульфогруппы в виде солей H_2SO_3 (из-за щелочной среды процесса) способствует протеканию реакций нуклеофильного замещения.

Чаще всего используют реакции нуклеофильного замещения сульфогруппы для ароматических сульфокислот, которые обычно проводятся при сплавлении арилсульфонатов калия или натрия со щелочными солями нуклеофильных реагентов:



Электроотрицательная сульфогруппа в ароматических углеводородах выступает в качестве ориентанта второго рода из-за $-I$ - и $-M$ -эффектов и уменьшает скорость реакций

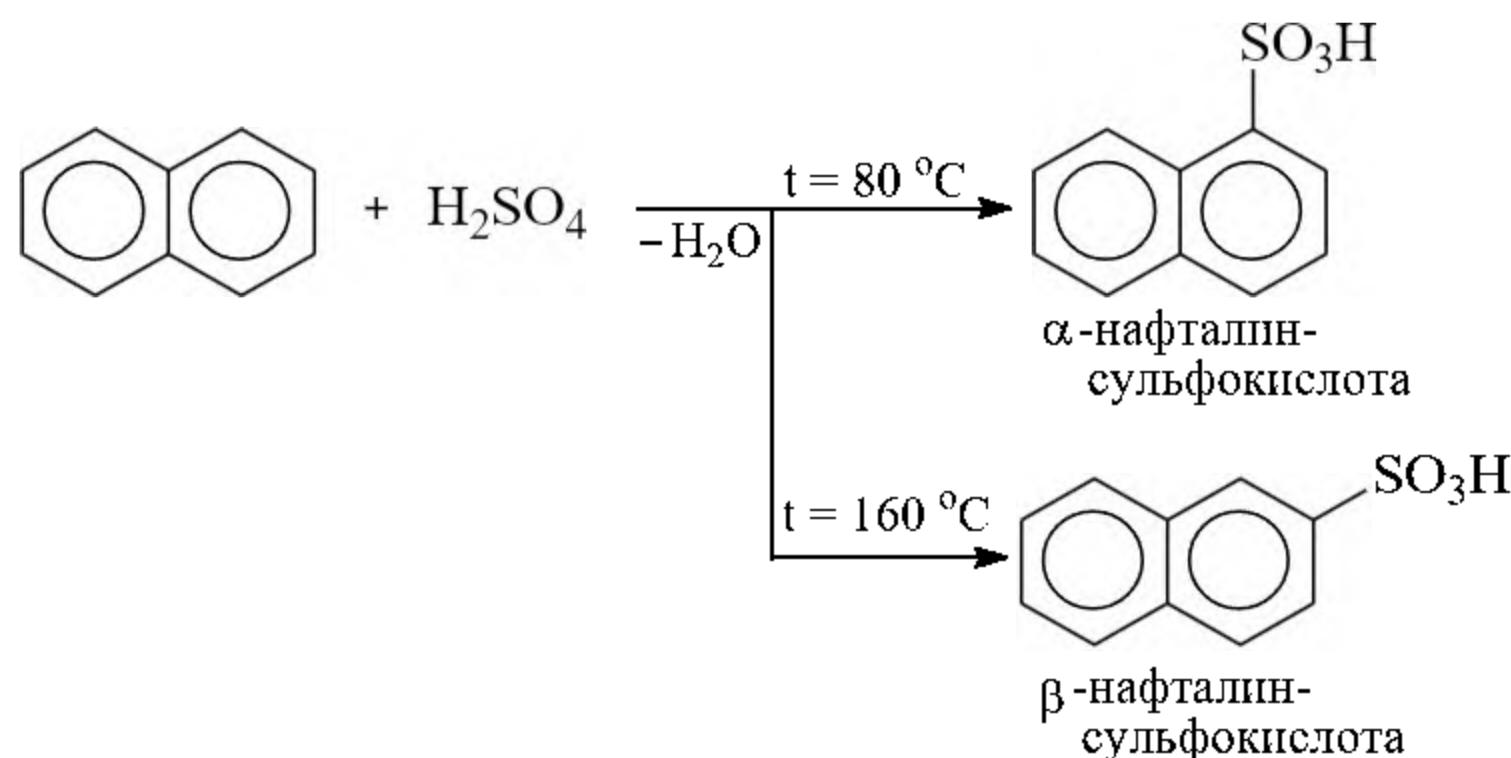
электрофильного замещения в ароматическом кольце, по сравнению с бензолом, с преимущественным образованием мета-изомеров:



15.3. Способы получения сульфокислот и их производных

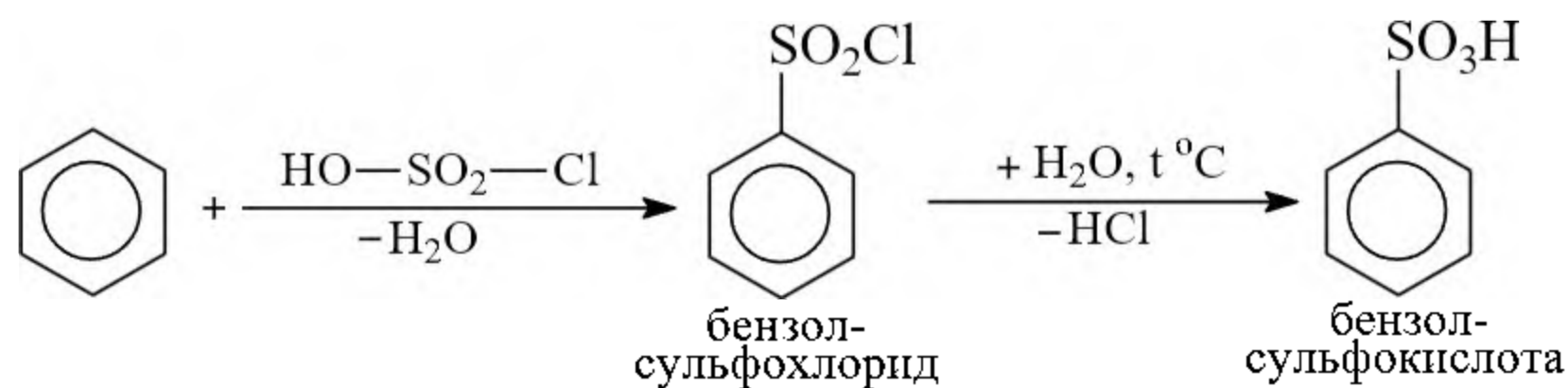
15.3.1. Сульфирование ароматических углеводородов

Ароматические сульфокислоты образуются при нагревании бензола или других ароматических углеводородов с концентрированной серной кислотой:



15.3.2. Сульфохлорирование ароматических углеводородов

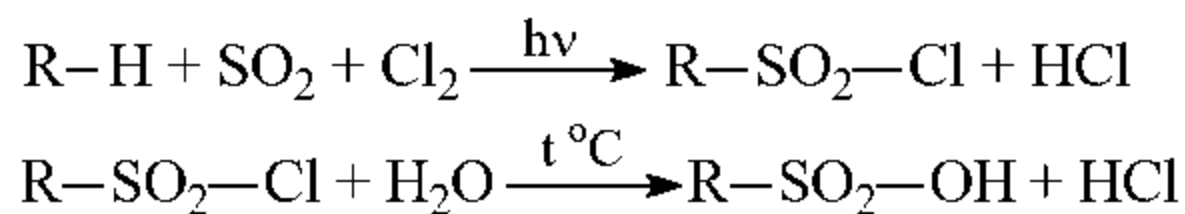
Из-за меньшей химической агрессивности сульфохлоридов ароматические углеводороды вначале обрабатывают хлорангидридом серной кислоты с получением арил-сульфохлорида, а далее кипячением с водой получают сульфокислоту:



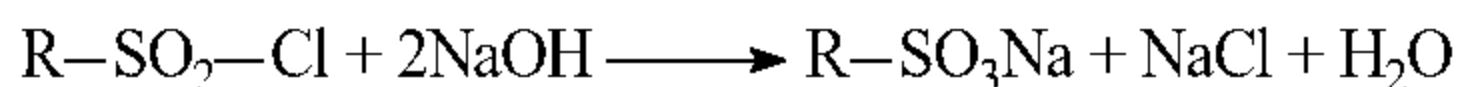
(подробнее условия реакций описаны в разделе «Арены»).

15.3.3. Сульфохлорирование алкановых углеводородов

В присутствии ультрафиолетового света алкановые углеводороды реагируют с сернистым ангидридом и хлором с образованием алкансульфохлоридов, а последующий их гидролиз приводит к образованию алкансульфокислот:

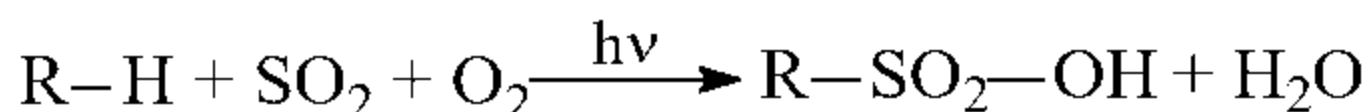


Взаимодействие алкансульфохлоридов со щелочами приводит к образованию алкансульфонатов, используемых в качестве синтетических моющих средств (СМС):



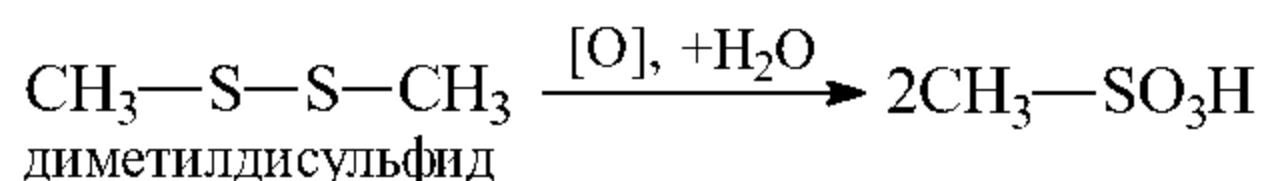
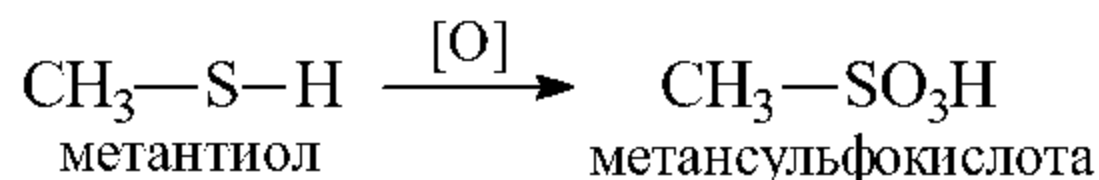
15.3.4. Сульфоокисление алкановых углеводородов

Алканы реагируют с сернистым ангидридом и кислородом при ультрафиолетовом облучении с образованием алкансульфокислот:



15.3.5. Окисление тиолов и дисульфидов

При окислении меркаптанов и дисульфидов сильными окислителями образуются сульфокислоты:



15.4. Физические свойства сульфокислот

Низшие алкансульфокислоты являются бесцветными жидкостями или кристаллическими соединениями (например, $t_{\text{пл}}$ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ равна 20°C), гигроскопичны, хорошо растворяются в воде, растворяются в полярных растворителях.

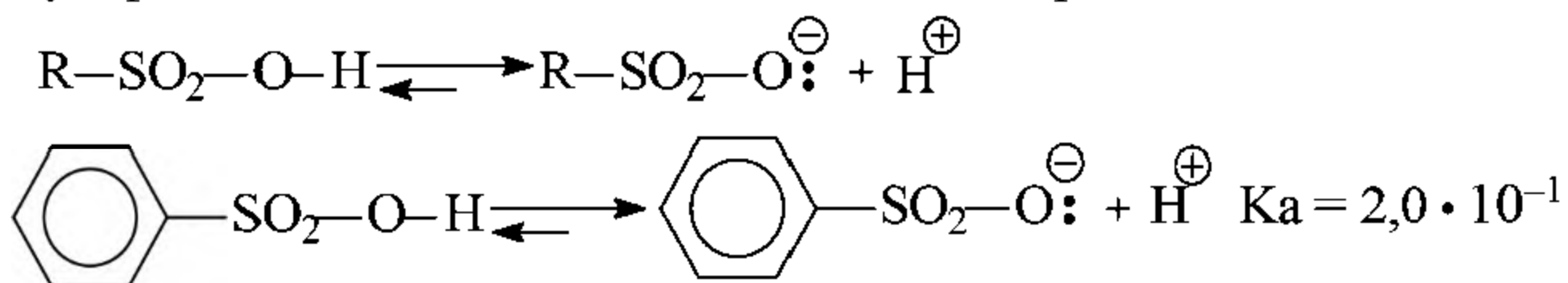
Ароматические сульфокислоты — бесцветные кристаллические вещества (например, $t_{\text{пл}}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ составляет 172°C), из-за поглощения паров воды из воздуха расплываются; хорошо растворяются в воде, спирте, плохо — в бензоле, эфире.

15.5. Химические свойства сульфокислот и их производных

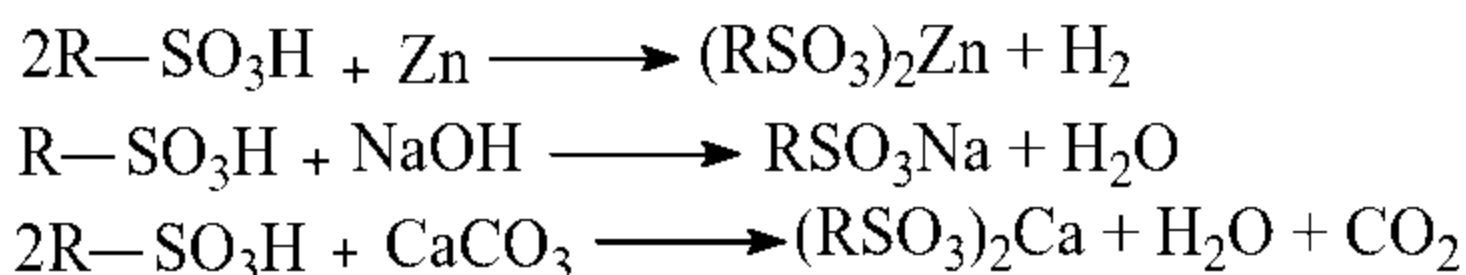
15.5.1. Химические свойства сульфокислотной группы

15.5.1.1. Кислотность сульфокислот. Образование солей

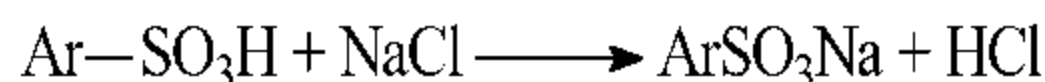
Сульфокислоты относятся к сильным кислотам, сравнимым с H_2SO_4 :



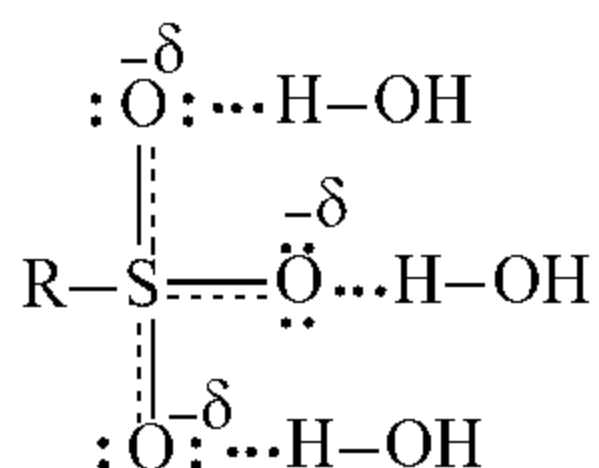
Сульфокислоты при взаимодействии с активными металлами, их гидроокисями и солями более слабых кислот образуют сульфонаты:



Натриевые соли сульфокислот можно выделить из водного раствора сульфокислоты прибавлением избытка хлористого натрия для удаления свободных и гидратированных сульфокислотой молекул воды:



Сульфонаты щелочных металлов — соли с ионной связью, которые полностью диссоциируют в воде с образованием сульфонат-анионов, обладающих хорошей растворимостью в воде за счет образования устойчивых гидратов:

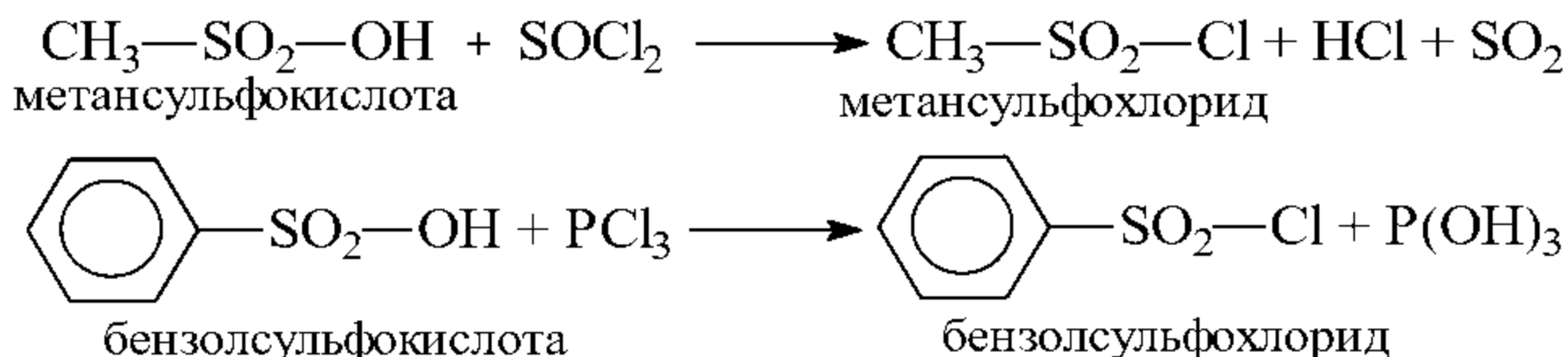


В связи с этим введение в состав углеводородных радикалов органических молекул гидрофильных сульфокислотных групп значительно повышает растворимость соединений в воде.

В алкан- и алкиларенсульфонатах щелочных металлов (K, Na) углеводородный фрагмент с числом атомов углерода от 6 до 17 придает этой части молекулы гидрофобные свойства, а сульфонатный — гидрофильные. Одновременное присутствие в молекуле гидрофобных и гидрофильных участков приводит к проявлению такими соединениями свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ).

15.5.1.2. Образование сульфохлоридов

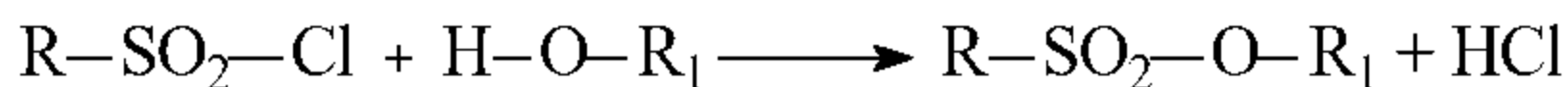
Сульфохлориды легко образуются при взаимодействии сульфокислот с такими хлорангидридами неорганических кислот, как SOCl_2 , PCl_3 или PCl_5 :



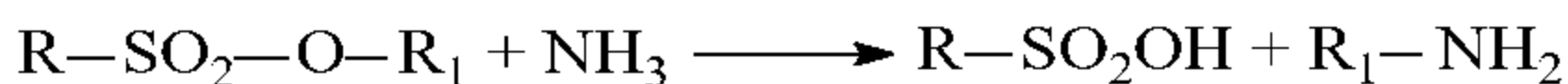
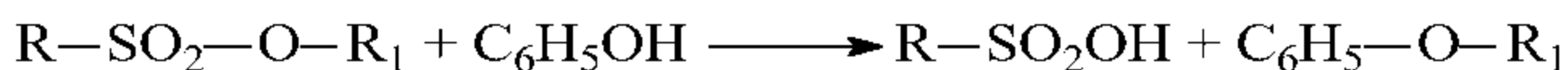
Хлорангидриды сульфокислот используют для получения амидов и сложных эфиров.

15.5.1.3. Образование сложных эфиров

В большинстве случаев получить сложные эфиры прямым взаимодействием сульфокислоты и спирта нельзя, и поэтому обычно сложные эфиры получают взаимодействием спиртов с более реакционноспособными сульфохлоридами:

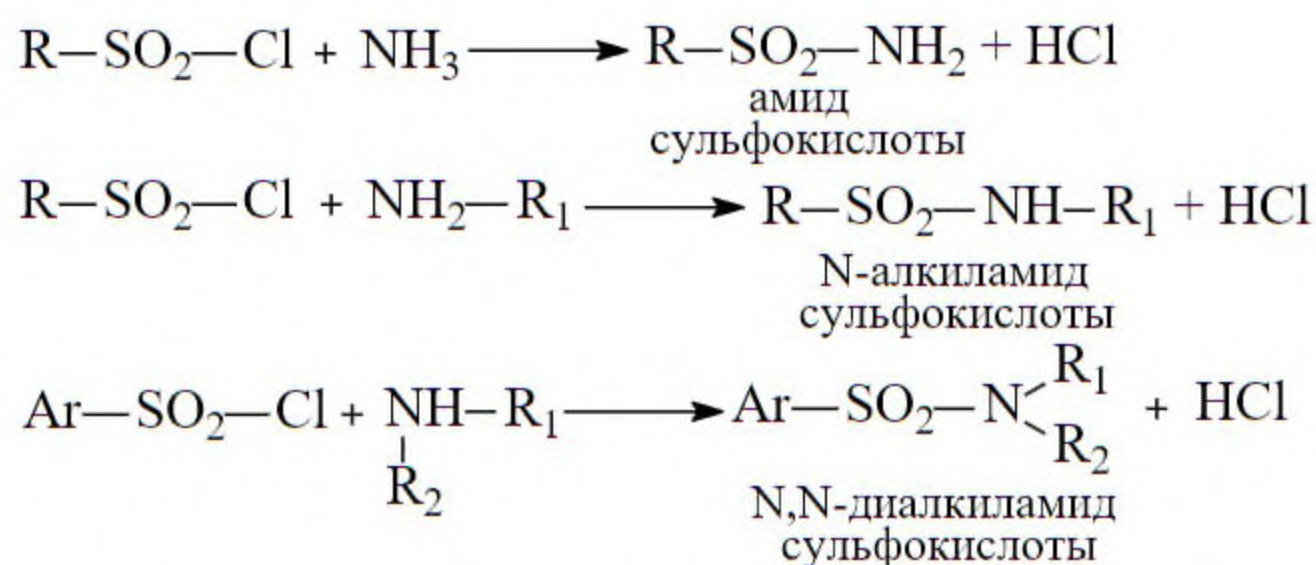


Алкилсульфонаты при взаимодействии с нуклеофильными реагентами расщепляют связь RSO_3-R_1 из-за легкости образования сульфосоединения и поэтому используются в качестве алкилирующих реагентов:



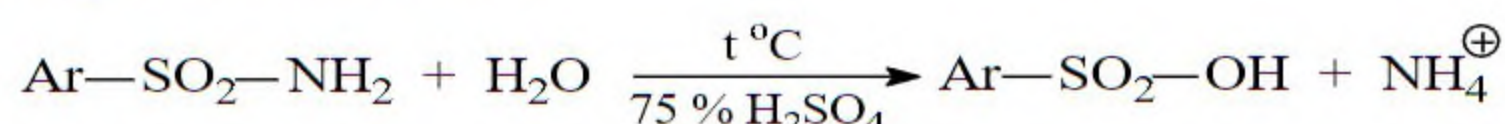
15.5.1.4. Образование амидов сульфокислот

При взаимодействии аммиака или аминов с сульфохлоридами образуются амиды сульфокислот (сульфамиды):



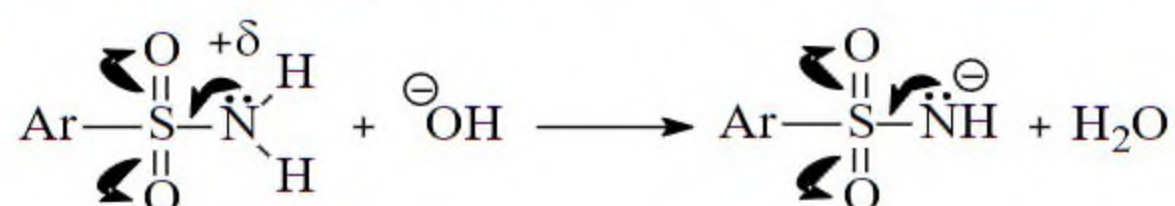
Сульфамиды обладают более низкой реакционной способностью, чем амиды карбоновых кислот, по отношению к нуклеофильным реагентам из-за блокирования атома серы электроотрицательными атомами кислорода и азота.

Гидролиз сульфамидов в кислой среде происходит медленнее, чем аналогичный гидролиз амидов карбоновых кислот:



Низкая скорость гидролиза сульфамидов и схожесть в строении с участвующей в биохимических превращениях организмов 4-аминобензойной кислоты позволяет использовать амиды ароматических сульфоокислот в качестве бактерицидных (противомикробных) фармацевтических препаратов (например, сульфаниламид — амид *n*-аминобензолсульфоновой кислоты).

В присутствии щелочи сульфамиды обладают заметной кислотностью:

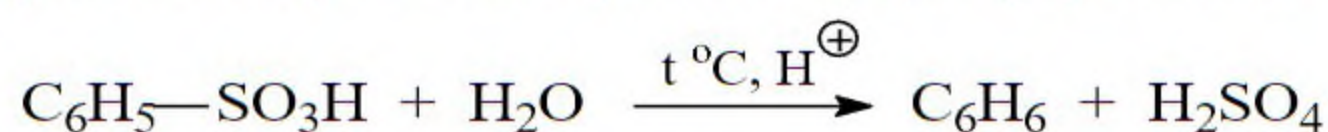


Кислотной диссоциации аминогруппы способствует делокализация образующегося отрицательного заряда.

15.5.2. Реакции замещения сульфогруппы в ароматических сульфоокислотах

15.5.2.1. Электрофильное замещение

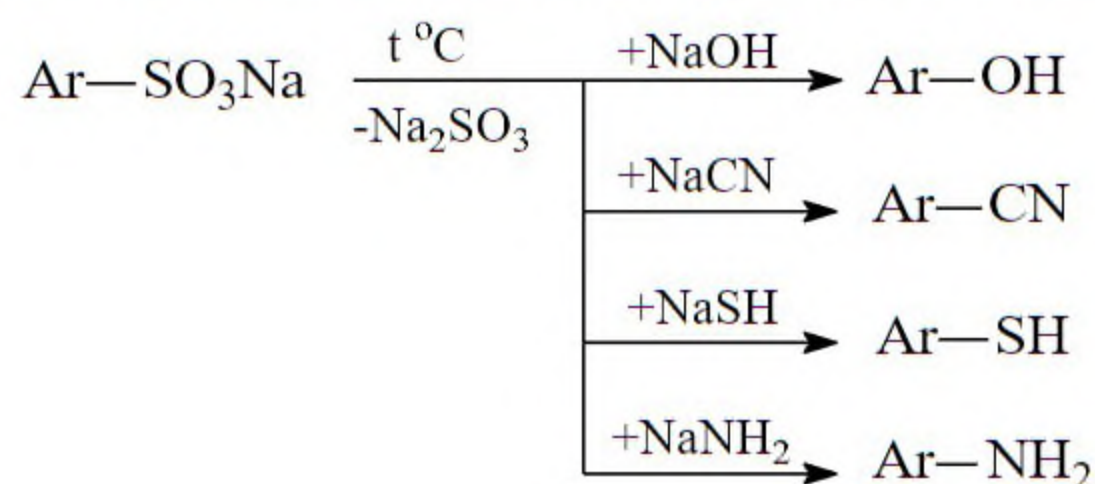
В присутствии избытка воды при высокой температуре (иногда применяется перегретый водяной пар) сульфогруппа ароматических сульфоокислот в кислой среде замещается на атом водорода молекулы воды (реакция десульфирования):



Высокая температура способствует удалению из реакционной массы выделяющегося летучего углеводорода и смещению обратимой реакции в сторону десульфирования.

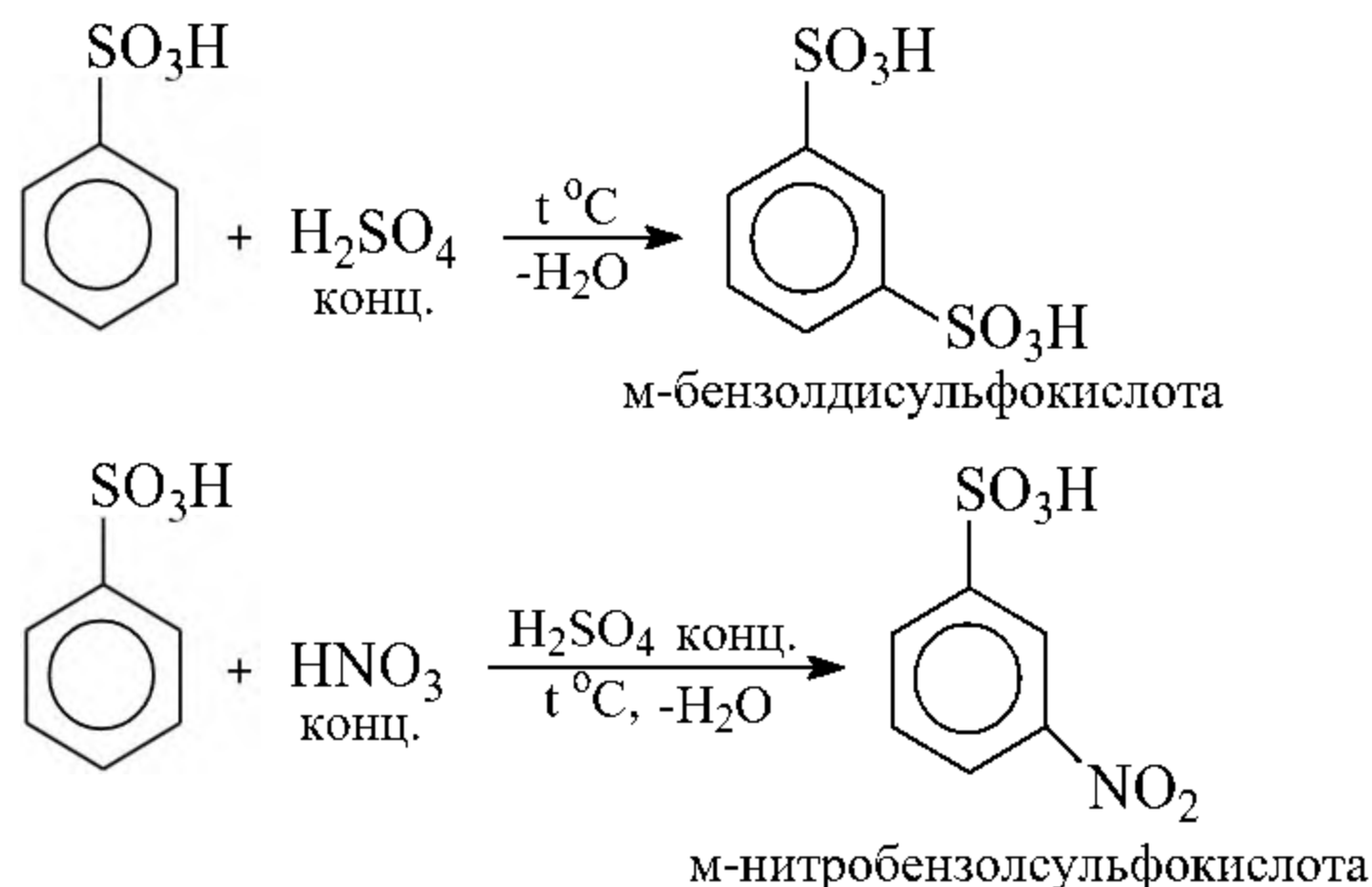
15.5.2.2. Нуклеофильное замещение

Щелочные соли сульфоокислот при взаимодействии с нуклеофильными анионами замещают сульфонат-анион при высокой температуре (сплавнение, 250–300°C):



15.5.3. Реакции бензольного кольца

В ароматических сульфокислотах сульфогруппа смещает на себя электронную плотность бензольного кольца (ориентант второго рода), что приводит к уменьшению скоростей реакций электрофильного замещения (особенно в орто- и пара-положениях по отношению к сульфогруппе) с образованием мета-изомеров:



В реакции электрофильного замещения с реагентами низкой активности (алкил-, ацил-катионы и др.) сульфокислоты не вступают.

15.6. Отдельные представители и применение сульфокислот и их производных

Метансульфокислота $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ — жидкость; смешивается с водой, растворяется в полярных растворителях. Сильная кислота. Получается окислением метилмеркаптана или диметилсульфида. Применяется в качестве растворителя углеводородов и как кислотный катализатор.

Бензолсульфокислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ — кристаллическое вещество, растворяющееся на воздухе. Для безводной кислоты $t_{\text{пл}} = 171^\circ\text{C}$, для моногидрата $t_{\text{пл}} = 45^\circ\text{C}$. Хорошо растворяется в воде, спирте, плохо — в бензоле, эфире. Получается сульфированием бензола H_2SO_4 или олеумом в жидкой фазе. Бензолсульфокислоту обычно превращают в натриевую соль, которую применяют в производстве фенола.

***n*-Толуолсульфокислота (толуол-4-сульфокислота)** $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ — твердое вещество. Хорошо растворяется в воде, спирте, эфире. Получается сульфированием толуола H_2SO_4 при $100\text{--}110^\circ\text{C}$. Применяется в производстве *n*-крезола, азокрасителей.

Алкилбензолсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{M}$, (R — алкил, M — щелочной металл или NH_4). Наиболее важными являются соединения с $\text{R} = \text{C}_8\text{--C}_{18}$, $\text{M} = \text{Na}$, NH_4 . Алкилбензолсульфонаты обладают свойствами анионных ПАВ; хорошо растворяются в воде с образованием ассоциатов-мицелл, устойчивы к гидролизу. Получают алкилированием бензола хлоралканами с последующим сульфированием алкилбензолов SO_3 и нейтрализацией алкилбензолсульфокислот растворами щелочей. Алкилбензолсульфокислоты являются основными компонентами синтетических моющих средств, пенообразующих композиций, смачивателей и эмульгаторов.

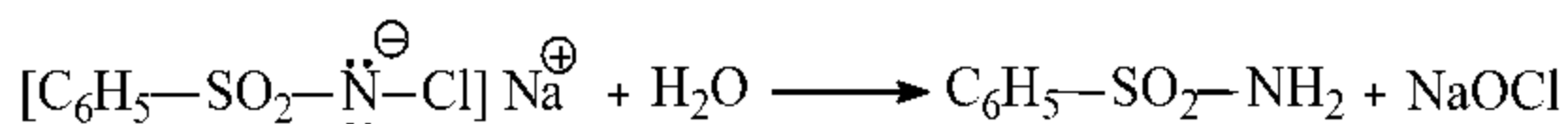
Метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты (метил-*n*-толуолсульфонат) $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ — твердое вещество; плохо растворяется в воде, хорошо — в спирте, эфире, бензоле, ацетоне. Получается взаимодействием *n*-толуолсульфохлорида с метанолом в присутствии щелочи.

Применяется как алкилирующий реагент в органическом синтезе.

Бензолсульфохлорид $C_6H_5SO_2Cl$ — жидкость; не растворяется в воде и медленно в ней гидролизуется, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе. Получается взаимодействием бензола с хлорсульфоновой кислотой. Применяется для получения бензолсульфамида, алкилирующих реагентов — алкиловых эфиров бензолсульфокислоты. Пары сильно раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей.

Бензолсульфамид $C_6H_5SO_2NH_2$ — твердое вещество; плохо растворяется в воде, хорошо — в спирте, эфире. Получается взаимодействием бензолсульфохлорида с водным раствором аммиака. Применяется для получения моно- и дихлорамина Б. Всасывается в кожу при попадании на нее.

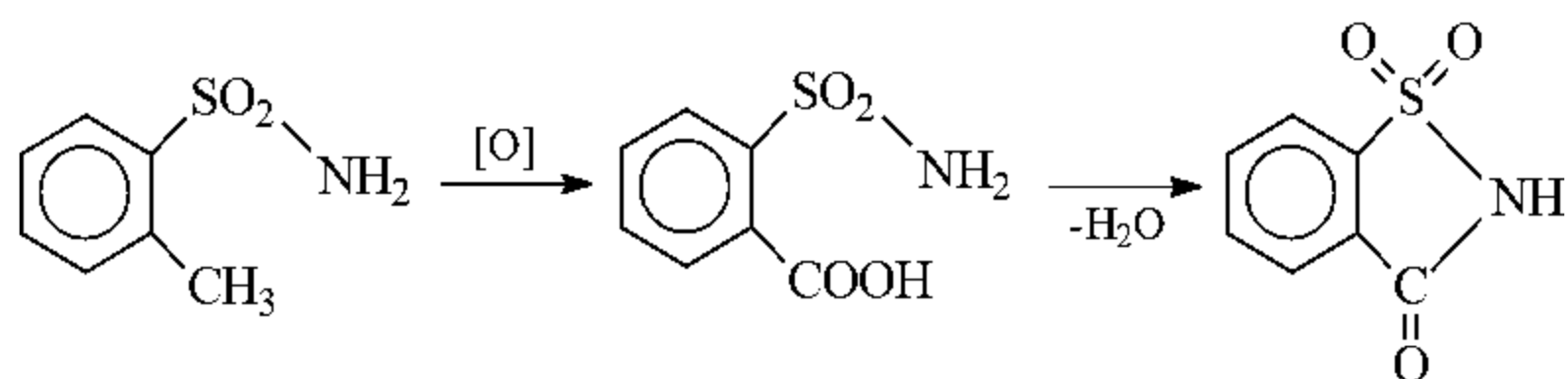
Монохлорамин Б (тригидрат натриевой соли монохлорамида бензолсульфокислоты) $C_6H_5SO_2N(Na)Cl \cdot 3H_2O$ — твердое вещество; хорошо растворяется в воде, не растворяется в органических растворителях. Получается хлорированием Cl_2 щелочного раствора бензолсульфамида. Обладает дезинфицирующими и окислительными свойствами в водных растворах из-за образования гипохлорита натрия:



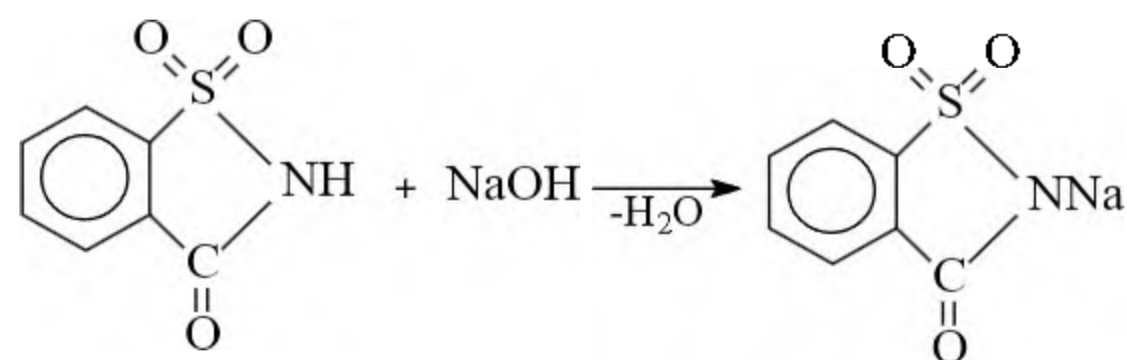
Применяется для лечения инфицированных ран, дезинфекции, дегазации отравляющих веществ (иприта), как отбеливатель текстильных изделий.

Стрептоцид (сульфаниламид, *n*-аминобензолсульфамид) $n-H_2NC_6H_4SO_2NH_2$ — твердое вещество; трудно растворяется в воде и спирте, легко — в горячей воде, растворяется в щелочах. Сульфаниламидное противомикробное средство.

Сахарин (имид *o*-сульфобензойной кислоты) — бесцветное твердое вещество (в порошке белого цвета), очень плохо растворяется в воде и спирте. Получается окислением *o*-толуолсульфамида перманганатом калия (или хромовой смесью) с промежуточным образованием *o*-сульфамида бензойной кислоты, который легко дегидратируется:



При нагревании с водой он медленно, а в присутствии кислот быстро гидролизуетс с образованием *o*-сульфобензойной кислоты и NH_3 . Сахарин обладает сильными кислотными свойствами и при взаимодействии с основаниями образует соли:



Дигидрат натриевой соли сахарина (называемый кристаллозой) в 400–500 раз слаще сахарозы, легко растворяется в воде и очень хорошо кристаллизуется. Аммонийная соль сахарина (сукрамин) обладает еще более сладким вкусом, чем натриевая.

Сахарин не усваивается организмом человека и выводится с мочой.

Сахарин (обычно в виде дигидрата натриевой соли, но применяются и калиевые или кальциевые соли) как пищевая добавка Е954 используется в качестве подсластителя или синтетического сладкого вещества при производстве пищевых продуктов для больных сахарным диабетом, диетических сыров, напитков и жевательной резинки. Обладает некоторым «металлическим» привкусом, бактерицидными свойствами сульфамидных препаратов, а по некоторым данным — мочегонными.

РАЗДЕЛ 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К азотсодержащим органическим соединениям относят производные углеводородов, в которых одна или несколько С–Н-связей заменены на связь С–N.

Наряду с ранее рассмотренными азотсодержащими веществами, являющимися производными карбонильных и карбоксильных соединений (амины, оксимы, гидразоны, амиды, нитрилы и др.), к этой группе также относятся:

- 1) нитросоединения $R-NO_2$, $Ar-NO_2$;
- 2) нитрозосоединения $R-NO$, $Ar-NO$;
- 3) гидросиламины $R-NHOH$, $Ar-NHOH$;
- 4) амины: первичные $R-NH_2$, $Ar-NH_2$;
вторичные $R-NH-R_1$, $R-NH-Ar$;
третичные $R-\underset{\substack{| \\ R_1}}{N}-R_2$, $Ar-\underset{\substack{| \\ R}}{N}-R_1$;

5) азосоединения $Ar-N_2-Ar_1$;

6) диазосоединения $Ar-N_2-X$, $Ar-N_2X$ (где $X = Cl, OH$ и т. д.);

7) гидразины $R-NH-NH_2$, $Ar-NH-NH_2$;

8) гидразосоединения $Ar-NH-NH-Ar$;

9) соединения со смешанными функциями — такие как аминоспирты, аминифенолы, аминокислоты, аминсахара и др.

Азотсодержащие вещества имеют важное значение во многих отраслях промышленности и многие из них широко представлены в природе и в жизнедеятельности человека. К этим соединениям относятся белковые вещества, нуклеиновые кислоты, многие физиологически активные соединения, лекарственные препараты, красители, полимерные материалы, растворители, взрывчатые вещества и другие изделия.

ГЛАВА 16. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединениями называют производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на группу NO_2 .

16.1. Классификация

В зависимости от природы углеродных связей в углеводородном радикале нитросоединения классифицируют на:

- а) алифатические (насыщенные или ненасыщенные);
- б) алициклические (насыщенные или ненасыщенные);
- в) ароматические;
- г) гетероциклические.

В алифатических нитросоединениях по природе атома углерода, связанного с нитрогруппой, различают первичные ($R-CH_2-NO_2$), вторичные ($R-\underset{\substack{| \\ R_1}}{CH}-NO_2$) и третич-

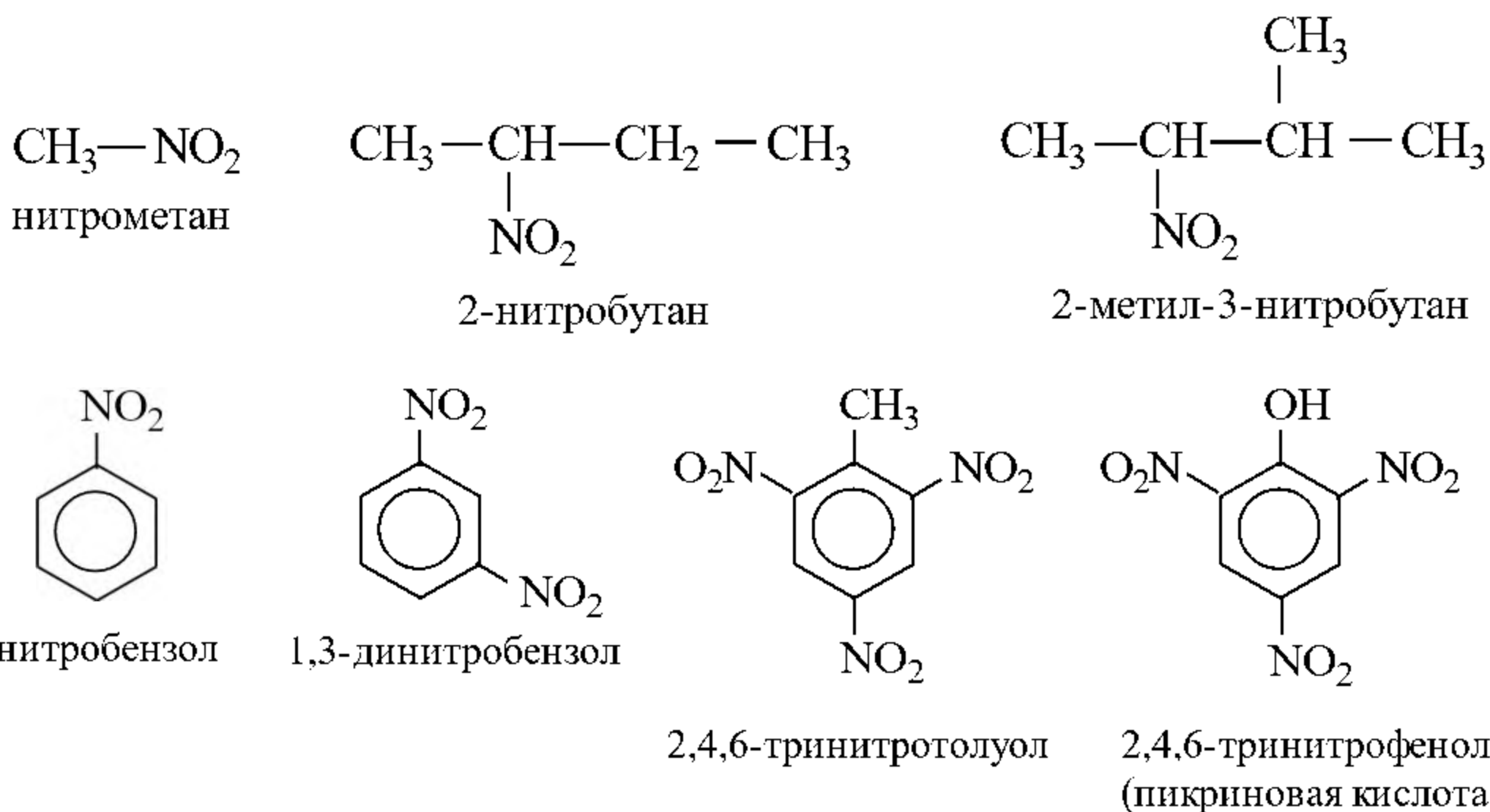
ные ($R-\underset{\substack{| \\ R_2}}{\overset{\substack{| \\ R_1}}{C}}-NO_2$) нитросоединения.

По количеству нитрогрупп в составе молекулы нитросоединения подразделяют на моно-, ди-, три- и полинитросоединения.

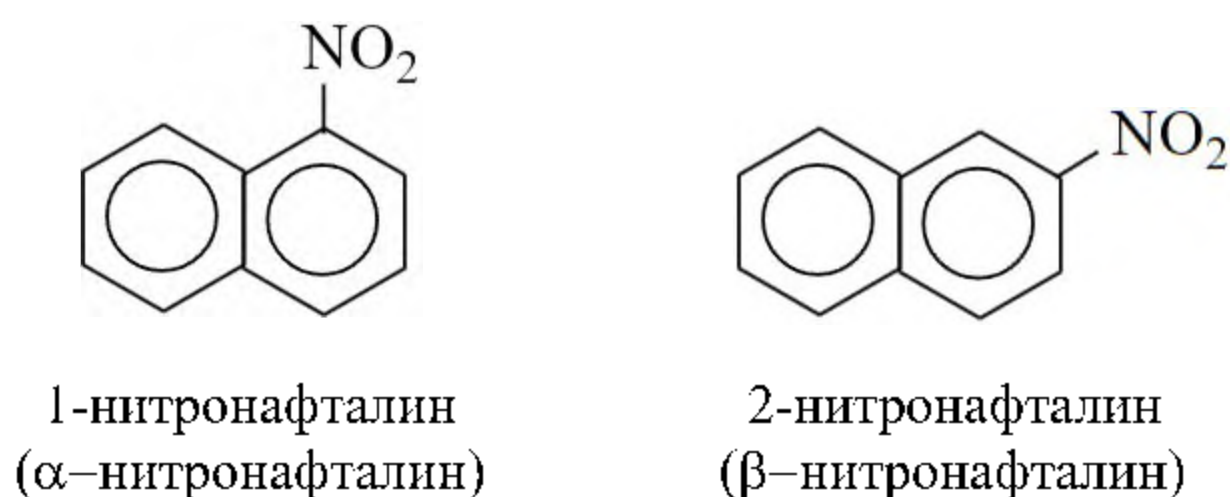
16.2. Номенклатура. Изомерия

По номенклатуре ИЮПАК названия нитросоединений образуют добавлением только приставки нитро- к названию соответствующего углеводорода с указанием ее местонахождения в структуре молекулы.

При наличии в соединении других функциональных групп или углеводородных заместителей порядок нумерации атомов углерода главной цепи определяется принципом старшинства функциональных групп или алфавитным порядком:



Изомерия нитросоединений связана со строением углеводородного радикала и положением нитрогруппы:



Нитросоединения изомерны эфирам азотистой кислоты:



16.3. Электронное строение и основные закономерности химических реакций нитросоединений

Строение нитрогруппы отличается рядом особенностей, влияющих на физические и химические свойства нитросоединений.

Атом азота на своем внешнем электронном уровне имеет четыре орбитали, на которых могут располагаться не более восьми электронов.

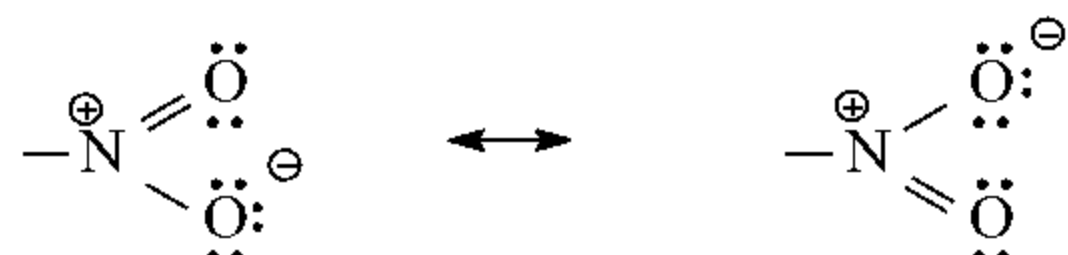
Исходя из этого, следует допустить, что в нитрогруппе один атом кислорода связан с азотом поляризованной двойной связью, а другой атом кислорода — донорно-акцепторной (семиполярной) связью:



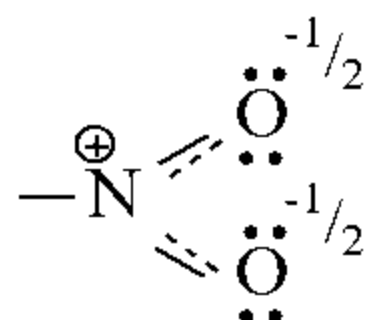
Наличие на отрицательно заряженном атоме кислорода неподеленных пар электронов способствует перекрыванию двухэлектронной p -орбитали кислорода с рядом расположенной π -связью нитрогруппы (n - π -сопряжение), что приводит к выравниванию электронной плотности на атомах кислорода:



С использованием теории резонанса электронное строение нитрогруппы изображается следующими мезомерными (промежуточными) структурами:



Физико-химическими методами исследований установлено, что действительно оба атома кислорода в нитрогруппе абсолютно равноценны, что иногда изображают структурой с выравненной электронной плотностью у обоих атомов кислорода:



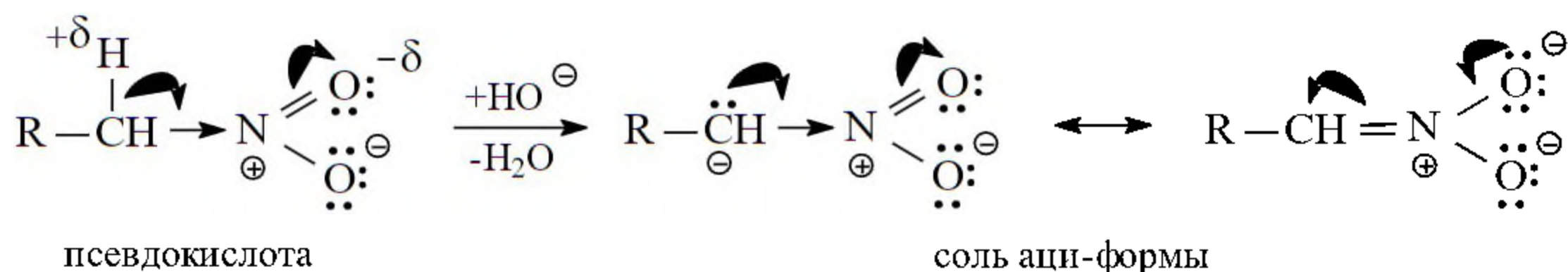
Нитрогруппа является планарной с валентными углами у атома азота около 120° . Длина связей N—O составляет 0,122 нм, а связи C—N — 0,147 нм.

Исходя из строения нитрогруппы, следует, что атом азота обуславливает высокие $-I$ - и $-M$ -эффекты нитрогруппы и её окислительную активность, а повышенная электронная плотность на атомах кислорода придает им основность.

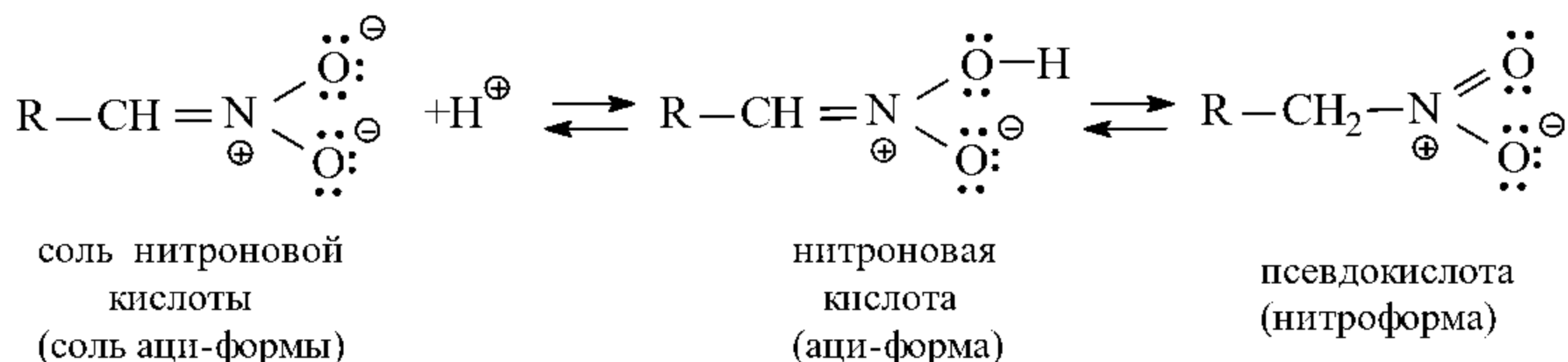
Необходимо отметить, что азот-кислородные связи не обладают свойствами двойных, а являются полуторными, и это ослабляет $-M$ -эффект нитрогруппы по сравнению с нитрозогруппой.

Присутствие в составе углеводорода электроотрицательной нитрогруппы поляризует ковалентные связи и уменьшает электронную плотность углеводородного радикала, создавая в молекуле высокий дипольный момент.

В первичных и вторичных насыщенных алифатических нитросоединениях нитрогруппа протонирует α -CH-связи за счет $-I$ - и $-M$ -эффектов, способствуя их медленному превращению в соль аци-формы (нитроновой кислоты) при взаимодействии со щелочами:



При подкислении соль аци-формы превращается в аци-форму — нитроновую кислоту, которая далее изомеризуется до термодинамически более стабильного нитросоединения:

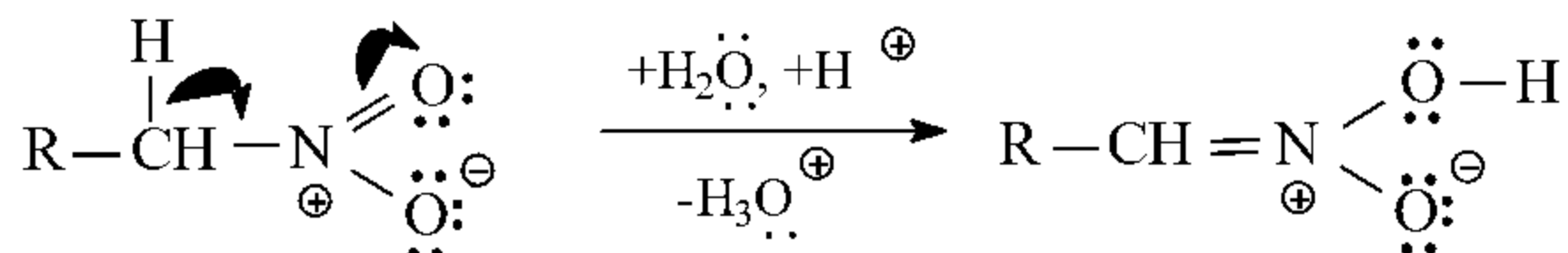


Псевдокислоты (в отличие от истинных кислот) медленно реагируют со щелочами с образованием солей.

Взаимное превращение двух форм нитросоединений является типичным примером динамической изомерии (таутомерии).

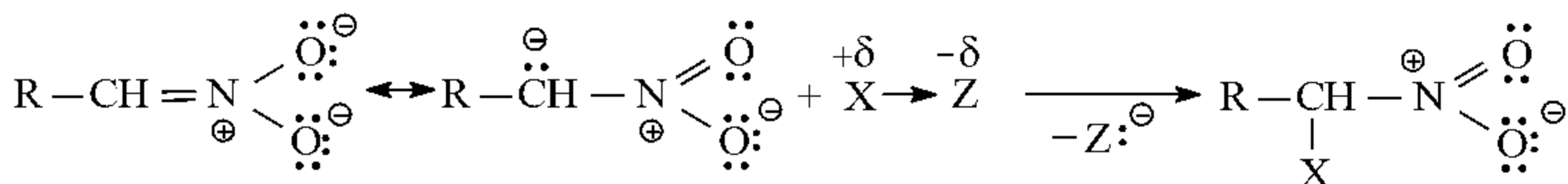
Кислотные свойства первичных нитроалканов в воде ($\text{pK}_a = 9-10$) сравнимы с кислотностью фенолов ($\text{pK}_a = 10$), а накопление нитрогрупп у одного атома углерода значительно их увеличивает.

Превращение нитросоединений в аци-форму с более низкой скоростью может происходить и под действием растворителя с основными свойствами (в том числе и воды), а добавление сильных минеральных кислот ускоряет этот процесс:



Наличие в структуре аци-формы нитросоединений α -атома углерода с повышенной электронной плотностью обуславливает его нуклеофильные свойства, значительно увеличивающиеся в структуре соли аци-формы.

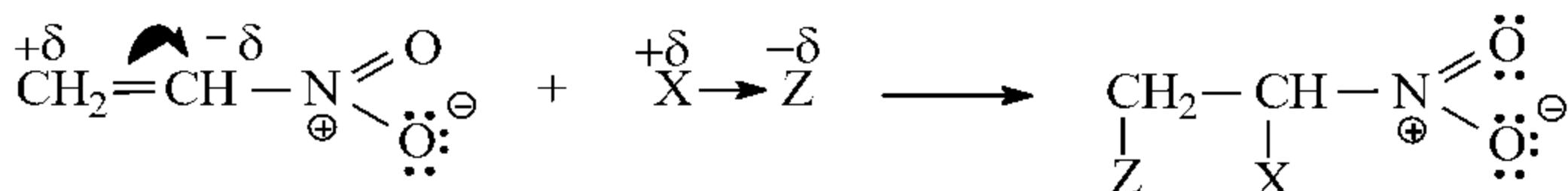
Поэтому в щелочной среде первичные и вторичные насыщенные алифатические нитросоединения вступают в реакции с электрофильными соединениями (галогенами, алкилгалогенидами, оксоединениями):



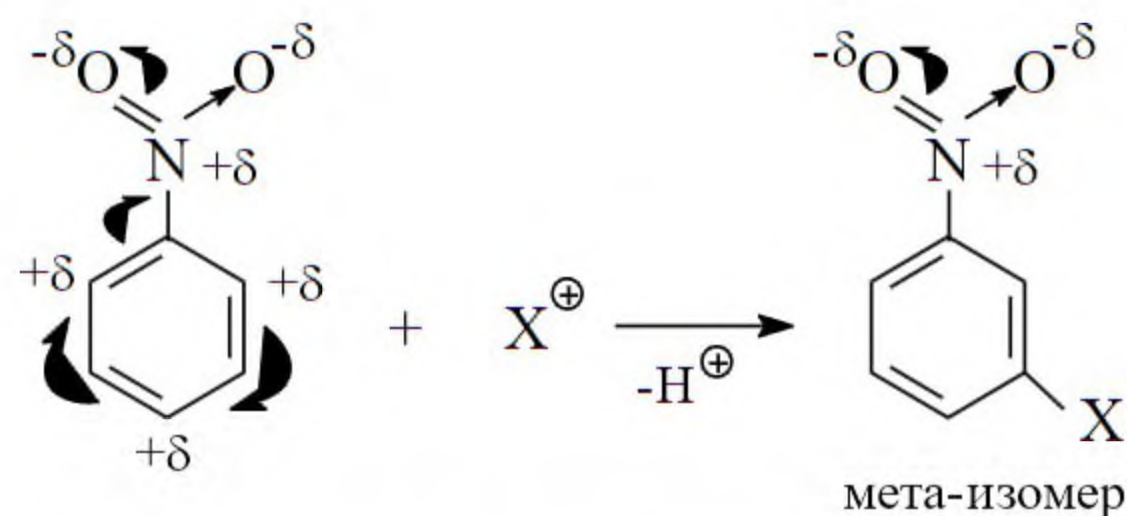
Находящаяся около ненасыщенного атома углерода (двойной углерод-углеродной связи или ароматического кольца) нитрогруппа поляризует и уменьшает электронную плотность π -связей ненасыщенного углеводородного радикала и ароматической системы.

Реакции электрофильного присоединения к ненасыщенным углеводородам (A_E) и электрофильного замещения в ароматическом кольце (S_E) протекают с меньшей скоростью и образованием продуктов реакции в соответствии с распределением электронной плотности молекулы.

Реакции присоединения к алкенам идут против правила Марковникова:

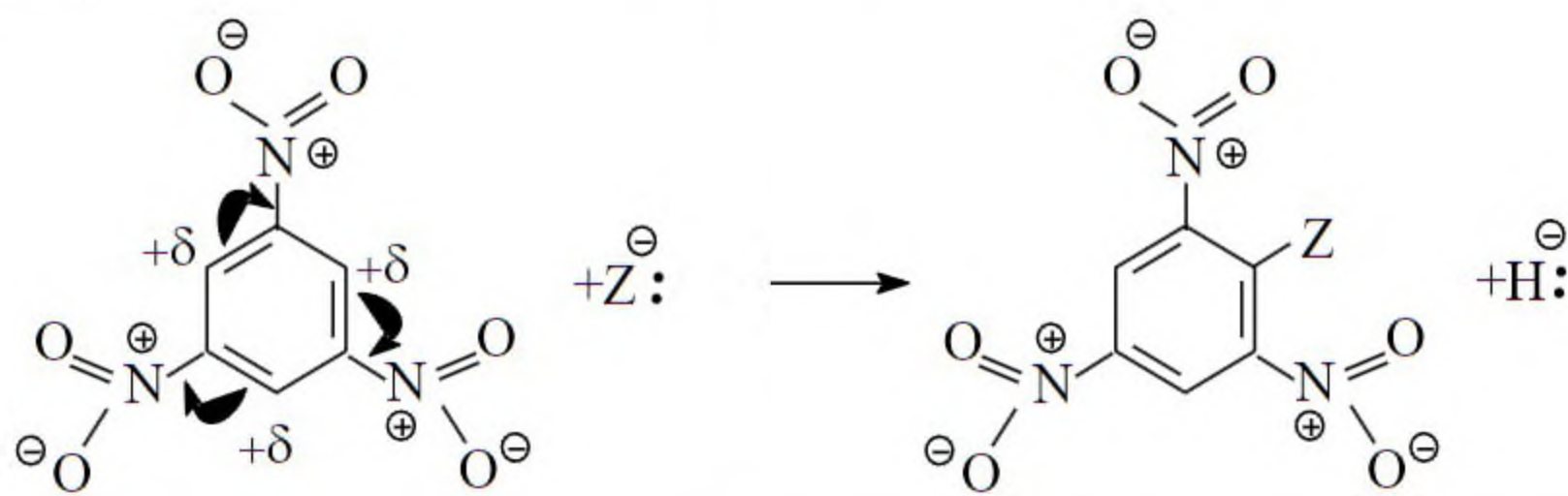


Реакции электрофильного замещения в ароматических нитросоединениях, по сравнению с бензолом, проходят в более жестких условиях, с преимущественным образованием мета-изомера:

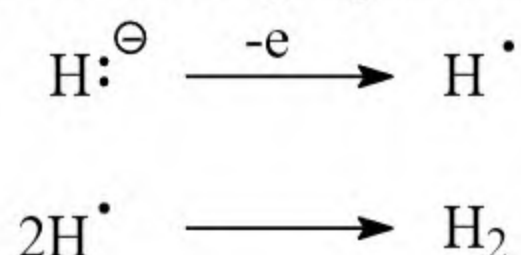


Пониженные нуклеофильные свойства π -связей бензольного кольца в ароматических нитросоединениях не позволяют провести реакции замещения с использованием реагентов с низкими электрофильными свойствами (ацил-катионы, диазокатионы и др.).

Введение в молекулу нитробензола второй и третьей нитрогрупп с согласованной поляризацией π -связей бензольного кольца способствует образованию повышенных электрофильных свойств у некоторых атомов углерода и протеканию реакций нуклеофильного замещения (S_N):



Для выведения из зоны реакции нуклеофильного гидрид-водорода используют окислитель, который превращает его в молекулярный водород:



16.4. Способы получения нитросоединений

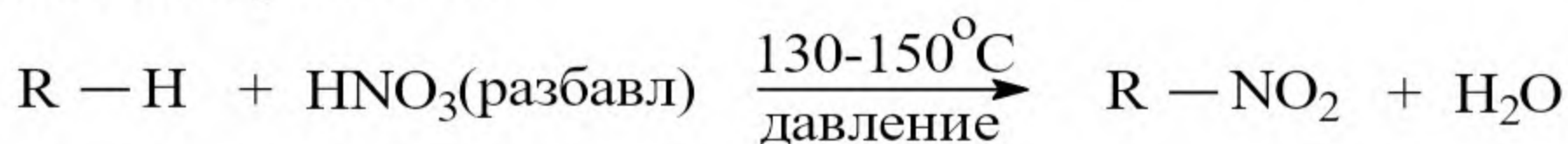
16.4.1. Нитрование углеводов

Основными способами получения нитросоединений являются реакции нитрования углеводов. Условия проведения реакций определяются природой связей углеводов.

16.4.1.1. Нитрование алифатических углеводов

Нитрование алканов и циклоалканов проводится в жидкой (реакция М. И. Коновалова) или в газовой фазах (парофазное нитрование).

В условиях реакции М. И. Коновалова процесс взаимодействия насыщенных алифатических углеводов с разбавленной (10–25%) азотной кислотой происходит при температуре 130–150°C и повышенном давлении с промежуточным образованием наиболее стабильных радикалов:



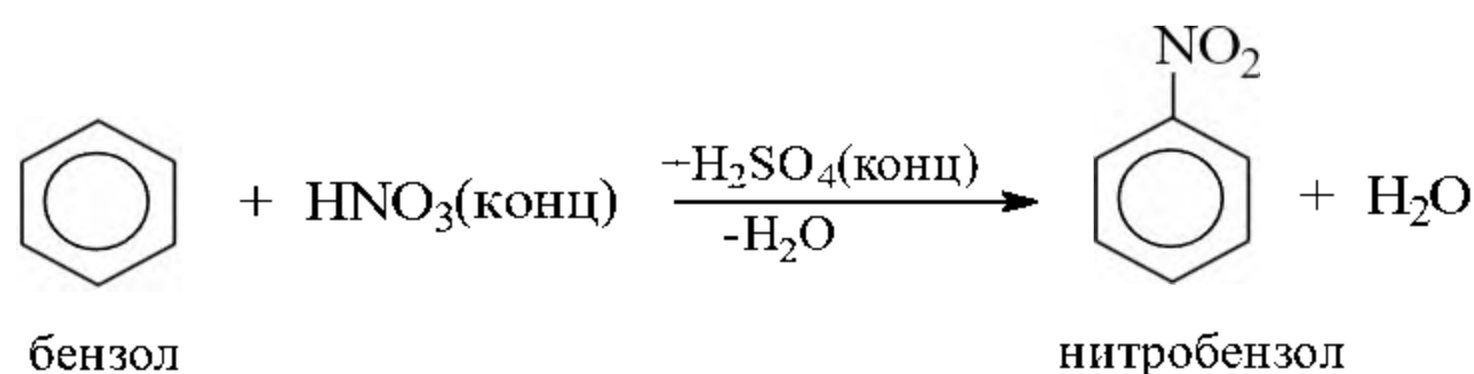
Используемое в промышленности парофазное нитрование проводится взаимодействием газообразных алканов с парами азотной кислоты или оксидами азота при температуре 200–500°C и давлении до $15 \cdot 10^5$ Па.

В условиях нитрования преимущественно образуются вторичные и третичные нитросоединения (см. главу «Алканы»).

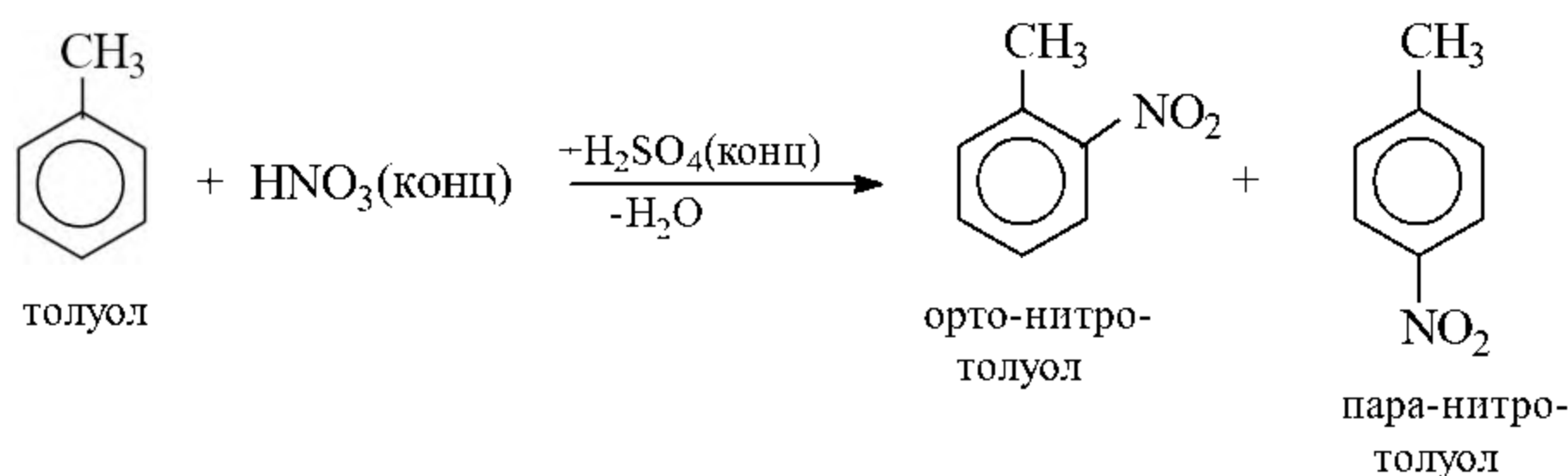
16.4.1.2. Нитрование ароматических углеводородов

Введение нитрогруппы в бензольное кольцо ароматических углеводородов проводится при взаимодействии нитрующей смеси (смесь концентрированных HNO_3 и H_2SO_4) с углеводородом.

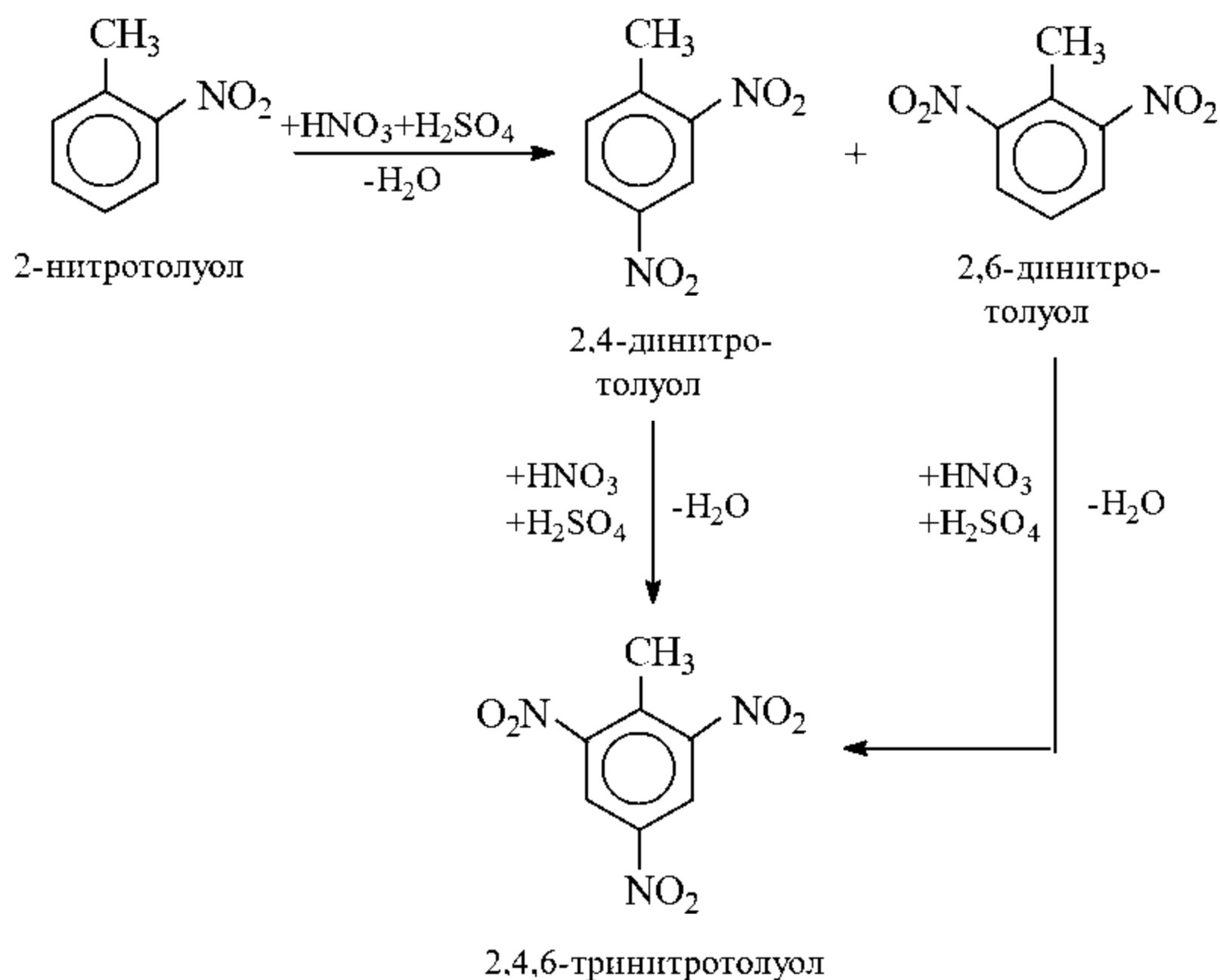
Реакция замещения проходит по электрофильному механизму с промежуточным образованием σ -комплекса (S_E):



Толуол содержит активирующий заместитель I рода, и поэтому (как и другие алкилбензолы) нитруется легче с преимущественным образованием орто- и пара-изомеров:

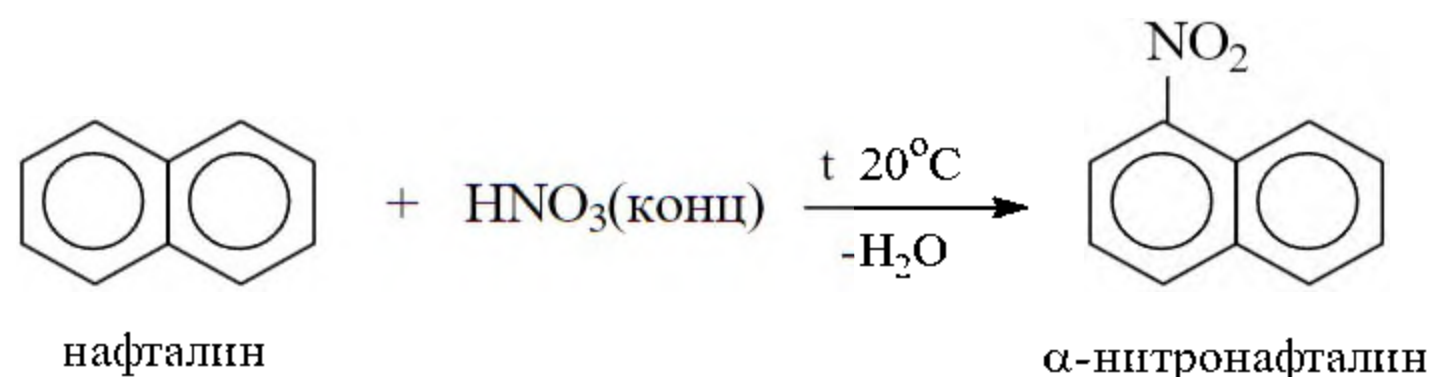


Более жесткие условия нитрования приводят к получению ди- и тринитротолуола (тротила, тола):

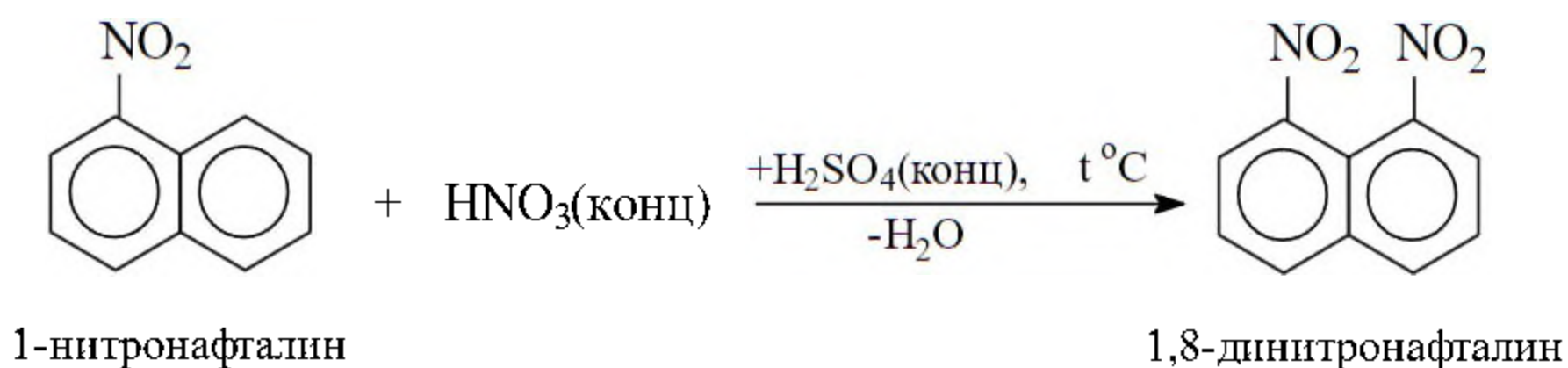


Аналогично проходит нитрование и пара-нитротолуола.

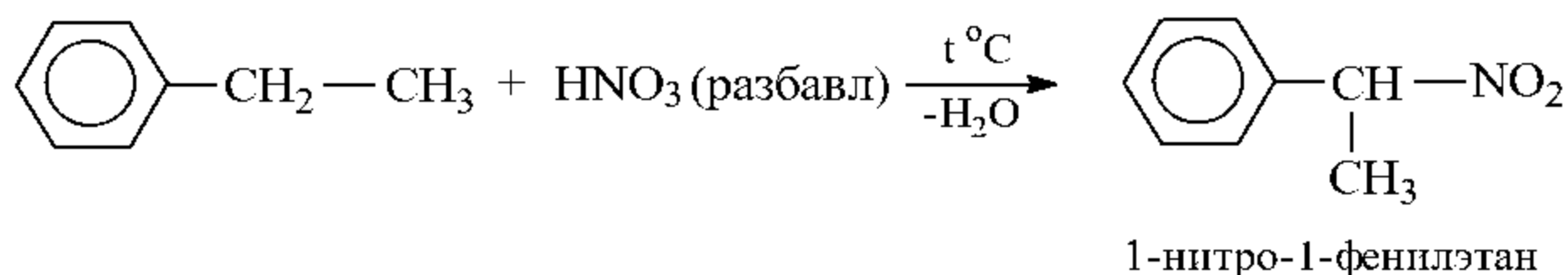
Нитрование нафталина проводится в более мягких условиях при его обработке не только нитрующей смесью, но и концентрированной азотной кислотой при температуре 20°C:



Для введения второй нитрогруппы требуются более жесткие условия, при этом вторая нитрогруппа замещает атом водорода в α-положении второго ядра с образованием 1,5- и 1,8-динитронафталина:



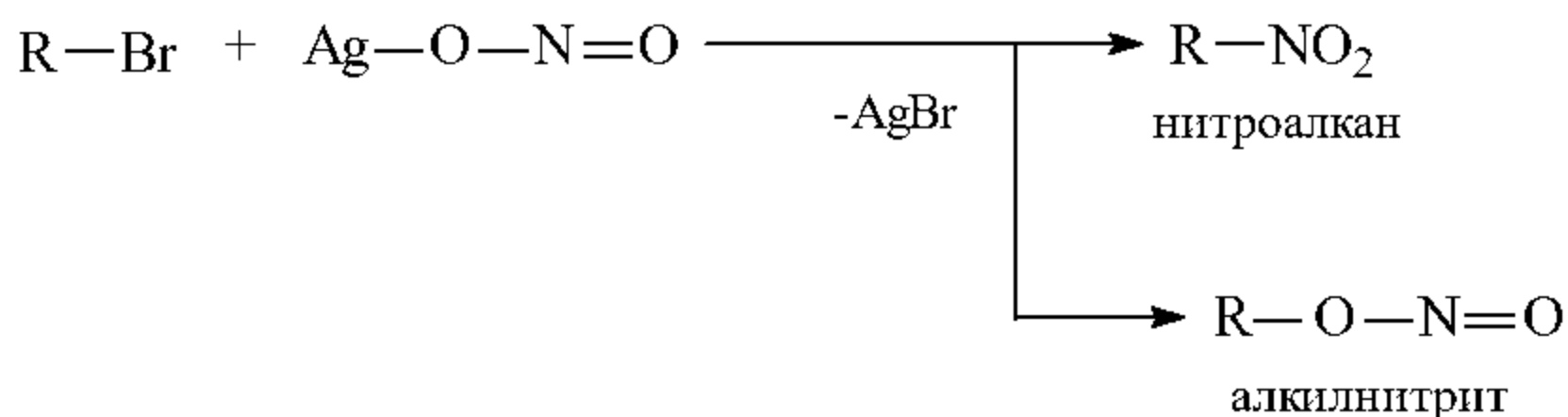
При необходимости ввести нитрогруппу в алифатический радикал алкилароматического углеводорода процесс ведут в условиях реакции радикального замещения в алканах (S_R) с образованием α-изомера:



(см. главу «Арены»).

16.4.2. Взаимодействие галогеналкилов с солями азотистой кислоты

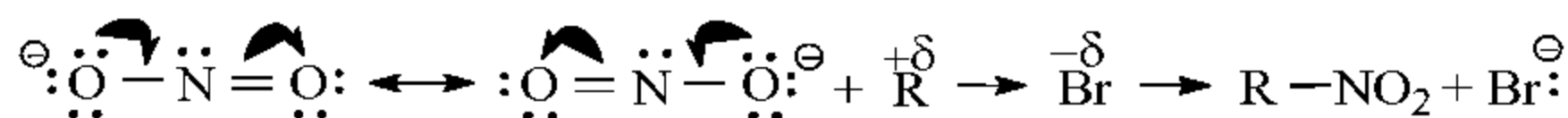
Для получения первичных или вторичных алифатических нитросоединений можно использовать реакцию взаимодействия галогеналкилов с нитритами серебра или натрия (в диметилформамиде или диметилсульфоксиде, обладающих большой сольватирующей способностью):



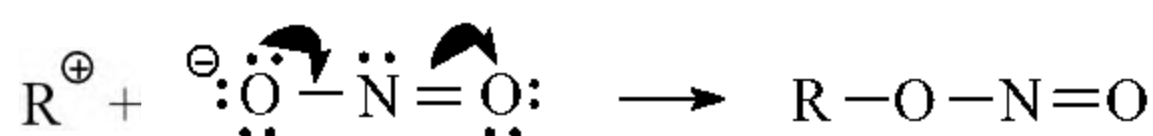
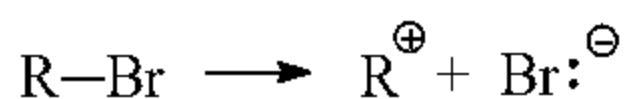
В качестве побочных продуктов образуются алкилнитриты (эфиры азотистой кислоты), которые можно легко отделить, так как они имеют значительно более низкие температуры кипения, а также (в отличие от нитроалканов) легко гидролизуются водой.

Состав продуктов реакции в значительной степени определяется природой растворителя из-за различных механизмов процесса нуклеофильного замещения.

Образование нитросоединений происходит по механизму S_N2 -замещения атома галогена в галогеналкиле нуклеофильным атомом азота нитрит-аниона:



Эфиры азотистой кислоты образуются по механизму S_N1-замещения атома галогена с промежуточным образованием карбокатиона, который легче реагирует с более основным (менее нуклеофильным) атомом кислорода нитрит-аниона:

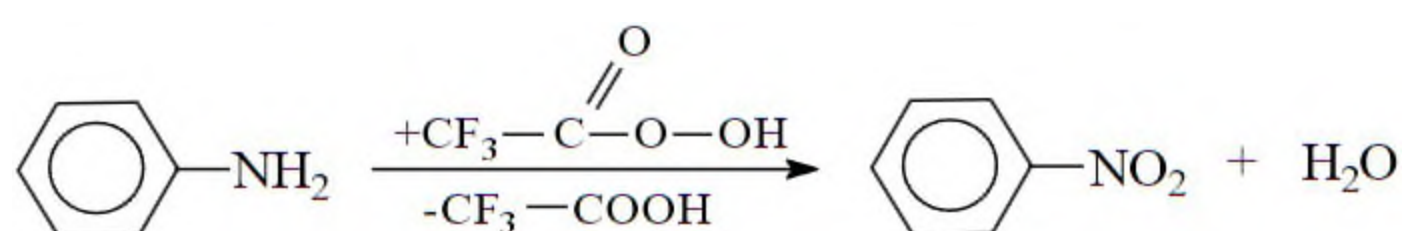


Поэтому в присутствии таких растворителей, как вода, спирты (стабилизирующих образование карбокатиона из-за его сольватации) преимущественно образуются эфиры азотистой кислоты.

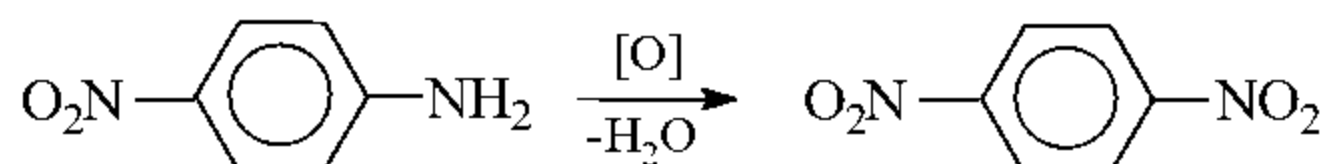
Третичные нитросоединения этим способом получить не удастся.

16.4.3. Окисление первичных ароматических аминов

Первичные ароматические амины в присутствии перекисных органических кислот (надкислот) окисляются до нитросоединений:



Этим способом можно получать 1,2- и 1,4-динитросоединения с применением реакции нитрования анилина в условиях ацетильной защиты аминогруппы от окисления:



(см. главу «Амины»).

16.5. Физические свойства нитросоединений

Нитросоединения жирного ряда — высококипящие жидкости из-за ассоциации молекул с большим дипольным моментом, обладают приятным запахом и малорастворимы в воде.

Плотность нитроалканов до нитробутана больше единицы, а с нитропентана — меньше единицы из-за уменьшения вклада нитрогруппы в свойства молекулы (табл. 23).

Ароматические нитросоединения — жидкости или твердые вещества с высокими температурами кипения, часто окрашенные в бледно-желтый цвет из-за присутствия хромофорной группы.

Обладают запахом горького миндаля, ядовиты.

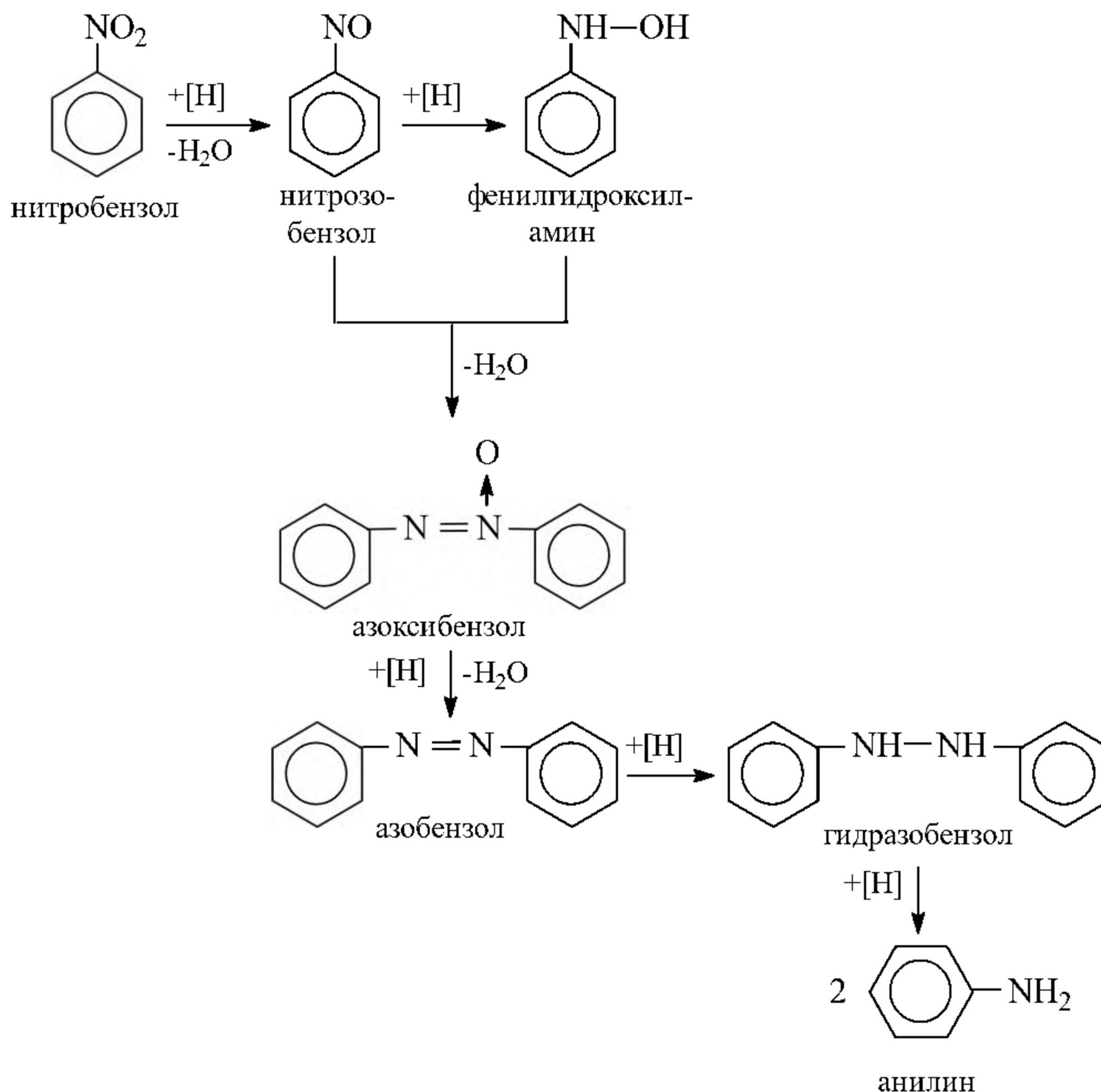
Полинитросоединения являются взрывчатыми веществами из-за накопления в молекуле нитрогрупп, обладающих окислительными свойствами.

Таблица 23

Физические свойства некоторых нитросоединений

Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ, г/см ³
Нитрометан	−28,6	101,0	1,138
Нитроэтан	−90	114,8	1,051
Нитробензол	5,7	210,9	1,2030
2-Нитротолуол	−3,2	222,3	1,1630
3-Нитротолуол	16	232	1,1571

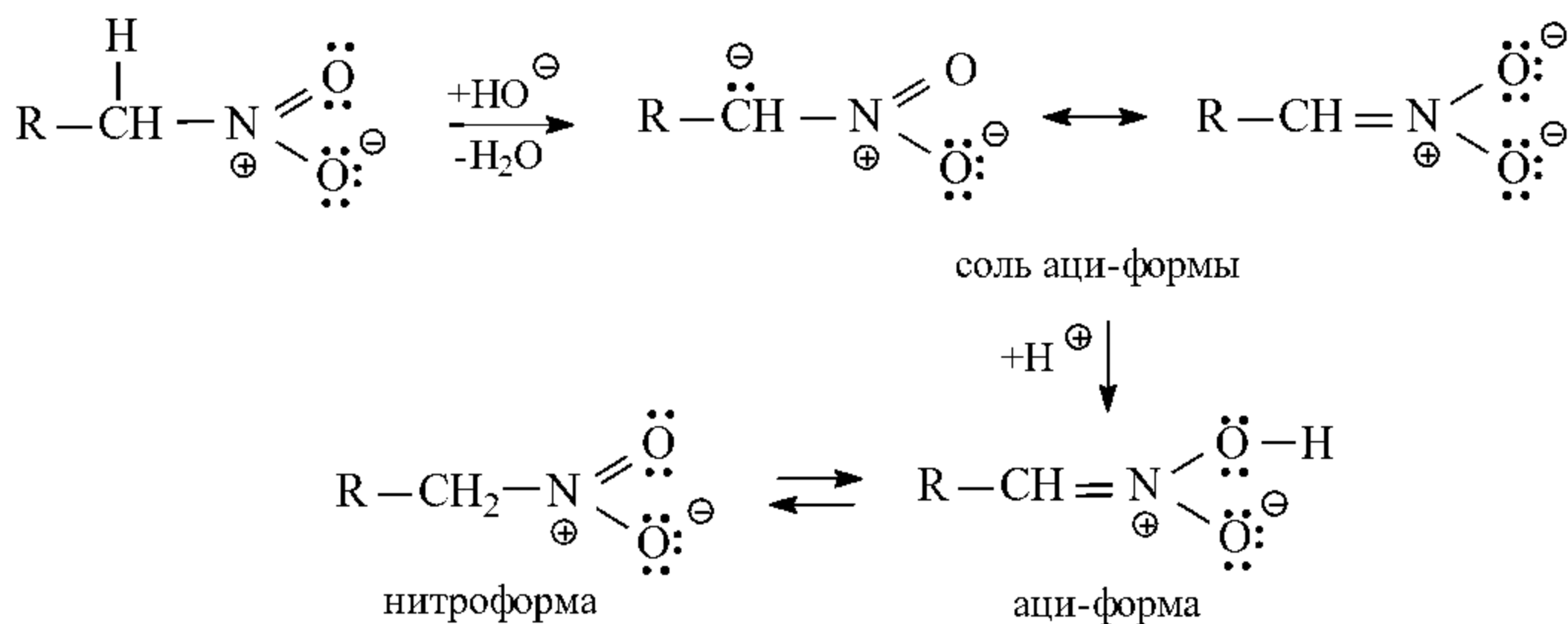
Восстановление нитробензола в щелочной среде (цинк в присутствии щелочи) протекает более сложно, с конденсацией промежуточно образующихся продуктов:



Любые промежуточные продукты восстановления нитросоединений могут быть получены также электролитическим путем при соответствующих режимах электролиза.

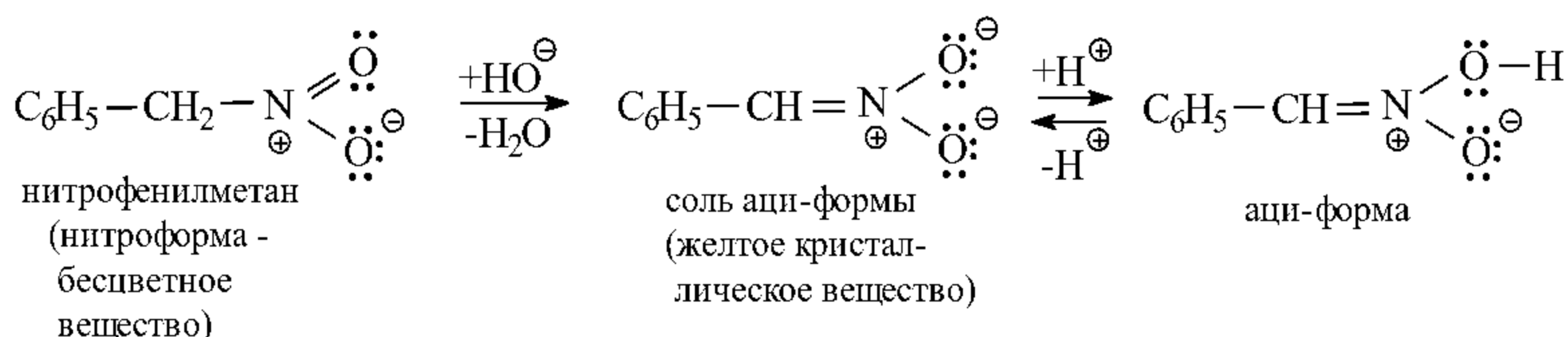
16.6.1.2. Кислотные свойства. Образование солей

Алифатические нитросоединения с α -СН-связями обладают кислотными свойствами из-за протонизации атома водорода электроноакцепторной нитрогруппой и способны медленно растворяться в щелочах с образованием солей аци-формы:



При подкислении соли аци-формы образуется аци-форма (нитроновая кислота), которая в дальнейшем изомеризуется в нитроформу.

Для алкилароматических нитросоединений с нитрогруппой в α -положении боковой цепи окраска нитро- и аци-форм различается:



Окрашивание соли аци-формы связано с образованием в структуре молекулы единой системы сопряженных π -связей, обладающей свойствами хромофорной группы.

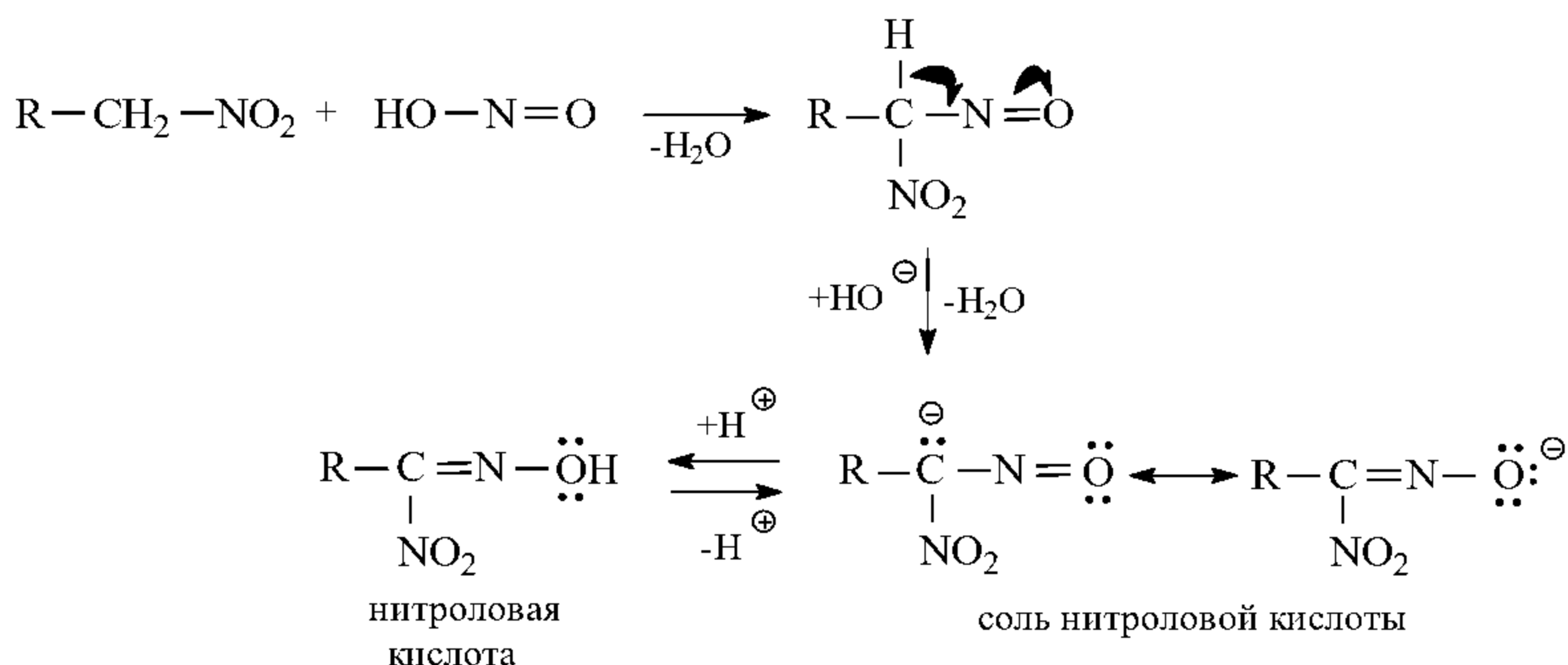
В нитроформе нитрофенилметана π -связи бензольного кольца и нитрогруппы изолированы друг от друга, и поэтому эта структура является бесцветной.

16.6.2. Свойства алифатического углеводородного радикала

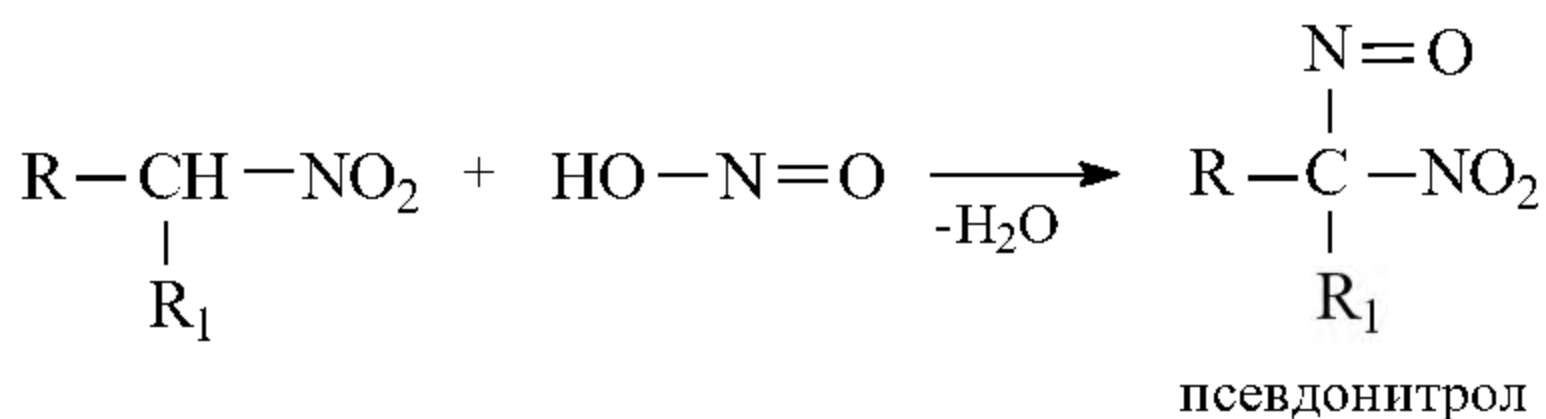
16.6.2.1. Взаимодействие с азотистой кислотой

Первичные и вторичные нитросоединения из-за наличия в молекуле протонизированных атомов водорода взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием α -нитрозонитросоединений.

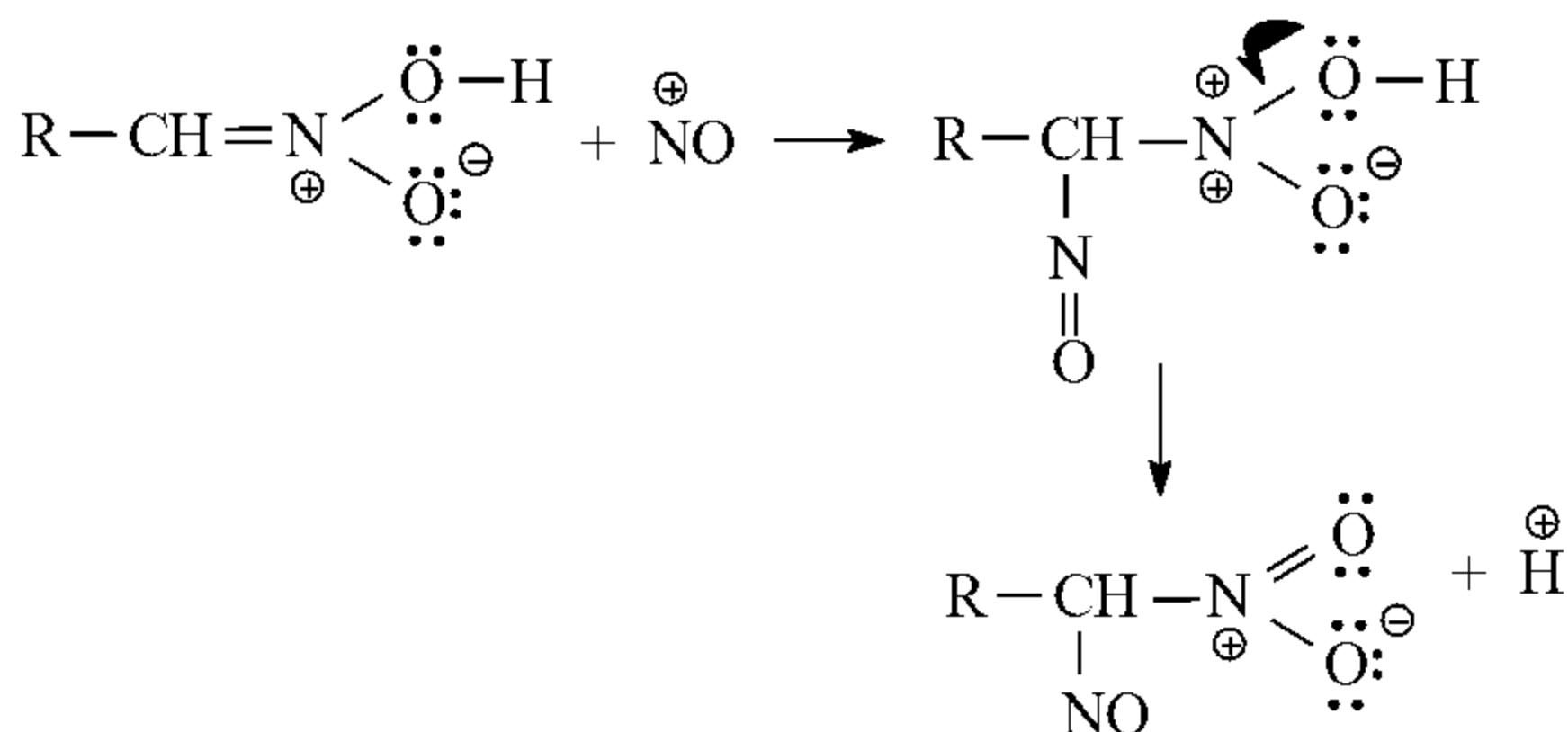
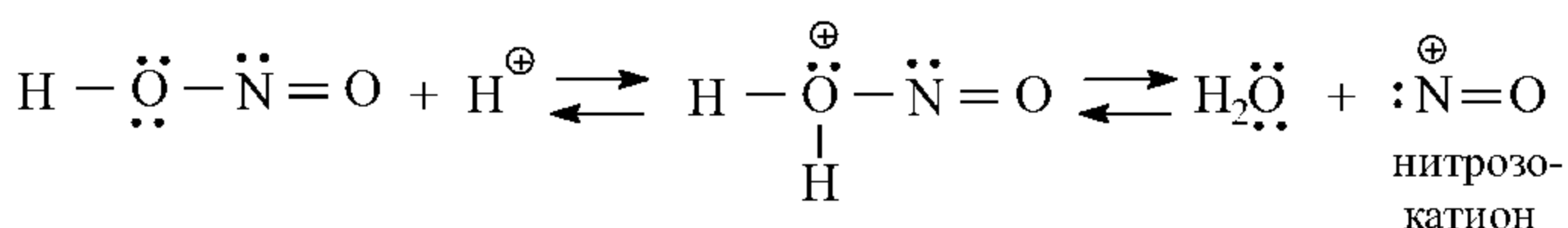
Нитрозонитросоединения первичных нитроалканов содержат протонизированную α -СН-связь и поэтому реагируют со щелочами с образованием солей нитроловых кислот, обладающих ярко-красным цветом:



Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой образуют псевдонитролы, не реагирующие со щелочами из-за отсутствия протонизированных атомов водорода:



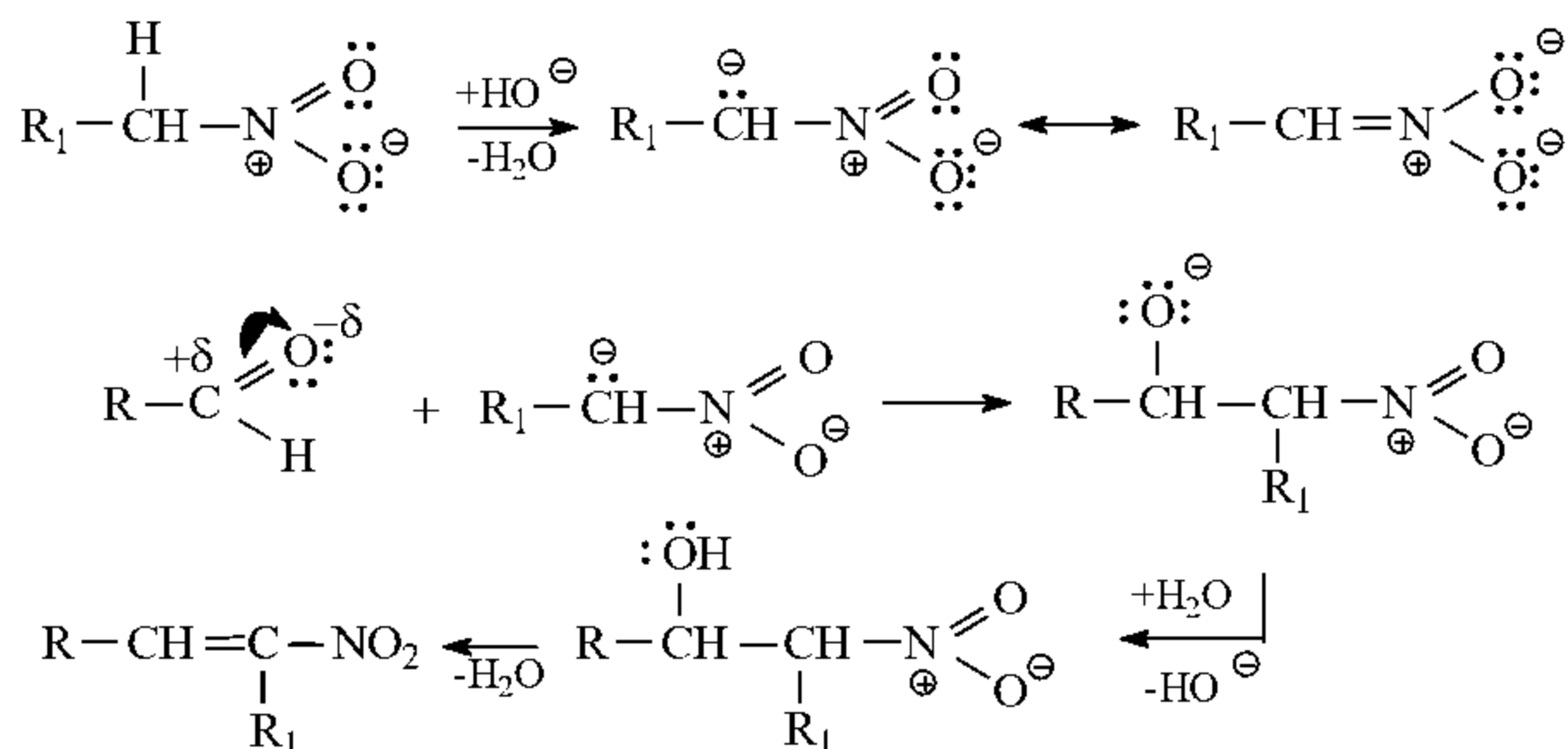
Третичные нитросоединения из-за отсутствия α -СН-связей с азотистой кислотой не реагируют.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{CH}-\text{N}^{\oplus}=\ddot{\text{O}} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \ddot{\text{O}}^{\ominus} \end{array} & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}=\text{N}^{\oplus}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \ddot{\text{O}}^{\ominus} \end{array} \\
 \text{нитроформа} & & \text{аци-форма}
 \end{array}$$


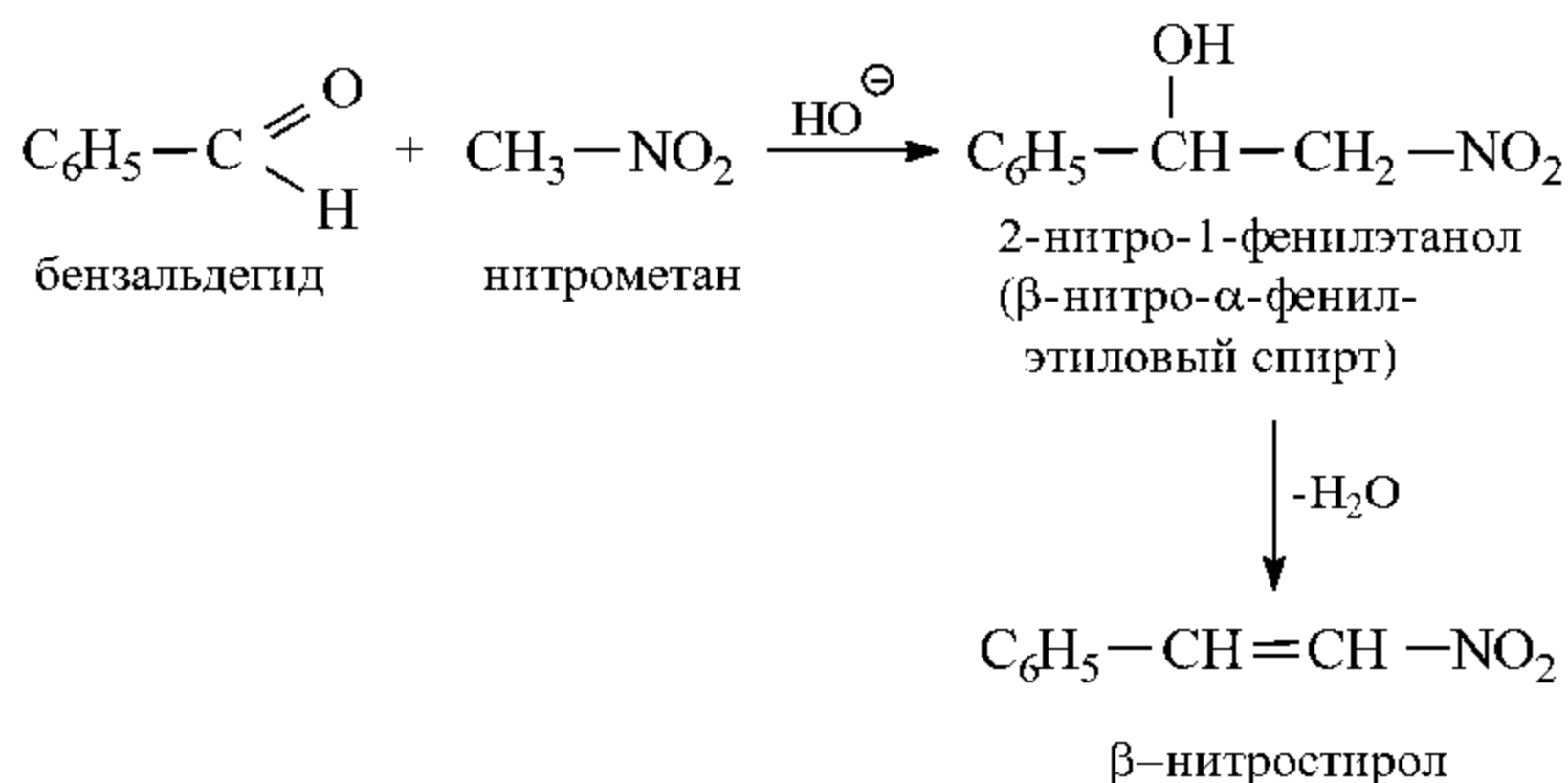
16.6.2.2. Конденсация с альдегидами

$$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{R}_1-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{HO}^\ominus} \text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\underset{\text{R}_1}{|}}{\text{CH}}-\text{NO}_2$$
$$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{NO}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{CH}=\underset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{NO}_2$$

Реакция протекает с промежуточным образованием карбаниона из нитроалкана с последующим его нуклеофильным присоединением к оксогруппе альдегида:



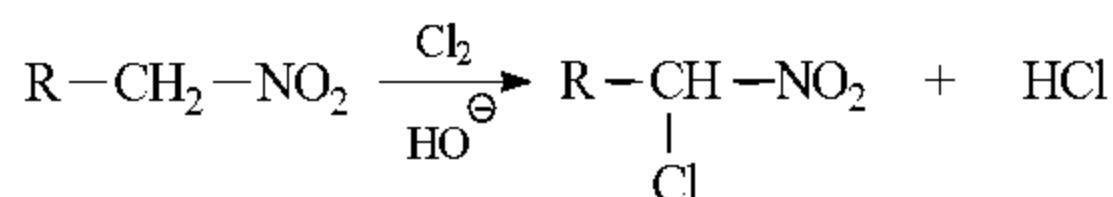
Конденсация бензальдегида с нитрометаном позволяет получать β -нитростирол:



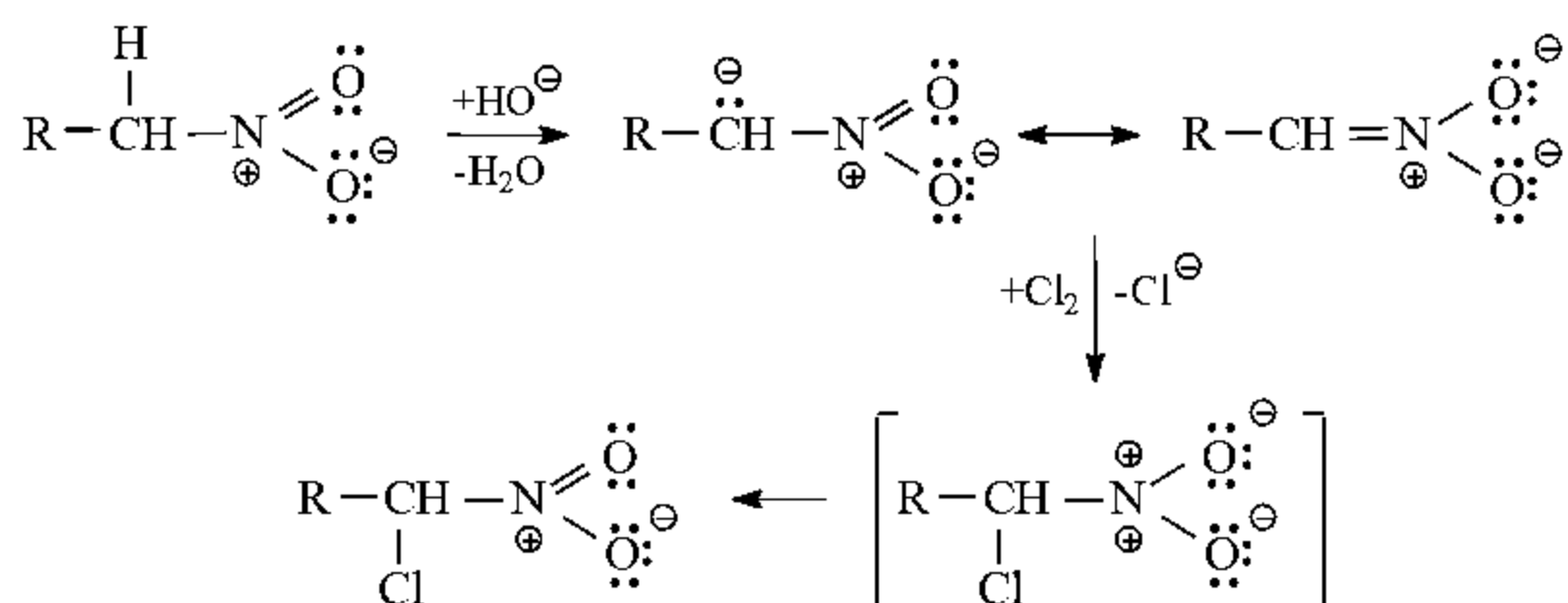
Конденсация с кетонами применяется значительно реже из-за низкой скорости реакции.

16.6.2.3. Галогенирование

Алифатические нитросоединения с α -СН-связями замещают водород на галоген в присутствии оснований:

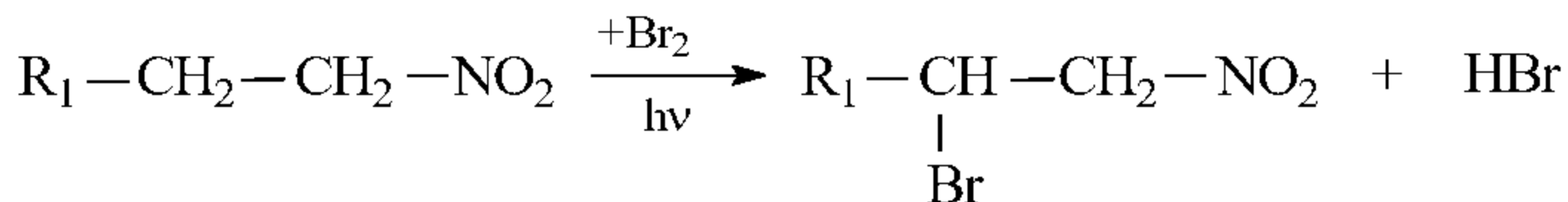


В присутствии оснований реакция происходит с промежуточным образованием ненасыщенного атома углерода в структуре аци-формы и последующим электрофильным присоединением галогена:

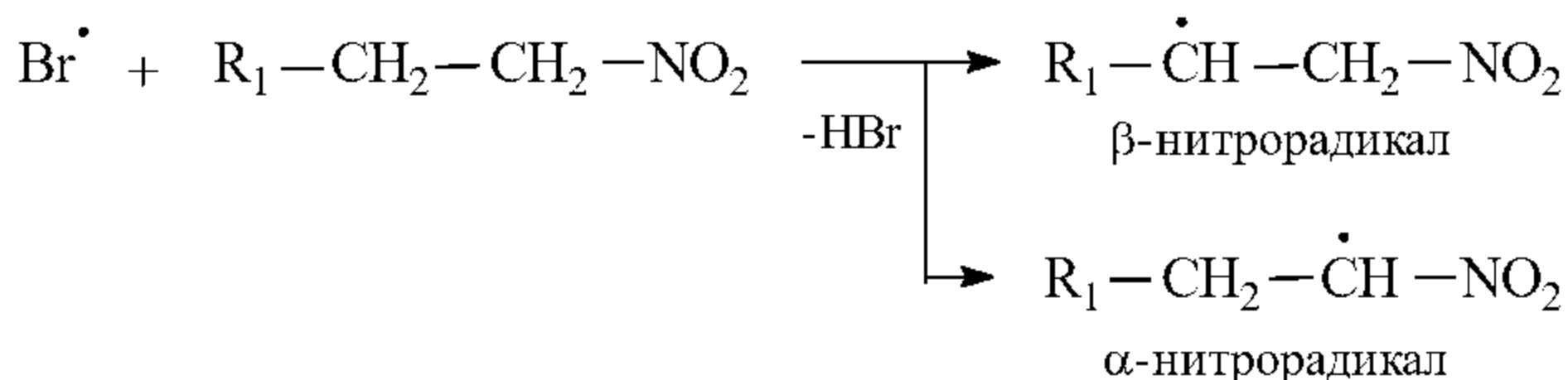
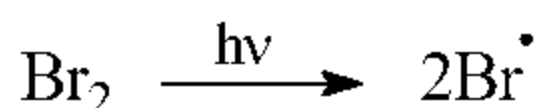


Реакция аналогична взаимодействию альдегидов с галогенами (см. главу «Карбо-
нильные соединения»).

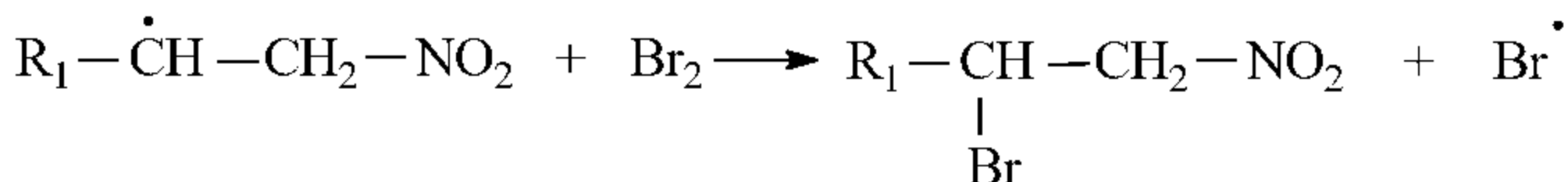
В условиях гомолитического расщепления молекулы галогена при УФ-облучении процесс проходит по радикальному механизму с преимущественным образованием более стабильного радикала и получением β -галогеннитросоединения:



Механизм реакции:



β -Нитрорадикал образуется легче из-за ослабленного дезактивирующего влияния электроноакцепторной нитрогруппы (аналогично влиянию галогена при получении дигалогенопроизводных в условиях радикального галогенирования), и поэтому процесс идет далее с получением β -галогеннитроалкана:



При исчерпывающем хлорировании нитрометана образуется хлорпикрин:

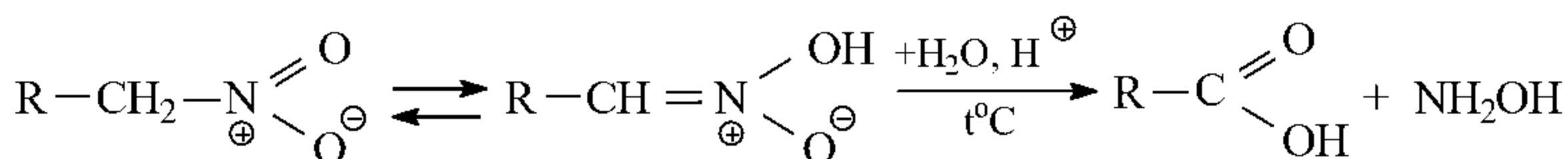


16.6.2.4. Окислительно-восстановительные реакции

Алифатические нитросоединения в кислотной (аци-) форме при нагревании в кислой среде участвуют во внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакциях.

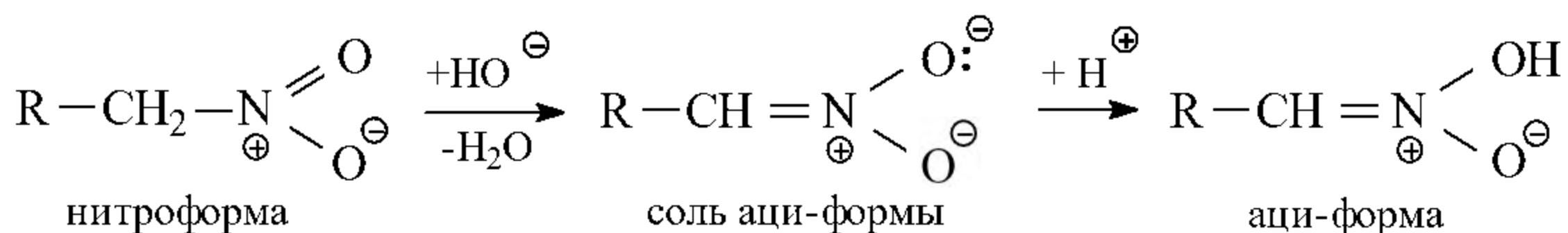
При этом в качестве окислителя выступает положительно заряженный атом азота нитрогруппы, а в качестве восстановителя — примыкающий к азоту ненасыщенный атом углерода аци-формы.

Первичные нитросоединения в условиях реакции образуют карбоновые кислоты и гидроксилламин:



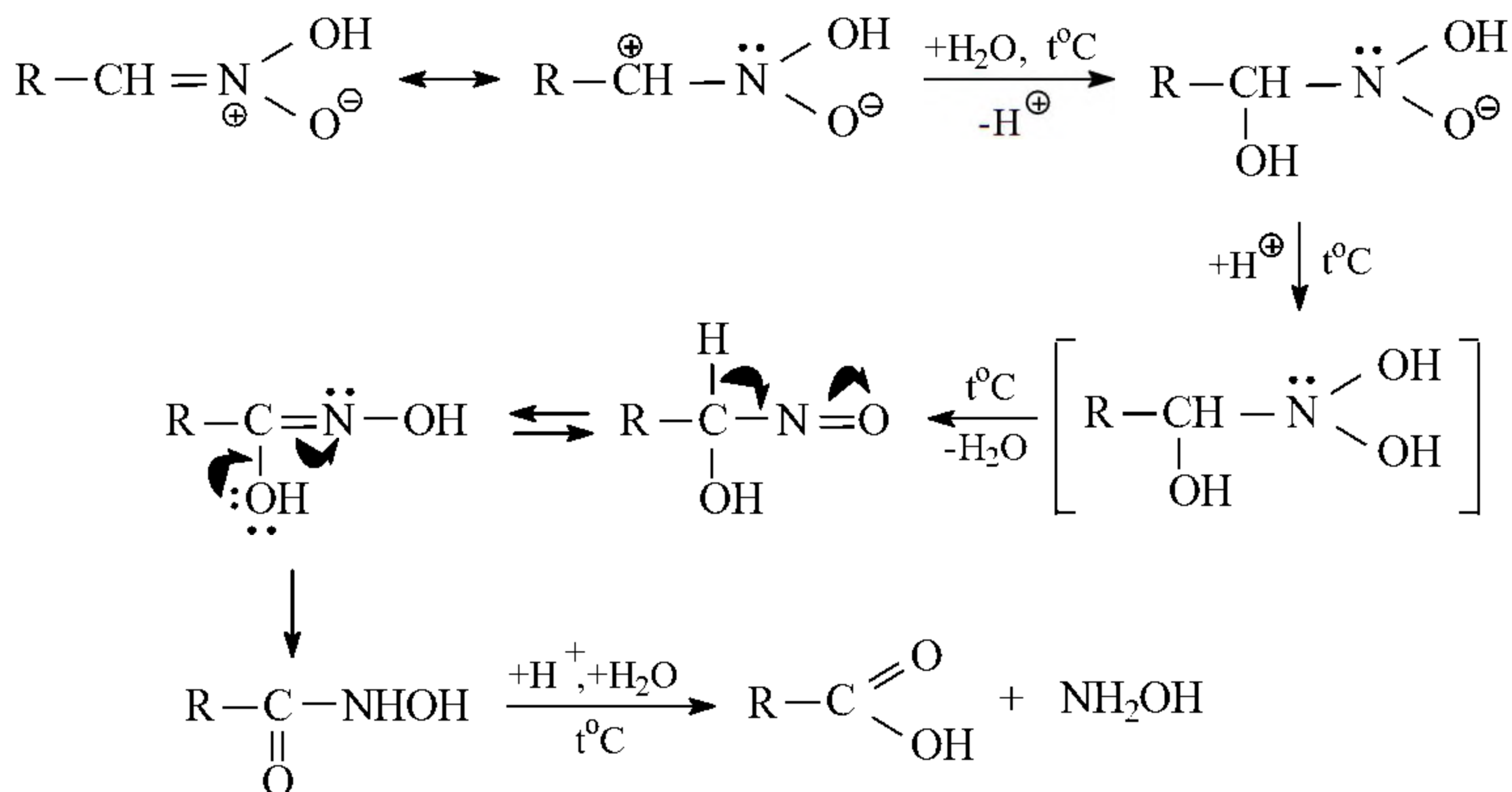
Окислительно-восстановительные реакции проводят в два этапа.

На первом этапе алифатическое нитросоединение превращают в аци-форму:

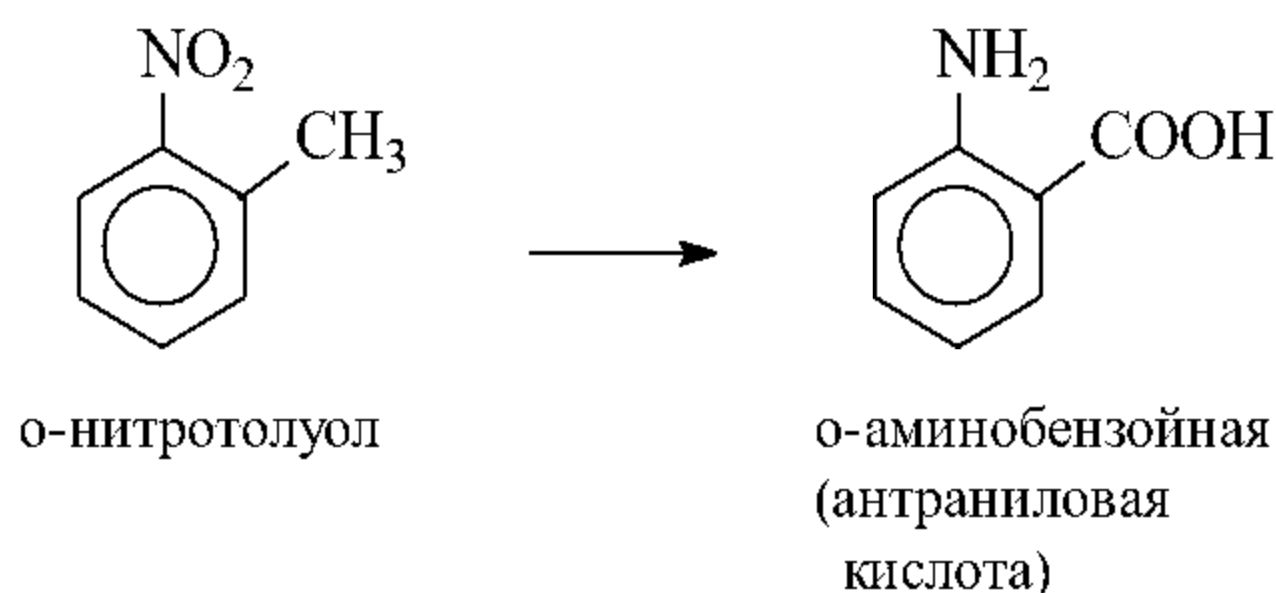


На втором этапе аци-форму нагревают в кислом водном растворе до образования карбоновой кислоты и гидроксиламина.

По-видимому, реакция происходит с промежуточным образованием следующих соединений:



Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции протекают и в алкилароматических нитросоединениях для орто-изомеров, содержащих активированные α-СН-связи в алкильном радикале:



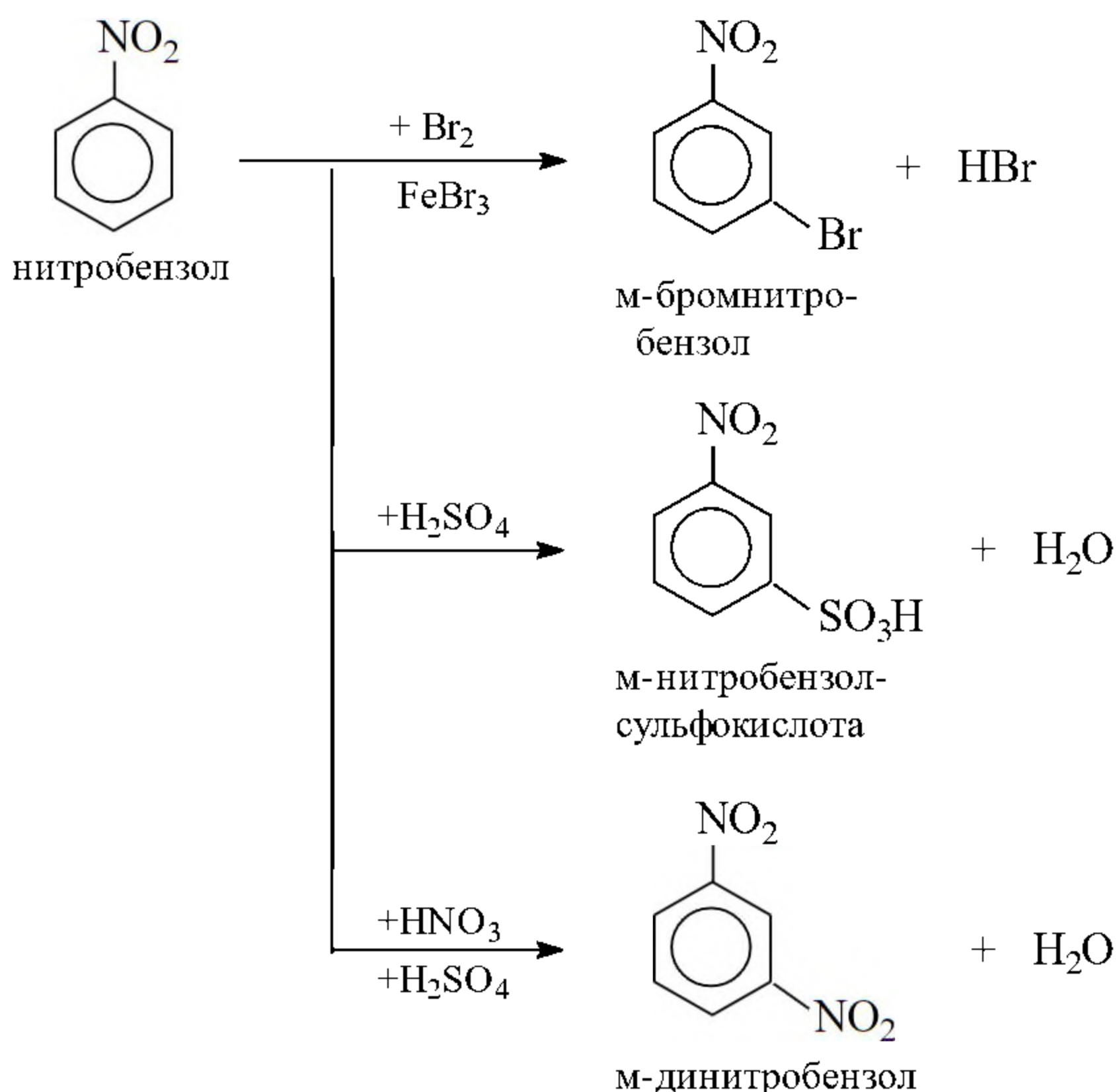
Окислительно-восстановительные свойства 2,4,6-тринитротолуола (тротила) и других полинитросоединений обуславливают их взрывчатость с выделением в большом количестве таких газообразующих продуктов реакции, как CO₂ и N₂.

16.6.3. Реакции бензольного кольца ароматических нитросоединений

16.6.3.1. Электрофильное замещение

Электроноакцепторная нитрогруппа является заместителем II рода и дезактивирует ароматическое кольцо в нитросоединениях к реакциям электрофильного замещения.

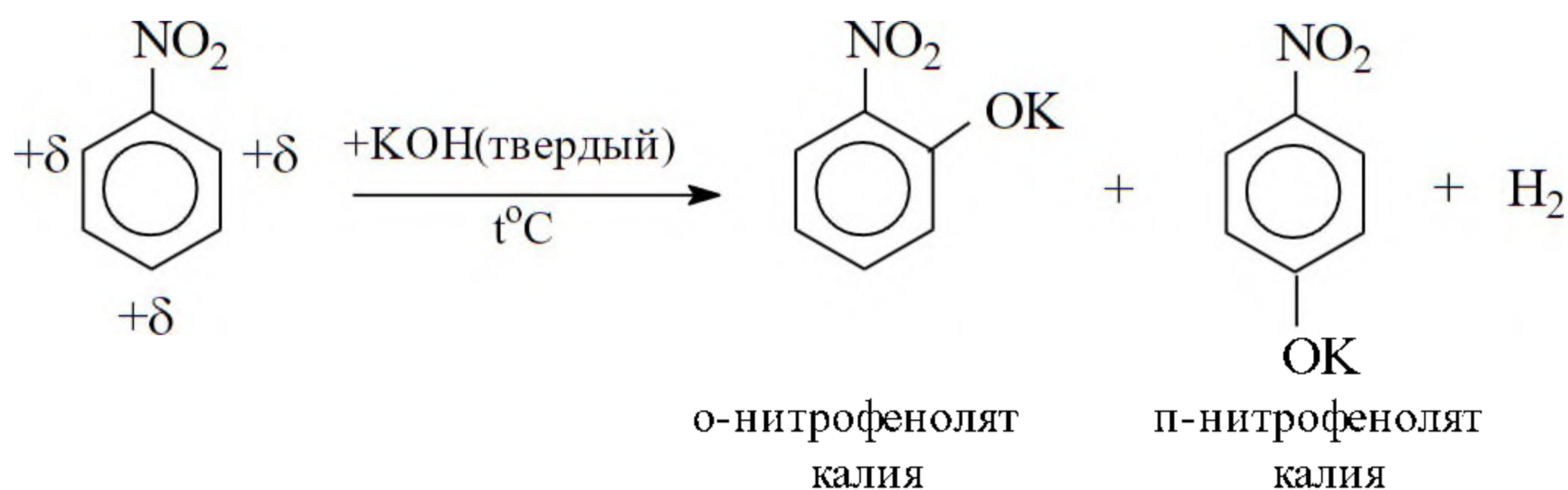
Реакции идут с меньшей скоростью, по сравнению с бензолом, с преимущественным образованием мета-изомеров только с электрофилами высокой реакционной способности (H_2SO_4 , HNO_3 , галогены и др.):



16.6.3.2. Нуклеофильное замещение

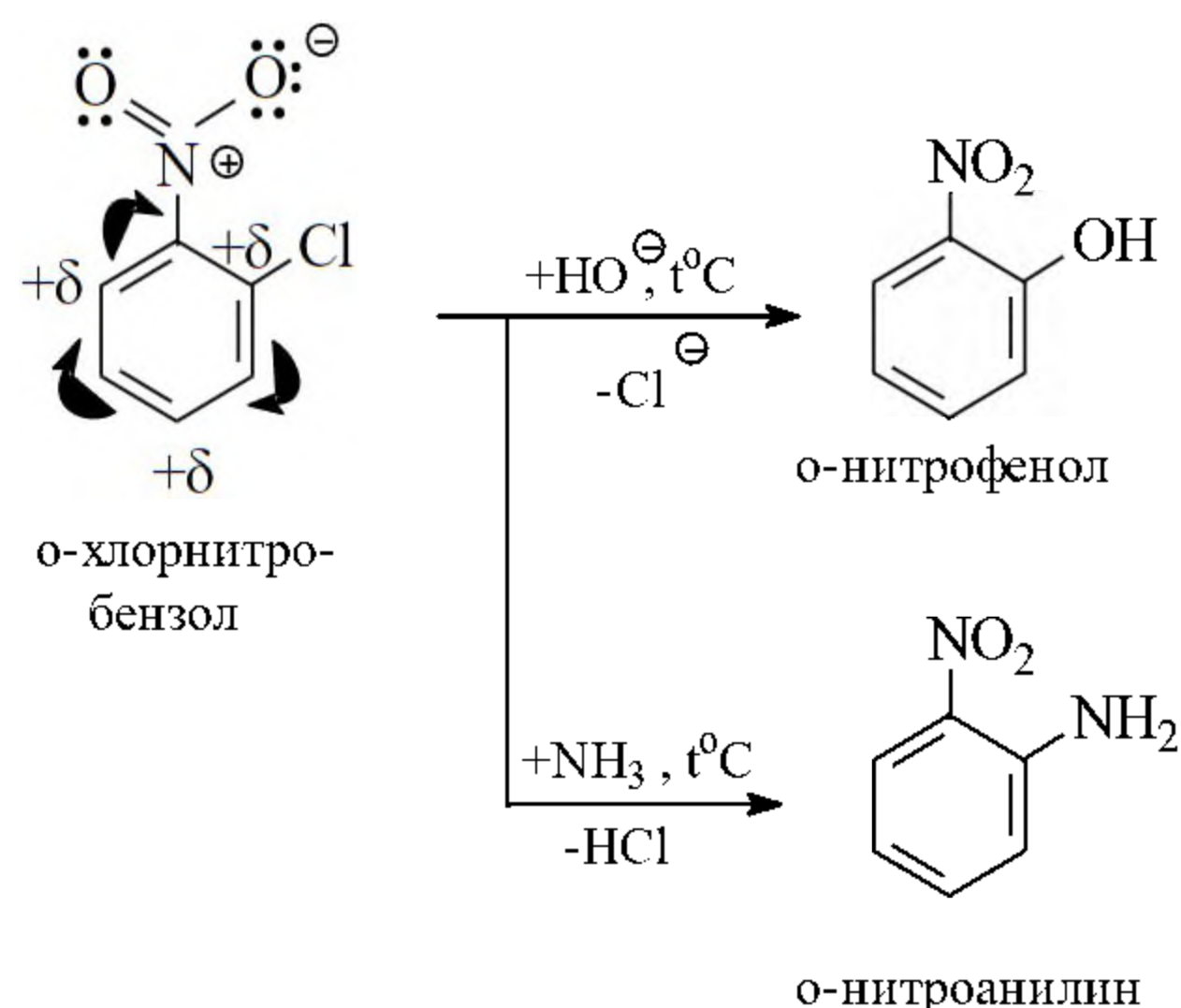
При наличии в бензольном ядре двух и большего количества нитрогрупп с согласованным влиянием на распределение электронной плотности кольца атомы углерода в орто- и пара-положениях бензольного ядра приобретают повышенные электрофильные свойства и становятся доступными для нуклеофильных реагентов.

Мононитросоединения вступают в реакцию нуклеофильного замещения с низкой скоростью и в жестких условиях:

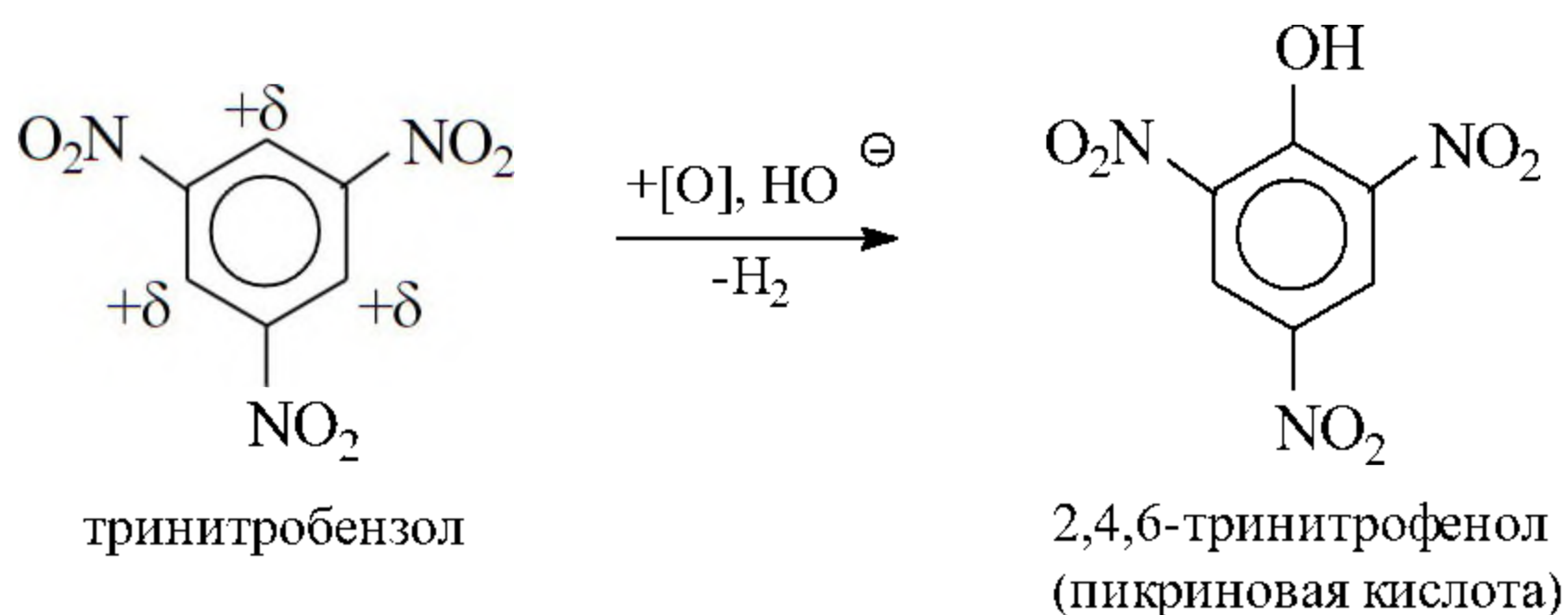


Следует отметить, что выделяющийся в процессе нуклеофильного замещения гидрид водорода обладает высокими восстановительными свойствами и способен восстанавливать нитрогруппу с изменением характера процесса замещения.

Нитрогруппы способны активировать реакции нуклеофильного замещения и других электроотрицательных атомов или групп, находящихся в орто- или пара-положении:

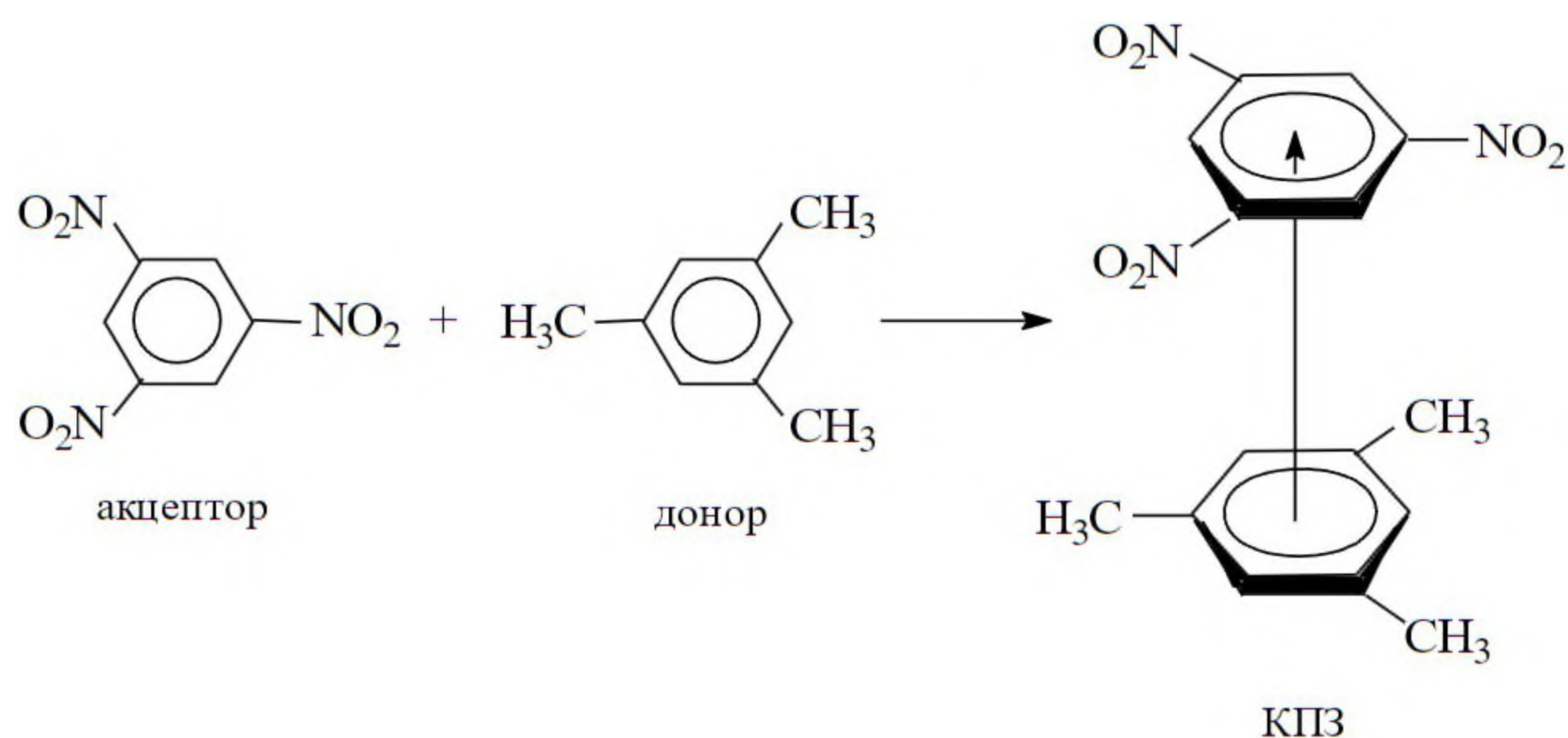


При наличии в бензольном кольце трех нитрогрупп слабые окислители (например, железосинеродистый калий $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) в щелочной среде способствуют замещению окисляемого ими гидрогена водорода на гидроксильную группу:



16.6.3.3. Образование комплексов с переносом заряда

Ароматические тринитросоединения с согласованным влиянием электроноакцепторных нитрогрупп на поляризацию электронной плотности бензольного кольца содержат ароматическую систему сопряженных π -связей с высокими электрофильными свойствами, способных выступать в качестве электроноакцепторов в присутствии ароматических соединений с высокими электронодонорными свойствами π -связей, образуя окрашенный комплекс с переносом заряда (КПЗ):



16.7. Отдельные представители и применение нитросоединений

Нитрометан CH_3NO_2 — жидкость; плохо растворяется в воде (9,5%), смешивается с органическими растворителями (кроме алканов).

Огне- и взрывоопасен.

Получается деструктивным нитрованием пропана концентрированной азотной кислотой в паровой фазе при температуре 400–450°C.

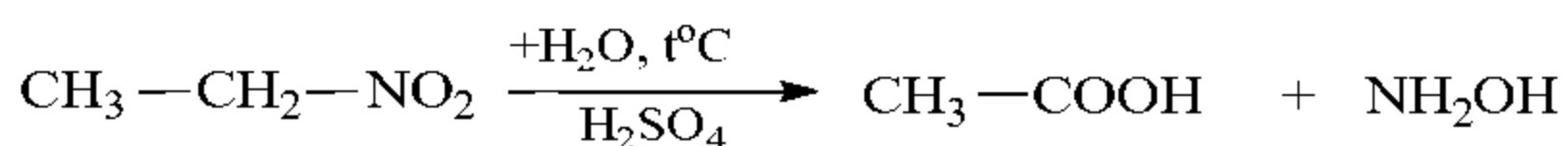
Применяется в качестве растворителя неполярных органических молекул типа восков, жиров и т. д., при получении хлорпикрина, нитроспиртов, топлива ракетных двигателей.

Обладает наркотическим действием.

Нитроэтан $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ — жидкость; плохо растворяется в воде (4,5%), смешивается с органическими растворителями.

Получается одновременно с нитрометаном деструктивным нитрованием пропана концентрированной азотной кислотой в паровой фазе при температуре 400–450°C с последующим отделением от других продуктов реакции.

Применяется в качестве растворителя неполярных органических молекул, для получения гидросиламина и уксусной кислоты:



Обладает наркотическим действием.

Нитроциклогексан $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ — жидкость; очень плохо растворяется в воде (2%), смешивается с органическими растворителями.

Получается жидкофазным нитрованием циклогексана концентрированной азотной кислотой при температуре 120–150°C и повышенном давлении.

Применяется в производстве капролактама и циклогексиламина.

Вызывает дерматиты, раздражает верхние дыхательные пути.

Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ — жидкость желтоватого цвета с запахом горького миндаля; практически не растворяется в воде (растворимость 0,19%), смешивается с органическими растворителями.

Получают нитрованием бензола смесью концентрированных азотной и серной кислот.

Применяется в производстве анилина, азотсодержащих органических соединений, в качестве растворителя и как компонент полировальных составов для металлов.

Является ядом для крови и окисляет гемоглобин в метгемоглобин.

2,4,6-Тринитротолуол (тринитротолуол, тротил, тол) — твердое вещество; растворяется в бензоле, ацетоне, концентрированной азотной кислоте, практически не растворяется в воде (растворимость 0,013%).

Получается нитрованием толуола нитрующей смесью.

Является одним из самых распространенных детонирующих взрывчатых веществ и используется для снаряжения боеприпасов и проведения взрывных работ.

1-Нитронафталин (α -нитронафталин) — желтое кристаллическое вещество; возгоняется, не растворяется в воде, растворяется в спирте, эфире, хлороформе, ацетоне, сероуглероде.

Получается нитрованием нафталина смесью концентрированных азотной и серной кислот.

Применяется в производстве 1-нафтиламина — исходного вещества для синтеза ряда производных нафталина и азокрасителей.

Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей.

Хлорпикрин (трихлорнитрометан) CCl_3NO_2 — жидкость с чрезвычайно острым запахом; не растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях.

Токсичен.

Получается хлорированием нитрометана или деструктивным хлорированием пикриновой кислоты.

При небольших концентрациях в воздухе и кратковременном воздействии сильно раздражает слизистые оболочки, вызывая слезоточивость. При более высоких концентрациях обладает удушающим действием.

В настоящее время применяется в качестве учебного отравляющего вещества для проверки противогазов, в качестве пестицида и средства для борьбы с грызунами в хлебохранилищах и на складах.

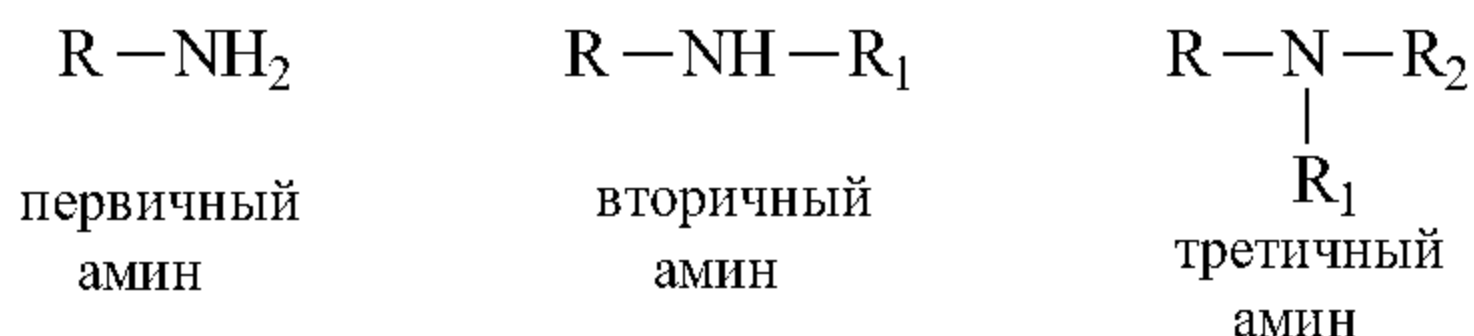
В химической промышленности является реагентом в синтезе арилметановых красителей.

ГЛАВА 17. АМИНЫ

17.1. Классификация

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

Однозамещенные производные аммиака называются первичными, двухзамещенные — вторичными, трехзамещенные — третичными аминами.



Таким образом, первичные амины содержат аминогруппу $-NH_2$, вторичные — иминогруппу $-NH$, третичные — третичный атом азота.

Известны также соединения с четвертичным атомом азота: четвертичный гидроксид аммония и его соли:



В зависимости от строения связанного с атомом азота углеводородного радикала различают алифатические (насыщенные и ненасыщенные), алициклические, ароматические, жирно-ароматические (алифатические и ароматические радикалы) и гетероциклические амины.

Амины с алкилароматическим радикалом, связанным с азотом ароматическим кольцом, относят к ароматическим аминам, а связанным с азотом алкильным фрагментом — к алифатическим.

Амины с двумя аминогруппами в составе молекулы называют диаминами.

17.2. Номенклатура. Изомерия



По заместительной номенклатуре ИЮПАК присутствие группы NH_2 в составе молекулы (первичные амины) указывается с использованием суффикса (окончания) -амин, прибавляемого к названию соответствующего углеводорода.

При наличии более старших функциональных групп аминогруппа обозначается приставкой амино-, добавляемой к названию углеводорода.

Для вторичных и третичных аминов углеводородный радикал наиболее сложного строения выбирается в качестве главной углеродной цепи и называется в виде углеводорода с добавлением суффикса -амин, а остальные радикалы у атома азота рассматриваются в качестве заместителей и называются как приставки с предварительным указанием их местонахождения в виде букв «N-» или «N,N-».

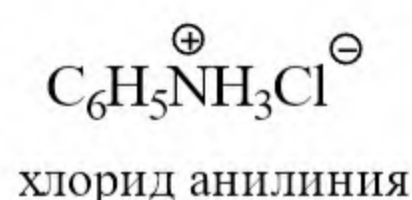
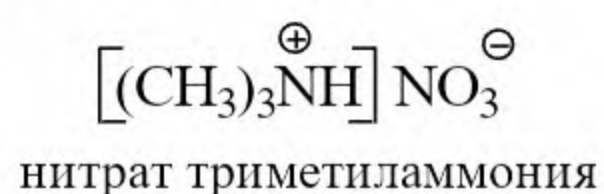
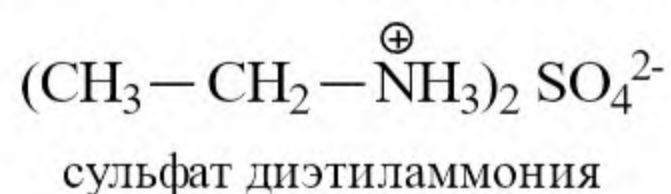
Амины простого строения обычно называют по радикало-функциональной номенклатуре с указанием названий радикалов по алфавиту и добавлением окончания -амин.

Многие амины имеют тривиальные названия (табл. 24):

CH_3-NH_2 метанамин метиламин	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ N-метилэтанамин метилэтиламин	$\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ N,N-диметилметанамин триметиламин
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$ 2-пропанамин изопропиламин	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 2-метилпропанамин	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ N-метил-2-пропанамин
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 2-аминоэтанол	 -NH ₂ бензоламин (аминобензол) фениламин анилин	 -N(CH ₃) ₂ N,N-диметилбензоламин (N,N-диметиламинобензол) диметилфениламин (диметиланилин)

Изомерия аминов зависит от изомерии радикалов и природы амина.

В названиях солей аминов заменяют окончание -амин на окончание -аммоний (анилин — на анилиний), и указывают название аниона:



По номенклатуре ИЮПАК для наименования диаминов используют окончание -диамин или приставку диамино- с указанием цифрами положения аминогрупп.

По рациональной номенклатуре названия диаминов строят как производные от названий соответствующих этиленовых углеводородов с добавлением окончания -диамин:

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 1,2-этандиамин, 1,2-диаминоэтан, этилендиамин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 1,3-пропандиамин, 1,3-диаминопропан, триметилендиамин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 1,2-пропандиамин, 1,2-диаминопропан, пропилендиамин
---	---	--

17.3. Электронное строение и основные закономерности химических реакций аминов

В соответствии с теорией типов амины относят к типу аммиака из-за схожести многих физико-химических свойств (в особенности аминов простейшего строения).

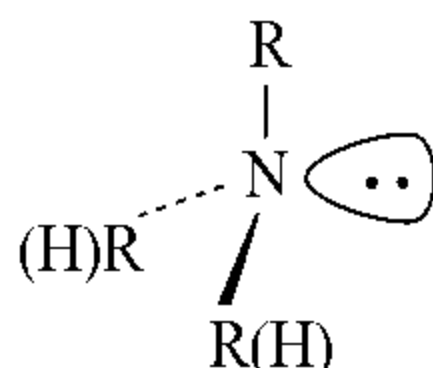
Введение в молекулу углеводорода электроотрицательного атома азота вызывает поляризацию ковалентных связей и образование дипольного момента с максимумом электронной плотности на азоте.

Наличие электронодонорной пары электронов и протонизированных атомов водорода в первичных и вторичных аминах обуславливает кислотно-основные и нуклеофильные свойства этих соединений.

17.3.1. Основность и нуклеофильность аминов

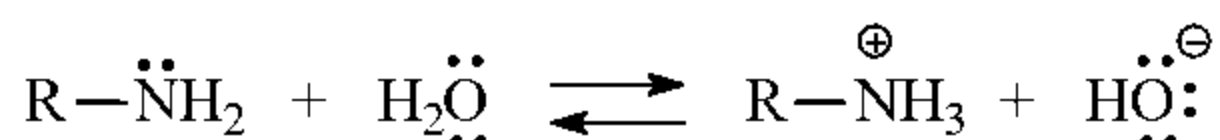
Наиболее важным в химических свойствах аминов является их основность и нуклеофильность.

В алифатических аминах атом азота находится в sp^3 -гибридизации и имеет тетраэдрическое строение с расположением орбитали с неподеленной парой электронов в одной из вершин тетраэдра:



Основность (взаимодействие с протоном) и нуклеофильность (взаимодействие с электрофильным углеродом и другими аналогичными атомами) определяются способностью неподеленной пары электронов к обобществлению (электронодонорные свойства) и ее пространственной доступностью (стерические эффекты со стороны алкильных групп).

Основность аминов количественно оценивается величиной константы основности K_b (или $pK_b = -\lg K_b$):



$$K_b = \frac{[R\overset{\oplus}{N}H_3][\overset{\ominus}{H}O]}{[R\ddot{N}H_2]}$$

Чем выше K_b (ниже pK_b), тем выше основность амина.

При переходе от первичных ко вторичным алифатическим аминам увеличивается электронная плотность на атоме азота амина из-за электронодонорных (+I-) эффектов алкильных групп и K_b возрастает (табл. 24).

Таблица 24

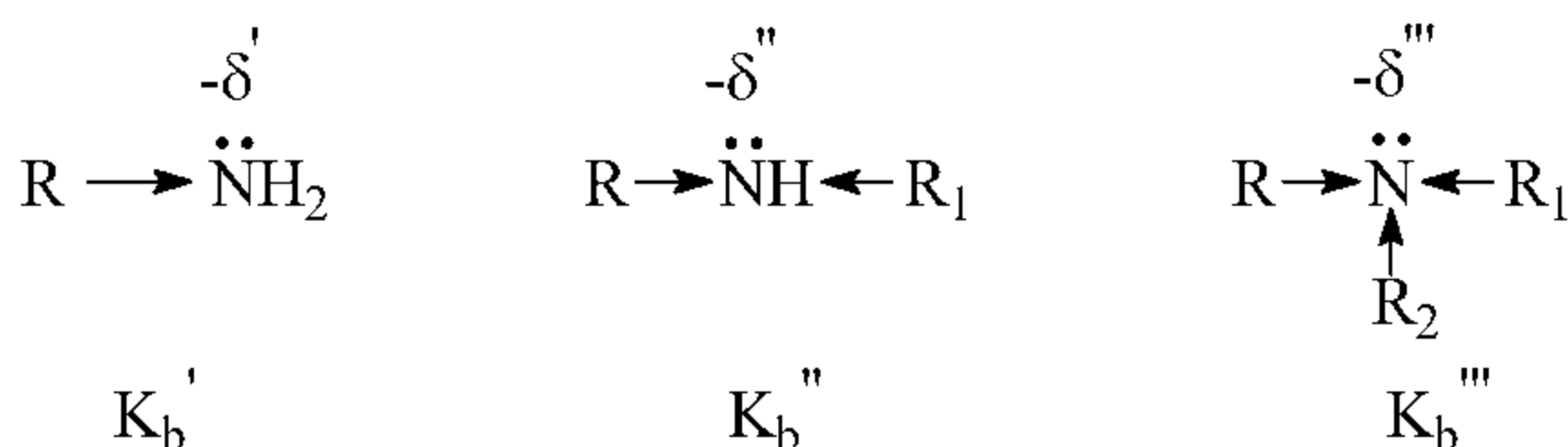
Физические свойства некоторых аминов

Название	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность ρ , г/см ³	K_b (25°C)
Метиламин	-92,5	-6,5	0,769 (d_4^{-70})	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Диметиламин	-96	7,4	0,68 (d_4^0)	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Триметиламин	-124	3,5	0,662 (d_4^{-5})	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	-80,6	16,6	0,706 (d_4^0)	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Диэтиламин	-50	55,8	0,706	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Триэтиламин	-115	89,5	0,723 (d_4^{25})	$7,4 \cdot 10^{-4}$
n-Пропиламин	-83	48,7	0,719	$3,4 \cdot 10^{-4}$
Этилендиамин (1,2-диаминэтан)	8,5	116,5	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Гексаметилендиамин (1,6-ди-аминогексан)	42	205	—	—
Анилин (аминобензол)	-6,2	184,4	1,022	$3,8 \cdot 10^{-10}$

Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ , г/см ³	K_b (25°С)
N-Метиланилин (N-метиламинобензол)	–57	196,3	0,986	$5 \cdot 10^{-10}$
N,N-Диметил-анилин (N,N-диметил-аминобензол)	2,5	192,5	0,955	$1,2 \cdot 10^{-9}$
о-Толуидин (2-амино-толуол)	–27,7	199,7	1,004	$2,5 \cdot 10^{-10}$
м-Толуидин (3-амино-толуол)	–43,6	203,2	0,989	$4,9 \cdot 10^{-10}$
п-Толуидин (4-амино-толуол)	–43,7	200,4	1,046	$1,2 \cdot 10^{-9}$

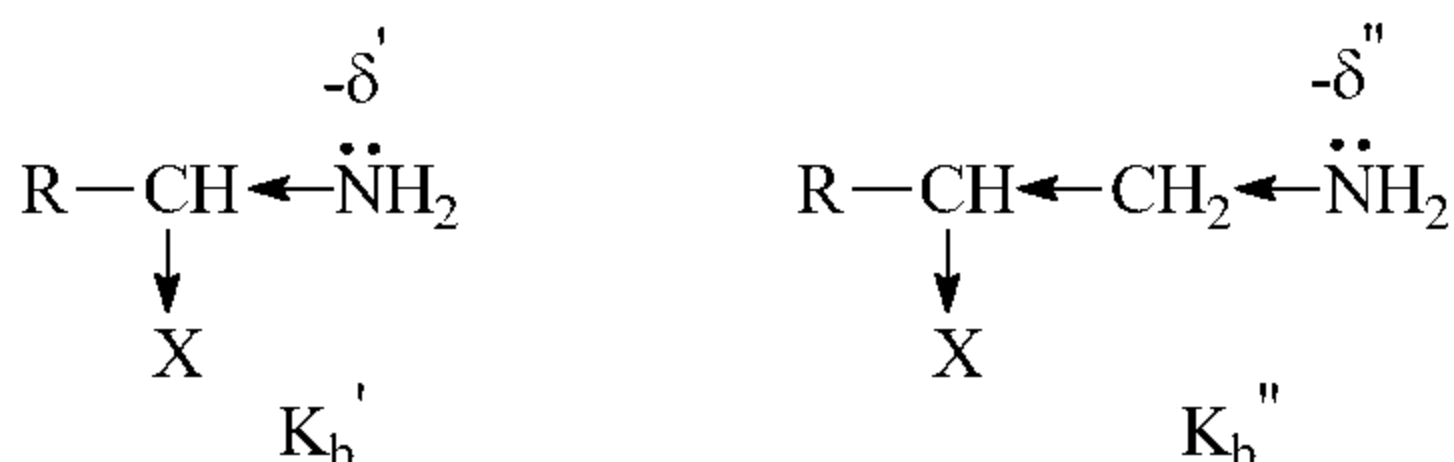
В третичных аминах электронная плотность на атоме азота увеличивается еще в большей степени из-за трех +I-эффектов алкильных групп и основность увеличивается в неводных растворах, а в водных растворах — уменьшается.

Уменьшение основности для третичных аминов по сравнению со вторичными для водных растворов связано с уменьшением степени сольватации молекулами электронодонорной воды протонированных третичных аминов, что приводит к уменьшению делокализации положительного заряда на атоме азота, увеличению внутренней энергии молекулы и соответствующему уменьшению K_b (табл. 24):



$$\text{где: } -\delta' < -\delta'' < -\delta''' \\
 K_b' < K_b'' > K_b'''$$

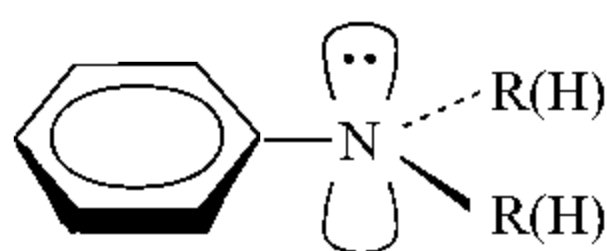
Введение в состав углеводородного радикала заместителей с –I-эффектом (особенно в α -положение) уменьшает электронную плотность на атоме азота и основные свойства аминов:



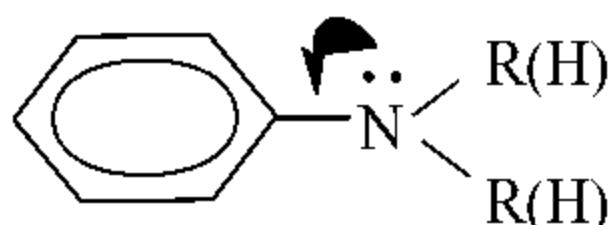
$$\text{где: } -\delta' < -\delta'', K_b' < K_b''$$

В ароматических аминах (например, анилин и его производные) n – π -сопряжение неподеленной пары электронов с бензольным кольцом уменьшает внутреннюю энергию молекулы, поэтому для обеспечения наибольшей эффективности сопряжения атом азота изменяет гибридизацию с sp^3 на sp^2 .

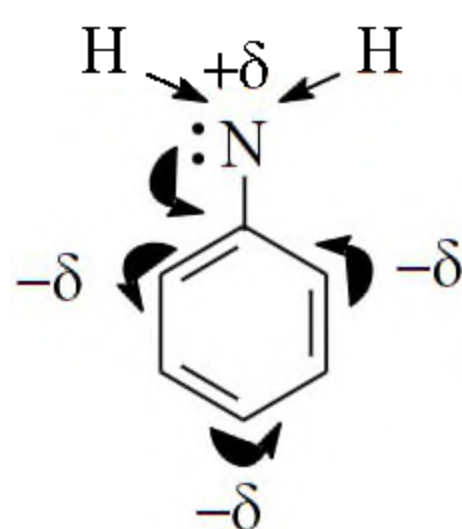
В sp^2 -гибридизации σ -связи атома азота располагаются в одной плоскости (совпадающей с плоскостью бензольного кольца) с углами валентных связей 120° :



Не участвующая в гибридизации двухэлектронная p -орбиталь атома азота вступает в n - π -сопряжение за счет бокового перекрывания (+М-эффект):



Более сильный +М-эффект атома азота (по сравнению с $-I$ -эффектом) приводит к уменьшению электронной плотности на аминогруппе и уменьшению её основных свойств с увеличением кислотных свойств $N-H$ -связи; одновременно увеличивается электронная плотность ароматического кольца, особенно в орто- и пара-положениях:

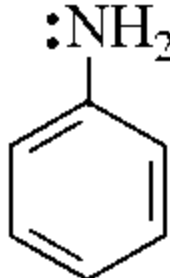
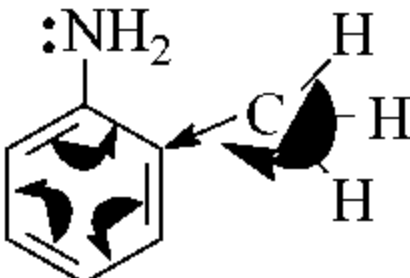
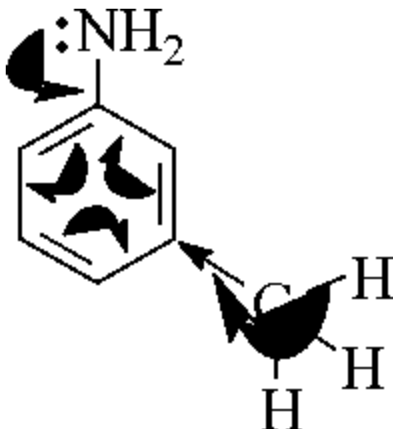
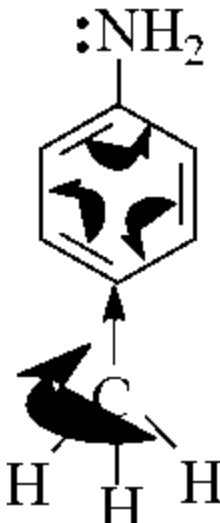


Замена атомов водорода аминогруппы на более объемистые алкильные группы создает стерические препятствия для эффективного n - π -сопряжения, частичный положительный заряд на азоте уменьшается, а основность увеличивается (табл. 24).

Введение в бензольное кольцо электроотрицательных заместителей с $-I$ -эффектом в орто-положение, а заместителей с $-M$ -эффектом — в орто- и пара-положения снижает электронную плотность на атоме азота и уменьшает основные свойства аминов.

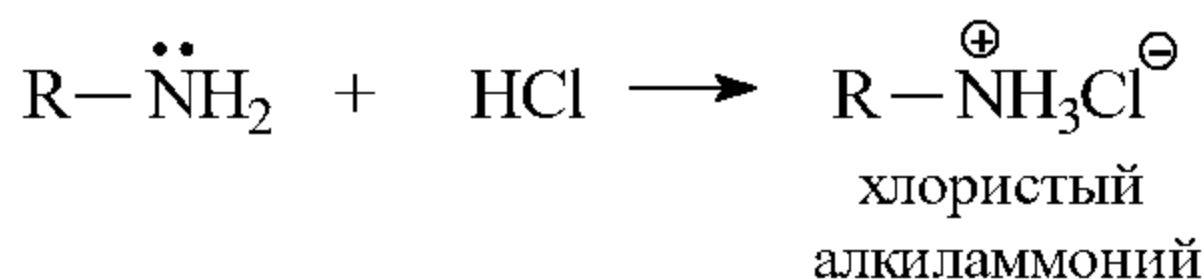
Наоборот, наличие в бензольном кольце ароматических аминов электронодонорных заместителей с $+I$ - или $+M$ -эффектом в орто- или пара-положении увеличивает их основные свойства.

Для o -алкиланилинов пространственные препятствия со стороны алкильной группы к сольватации протонизированной молекулы ароматического амина уменьшают основность аминогруппы (табл. 24):

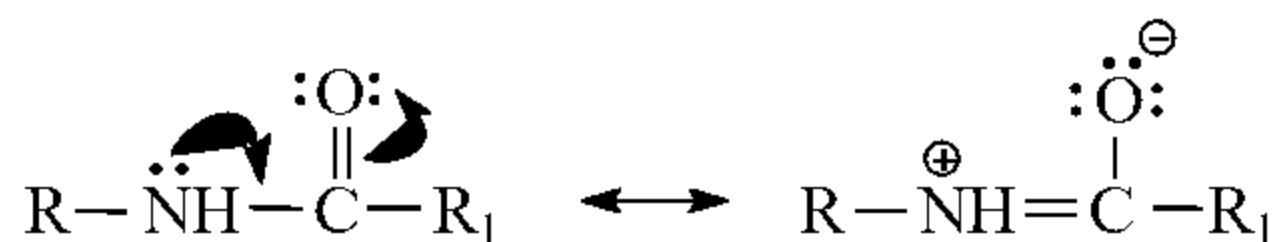
				
анилин	о-толуидин (+I-, +M-эффекты)	м-толуидин (+I-, +M-эффекты)	п-толуидин (+I-, +M-эффекты)	
K_b	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$

	о-аминофенол (-I-, +M-эффекты)	м-аминофенол (-I-, +M-эффекты)	п-аминофенол (-I-, +M-эффекты)
K_b	$5,2 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$
	м-аминобензойная кислота (-I-, -M-эффекты)	п-аминобензойная кислота (-I-, -M-эффекты)	
K_b	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	

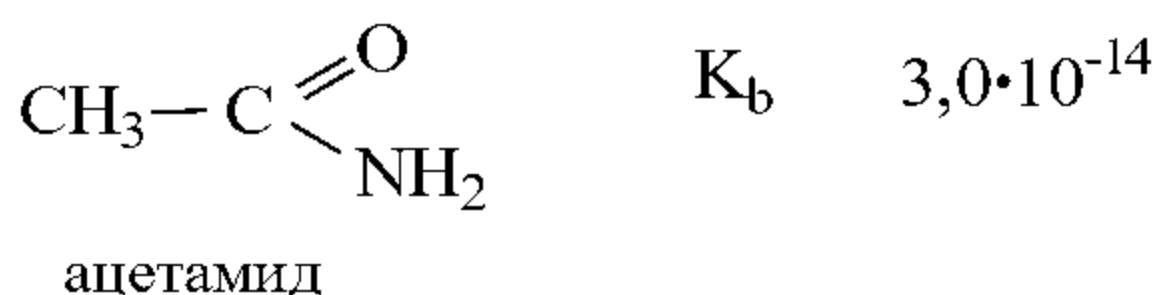
Основные свойства аминов проявляются при их взаимодействии с неорганическими и органическими кислотами с образованием солей:



Основность аминогруппы уменьшается при замене атома водорода –N–H-связи на электроноакцепторную ацильную группу с –M-эффектом:

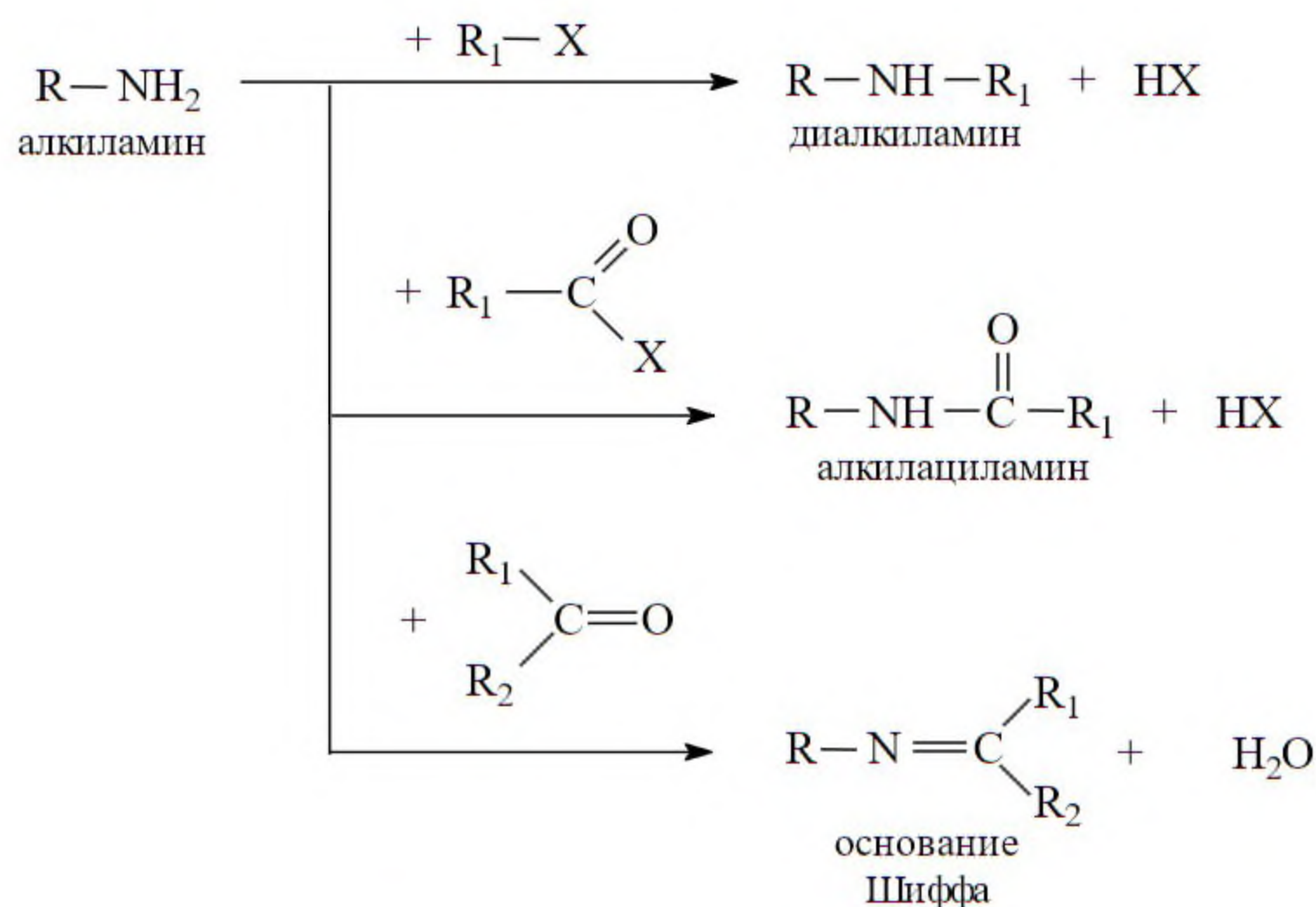


По этой причине в амидах карбоновых кислот азот обладает значительно более слабыми основными свойствами:

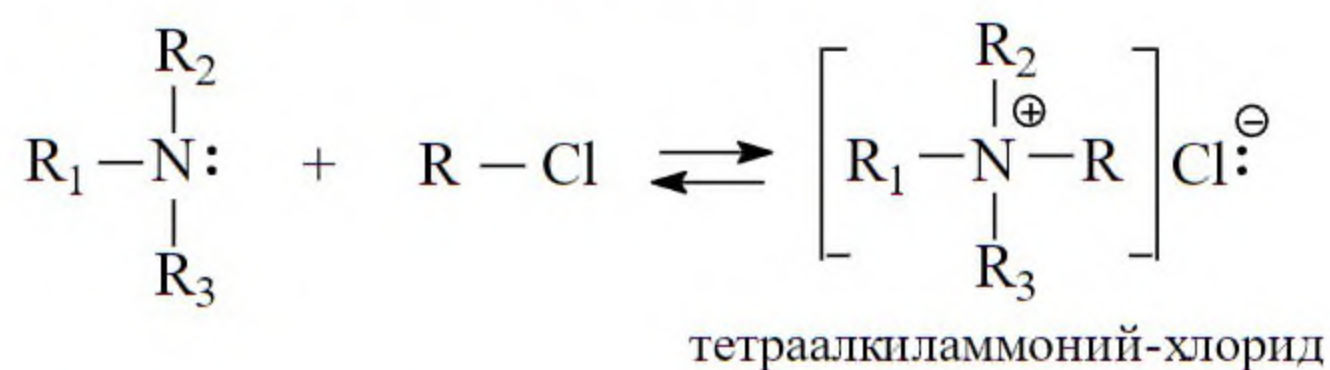


Наряду с основными амины обладают и нуклеофильными свойствами в реакциях с электрофильными реагентами за счет электронодонорных свойств неподеленной пары электронов атома азота.

Первичные, вторичные алифатические или ароматические амины вступают в нуклеофильные реакции с электрофильными атомами углерода алкилирующих и ацилирующих реагентов, оксосоединениями с заменой связи N–H на связь N–C:

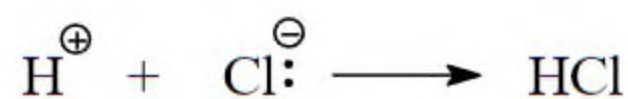
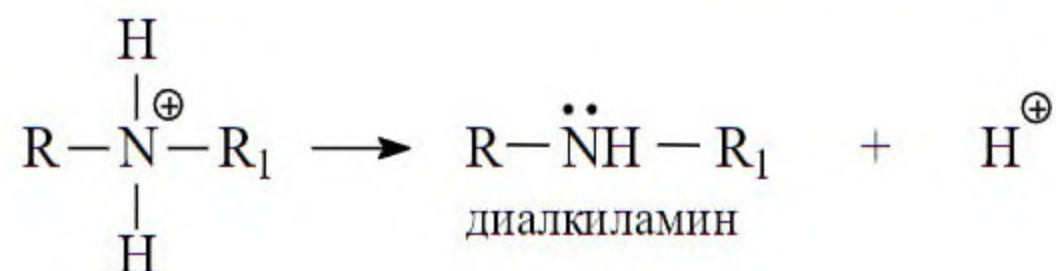
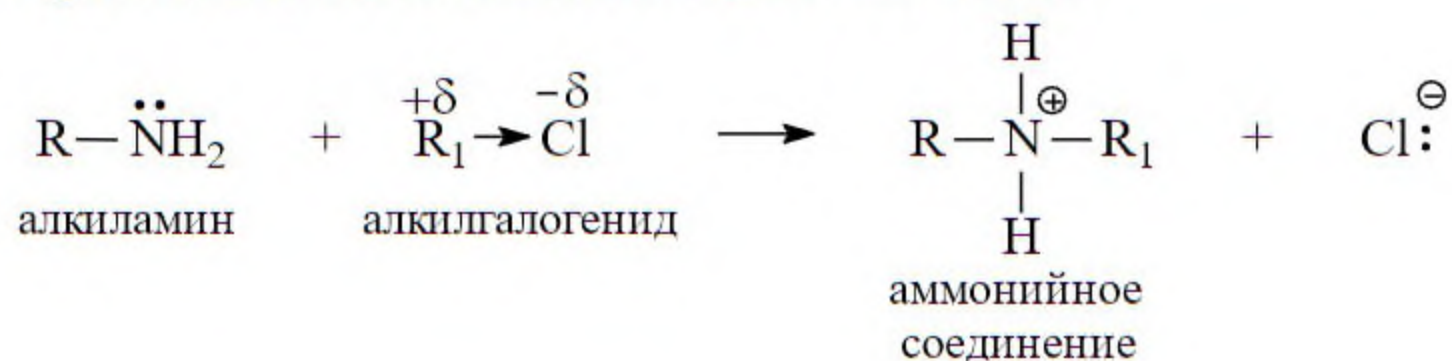


Третичные амины при взаимодействии с алкилгалогенидами образуют четвертичные аммониевые соли по обратимой реакции:

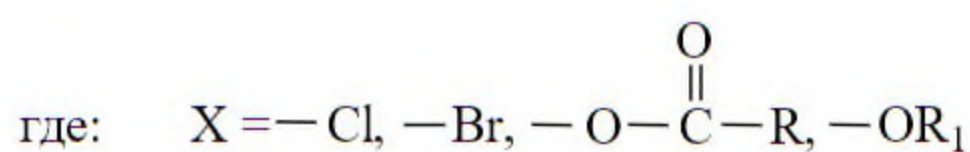
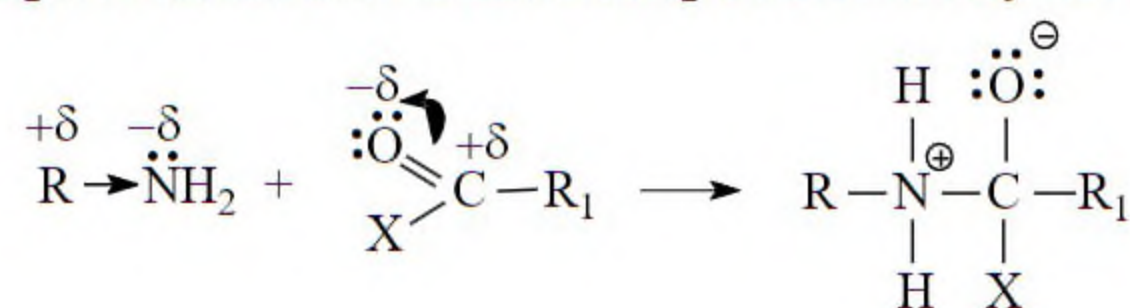


Нуклеофильные реакции протекают в два этапа.

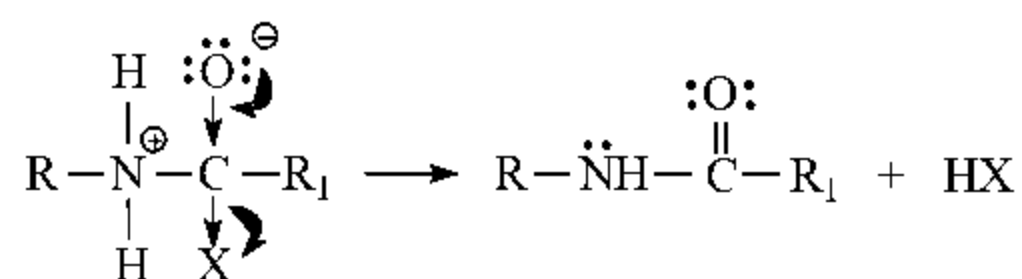
На первом этапе нуклеофильный атом азота амина взаимодействует с электрофильным атомом углерода с образованием аммонийного соединения, которое на втором этапе распадается с расщеплением аммонийной N–H-связи:



Ацилирование аминов галогенангидридами, ангидридами и сложными эфирами карбоновых кислот происходит по S_N-механизму с промежуточным образованием продукта нуклеофильного присоединения амина к карбонильному атому углерода:

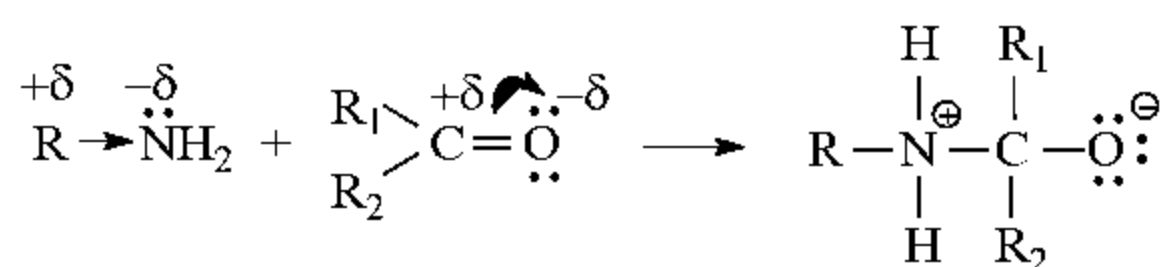


Последующее гетеролитическое расщепление связи C–X под действием +I- и +M-эффектов отрицательно заряженного атома кислорода способствует вытеснению электроотрицательной группы X ацилирующего реагента в виде аниона, который отрывает протон от положительно заряженной аммонийной группы, превращаясь в электронейтральную молекулу HX:

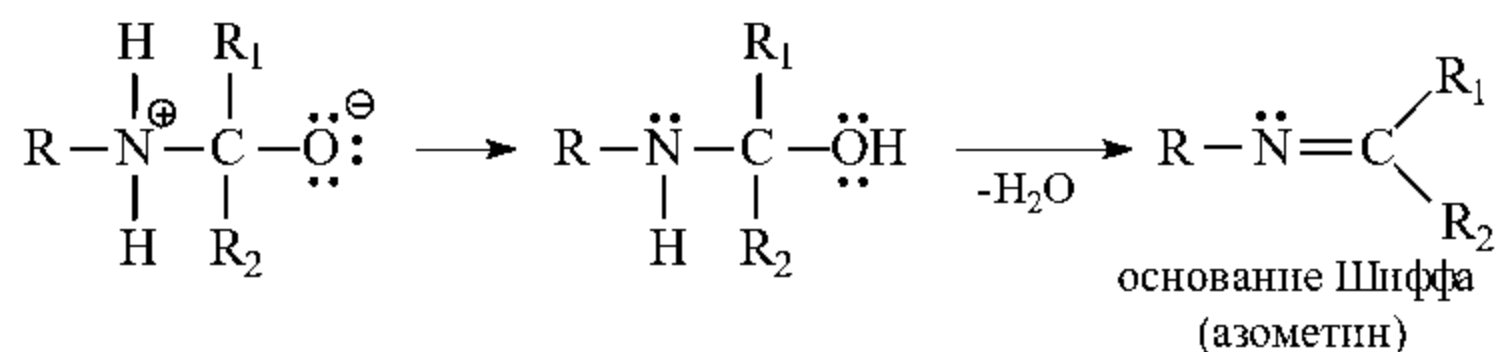


Исходя из механизма ацилирования следует, что скорость процесса будет увеличиваться с ростом основности амина, электрофильности карбонильного атома углерода ацилирующего реагента и уменьшением энергии расщепления связи C–X.

При взаимодействии с оксосоединениями амины также нуклеофильно присоединяются по карбонильной группе:



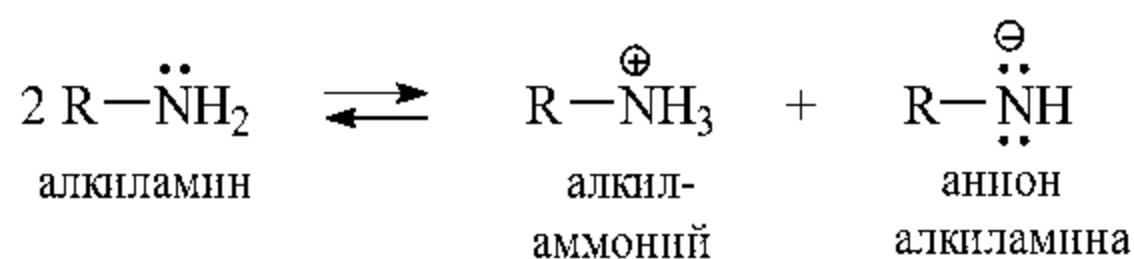
Последующая дегидратация продукта A_N-присоединения приводит к образованию алкилиминов (оснований Шиффа):



Во многих химических реакциях нуклеофильные свойства аминов коррелируют с их основностью.

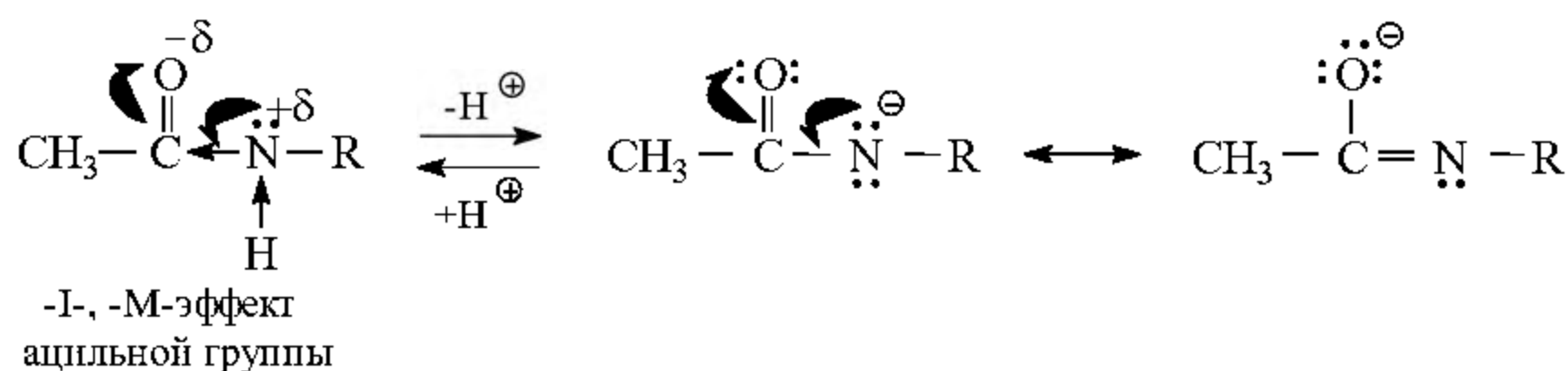
17.3.2. Кислотные свойства аминов

Кислотные свойства N–H-связи первичных и вторичных алифатических аминов проявляются в значительно меньшей степени, по сравнению с соответствующими спиртами, из-за меньшей электроотрицательности атома азота:



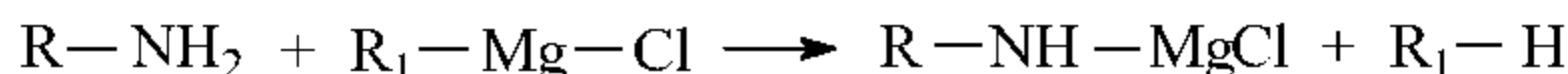
Константа кислотности аминов (K_a) составляет примерно 10⁻³³, в то время как для алифатических спиртов K_a ≈ 10⁻²⁰.

Присутствие в углеводородном радикале электроноакцепторных групп с –I- и –M-эффектами увеличивает константу K_a не только за счет усиления поляризации N–H-связи, но и за счет увеличения степени делокализации отрицательного заряда на атоме азота в образовавшемся анионе:

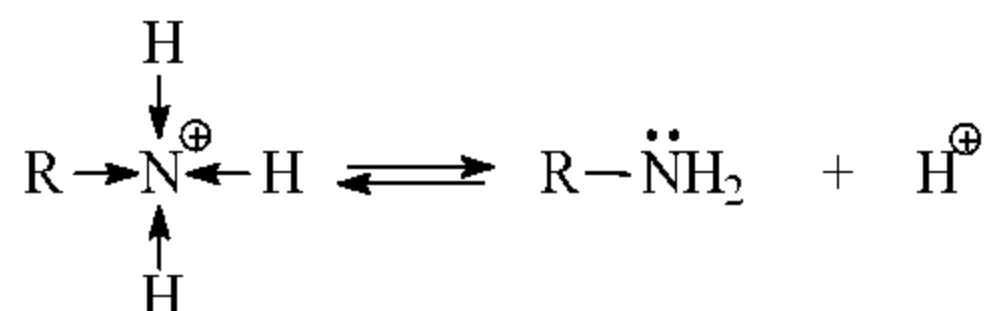


Ароматические амины обладают большей кислотностью за счет эффекта n - π -сопряжения неподеленной пары электронов азота с π -связями ароматического кольца.

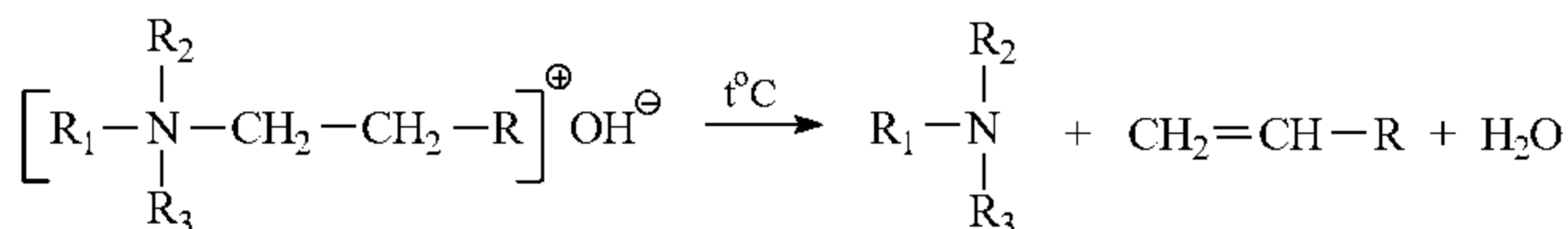
Кислотные свойства проявляются в химических реакциях со щелочными металлами и металлоорганическими соединениями:



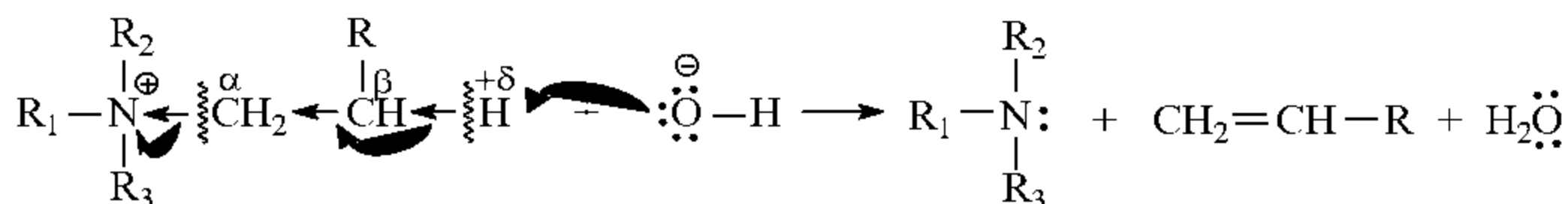
Более высокой кислотностью обладают N-H-связи в аммонийных соединениях из-за увеличения электроотрицательных свойств положительно заряженного атома азота:



В аммонийных соединениях повышенной кислотностью обладают не только N-H-, но и β -C-H-связи, что приводит к реакции элиминирования (по Гофману) в гидроокисях тетраалкиламмония:



Элиминирование по Гофману протекает аналогично реакции дегидрогалогенирования алкилгалогенидов по механизму E_{N2} с разрывом под действием HO^- не только протонизированной β -CH-связи, но и расщеплением связи между углеродом и положительно заряженным атомом азота:



17.3.3. Окисление аминов

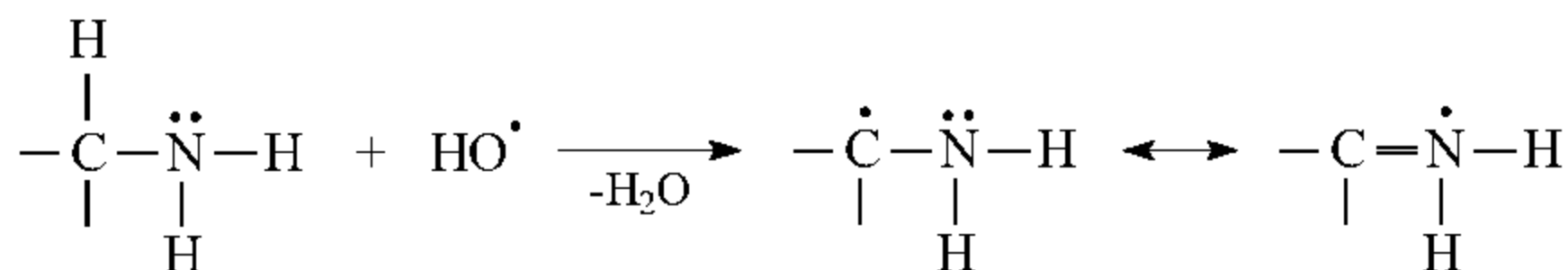
Аминогруппа по своему строению и свойствам во многом аналогична гидроксильной группе, поэтому процессы окисления аминов во многом совпадают с процессами окисления спиртов и фенолов.

Характер процессов окисления и состав образующихся продуктов зависят от природы окислителя, строения амина и углеводородного радикала, а также условий реакции.

17.3.3.1. Окисление аминов реагентами радикального типа

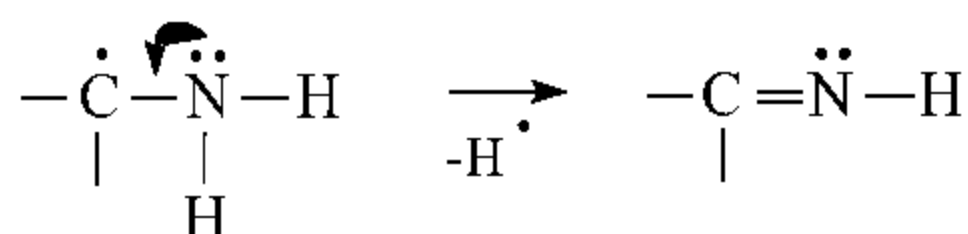
1. Окисление алифатических аминов.

При наличии в алифатических аминах атомов водорода у аминосодержащего атома углерода (первичные и вторичные углеводородные радикалы у аминогруппы) окислительные реагенты радикального типа (O_2 , H_2O_2) расщепляют α -CH-связи с образованием в качестве промежуточных продуктов реакции иминосоединений, образующих при гидролизе оксоединения:

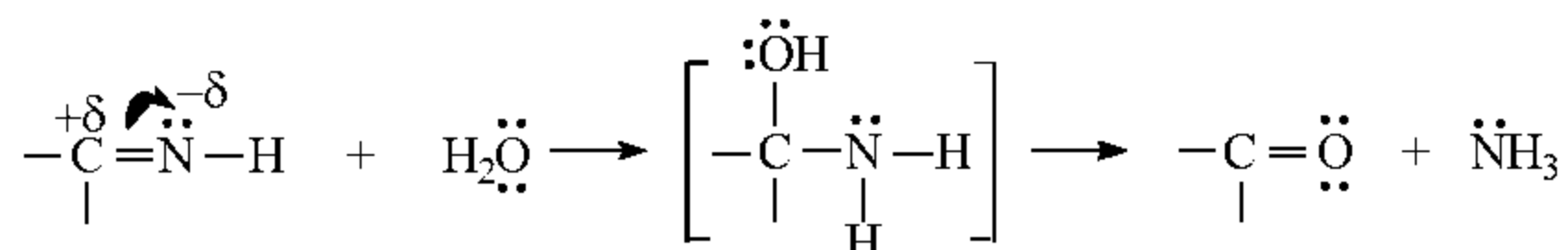


Легкость расщепления α -СН-связей обусловлена повышенной стабильностью образующегося радикала за счет сопряжения свободной пары электронов атома азота с соседней одноэлектронной p -орбиталью.

Последующее расщепление ослабленной сопряжением N–H-связи приводит к образованию иминогруппы:

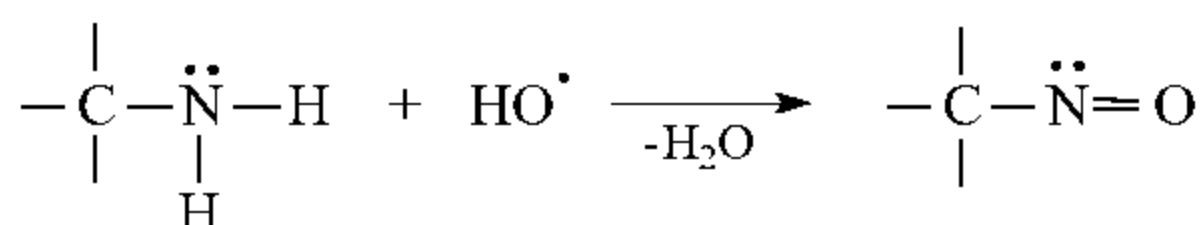


Ненасыщенная иминогруппа обладает свойствами слабых оснований и в условиях реакции гидролизуется до оксосоединения с разрывом связи C–N:

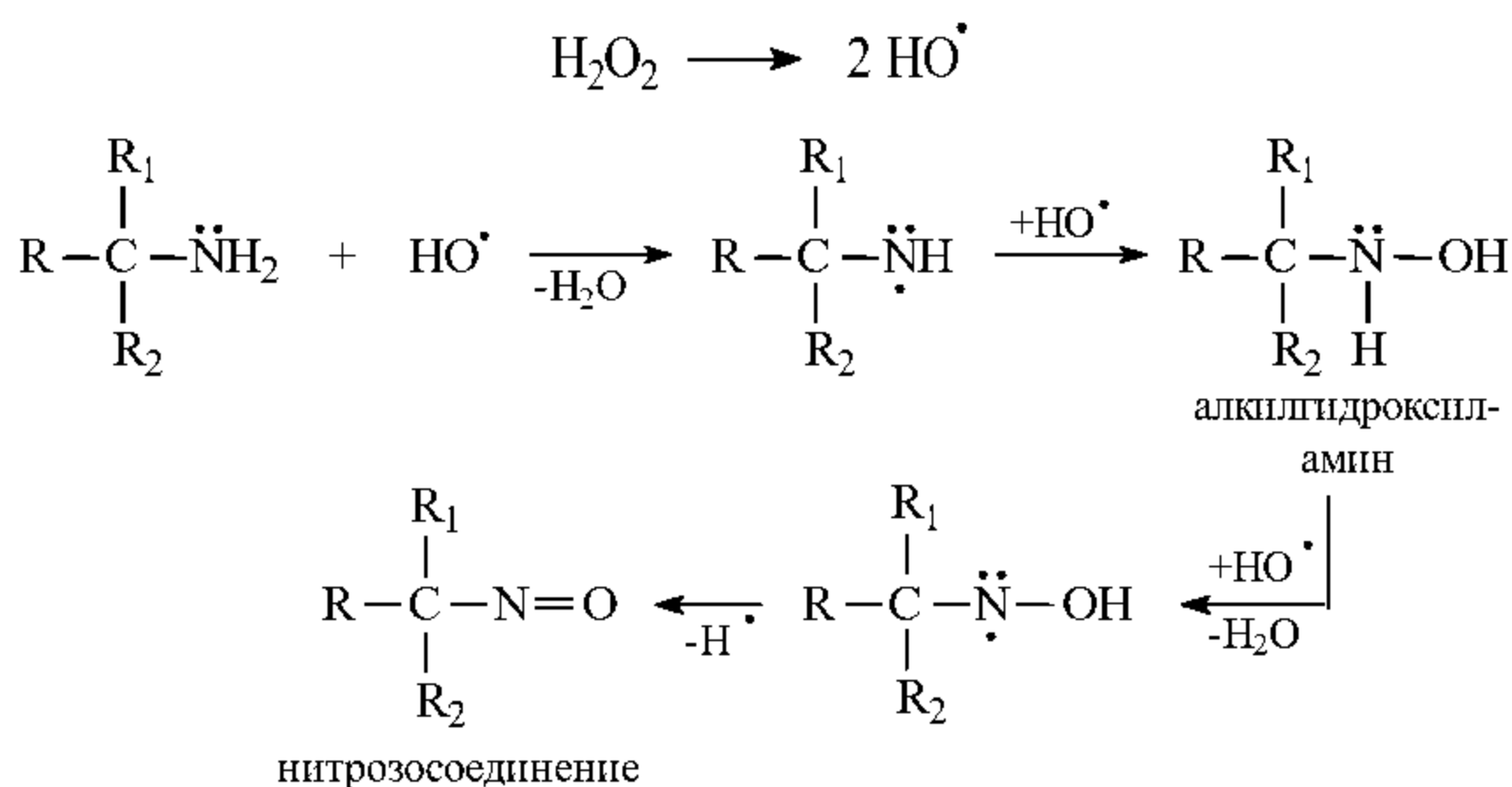


Исходя из механизма окисления следует, что конечными продуктами окисления аминов с α -СН-связями в алифатическом радикале будут карбонильные соединения (как и при окислении спиртов аналогичного строения) и аммиак.

При отсутствии в углеводородном радикале первичного амина α -СН-связей радикальные реагенты расщепляют N–H-связь с последующим образованием нитрозосоединений:



Реакция идет по механизму:



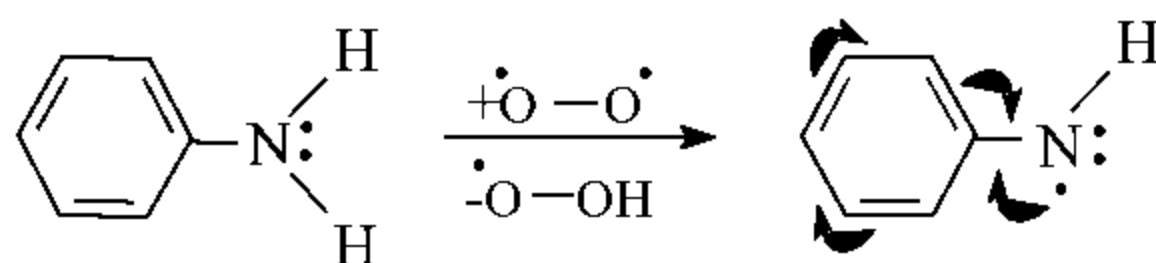
2. Окисление ароматических аминов.

Ароматические амины окисляются значительно легче, чем алифатические и под действием кислорода воздуха при комнатной температуре образуют различные окрашенные соединения из-за взаимодействия между собой промежуточно образующихся радикалов.

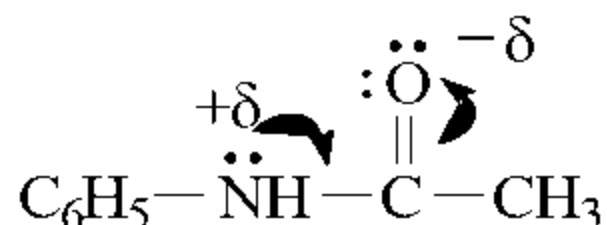
Процесс окисления ароматических аминов аналогичен окислению фенолов (см. главу «Феноль»).

Легкость окисления ароматических аминов кислородом воздуха обусловлена высокой подвижностью атомов водорода N–H-связей за счет эффекта n – π -сопряжения иминогруппы с бензольным кольцом (статический фактор) и более высокой стабильностью

промежуточно образующегося радикала из-за делокализации свободного электрона (динамический фактор):



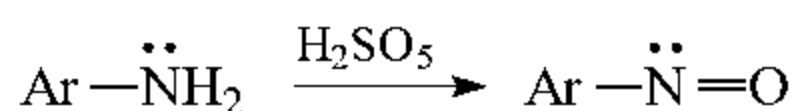
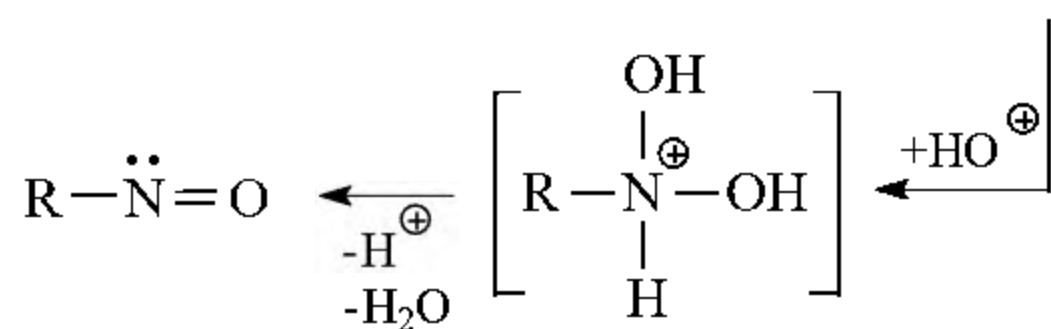
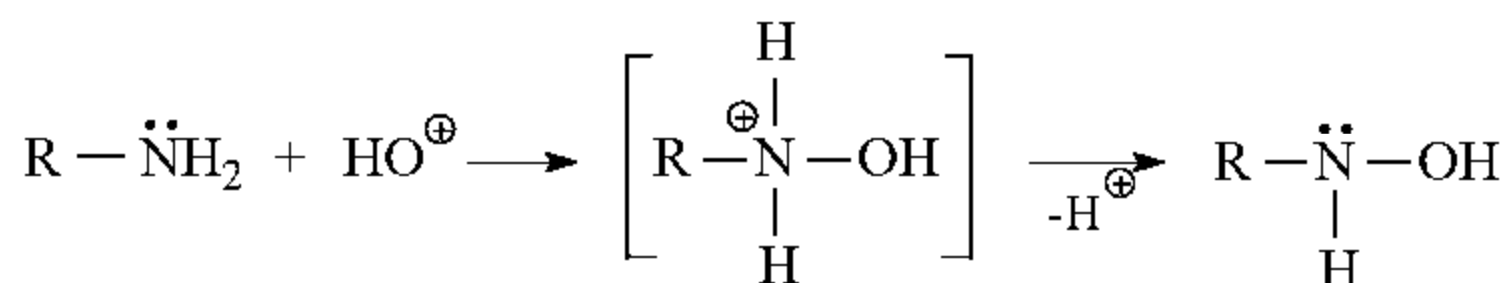
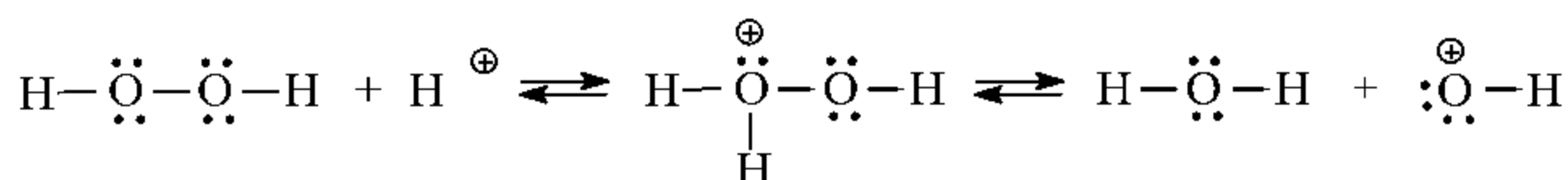
Ацилирование аминогруппы уменьшает восстановительные свойства аминов из-за уменьшения электронной плотности на атоме азота:



17.3.3.2. Окисление аминов перекисными кислотами

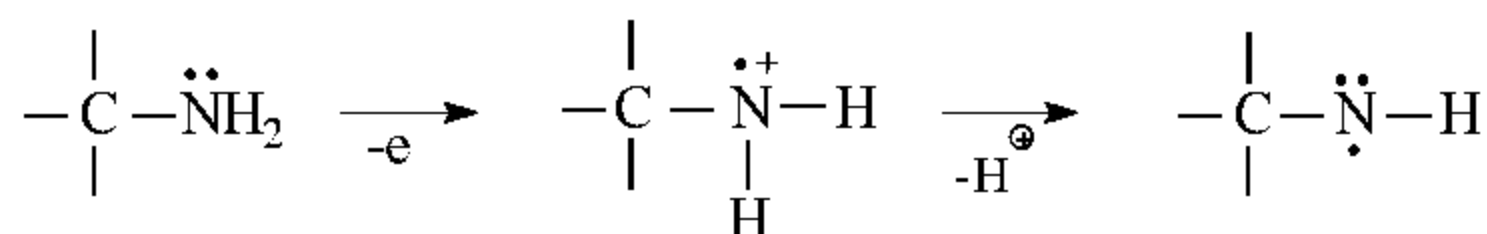
При использовании в качестве окислителей аминов перекисей в кислой среде или перекисных кислот образуются нитрозосоединения из-за окисления N–H-связей. Разрыва связи C–N в условиях окисления не происходит.

В кислой среде перекись образует положительно заряженную гидроксильную группу, которая взаимодействует с неподеленной парой электронов атома с последующим образованием нитрозосоединений:



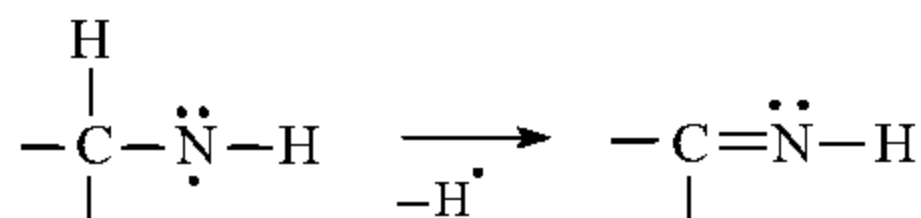
17.3.3.3. Окисление аминов соединениями металлов переменной валентности

Под действием соединений металлов переменной валентности (например, щелочной раствор KMnO_4) атом азота окисляется из-за наличия на нем неподеленной пары электронов с промежуточным образованием катион-радикала и далее радикала со свободным электроном на атоме азота:



Дальнейший ход реакции определяется строением аминов.

Первичные амины с α -СН-связями гомолитически расщепляют α -СН-связь у аминосодержащего атома углерода с образованием иминогруппы:

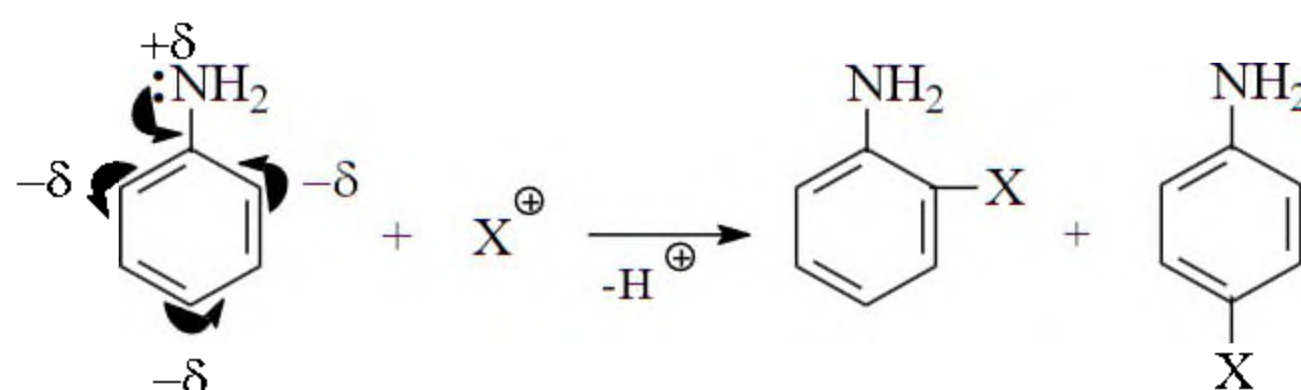


Последующий гидролиз иминогруппы и разрыв связи С–N способствуют образованию карбонильного соединения.

При отсутствии в углеводородном радикале α -СН-связей разрываются N–H-связи с образованием нитрозосоединений.

17.3.4. Реакции бензольного кольца ароматических аминов

В ароматических аминах неподеленная пара электронов атома азота вступает в сопряжение с π -связями ароматического кольца (n – π -сопряжение) с увеличением на нем электронной плотности, и поэтому реакции электрофильного замещения протекают с большей скоростью по отношению к бензолу с преимущественным образованием орто- и пара-изомеров:



Ацилирование аминогруппы уменьшает электронную плотность на атоме азота и скорость реакций электрофильного замещения в бензольном кольце.

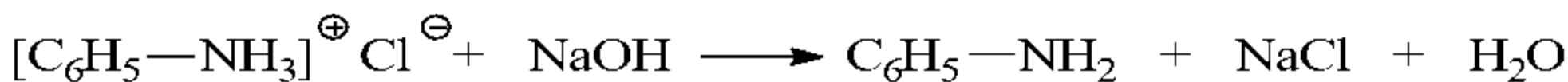
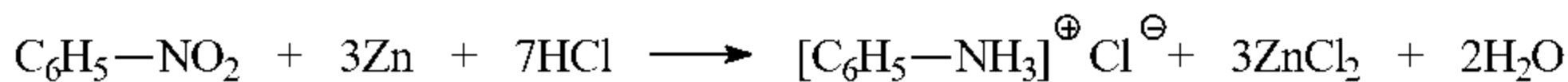
17.4. Способы получения аминов

17.4.1. Восстановление нитросоединений. Реакция Зинина

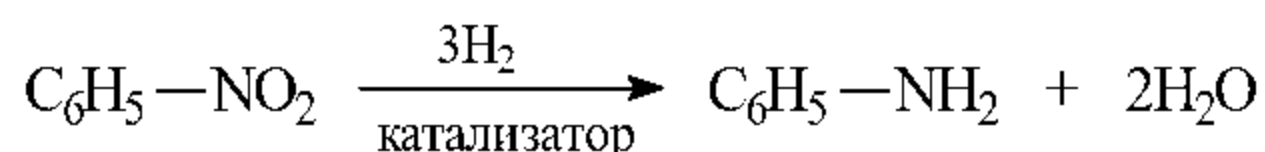
В 1842 г. Н. Н. Зинин восстановлением нитробензола сульфидом аммония впервые синтетическим путем получил анилин.

Реакция сыграла выдающуюся роль в создании анилинокрасочной промышленности и получении разнообразных органических красителей синтетическим путем.

В настоящее время в лабораторных условиях анилин получают восстановлением нитробензола железом, цинком или оловом в кислой среде (HCl):



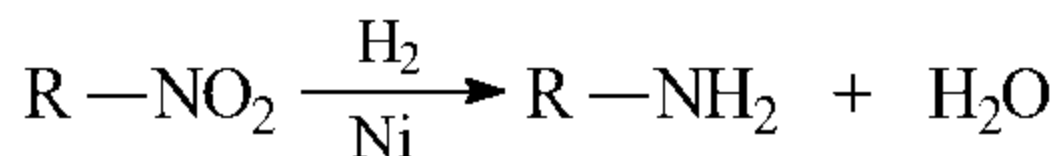
В промышленности основным способом получения анилина является каталитическое гидрирование нитробензола молекулярным водородом:



Реакция протекает при температуре 270–300°C, давлении до $15 \cdot 10^4$ Па в присутствии d -металлов или их оксидов (например, смесь никеля и пятиоксида ванадия на окиси алюминия и др.).

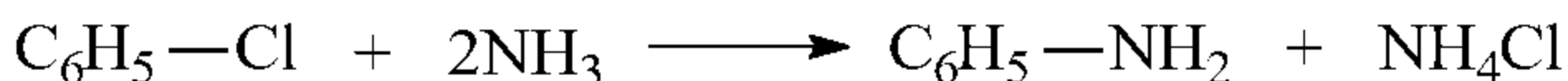
(Подробнее реакция восстановления нитробензола описана в главе «Нитросоединения».)

При каталитическом восстановлении нитроалканов или под действием активных металлов в кислой среде образуются первичные амины:



17.4.2. Аминирование ароматических галогенуглеводородов

Ароматические амины можно получать взаимодействием соответствующего галогенуглеводорода с аммиаком:



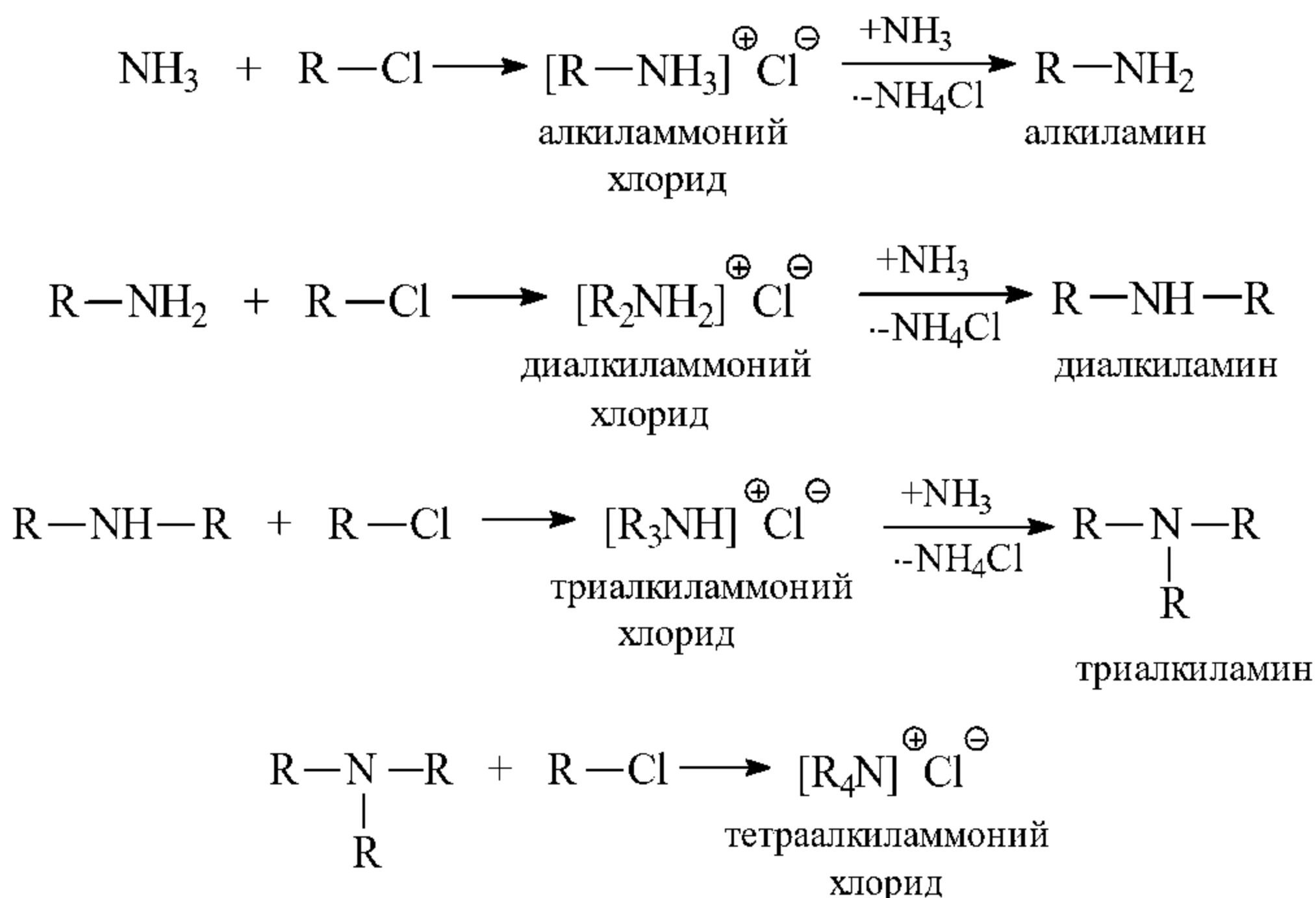
Из-за низкой скорости реакции нуклеофильного замещения процесс проводят при высокой температуре и повышенном давлении в присутствии медного катализатора.

При наличии в молекуле ароматического галогенуглеводорода электроноакцепторных заместителей (например, NO_2 -группы) в орто- и пара-положениях по отношению к атому галогену скорость нуклеофильной реакции увеличивается (см. главу «Нитросоединения»).

17.4.3. Алкилирование аммиака (реакция Гофмана)

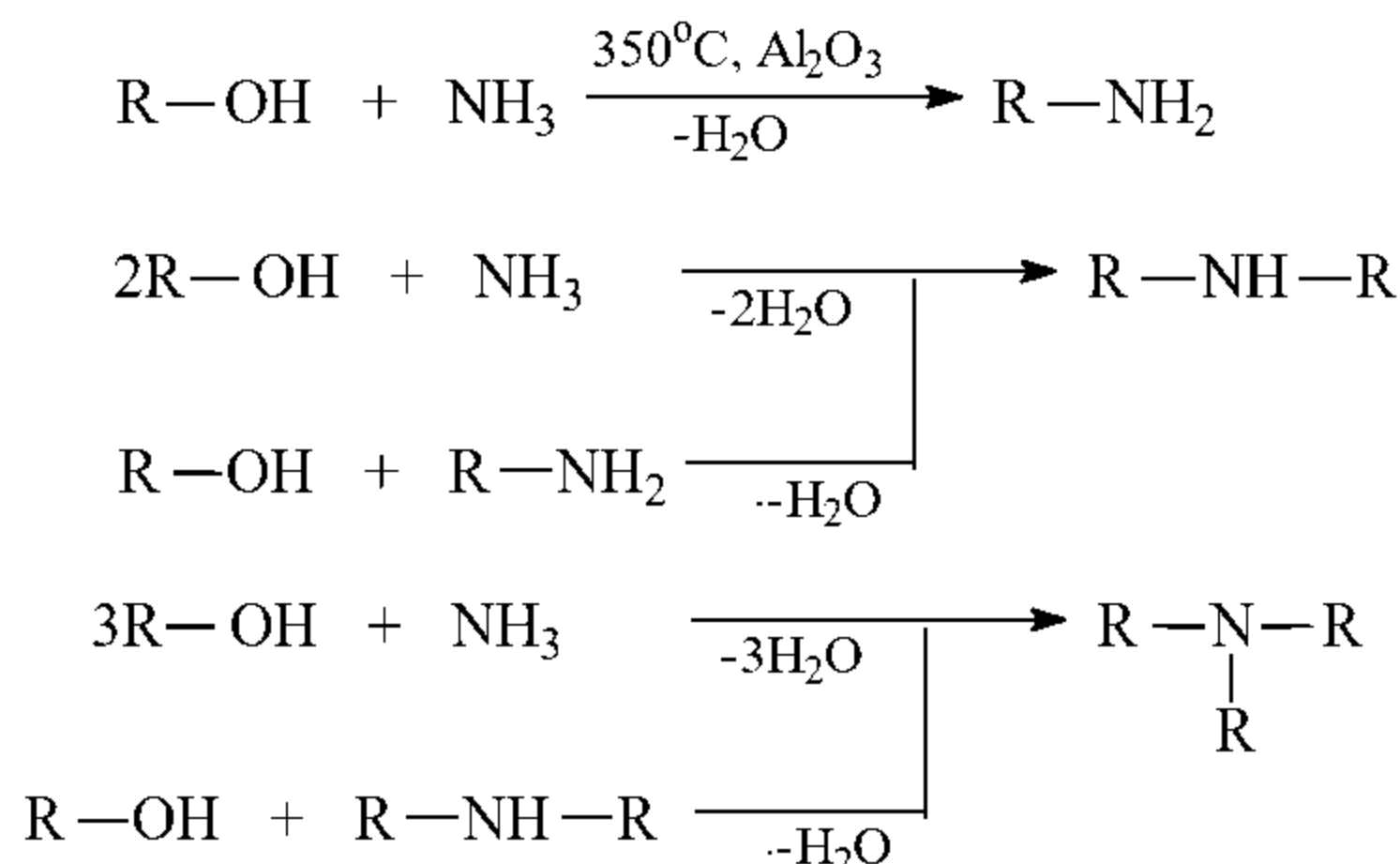
При действии аммиака на галогеналкилы атомы водорода в аммиаке постепенно замещаются на углеводородные радикалы с последовательным образованием первичных, вторичных, третичных аминов и четвертичных производных азота — аммониевых соединений.

Необходимо отметить, что из-за увеличения нуклеофильных свойств азота при переходе от первичных к вторичным и третичным аминам скорость процесса все время увеличивается, что приводит к образованию смеси аминов различной степени алкилирования:



Алкилирование аммиака и соответствующих аминов является примером реакций нуклеофильного замещения атома галогена на азот (см. главу «Галогенуглеводороды»).

Для получения низших алкиламинов (C_1-C_4) алкилирование аммиака и аминов проводят не галогеналкилами, а алифатическими спиртами в присутствии дегидратирующих катализаторов при нагревании:

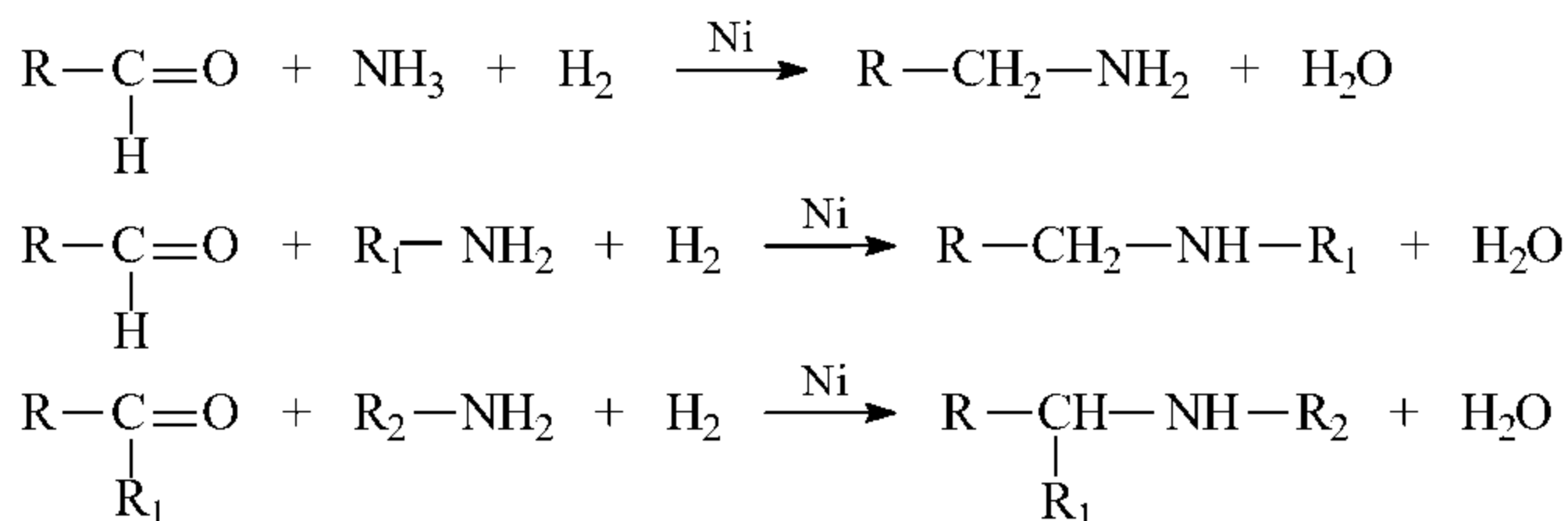


(см. главу «Спирты»).

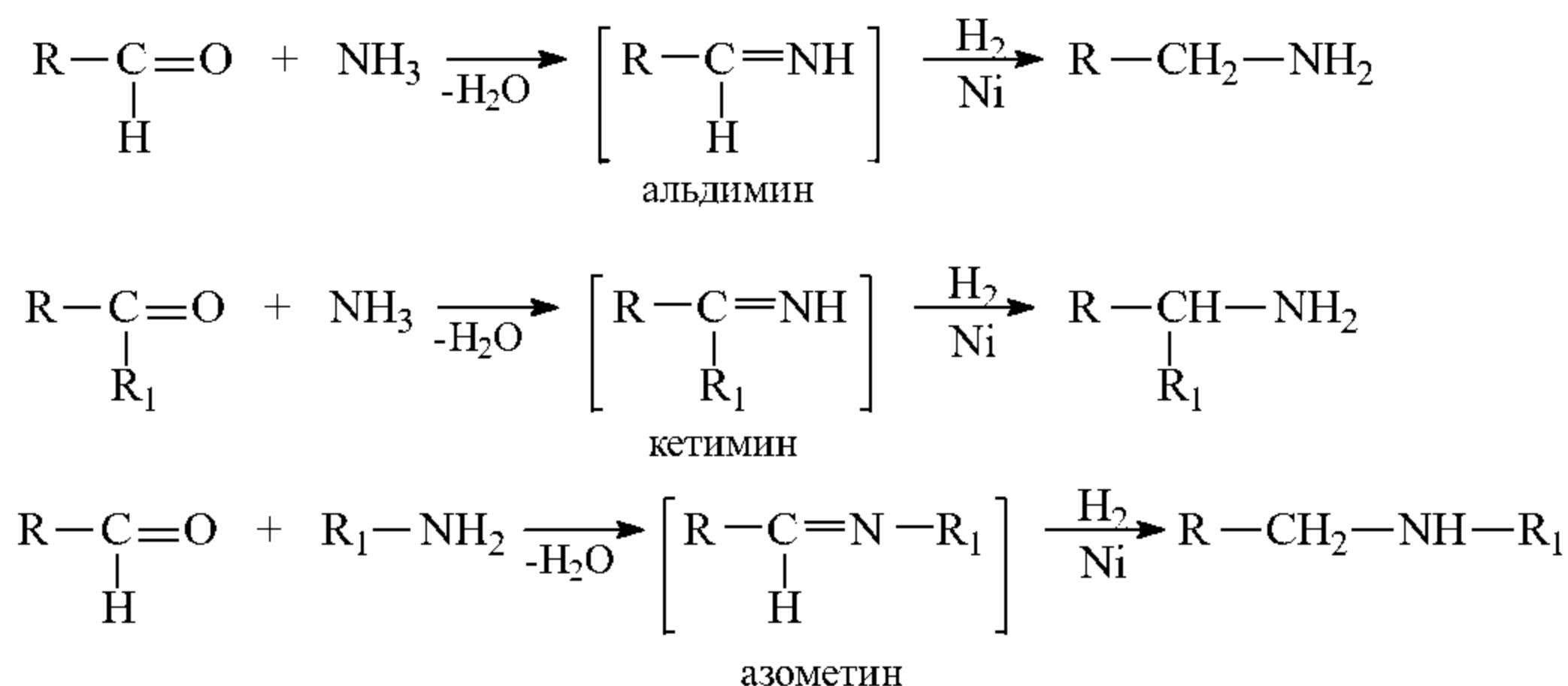
Образовавшуюся смесь аминов разделяют фракционной перегонкой на эффективных ректификационных колоннах.

17.4.4. Восстановительное аминирование

Карбонильные соединения в присутствии аммиака, первичных или вторичных аминов в условиях гидрирования ненасыщенных связей образуют амины:

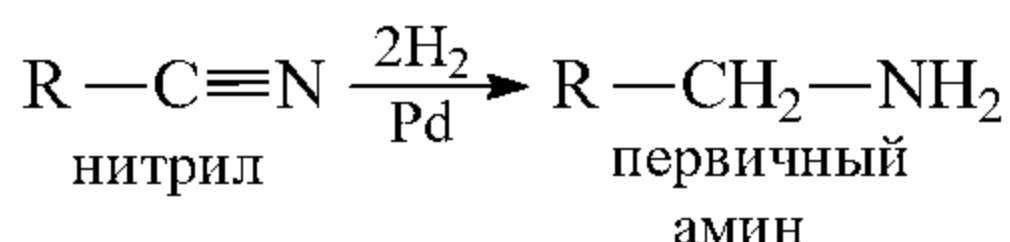


Предполагают, что процесс протекает с промежуточным образованием иминов или азометинов:

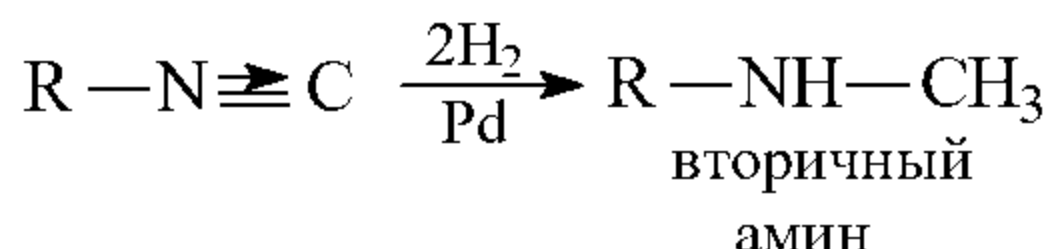


17.4.5. Восстановление нитрилов и изонитрилов

Восстановление нитрилов при помощи металлического натрия в спирте или водородом в присутствии палладиевого катализатора приводит к образованию первичных аминов:

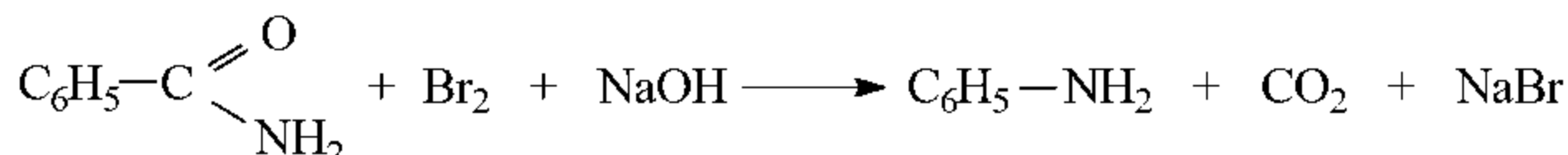
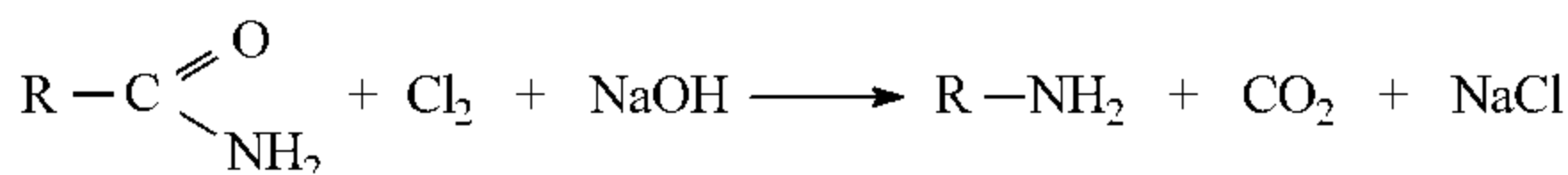


Изонитрилы при восстановлении образуют вторичные амины:



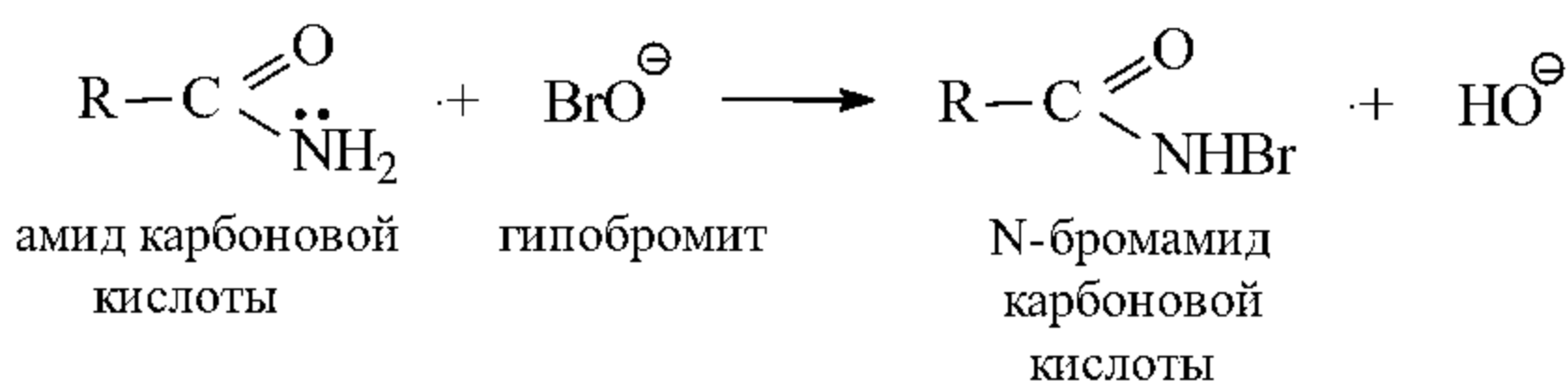
17.4.6. Расщепление амидов карбоновых кислот (перегруппировка Гофмана)

Амиды алифатических или ароматических карбоновых кислот в присутствии галогенов (Cl_2 , Br_2) в щелочной среде превращаются в первичные амины с меньшим числом атомов углерода (перегруппировка Гофмана):

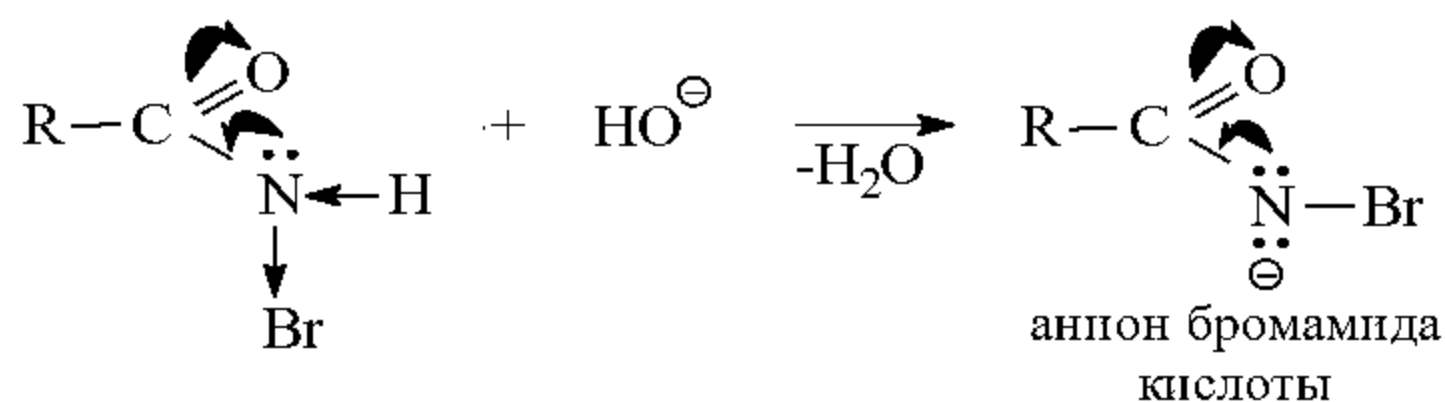


Расщепление амидов карбоновых кислот по Гофману является многостадийным процессом.

На первом этапе реакции гипохлориты или гипобромиты взаимодействуют с амидом карбоновой кислоты с образованием N-галогенамида:

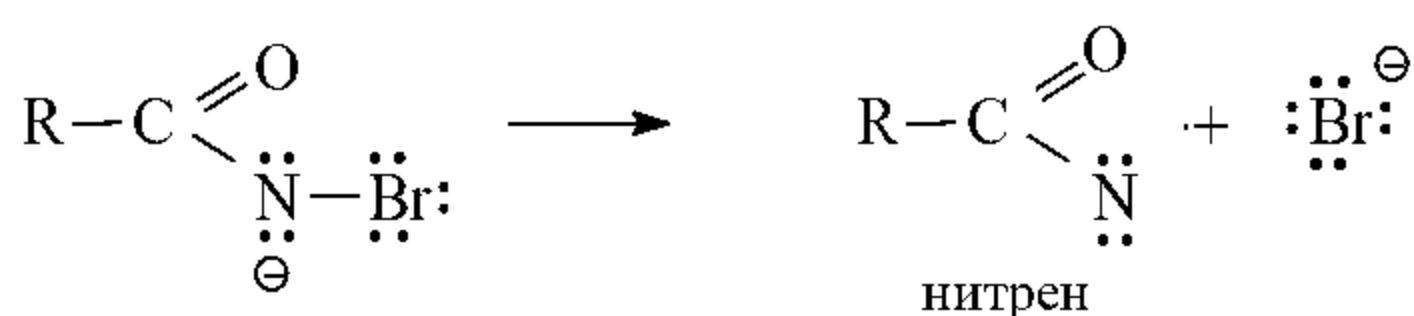


На втором этапе молекула N-галогенамида карбоновой кислоты реагирует с щелочью за счет повышения кислотных свойств N–H-связи благодаря *n*– π -сопряжению неподеленной пары электронов атома азота с π -связью карбонильной группы и –I-эффекту рядом расположенного атома галогена:

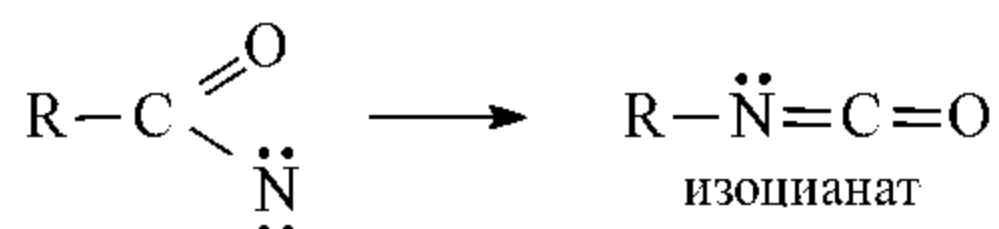


Наличие в анионе N-бромамида рядом расположенных электроотрицательных атомов азота и галогена с двухэлектронными *p*-орбиталями ослабляет связь N–Br, и она

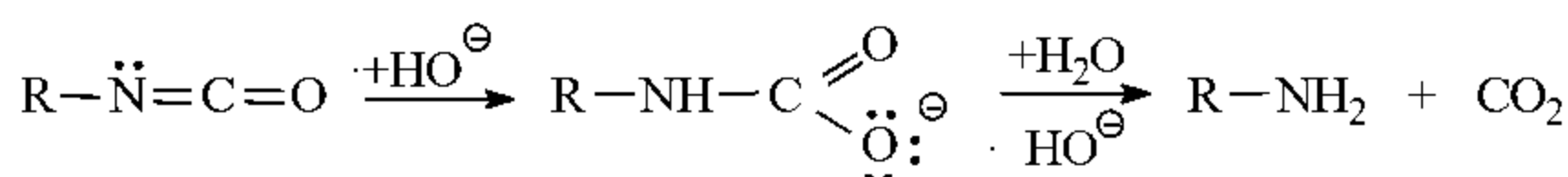
гетеролитически расщепляется с образованием электронодефицитного атома азота (аналогом электронодефицитного атома углерода в карбене):



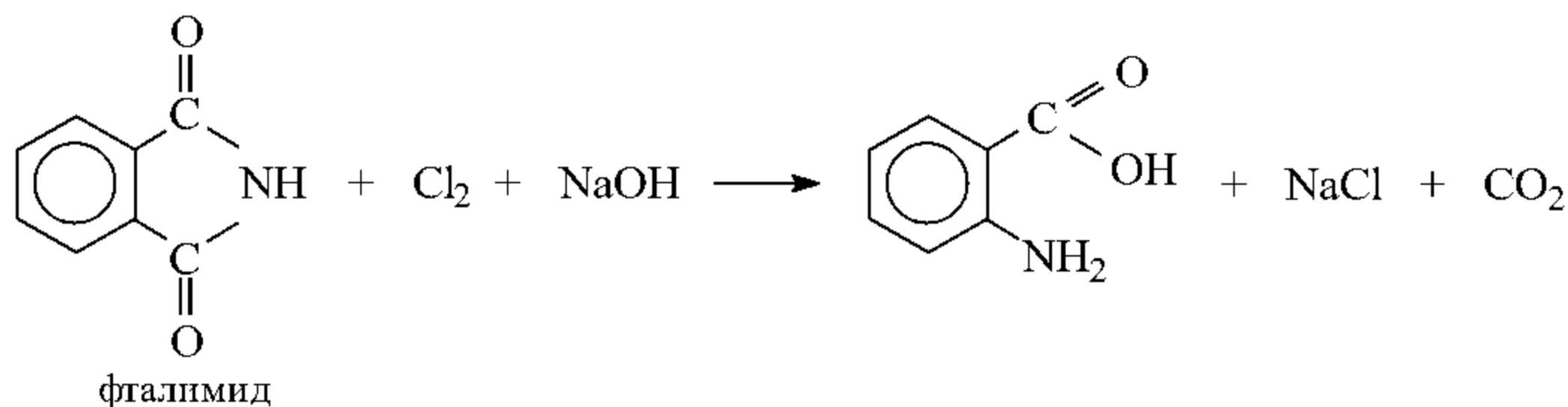
Последующая перегруппировка нитрена приводит к образованию изоцианата:



Гидролиз изоцианата в щелочной среде вызывает образование соли карбаминной кислоты, а ее декарбоксилирование — образование первичного амина:



В промышленности реакция используется для получения 2-аминобензойной (антраниловой) кислоты:

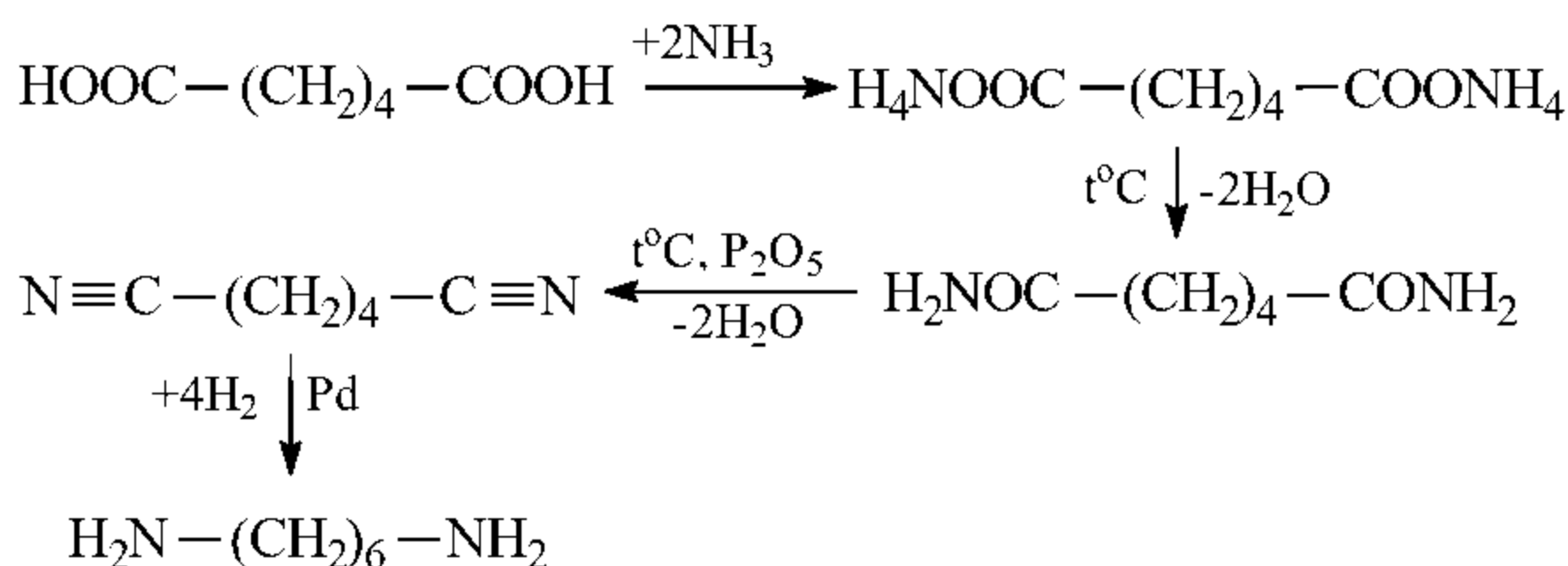


17.4.7. Получение диаминов

Способы получения диаминов принципиально не отличаются от способов получения моноаминов и основаны на таких реакциях, как восстановление динитросоединений, гидрирование динитрилов, аминирование дигалогенуглеводородов и т. д.

Широко используемый в промышленности для производства полиамидного полимера нейлона гексаметилендиамин получают из адипиновой кислоты с ее последовательным превращением в диаммонийную соль, диамид и далее в динитрил.

Каталитическое гидрирование динитрила адипиновой кислоты (адиподинитрила) под давлением приводит к получению гексаметилендиамина:



17.5. Физические свойства аминов

Физические свойства аминов определяются полярностью молекул, наличием в их составе способных к образованию водородных связей NH- и NH₂-групп, количеством, строением и величиной молекулярной массы углеводородных радикалов.

Диполь-дипольные взаимодействия, особенно межмолекулярная водородная связь в первичных и вторичных аминах, обуславливают более высокие температуры кипения аминсоединений по сравнению с углеводородами той же молекулярной массы.

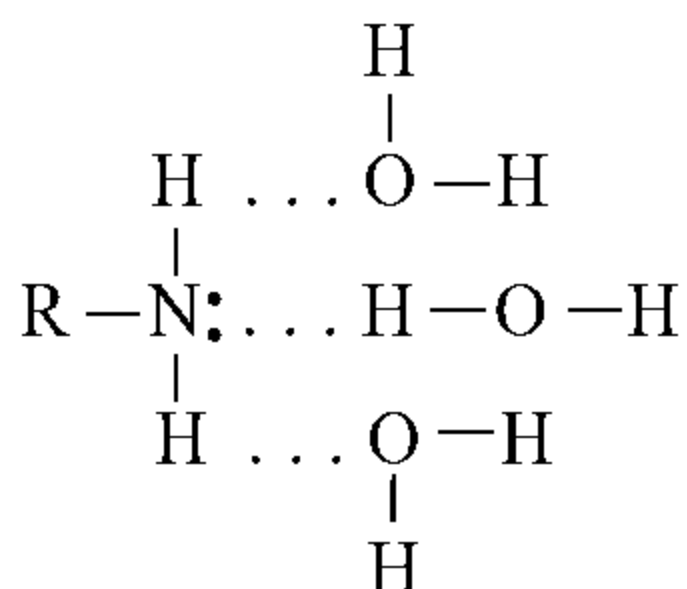
При одинаковой молекулярной массе углеводородных радикалов первичные амины кипят при более высокой температуре, чем третичные, из-за образования водородной связи между молекулами.

Увеличение длины углеродной цепи радикалов увеличивает вклад в межмолекулярные взаимодействия неполярных сил Ван-Дер-Ваальса, ослабляя влияние полярной аминогруппы.

Физико-химическая природа межмолекулярных взаимодействий между аминами аналогична спиртам и фенолам и описана в главах «Спирты» и «Фенолы».

Основные физические свойства аминов представлены в таблице 24.

Простейшие амины алифатического ряда — бесцветные, газообразные, горючие (в отличие от аммиака) вещества, растворимые в воде за счет образования водородных связей:



Растворимость аминов в воде уменьшается с увеличением молекулярной массы углеводородных радикалов.

Запах алифатических аминов также изменяется с увеличением длины углеродной цепи радикала от аммиачного к запаху испорченной рыбы.

Высшие амины являются твердыми веществами, не обладают запахом, не растворяются в воде, растворимы в органических растворителях.

Ароматические амины представляют собой бесцветные или твердые вещества, обладающие неприятным запахом и весьма ядовитые. Из-за легкости окисления кислородом воздуха с образованием окрашенных продуктов ароматические амины часто имеют цвет от желтого до коричневого.

Алифатические диамины также обладают неприятным запахом.

Запах гниющего мяса создают такие соединения, как тетраметилендиамин (путресцин) H₂N-(CH₂)₄-NH₂ и пентаметилендиамин (кадаверин) H₂N-(CH₂)₅-NH₂, которые образуются при ферментативном разложении белков мясных продуктов питания.

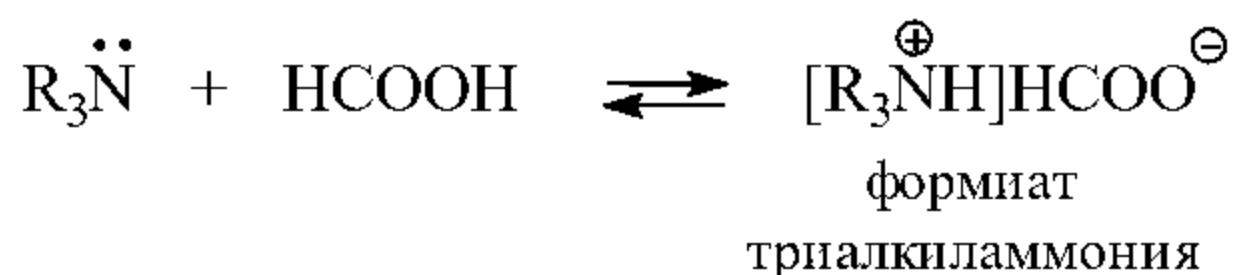
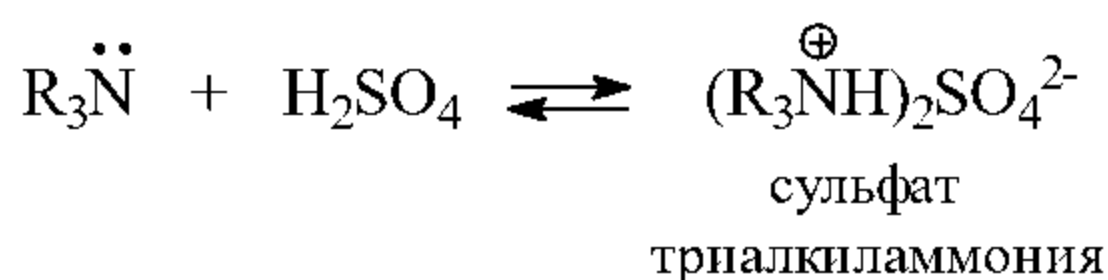
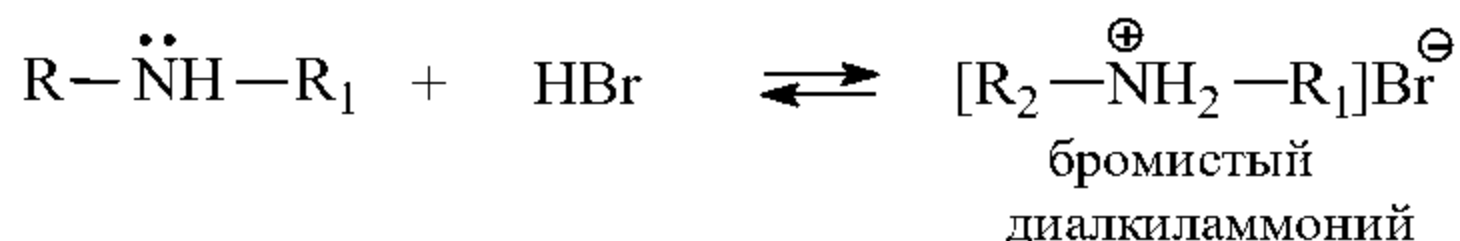
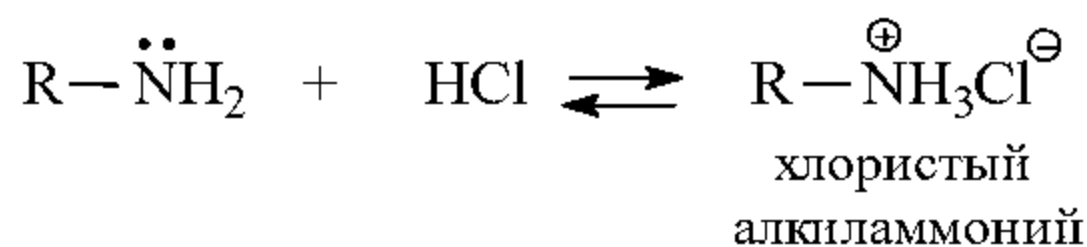
17.6. Химические свойства аминов

Химические свойства аминов во многом определяются наличием на электроотрицательном атоме азота неподеленной пары электронов с электронодонорными свойствами и протонизированной N-H-связью.

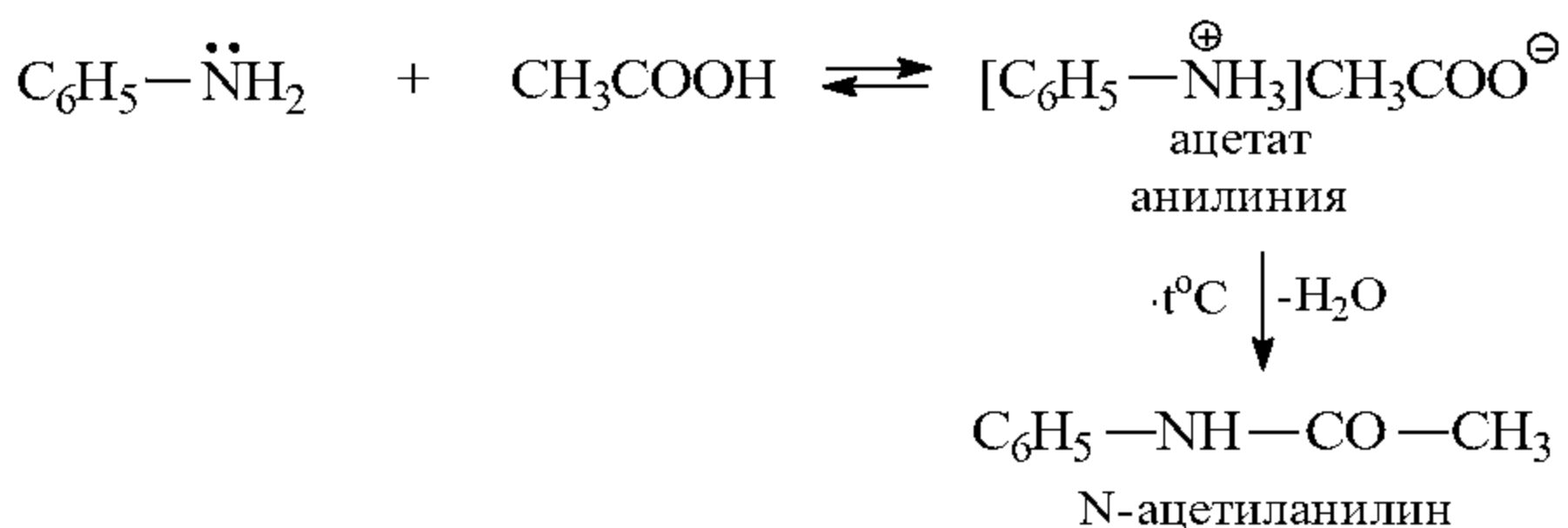
17.6.1. Свойства аминогруппы

17.6.1.1. Основность. Образование солей и гидроокисей

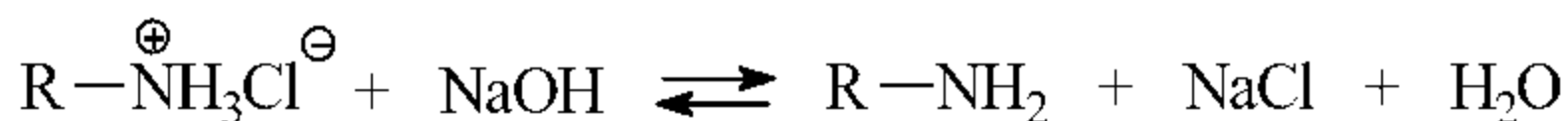
Благодаря неподеленной паре электронов на атоме азота алифатические и ароматические амины образуют соли с неорганическими и органическими кислотами:



Относительно реакций первичных и вторичных аминов с органическими кислотами необходимо иметь в виду, что карбоновые кислоты обладают не только кислотными, но и ацилирующими свойствами, а поэтому амины с N–H-связью на первом этапе реакции образуют соль, которая в дальнейшем при нагревании или в присутствии водоотнимающих средств превращается в ацилированный амин:

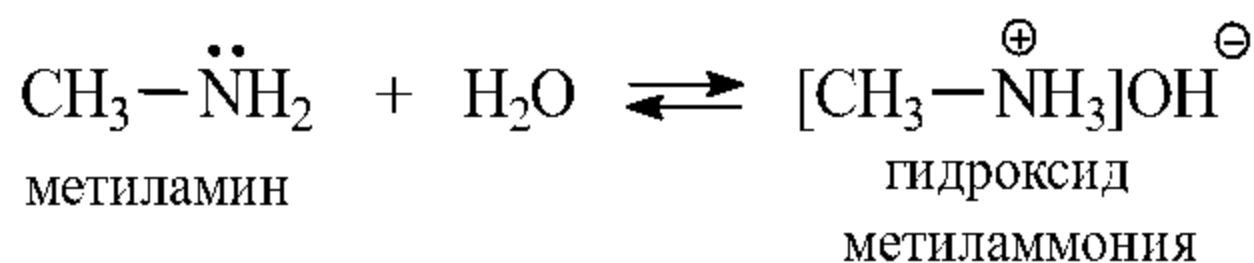


Соли аминов в присутствии более сильных оснований (щелочей) разлагаются с образованием амина:



Гидроокиси аминов образуются и при взаимодействии аминов с водой.

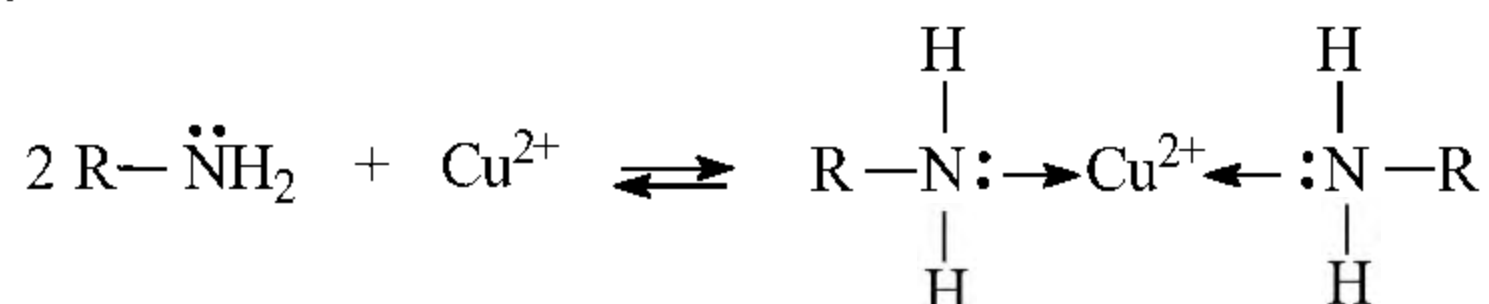
Водные растворы низших аминов имеют щелочную реакцию, окрашивают красный лакмус в синий цвет вследствие образования алкилзамещенных гидроксидов аммония:



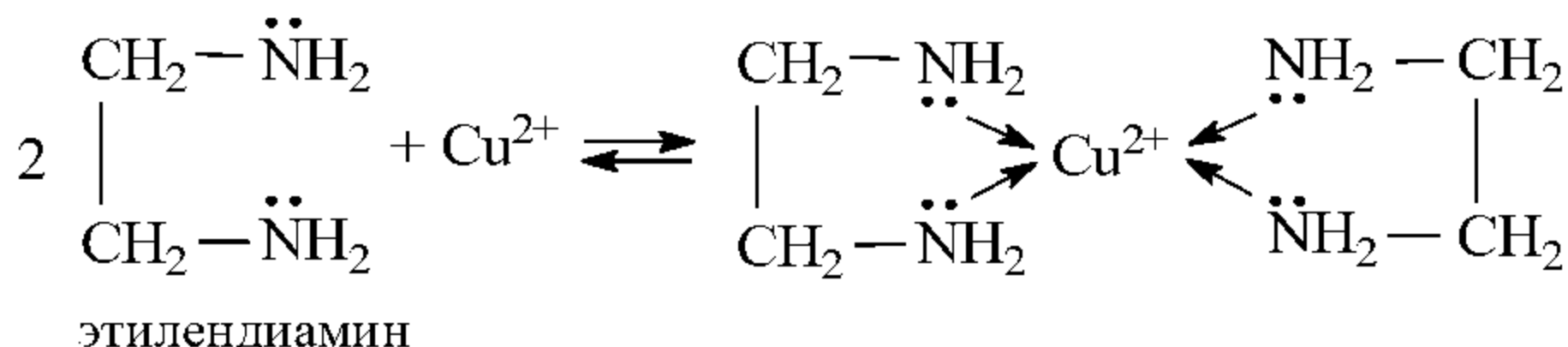
Высшие амины, плохо растворимые в воде, не дают щелочной реакции на лакмус.

17.6.1.2. Образование комплексных соединений металлов

В присутствии катионов *d*-металлов (медь, цинк, кобальт, никель и другие металлы) амины образуют комплексные соединения:

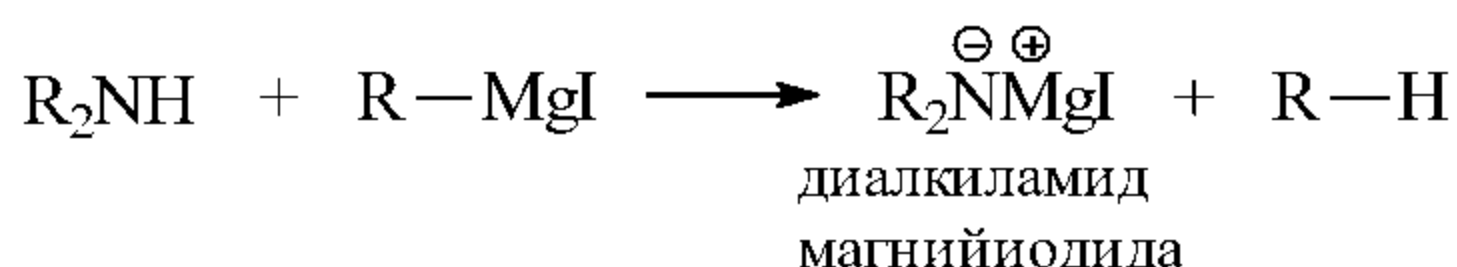
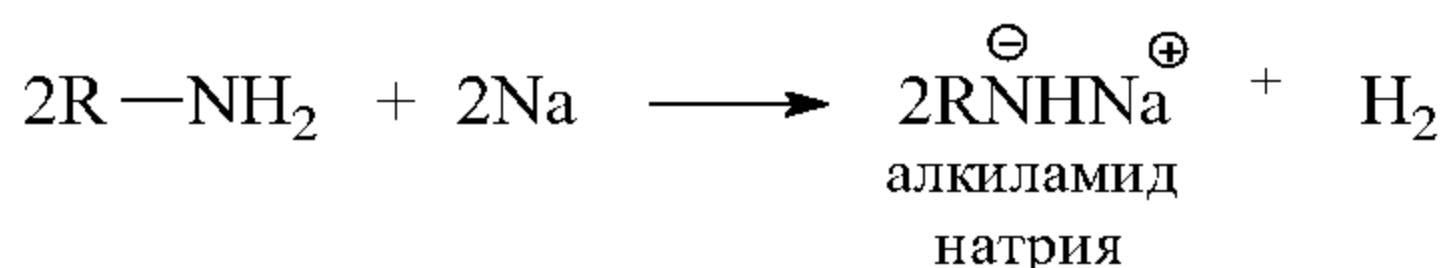


Диамины образуют комплексные соединения хелатного типа:



17.6.1.3. Кислотные свойства

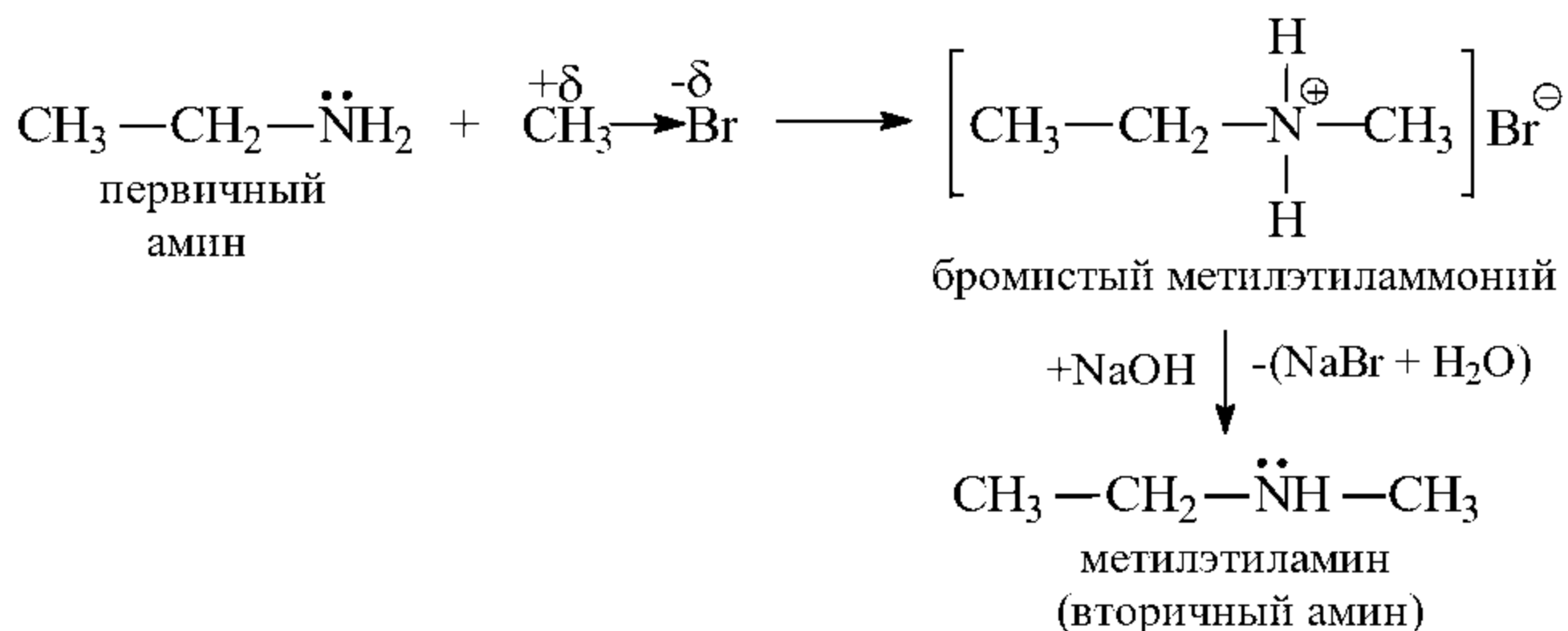
Связь N—H первичных и вторичных аминов обладает слабыми кислотными свойствами, которые проявляются при взаимодействии только с сильноосновными реагентами и щелочными металлами:

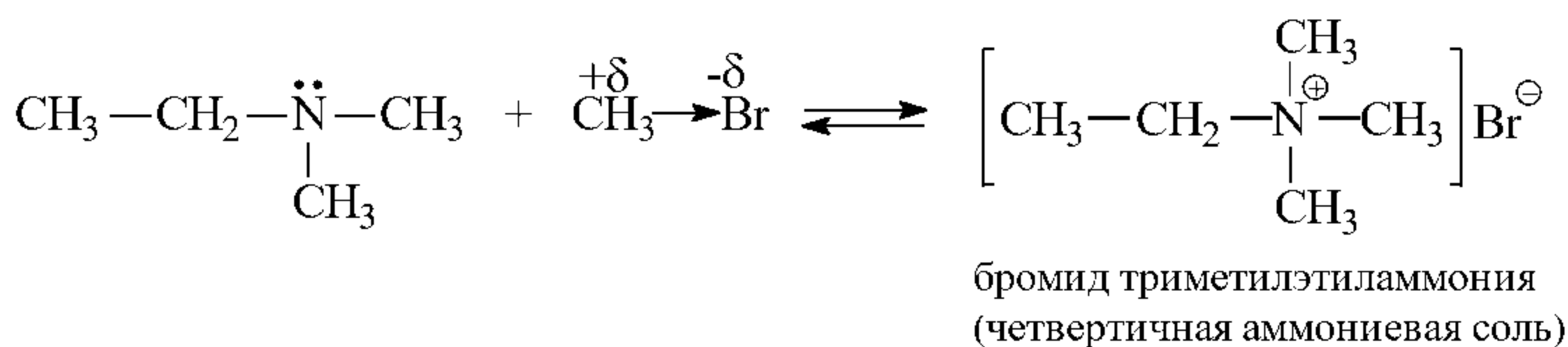
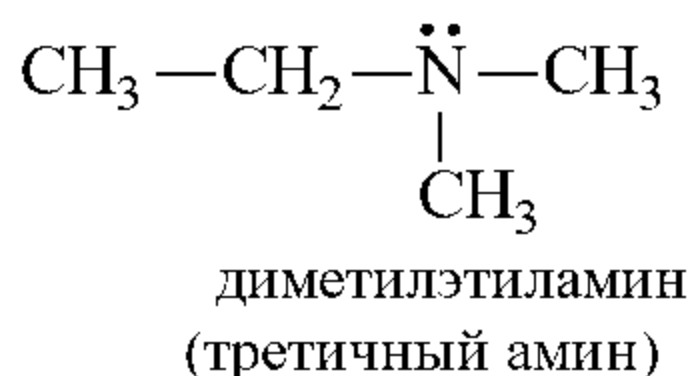
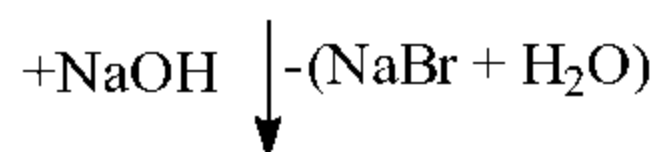
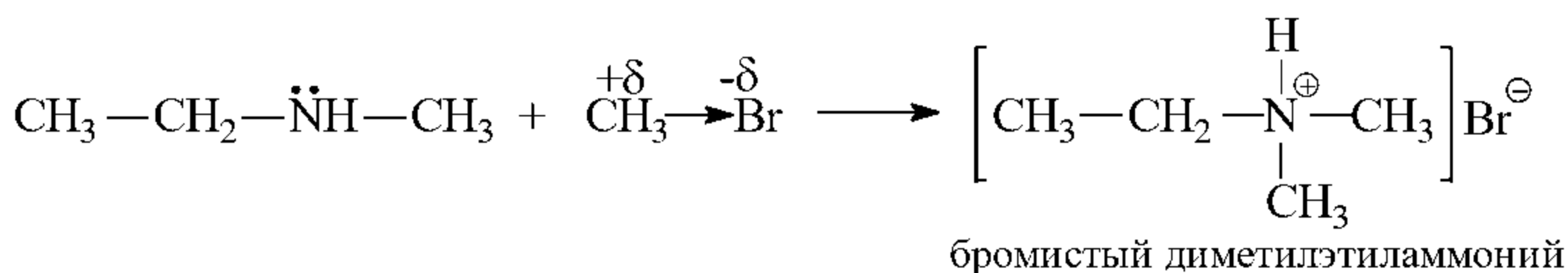


Ароматические амины обладают более кислыми свойствами, чем алифатические, из-за *n*–*π*-сопряжения аминогруппы с бензольным кольцом.

17.6.1.4. Алкилирование аминов

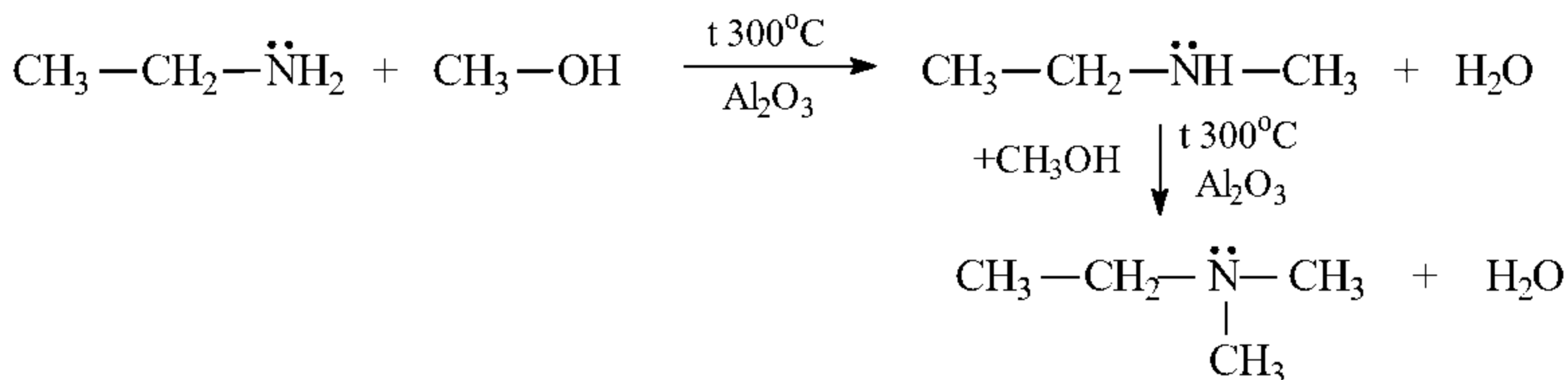
В реакциях с галогенуглеводородами и спиртами первичные, вторичные и третичные амины выступают в качестве нуклеофильных реагентов, которые в результате S_N2-замещения атома галогена или гидроксильной группы (в виде воды) образуют N-алкилпроизводные:





Алкилирование аминов спиртами происходит с меньшей скоростью из-за необходимости применять кислотные катализаторы для вытеснения гидроксильной группы в виде воды, а подкисление превращает нуклеофильную аминогруппу в аммонийную, которая не обладает нуклеофильными свойствами.

При проведении реакции алкилирования аминов спиртами подбирают оптимальную кислотность реакционной массы:



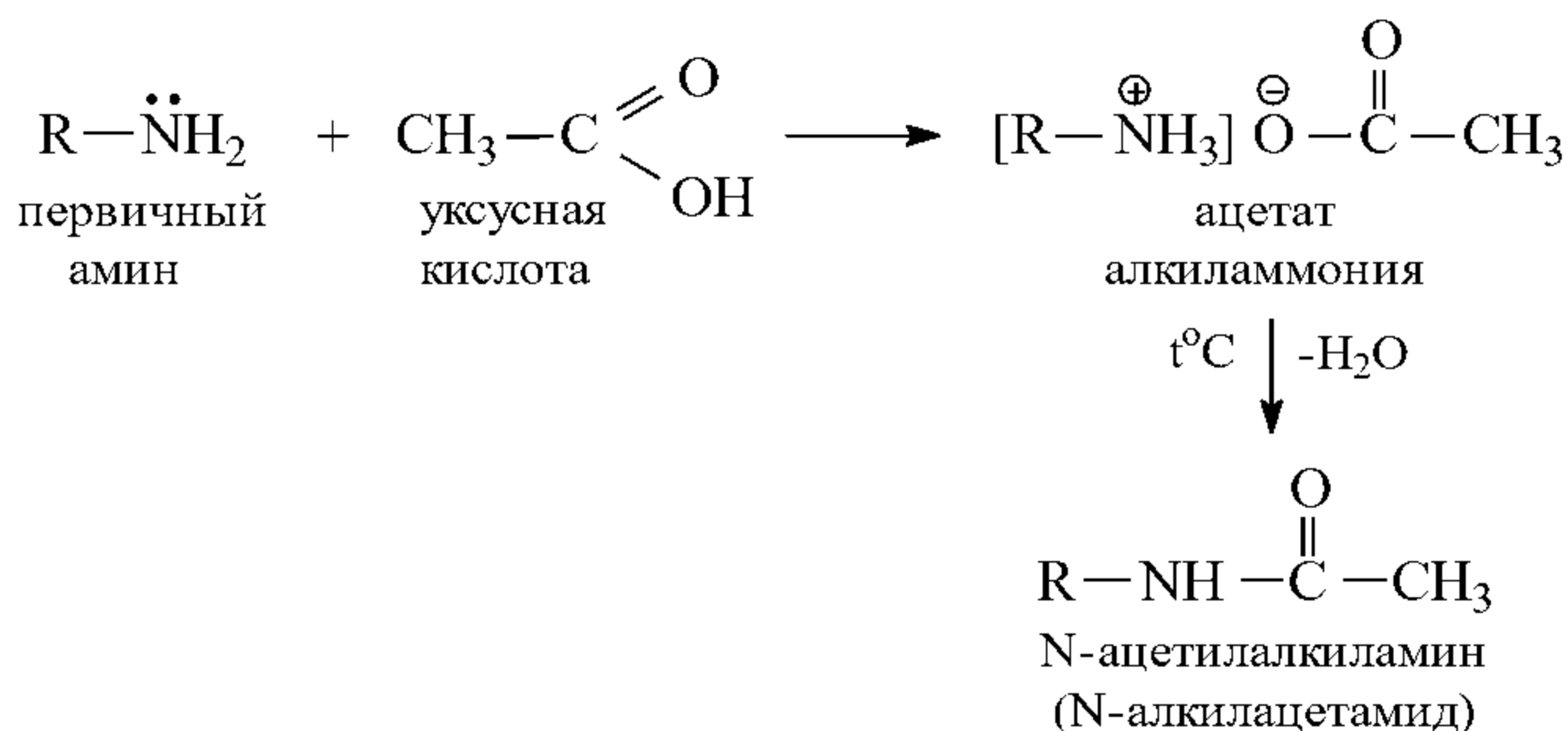
Третичные амины в реакцию алкилирования со спиртами не вступают.

Ароматические амины алкилируются с меньшей скоростью, чем алифатические, из-за меньшей нуклеофильности атома азота (см. также главы «Галогенопроизводные» и «Спирты»).

17.6.1.5. Ацилирование аминов

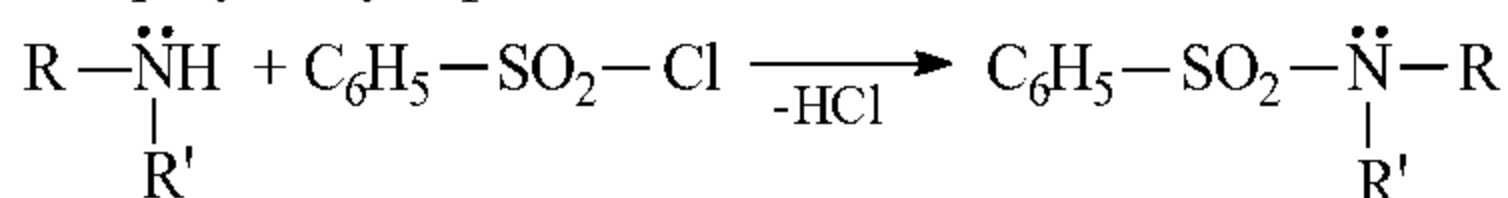
Первичные и вторичные амины при взаимодействии с карбоновыми кислотами, сложными эфирами, ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот замещают атом водорода аминогруппы на кислотный (ацильный) остаток.

Реакция ацилирования аминов карбоновой кислотой идет с промежуточным образованием аммонийной соли, которая далее при нагревании или в присутствии водоотнимающего средства отщепляет воду и образует ацилпроизводное — N-алкиламид карбоновой кислоты:



При переходе от карбоновой кислоты к сложному эфиру и далее к ангидриду и галогенангидриду кислоты возрастает реакционная способность реагента и скорость реакции увеличивается.

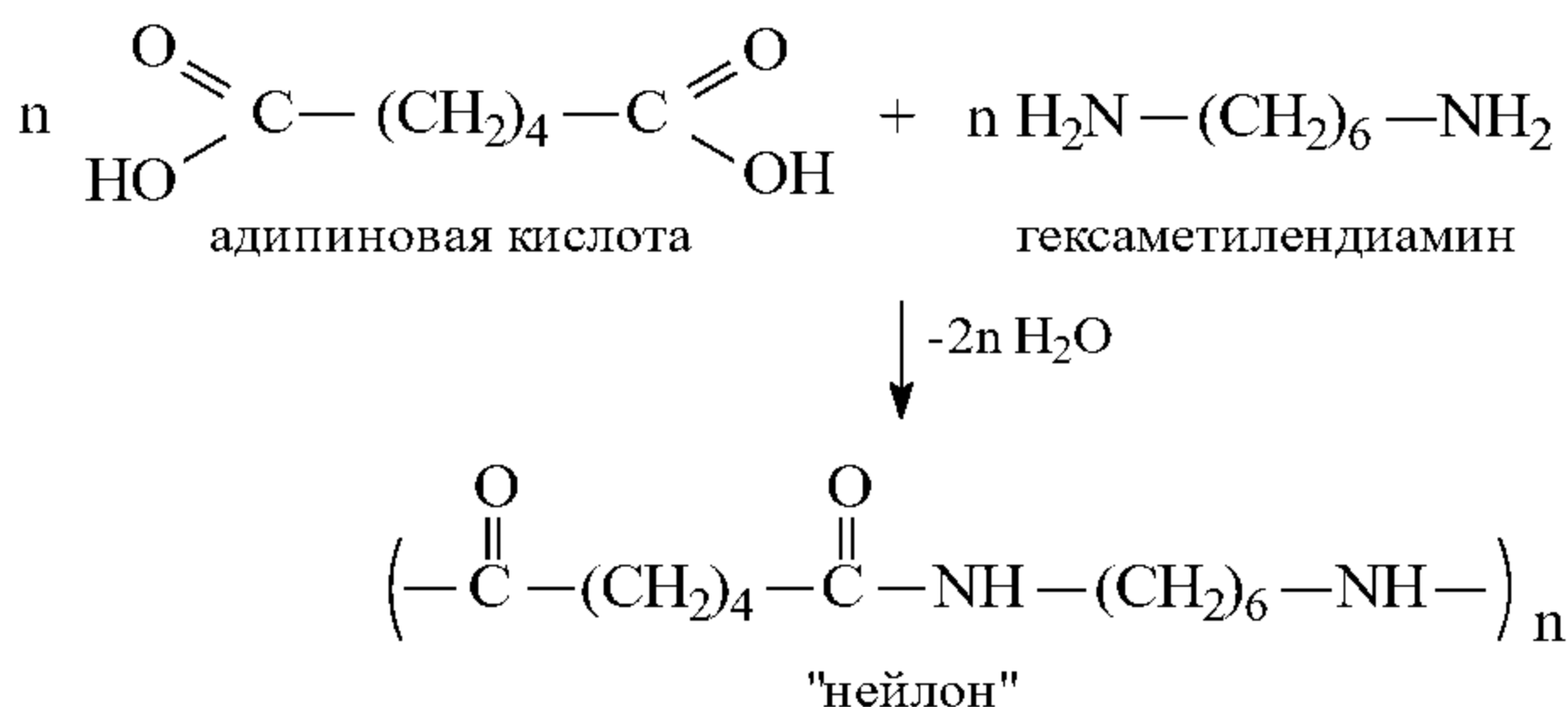
Хлорангидриды сульфоновых кислот при взаимодействии с первичными или вторичными аминами образуют сульфонамиды:



Ацилирование диаминов двухосновными карбоновыми кислотами приводит к об-

разованию полимеров с амидной связью $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

Например, при взаимодействии адипиновой кислоты с гексаметилендиамином образуется полиамид нейлон (найлон), который в виде волокна обладает очень высокой прочностью, а по теплоизоляционным свойствам и внешнему виду похож на натуральный шелк:

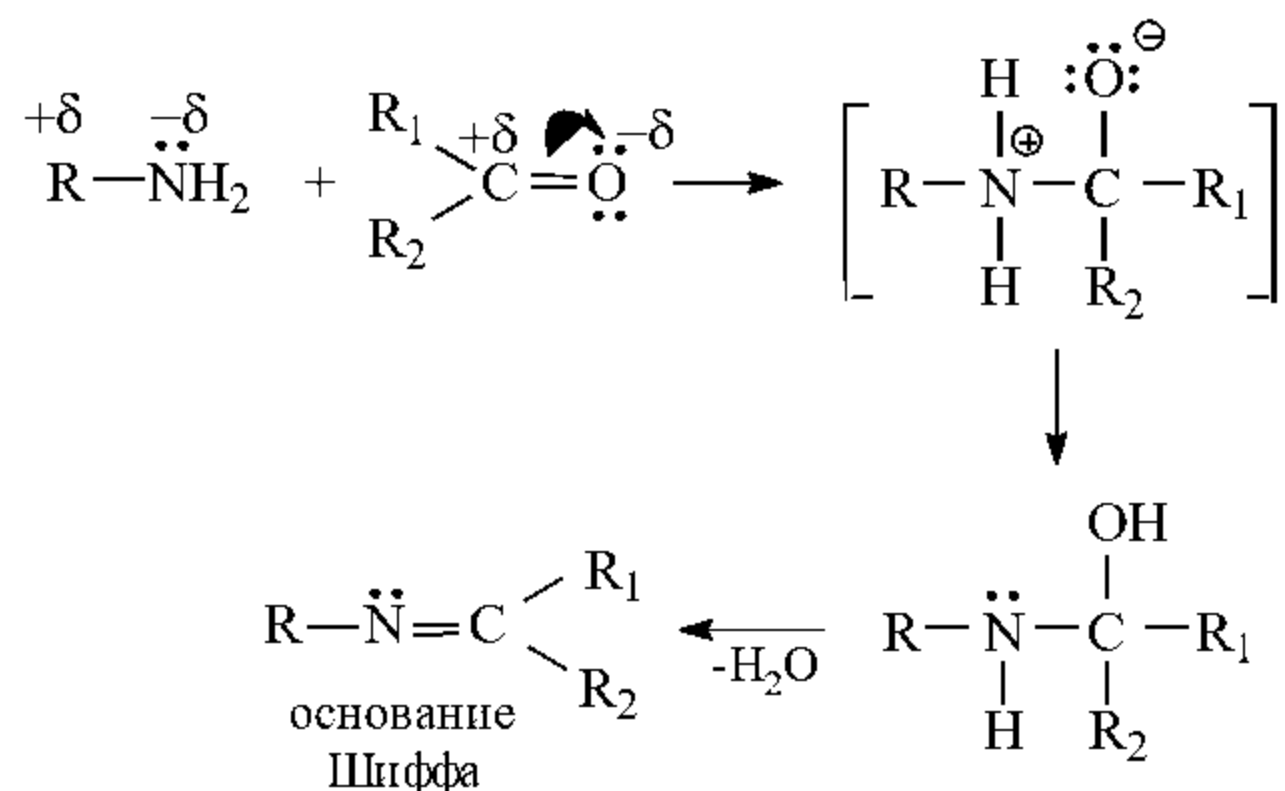


Третичные амины в реакцию ацилирования не вступают из-за отсутствия в них N–H-связи.

С карбоновыми кислотами третичные амины образуют только соли.

17.6.1.6. Взаимодействие с карбонильными соединениями

Первичные ароматические или алифатические амины при взаимодействии с альдегидами и кетонами образуют азометиновые соединения (азометины, основания Шиффа):

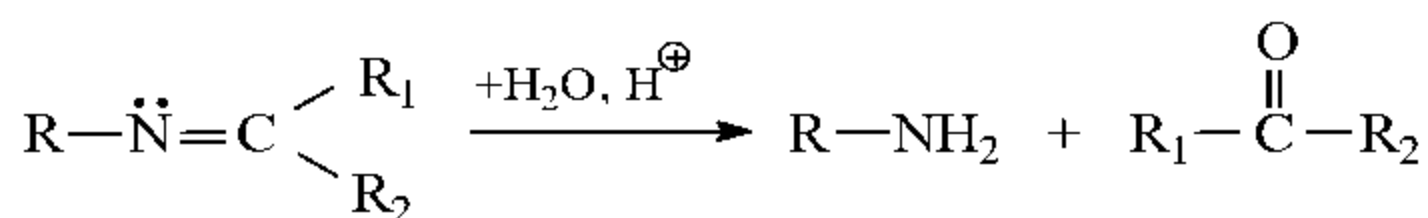


Лучше всего реакция проходит в щелочной среде (Г. Шифф, 1864 г.).

Алифатические азометины в обычных условиях недостаточно устойчивы, а ароматические являются стабильными соединениями.

Образование азометинов является первым этапом сложной реакции Майяра (формирующей цвет, вкус и аромат многих пищевых продуктов) между аминогруппой аминокислот и карбонильной группой углеводов в полигидроксиоксоформе (формуле Фишера).

Азометины являются слабыми основаниями и в присутствии разбавленных кислот гидролизуются до исходных соединений:

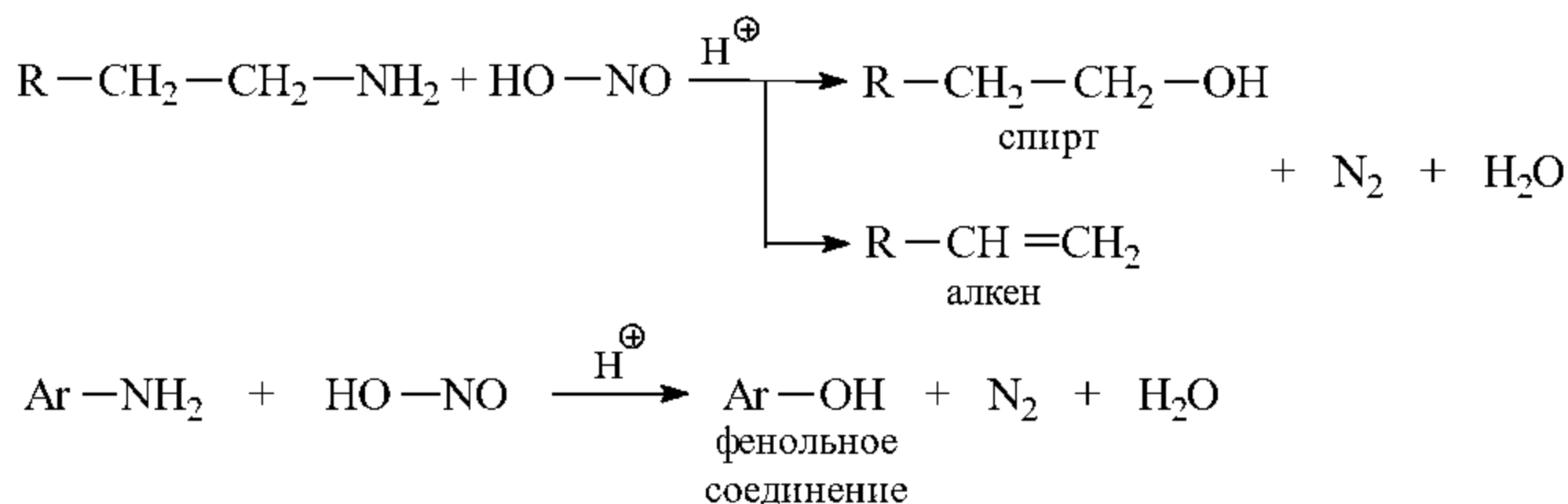


17.6.1.7. Взаимодействие с азотистой кислотой

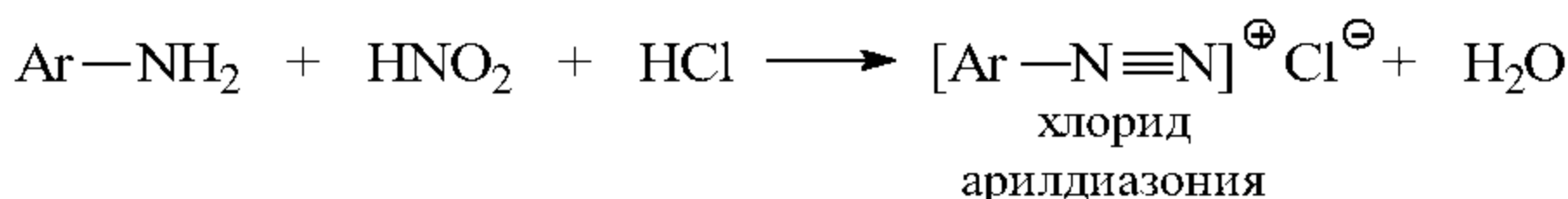
1. Взаимодействие первичных аминов.

Первичные алифатические и ароматические амины за счет нуклеофильных свойств атома азота аминогруппы взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием неустойчивых диазосоединений, распадающихся на молекулу азота и карбокатион.

Последующие химические превращения карбокатиона в зависимости от условий реакции приводят к образованию гидроксисоединений (спиртов или фенолов) или алкенов:



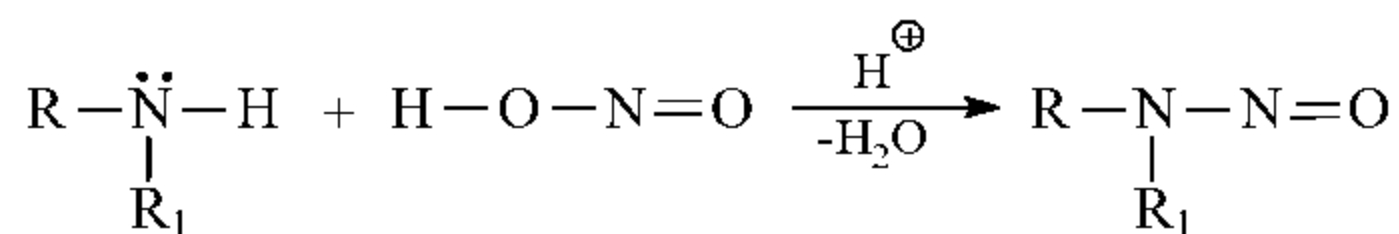
Диазониевые соли ароматических аминов более стабильны, чем диазониевые соли алифатических аминов, и могут быть выделены при охлаждении реакционной массы до температуры 0°C:



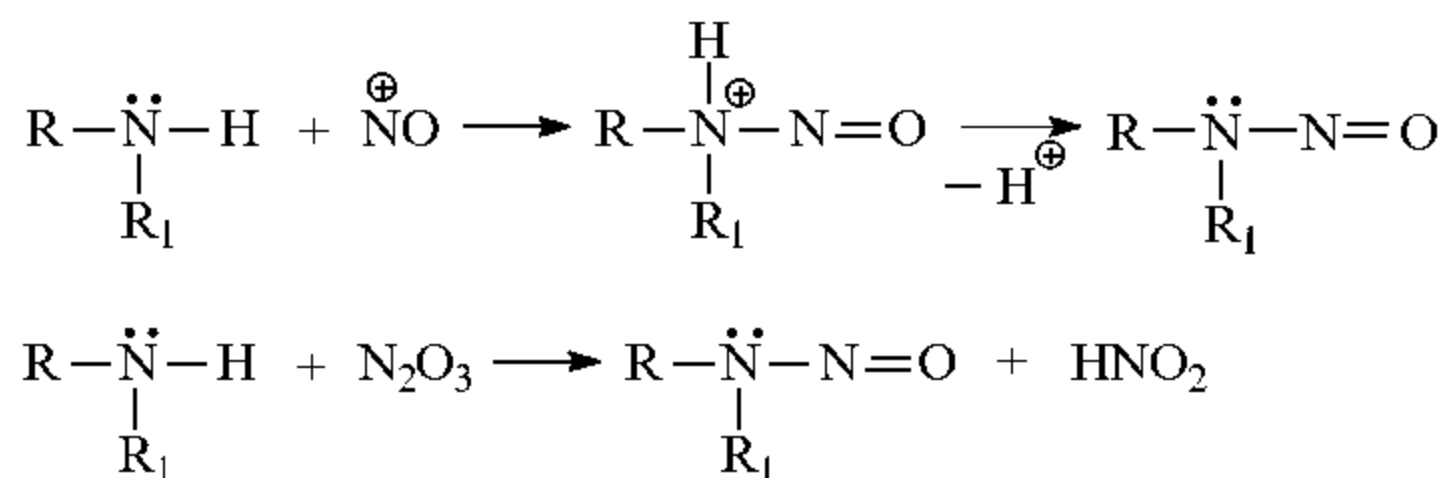
(процесс нитрозирования первичных аминов см. в главе «Диазо- и азосоединения»).

2. Взаимодействие вторичных аминов.

Вторичные алифатические и ароматические амины реагируют с азотистой кислотой с образованием нитрозоаминов:



Механизм реакции аналогичен взаимодействию первичных аминов с азотистой кислотой на этапе образования нитрозоаминов:

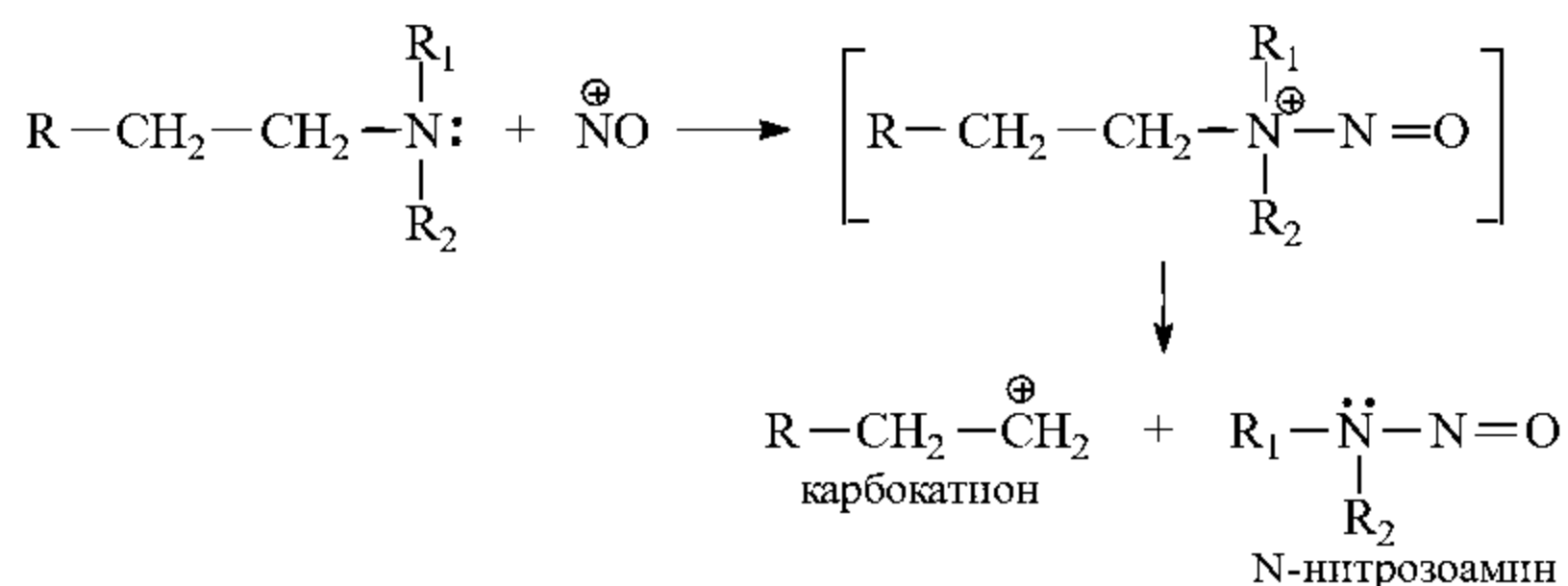


Образующиеся нитрозоамины в большинстве случаев обладают канцерогенными свойствами.

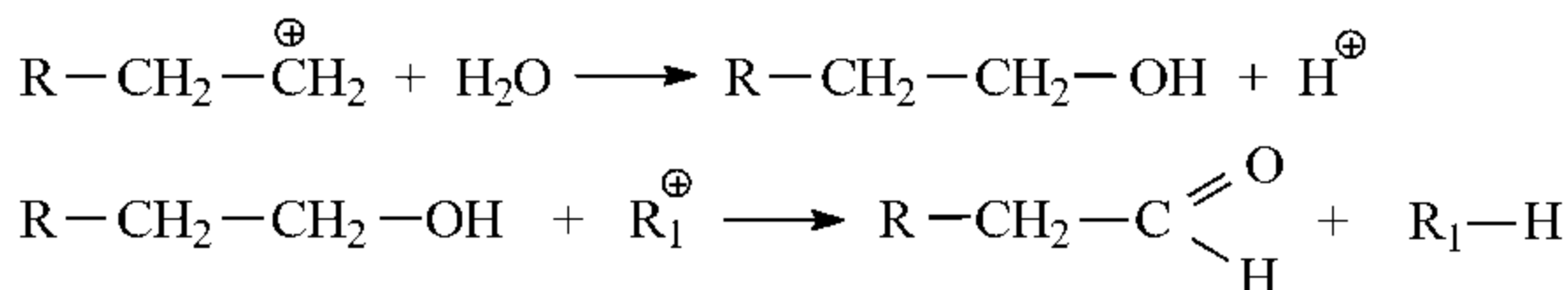
3. Взаимодействие третичных аминов.

Алифатические третичные амины реагируют с азотистой кислотой в кислой среде с отщеплением одной из алкильных групп в виде оксосоединения и образованием нитрозоамина.

Реакция протекает через промежуточное образование аммонийного соединения:



Образующийся карбокатион в условиях реакции превращается в спирт и далее окисляется в оксосоединение (альдегид или кетон в зависимости от строения углеводородного радикала):

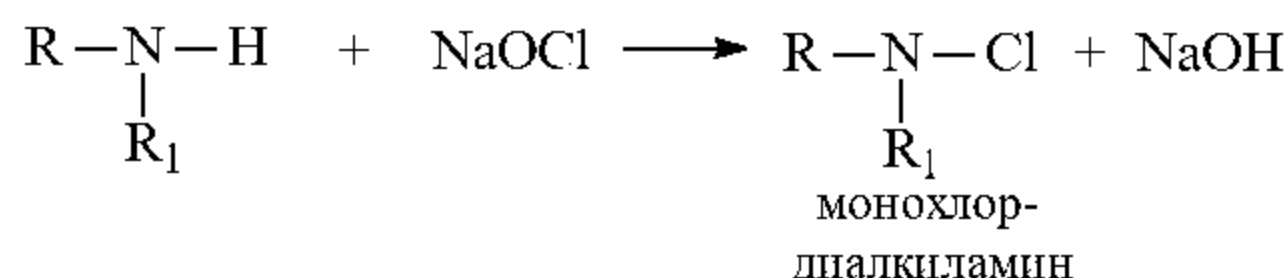
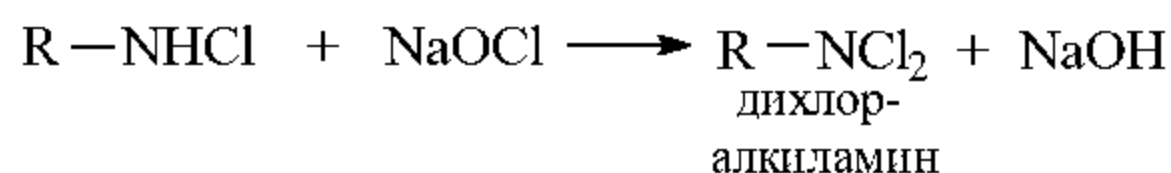
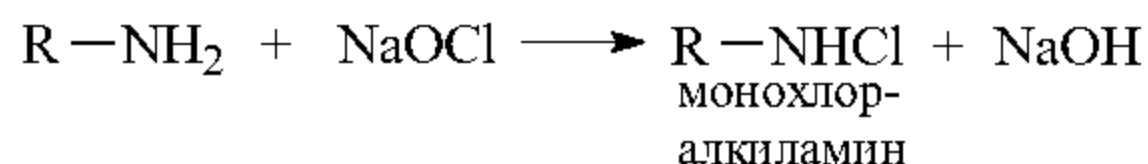
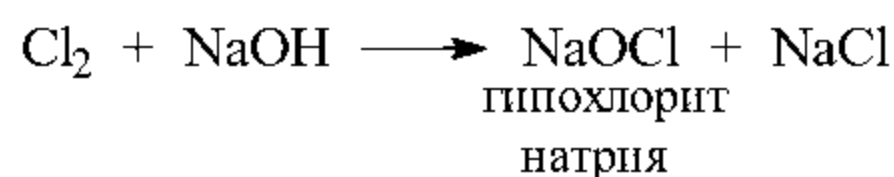


Третичные ароматические амины с азотистой кислотой в кислой среде вступают в реакции электрофильного замещения в бензольном кольце с образованием паранитрозосоединений.

17.6.1.8. Образование галогенаминов

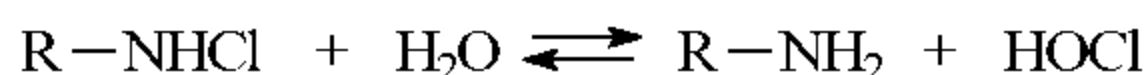
Молекулы галогенов (Cl_2 , Br_2) в щелочной среде образуют гипогалогениты, которые при взаимодействии с первичными и вторичными аминами замещают атомы водорода N–H-связи на галоген.

Хлорамины можно получить проведением следующих химических реакций:



Процесс получения хлораминов проходит за счет взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота аминогруппы с электрофильным атомом галогена гипогалогенита через стадию образования аммонийного соединения с последующим расщеплением связи N–H.

Хлорамины содержат электрофильный атом хлора с окислительными (а поэтому — и бактерицидными) свойствами, выделяющийся при гидролизе хлораминов в виде хлорноватистой кислоты:



Реакция гидролиза хлораминов лежит в основе применения этих соединений в качестве дезинфицирующих средств.

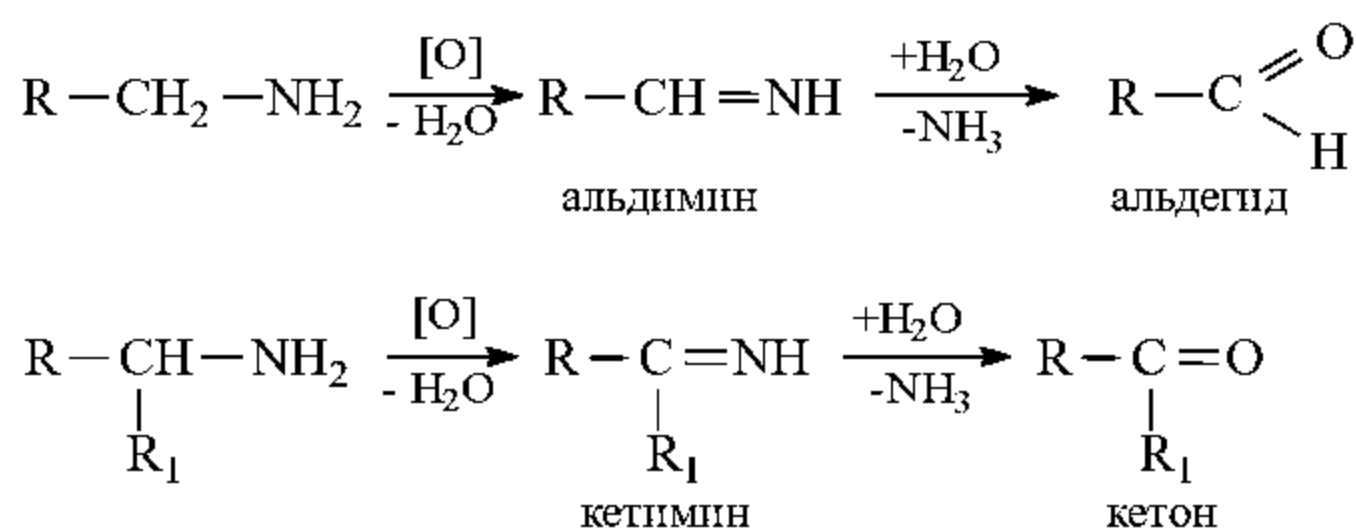
17.6.1.9. Окисление аминов

Амины обладают восстанавливающими свойствами и под действием окислителей образуют различные продукты окисления. Характер процесса окисления и состав продуктов реакции зависят от природы окислителя и строения амина.

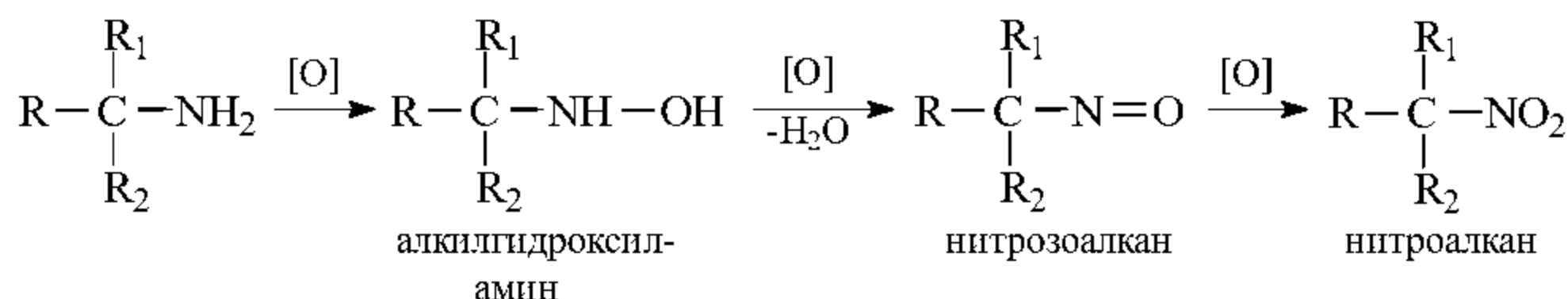
1. Окисление алифатических аминов.

1.1. Окисление неорганическими окислителями.

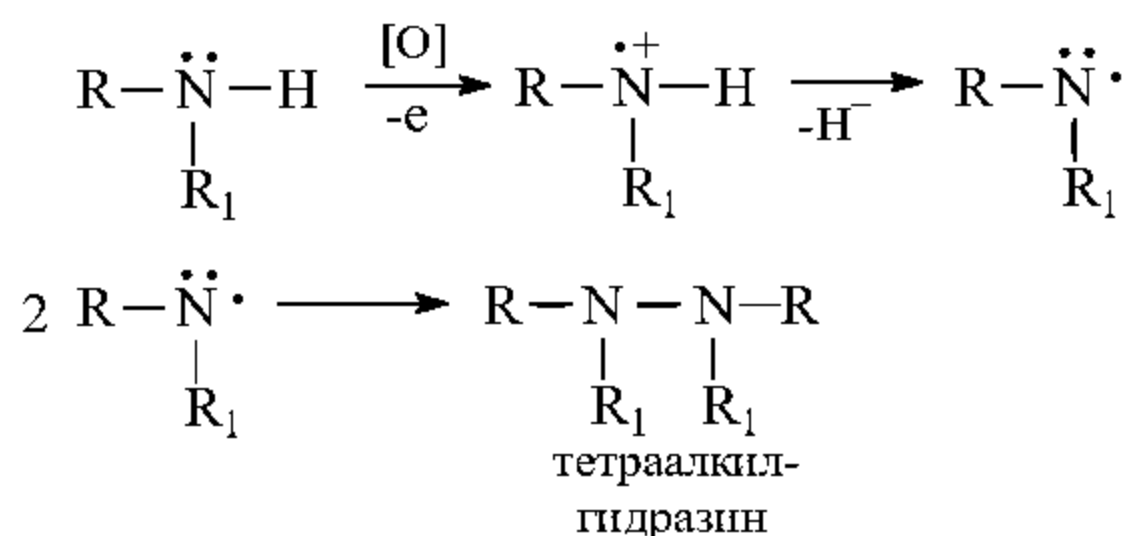
При взаимодействии водного раствора KMnO_4 с первичными алифатическими аминами расщепляются α -CH-связи углеводородного радикала и связь C–N с образованием карбонильных соединений:



При отсутствии в углеводородном радикале α -CH-связей разрываются N–H-связи с образованием нитрозо- и нитросоединений:



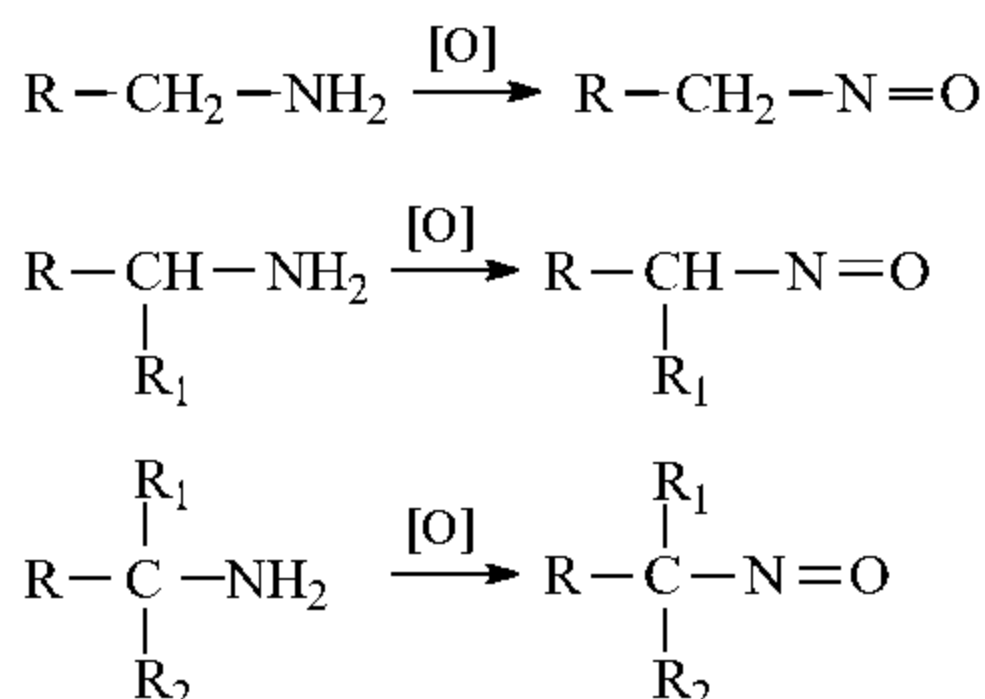
Вторичные амины в аналогичных условиях окисляются с взаимодействием между собой промежуточно образующихся радикалов, а третичные амины не реагируют с водным раствором KMnO_4 :



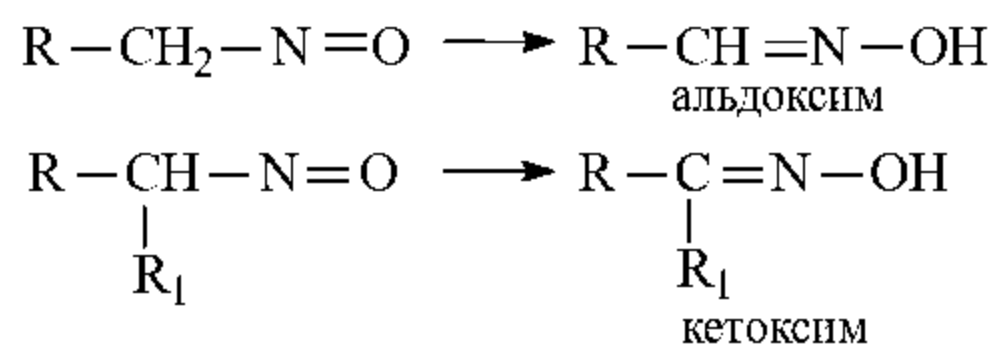
1.2. Окисление перекисями в кислой среде.

При окислении аминов H_2O_2 или перекисными кислотами с электрофильной гидроксильной группой реакция протекает только по аминогруппе без расщепления связи $\text{C}-\text{N}$.

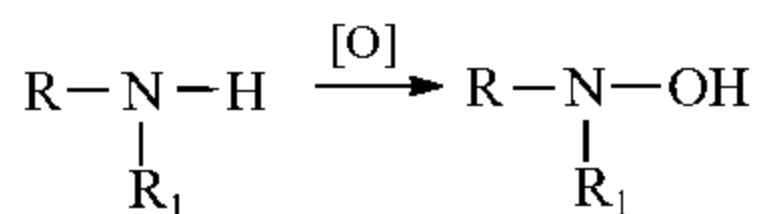
Первичные алифатические амины с первичным, вторичным или третичным углеводородным радикалом окисляются H_2O_2 или H_2SO_5 ($\text{HO}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}-\text{SO}_2-\text{OH}$) до нитрозосоединений:



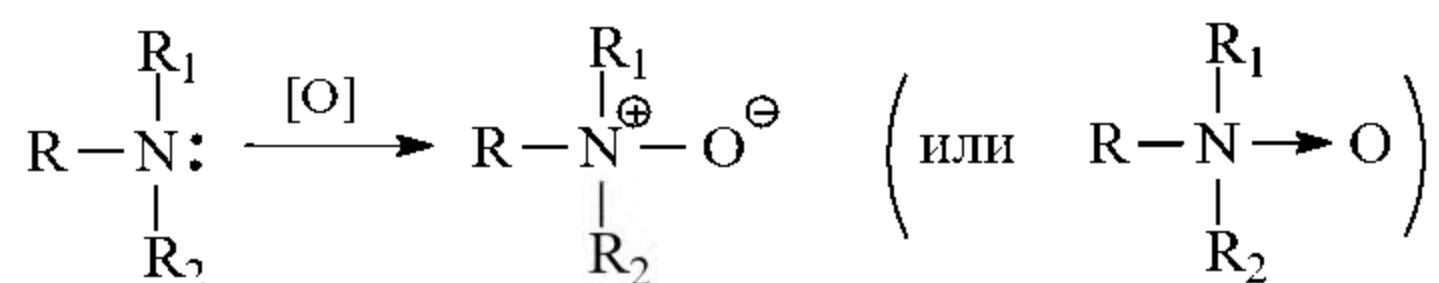
Следует иметь в виду, что нитрозосоединения с первичным и вторичным углеводородным радикалом неустойчивы и изомеризуются (особенно в водных растворах) в альдоксимы и кетоксимы, которые и могут быть конечными продуктами окисления:



Вторичные амины в этих условиях окисления превращаются в диалкилгидроксиламин (N-гидроксидиалкиламин):

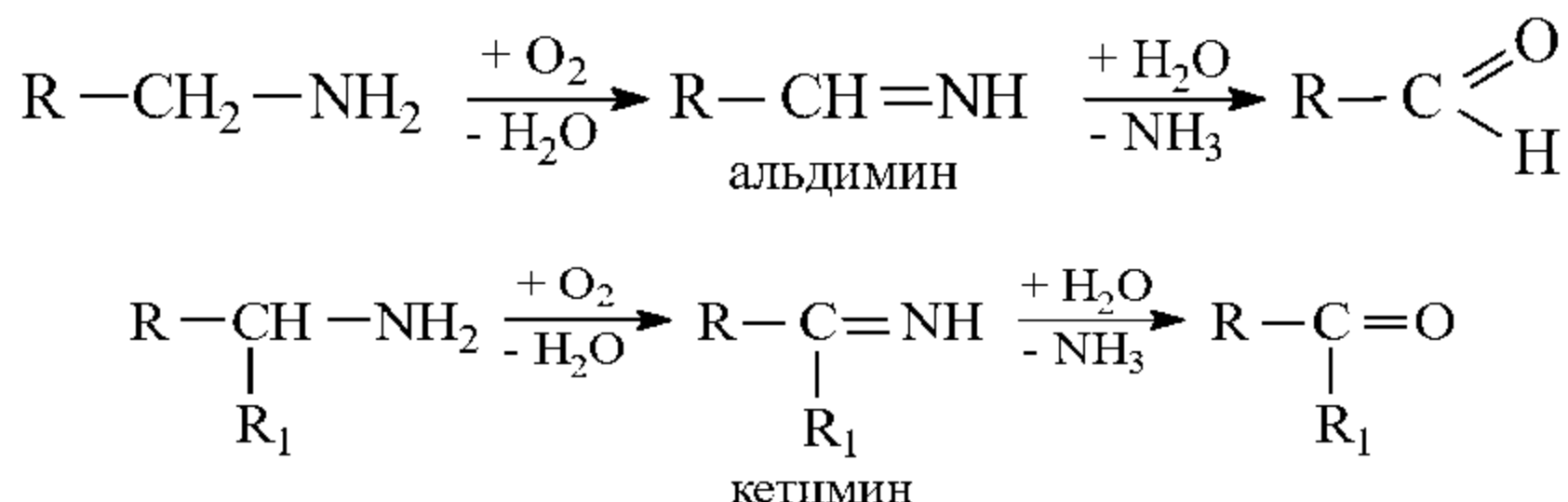


Третичные амины при взаимодействии с H_2O_2 или H_2SO_5 образуют N-окиси:



1.3. Окисление кислородом воздуха.

Под действием кислорода воздуха при повышенной температуре или перекисных соединений в условиях их гомолитического расщепления алифатические амины с α -СН-связями в углеводородном радикале окисляются по радикальному механизму с образованием оксосоединений:



(для сравнения см. соответствующие реакции окисления первичных спиртов до альдегидов и вторичных спиртов до кетонов в главе «Гидроксисоединения»).

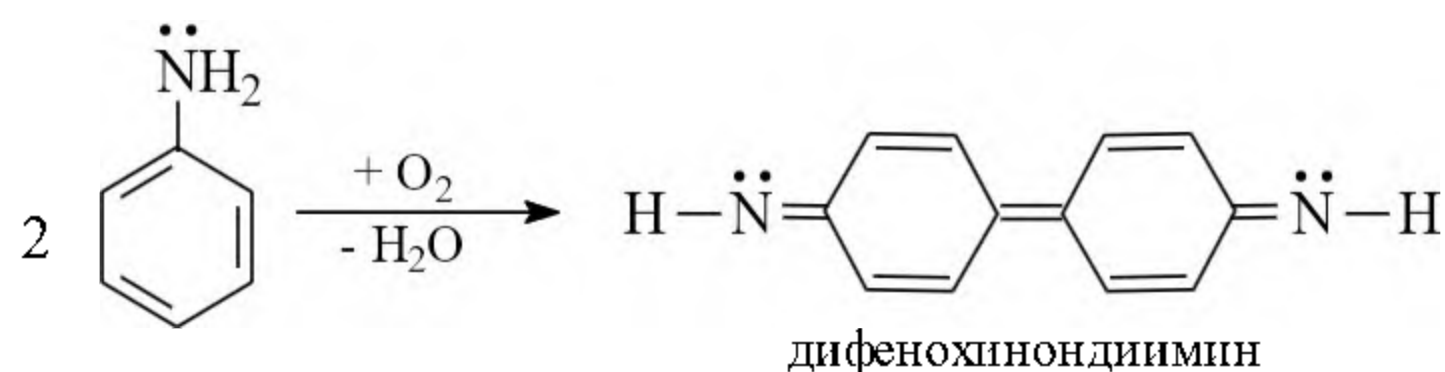
В присутствии O_2 воздуха амины горят (в отличие от NH_3) с образованием продуктов полного окисления углеводородного радикала и выделением тепла:



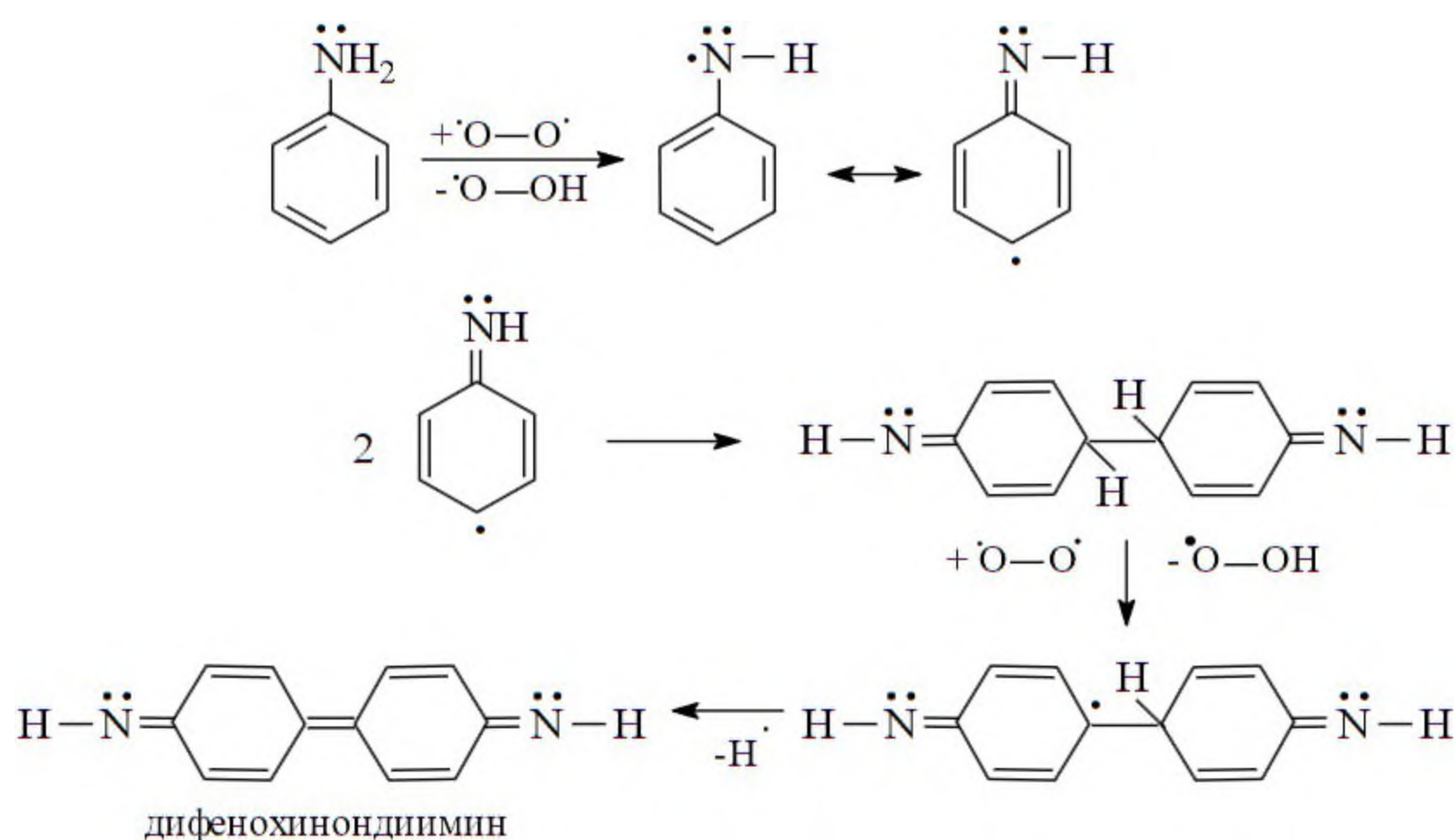
2. Окисление ароматических аминов.

2.1. Окисление кислородом воздуха.

Ароматические амины легко окисляются кислородом воздуха с образованием окрашенных продуктов:



Механизм реакции:



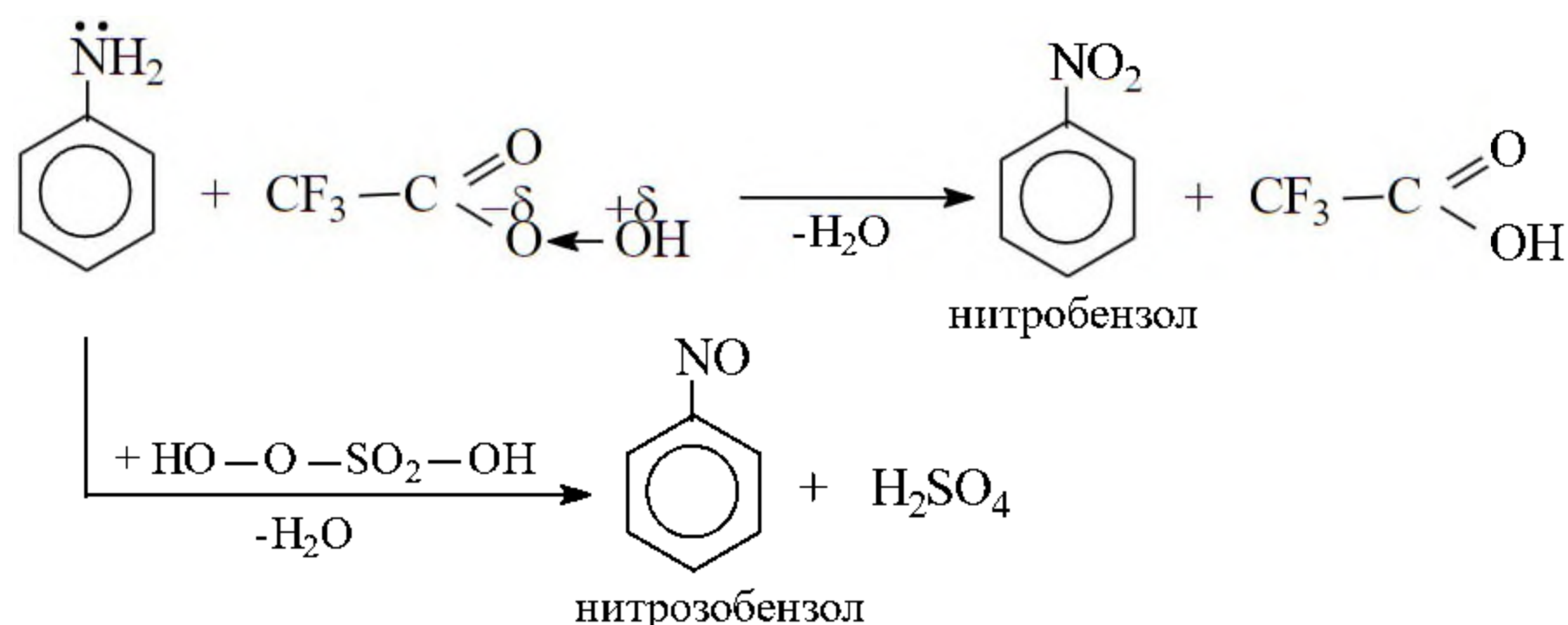
(для сравнения см. реакцию окисления фенолов кислородом воздуха в главе «Фенолы»).

Легкость окисления ароматических аминов с образованием стабильных радикалов (как и фенолов), обрывающих радикально-цепные реакции окисления, позволяет использовать эти соединения в качестве антиоксидантов (см. также главу «Фенолы»).

2.2. Окисление перкислотами и неорганическими окислителями.

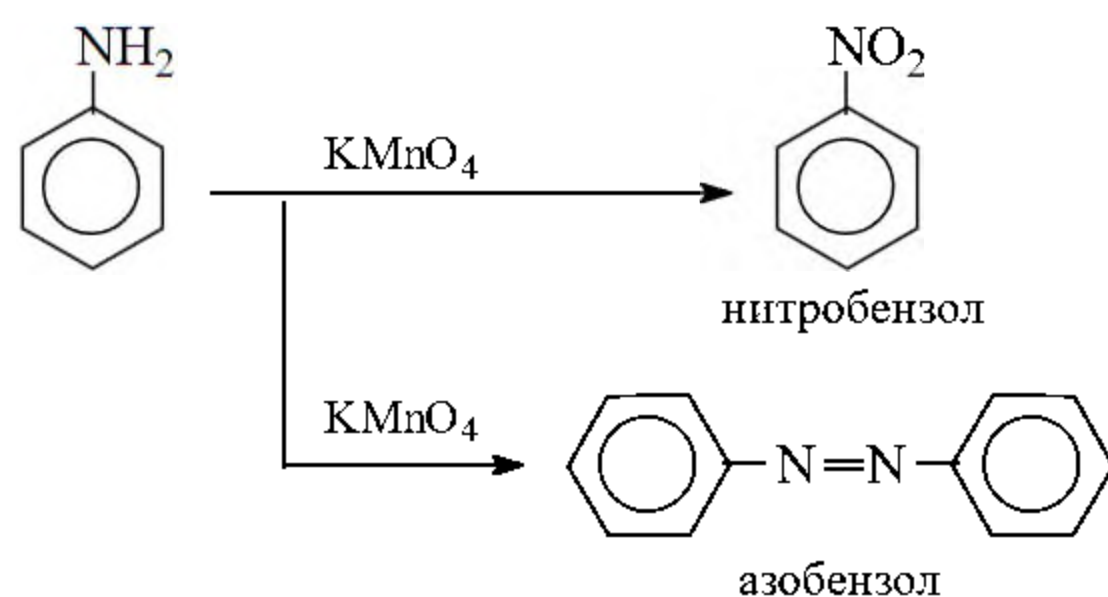
Перекисные кислоты в кислой среде окисляют ароматические амины по аминогруппе аналогично окислению алифатических аминов.

Например, окислением анилина трифторнадуксусной кислотой получают нитробензол, а H_2SO_5 — нитрозобензол:



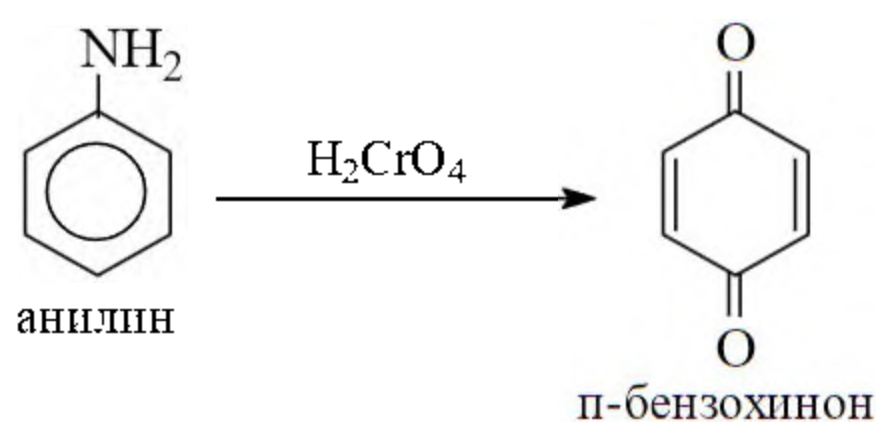
При окислении ароматических аминов в нейтральной или щелочной среде наряду с реакциями окисления происходят и реакции конденсации молекул реакционной смеси.

Например, при действии водного раствора перманганата калия на анилин образуется не только нитробензол, но и азобензол (см. восстановление нитробензола в нейтральной и щелочной среде):



При окислении анилина более сильными окислителями (хромовая кислота, хромовая смесь) процесс происходит с расщеплением связи $\text{C}-\text{N}$ и образованием хинонов.

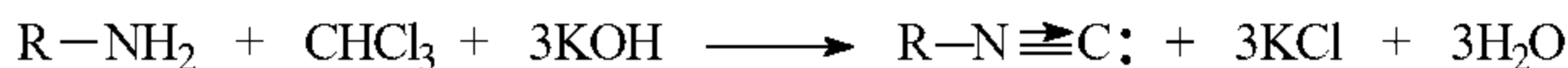
Окислением анилина хромовой кислотой получают *p*-бензохинон:



Ароматические орто- и пара-диамины, аминифенолы обладают более высокими восстановительными свойствами и легче окисляются до соответствующих хинонов.

17.6.1.10. Изонитрильная реакция

При взаимодействии первичных алифатических аминов с хлороформом в присутствии спиртового раствора щелочи и при нагревании образуются изонитрилы:



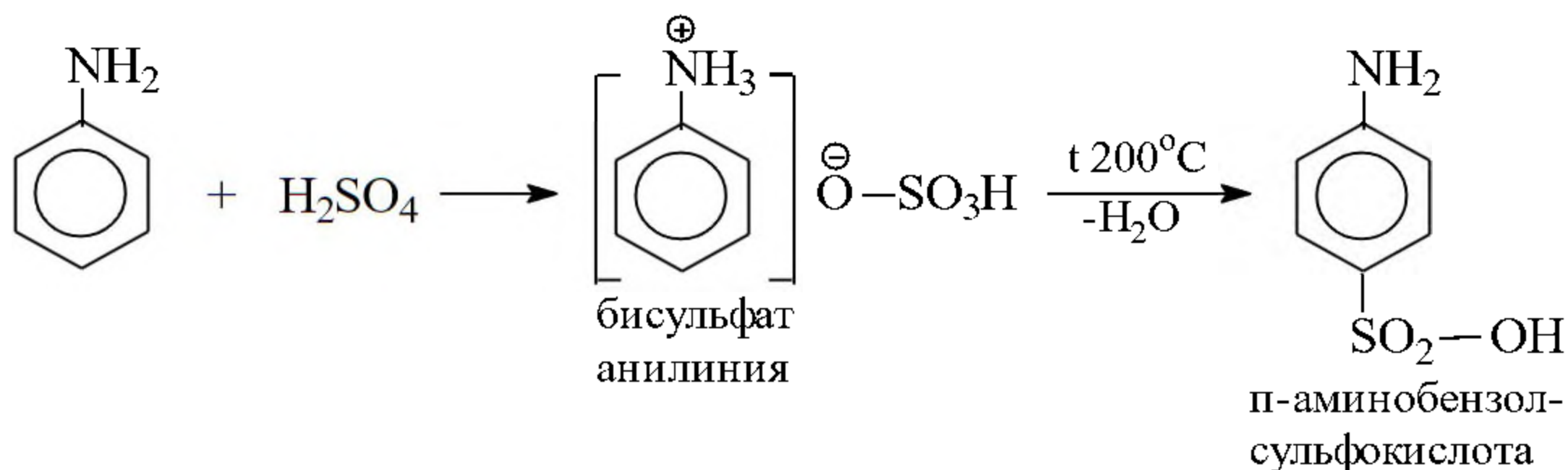
Вторичные и третичные амины в эту реакцию не вступают.

17.6.2. Реакции бензольного кольца

Аминогруппа в ароматических аминах выступает в качестве заместителя I рода и активирует бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения с преимущественным образованием орто- и пара-замещенных.

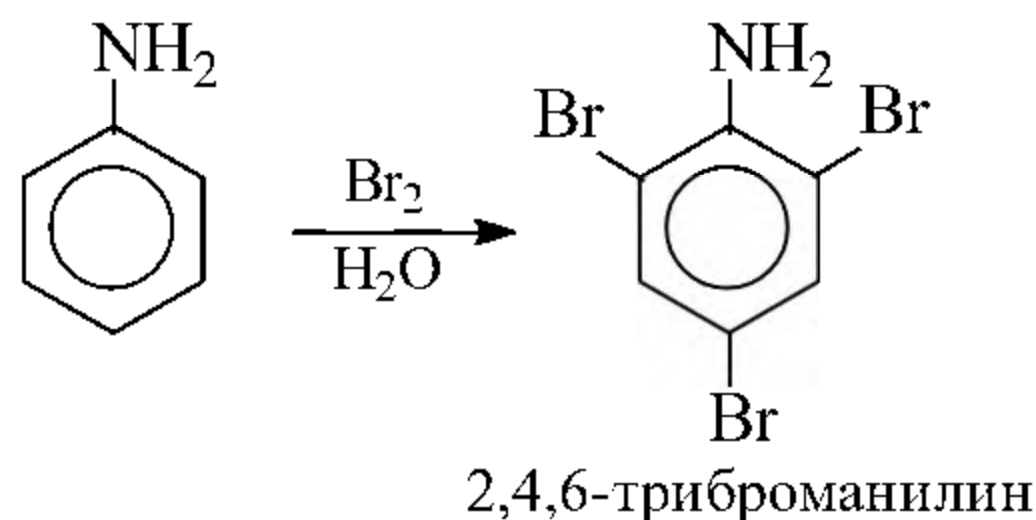
17.6.2.1. Сульфирование

При взаимодействии ароматических аминов с концентрированной серной кислотой вначале образуются сульфаты аминов, которые при нагревании разлагаются с образованием пара-сульфозамещенных продуктов:



17.6.2.2. Галогенирование

Галогенирование ароматических аминов протекает с высокой скоростью с образованием тригалогенопроизводных:



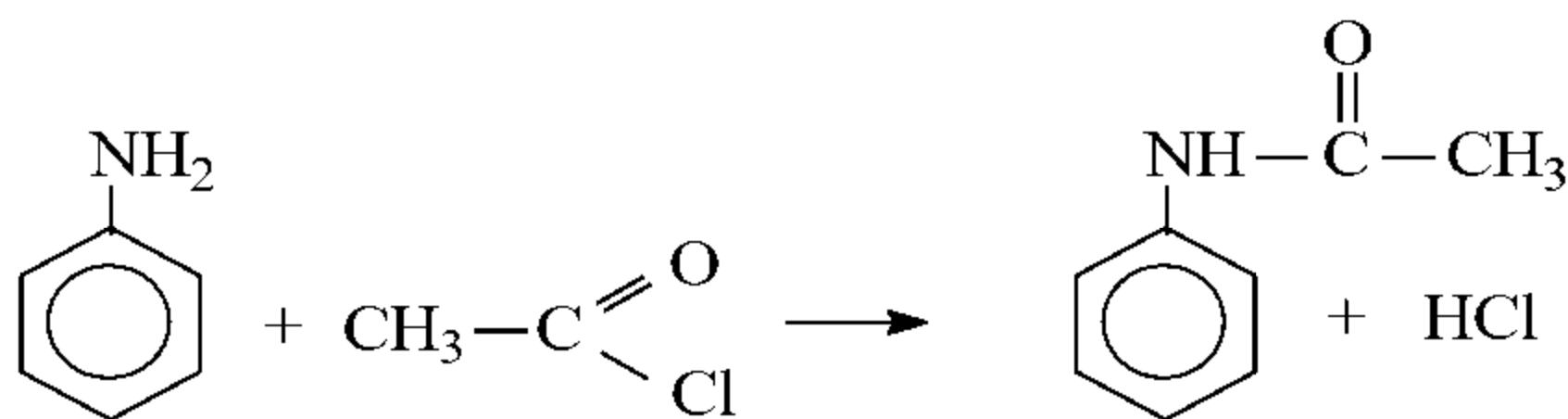
Из-за окислительных свойств галогенов образуются и продукты окисления.

17.6.2.3. Нитрование

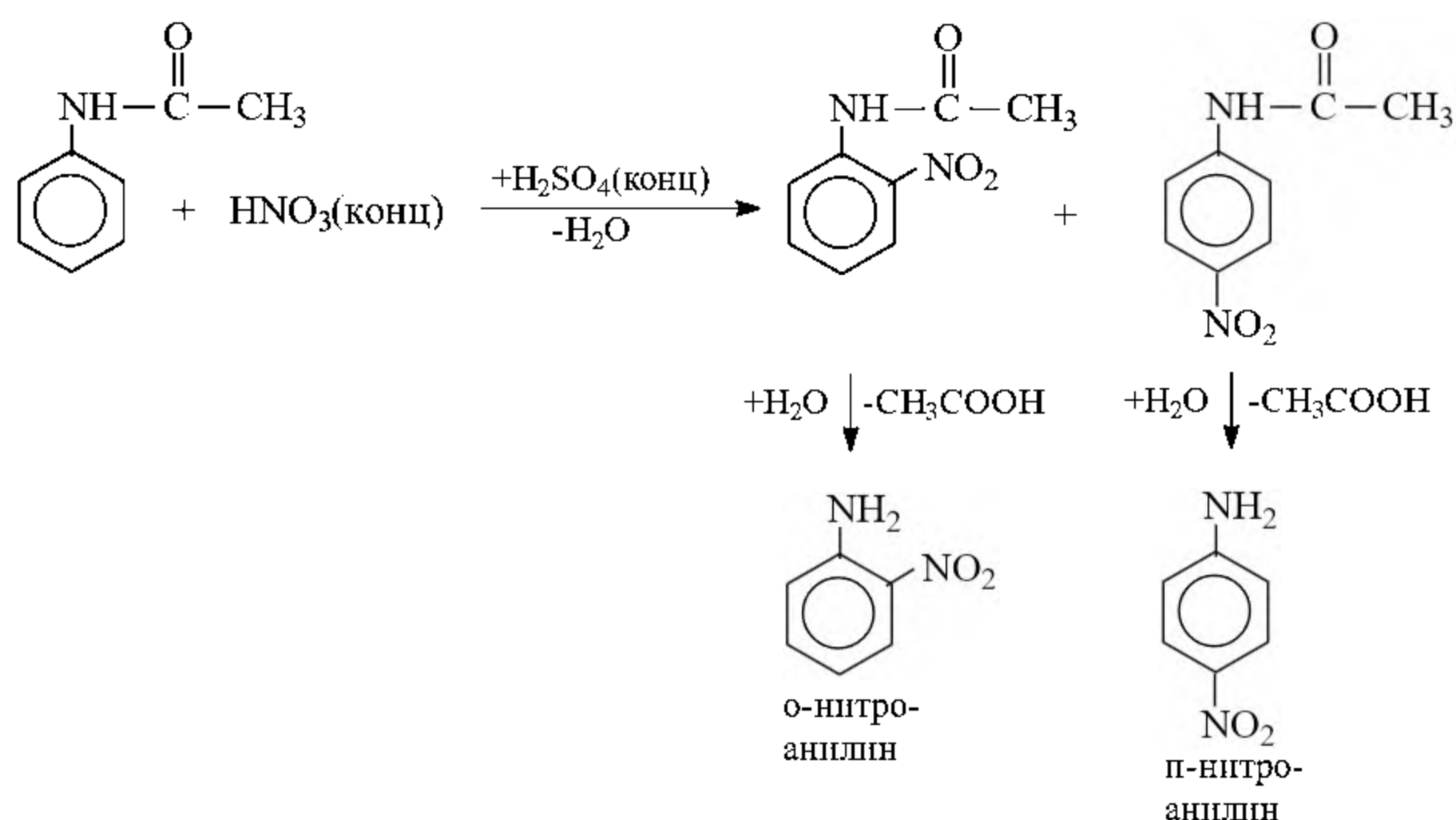
Анилин обладает высокой электронной плотностью бензольного кольца, поэтому нитровать его можно только разбавленной азотной кислотой.

Однако высокие восстановительные свойства анилина и окислительные свойства азотной кислоты приводят к окислению анилина в указанных условиях нитрования.

Для снижения скорости окислительных процессов в реакции нитрования анилина реакционную способность аминогруппы уменьшают ее ацилированием:

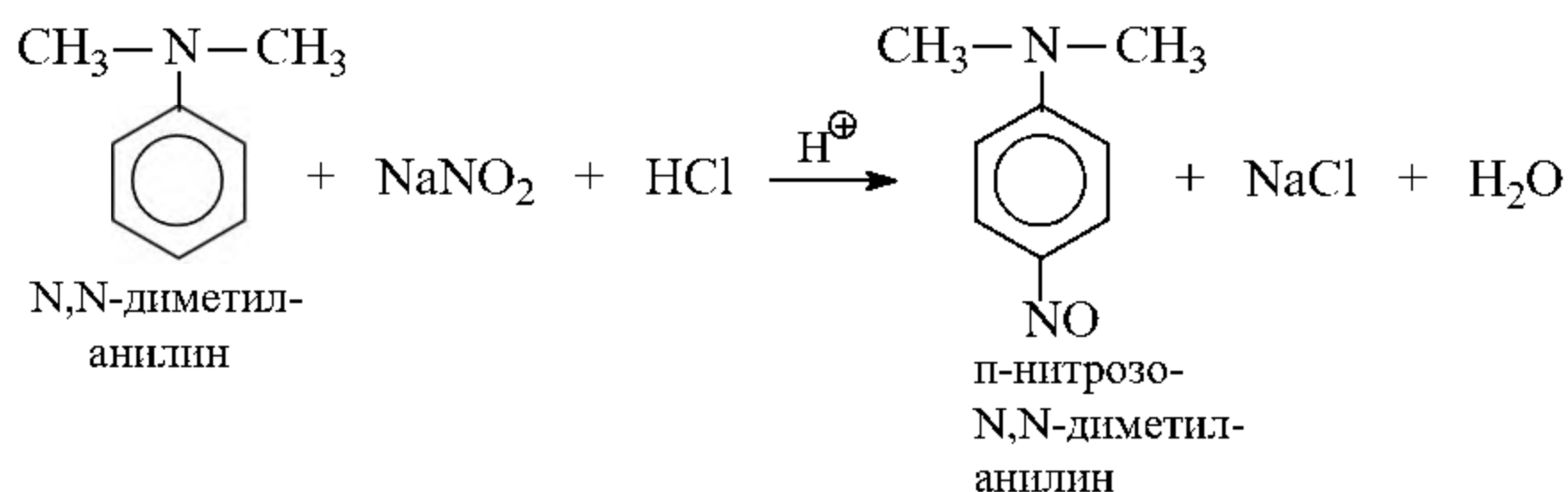


После нитрования N-ацетиламина нитрующей смесью в полученных продуктах ацетильную группу удаляют реакцией гидролиза:



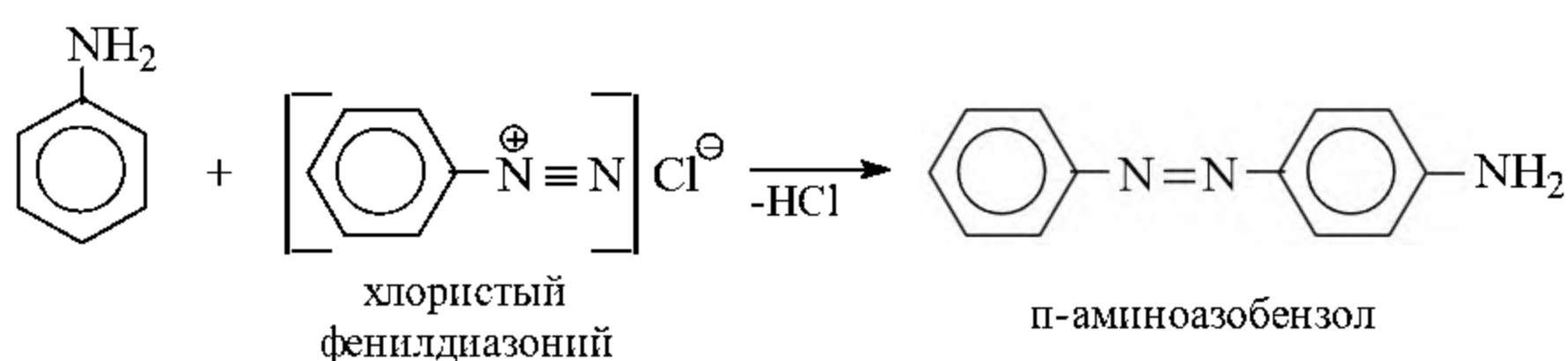
17.6.2.4. Нитрозирование

Третичные жирно-ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют пара-нитрозопроизводные:



17.6.2.5. Азосочетание

В присутствии диазосоединений ароматические амины образуют окрашенные азосоединения:

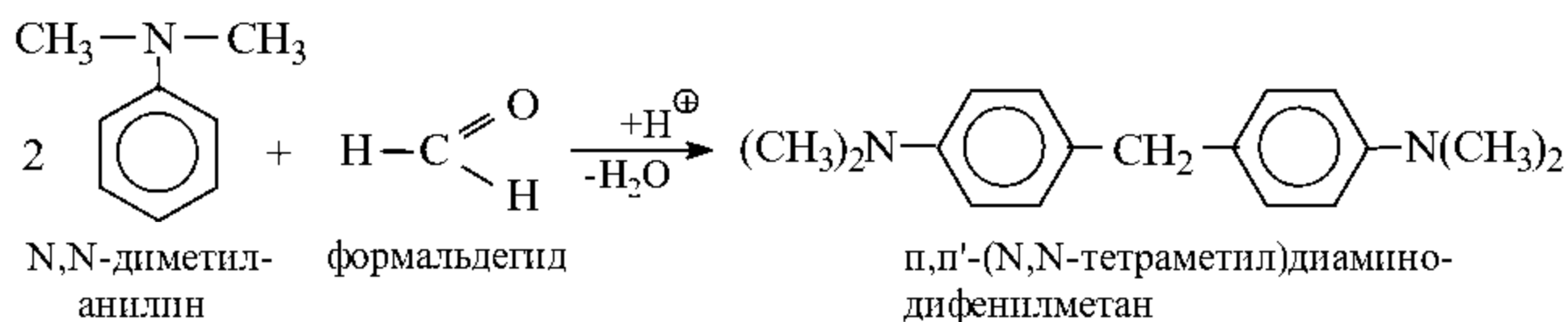


(см. главу «Диазо- и азосоединения»).

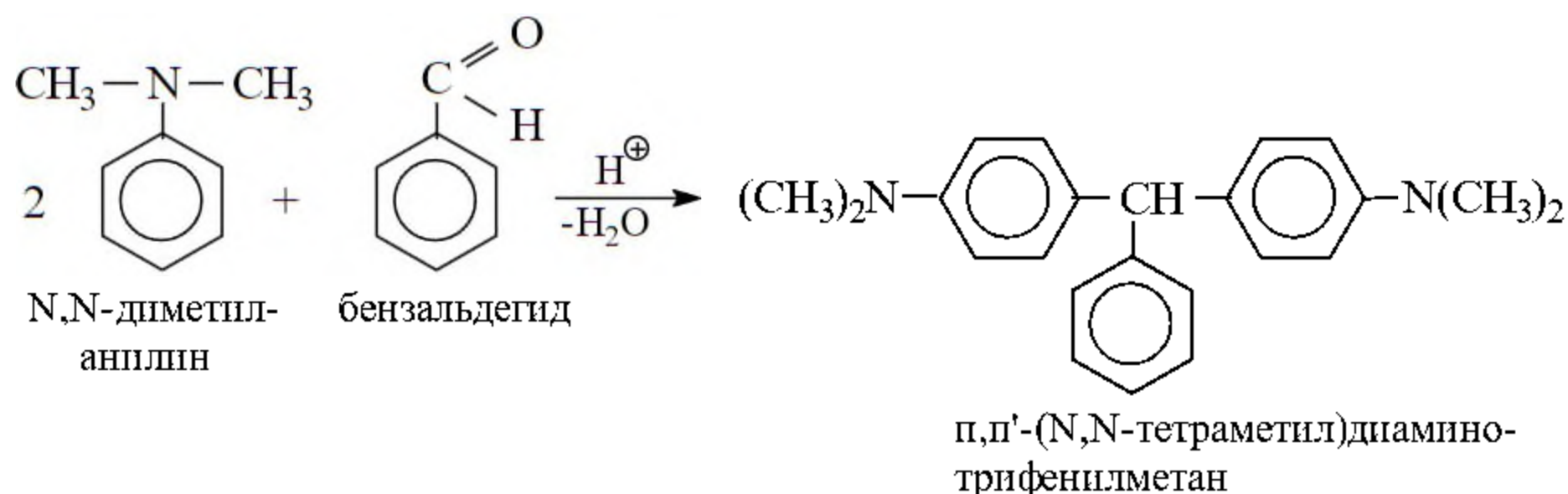
17.6.2.6. Конденсация с карбонильными соединениями.

Трифенилметановые красители

Третичные жирно-ароматические амины вступают в реакции конденсации с альдегидами в кислой среде (HCl или ZnCl₂) с образованием производных ди- и трифенилметана:

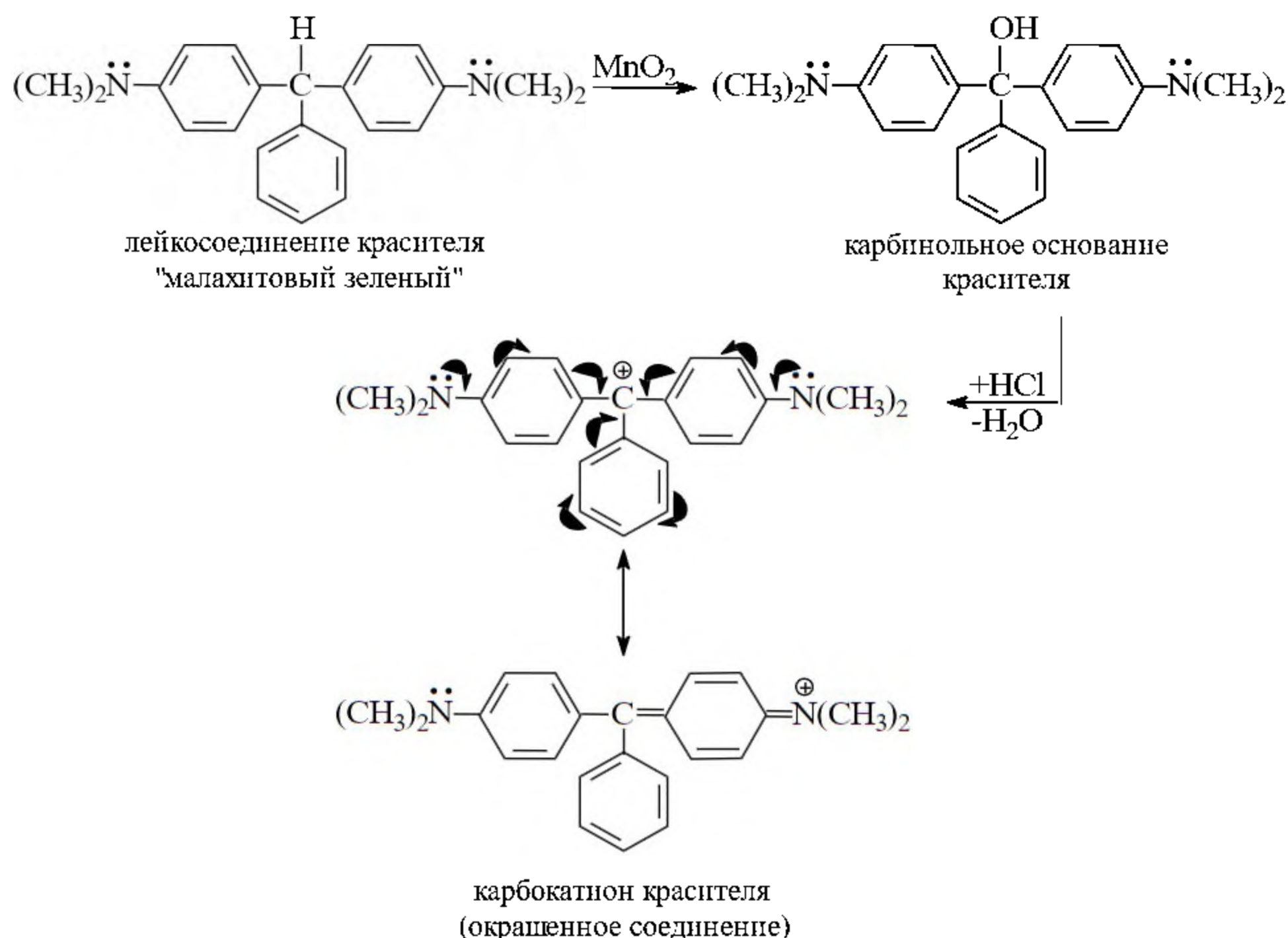


При использовании в качестве оксосоединения бензальдегида получают производные трифенилметана:



Трифенилметановые соединения в дальнейшем используют для получения трифенилметановых красителей окислением активированной С–Н-связи трифенилметана в кислом растворе.

Промежуточно образующийся трифенилметиловый спирт (карбинол) в кислой среде дегидратируется с образованием окрашенного карбокатиона:



Стабилизация карбокатиона происходит за счет сопряжения вакантной *p*-орбитали атома углерода с π -связями бензольных колец и неподеленными парами электронов атома азота аминогрупп.

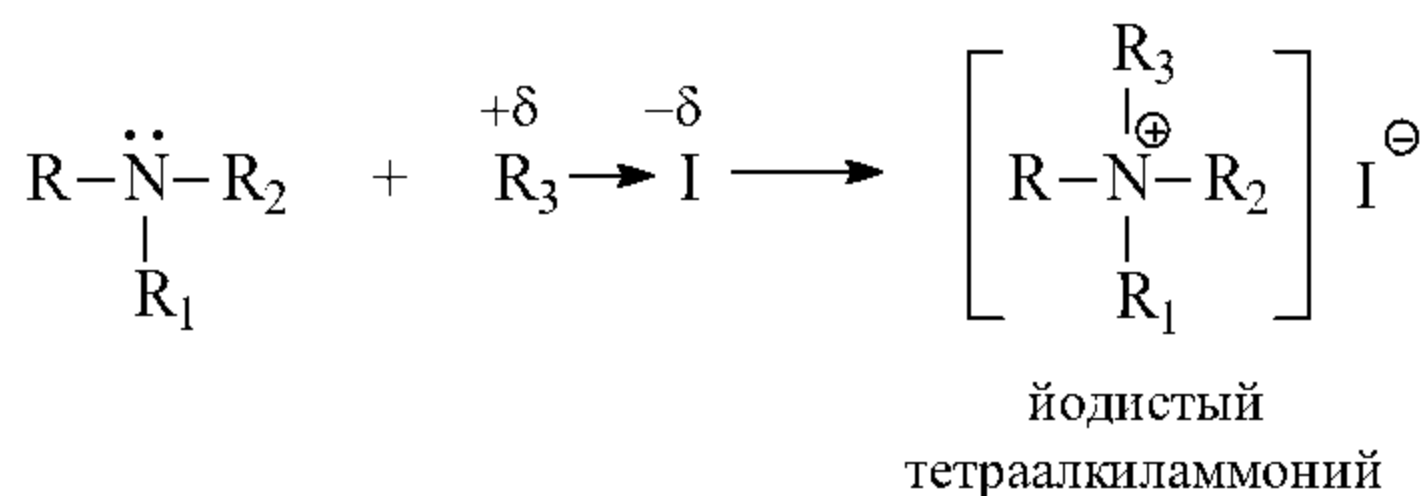
Впервые синтез красителя малахитовый зеленый осуществил О. Фишер.

Трифенилметановые красители в присутствии щелочи обесцвечиваются из-за образования бесцветной карбинольной структуры.

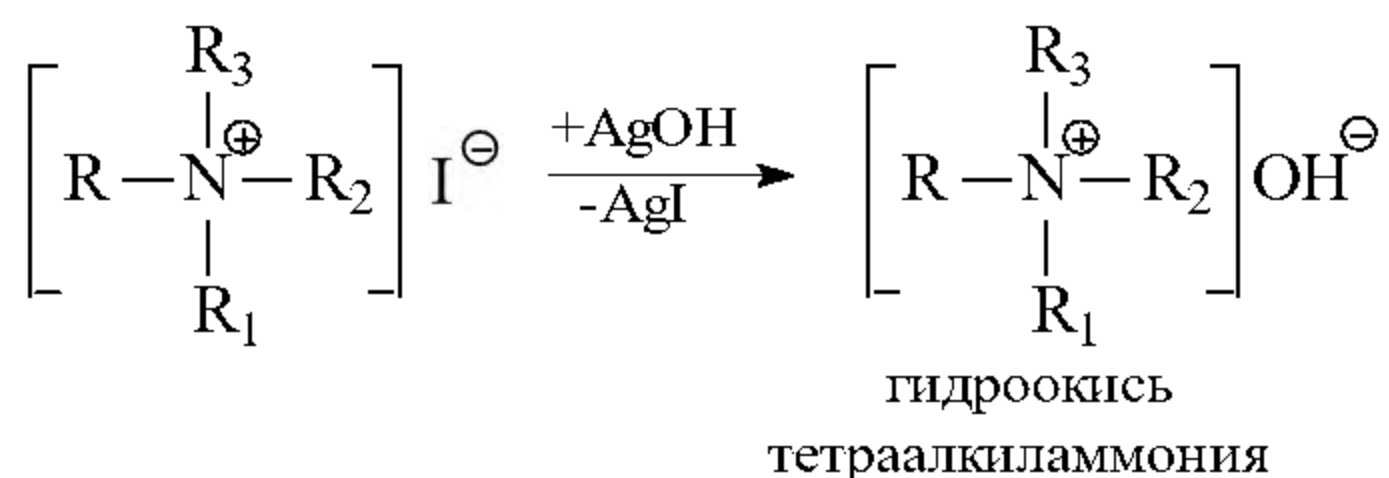
17.7. Алифатические четвертичные аммониевые соединения

17.7.1. Получение

Алифатические четвертичные аммониевые соли получают взаимодействием соответствующих третичных аминов с алкилирующим реагентом типа алкилгалогенида или диалкилсульфата (диметилсульфата):



Под действием гидроксида серебра или в присутствии ионообменных смол (анионитов) четвертичные аммониевые соли образуют четвертичные аммониевые основания:



17.7.2. Строение и свойства

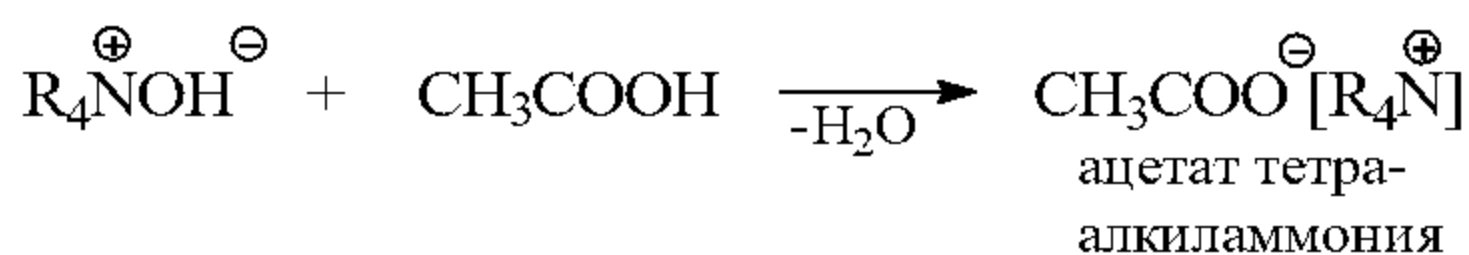
Алифатические четвертичные аммониевые соединения содержат ионную связь между катионом тетраалкиламмония и анионом кислотного остатка минеральной кислоты или ОН-группой.

Ионная структура этих соединений обуславливает их твердое солеобразное строение, хорошую растворимость в воде и в таких полярных растворителях, как метанол и этанол.

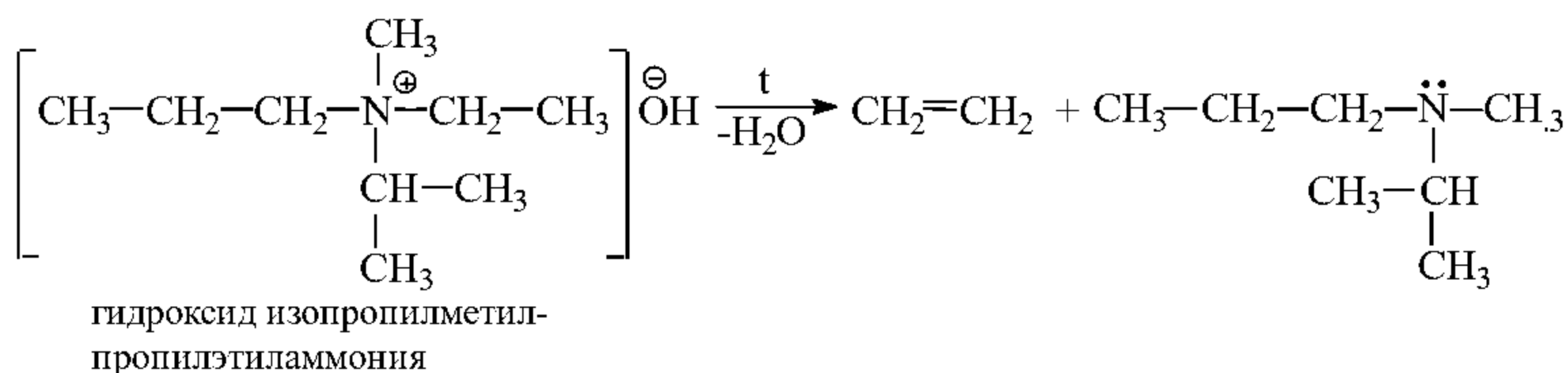
В неполярных растворителях типа эфира, бензола, гексана аммониевые соединения не растворяются.

Гидроксиды четвертичных аммониевых соединений полностью диссоциируют в воде на аммонийный катион и анион гидроксила и поэтому являются такими же сильными основаниями, как гидроксиды щелочных металлов.

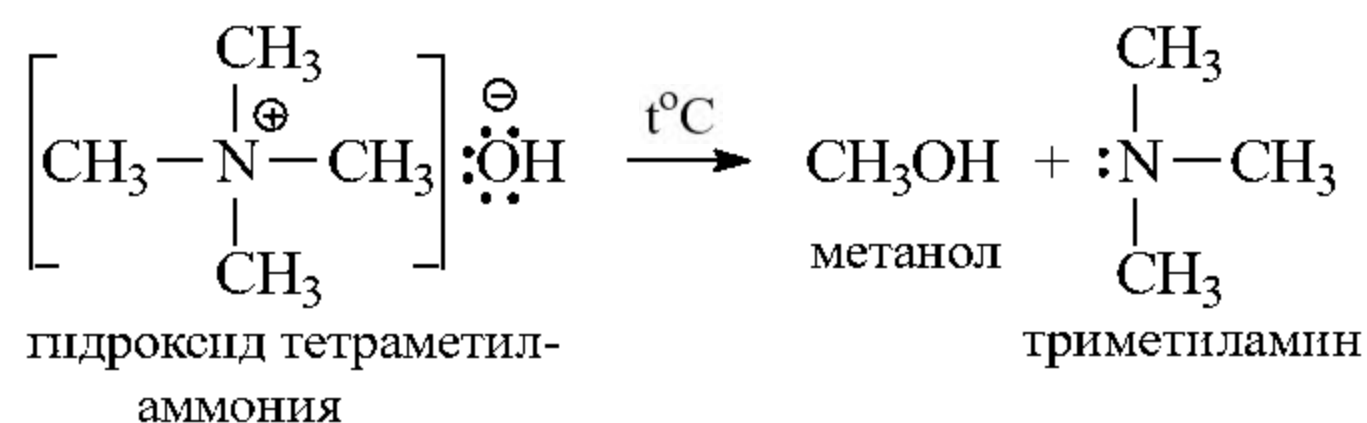
При взаимодействии с кислотами гидроксиды тетраалкиламмония образуют соли:



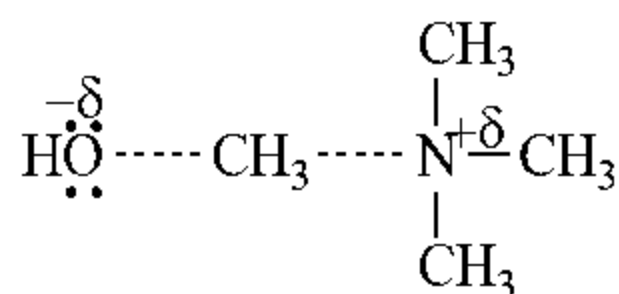
Нагревание гидроксидов тетраалкиламмония приводит к гетеролитическому расщеплению β-СН и С-Н-связей в аммонийном катионе при нуклеофильном взаимодействии наиболее пространственно доступного углерода с отрицательно заряженной группой и образованием наименее разветвленного алкена (правило Гофмана):



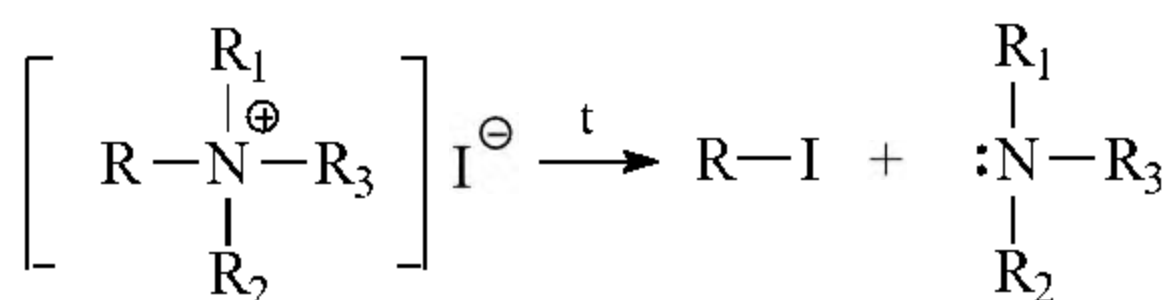
При отсутствии в алкильных радикалах β-СН-связей расщепление по Гофману приводит к образованию спирта и третичного амина:



Процесс происходит по S_N2-механизму с нуклеофильной атакой HO[⊖] наиболее электрофильного α-углеродного атома алкильной группы аммонийного катиона:



Аналогично расщепляются при нагревании и соли тетраалкиламмония:



17.8. Отдельные представители. Распространение в природе и применение аминов

Метиламин CH₃NH₂ — газообразное вещество; растворяется в воде и органических растворителях.

Получается взаимодействием метанола или диметилового эфира с аммиаком.

Применяется в производстве инсектицидов, фунгицидов, ускорителей вулканизации, поверхностно-активных соединений, дубильных веществ, лекарственных средств, красителей, топлива для ракет, растворителей (N-метилпирролидона).

Этиламин C₂H₅NH₂ — газообразное вещество; смешивается с водой, спиртом, эфиром.

Получается взаимодействием этилового спирта или диэтилового эфира с аммиаком, восстановительным аминированием ацетальдегида.

Применяется в производстве гербицидов (симазина, атразина), поверхностно-активных веществ, красителей, лекарственных средств и других соединений.

Слабо раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей.

n-Бутиламин (1-аминобутан) CH₃(CH₂)₂CH₂NH₂ — жидкость; растворяется в воде, спирте, эфире.

Получается взаимодействием бутанола (в присутствии катализатора) или бутилхлорида с аммиаком.

Применяется в производстве инсектицидов, фунгицидов (бенонила), смазочно-охлаждающих жидкостей, эмульгаторов, флотореагентов, красителей, дубильных веществ, лекарственных средств (антидиабетического препарата бутамида).

Раздражает кожу и слизистые оболочки.

Дециламин (1-аминодекан) CH₃(CH₂)₈CH₂NH₂ — жидкость; растворяется в гексане, хлороформе, спирте, эфире; плохо растворяется в воде.

Получается гидрированием нитрила каприновой (декановой) кислоты или восстановительным аминированием ее альдегида.

Применяется как флотореагент и экстрагент для извлечения цветных и редкоземельных металлов из руд.

Гексаметилендиамин (1,6-диаминогексан) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ — твердое вещество.

Гигроскопично, легко поглощает из воздуха CO_2 , хорошо растворяется в воде, трудно растворяется в спирте, бензоле.

Получается каталитическим гидрированием динитрила адипиновой кислоты (адиподинитрила) под давлением в присутствии избытка аммиака.

Применяется в производстве полиамидов, полиуретанов, как ингибитор коррозии сплавов алюминия, катализатор полимеризации лактамов.

Сильно раздражает кожу и слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.

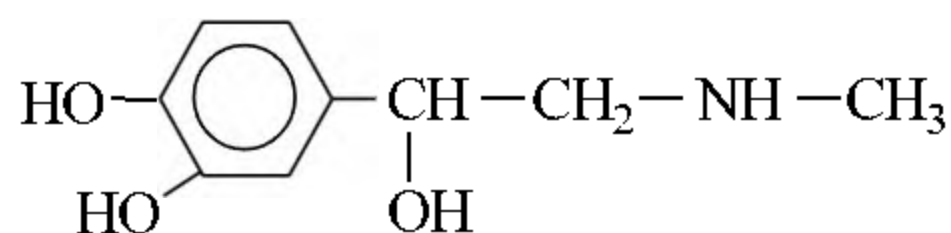
Анилин (аминобензол, фениламин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — вязкая бесцветная жидкость, темнеющая на свету и воздухе. Хорошо растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ограниченно растворим в воде (6% при 90°C).

Получается каталитическим восстановлением нитробензола водородом при $280\text{--}370^\circ\text{C}$.

Применяется для получения азокрасителей (4-аминоазобензола), азиновых красителей (черный анилин), в производстве лекарственных средств, антиоксидантов, взрывчатых веществ, ускорителей вулканизации, анилино-формальдегидных смол и ряда органических соединений (N,N-диметиланилин, дифениламин, гидрохлорид анилина и др.).

В природе амины представлены ароматическими соединениями с аминогруппой в боковой цепи в виде таких веществ, как гормон адреналин, алкалоиды.

Адреналин является гормоном надпочечников:



Аминогруппа входит в состав таких важных биологически активных соединений, как аминокислоты и аминосакхара, придавая свойства аминов этим веществам.

ГЛАВА 18. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ. АЗОКРАСИТЕЛИ

18.1. Диазосоединения

18.1.1. Классификация. Строение. Номенклатура

К диазосоединениям относят производные углеводородов, содержащие соединенную с одним атомом углерода функциональную группу из двух атомов азота ($=N_2$) или двух атомов азота и кислотного остатка ($-N_2X$).

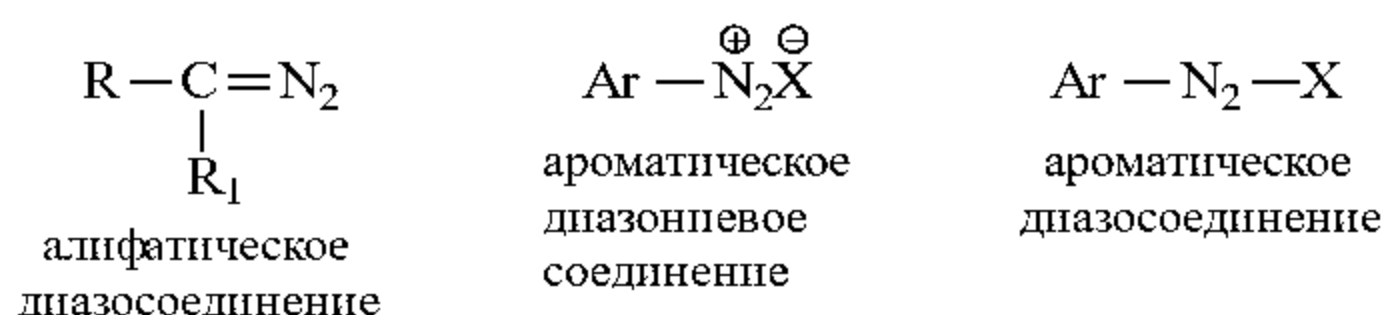
По природе углеводородного радикала различают алифатические и ароматические диазосоединения.

Диазосоединения в зависимости от характера связей между атомами диазогруппы классифицируют на диазониевые соединения и диазосоединения.

Диазониевые соединения содержат в составе группы N_2X положительно заряженные атомы азота и соединенный ионной связью кислотный остаток ($-N_2^{\oplus}X^{\ominus}$).

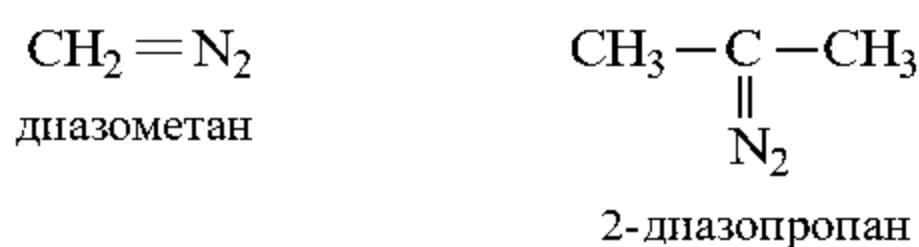
В диазосоединениях функциональная группа состоит из двух атомов азота ($=N_2$) или двух атомов азота, связанных с кислотным остатком ковалентной связью ($-N_2-X$).

Строение диазосоединений может быть представлено следующими структурами:

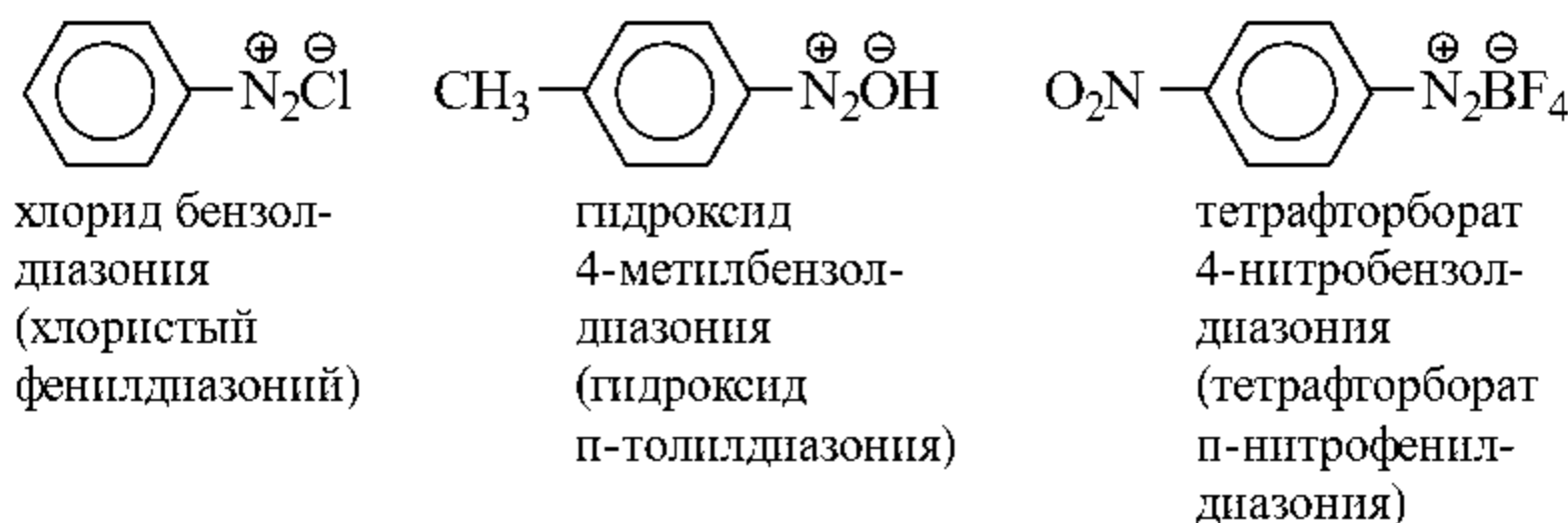


Примеры диазосоединений и номенклатура:

1. Алифатические диазосоединения.

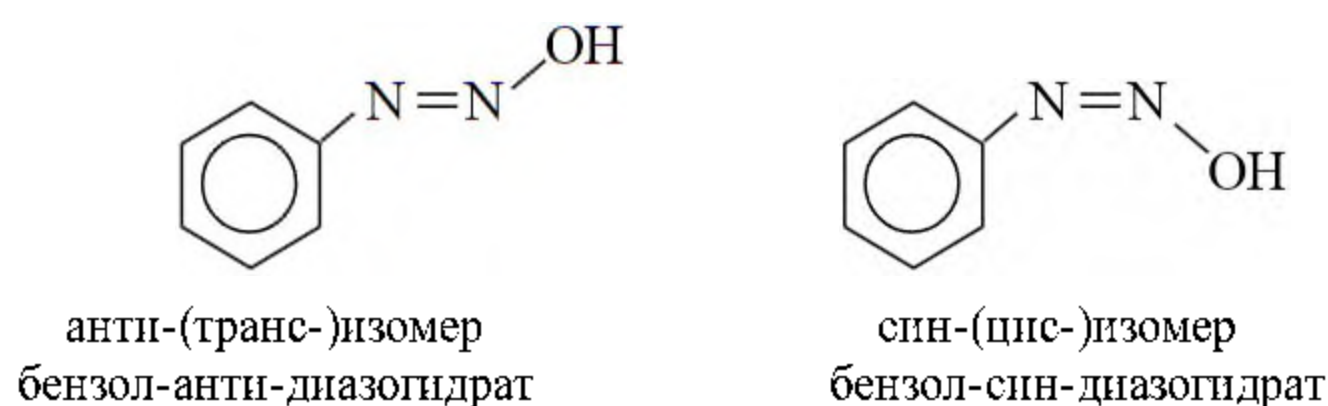


2. Diazониевые соединения.

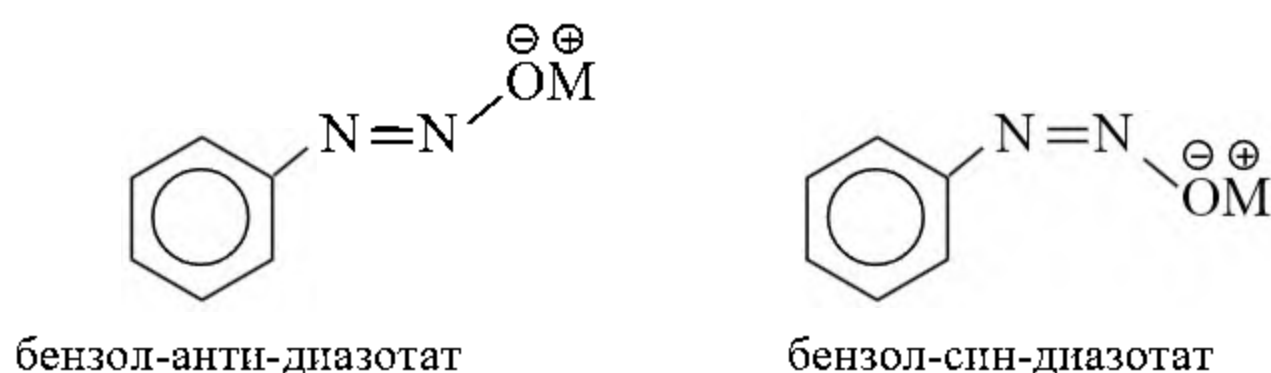


3. Ароматические диазосоединения.

Гидраты



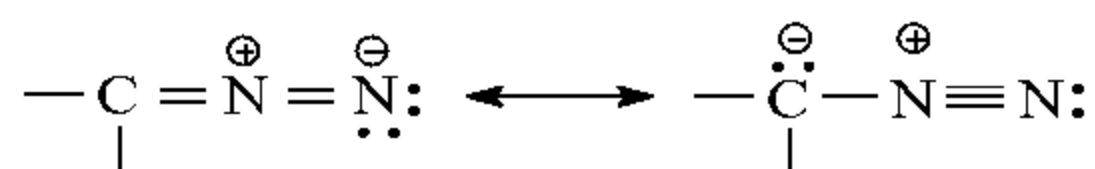
Диазотаты (соли диазогидратов)



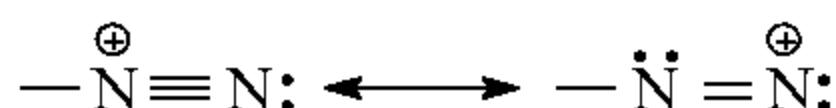
18.1.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций диазосоединений

Диазогруппа является электроноакцепторной из-за наличия электрофильных атомов азота с делокализованным положительным зарядом, и ее электронное строение описывается предельными структурами:

для алифатических соединений



для ароматических соединений



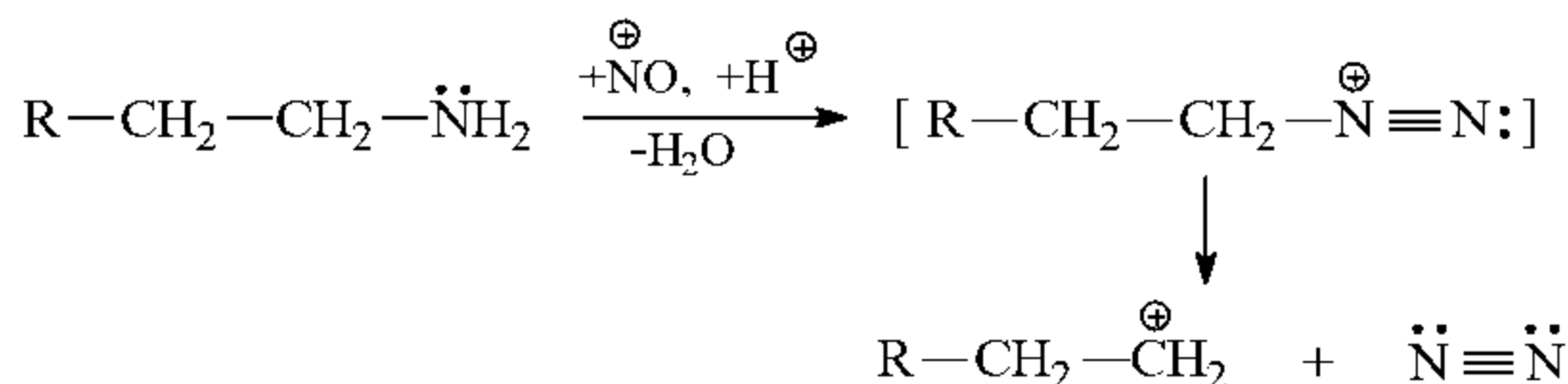
Атом азота, соединенный с атомом углерода, имеет *sp*-гибридизацию. Связь между атомами азота в диазогруппе ароматических диазосоединений близка к тройной (энергия 920 кДж/моль).

Группировка C–N–N имеет линейное строение и расстояния между атомами (нм):

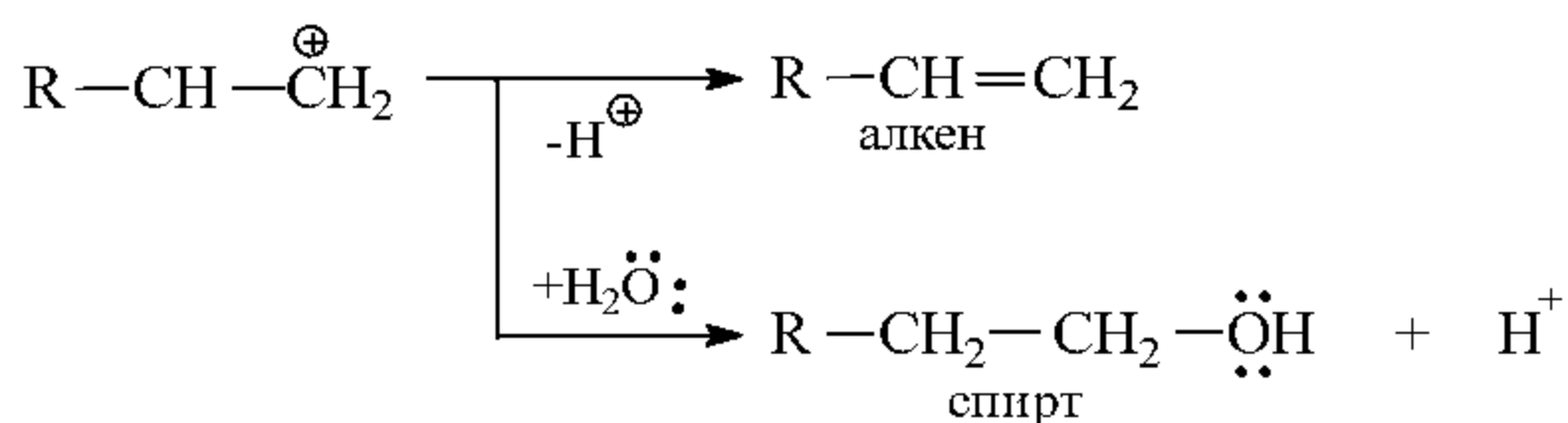


18.1.2.1. Алифатические диазосоединения

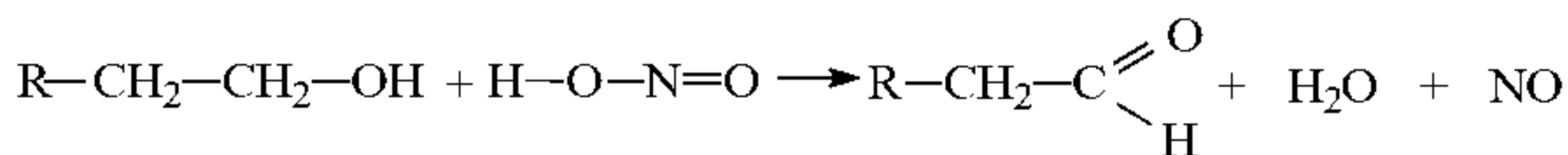
Получаемые при взаимодействии первичных алифатических аминов с азотистой кислотой диазосоединения образуют очень нестабильные молекулы, которые сразу же разлагаются на карбокатион и молекулу азота:



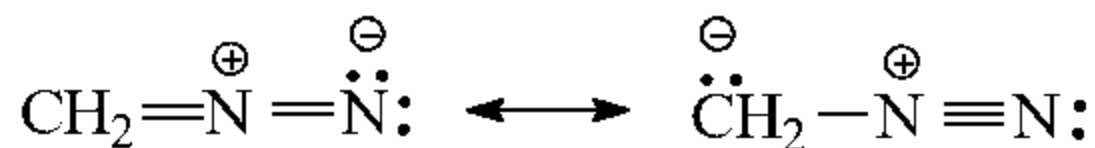
Окончательный состав продуктов реакции диазотирования первичных аминов определяется природой и концентрацией присутствующих в растворе нуклеофильных частиц, а также стабильностью карбокатиона:



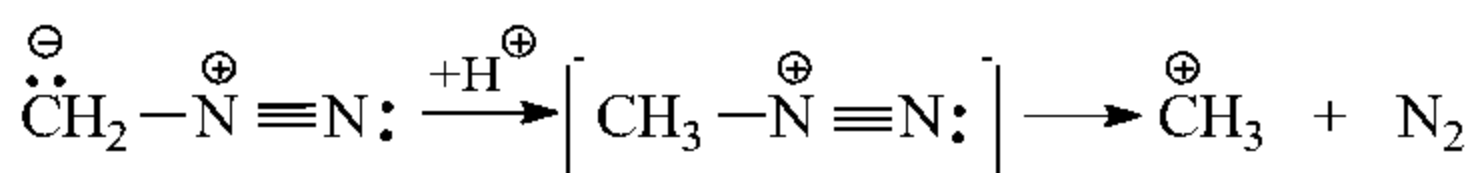
В условиях реакции спирт может окисляться присутствующей в растворе азотистой кислотой или окислами азота до альдегида:



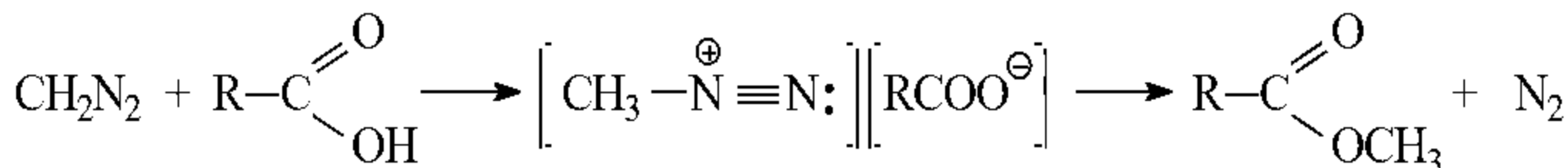
Наиболее распространенный из диазоалканов диазометан имеет электронное строение, описываемое следующими резонансными структурами:



Повышенная электронная плотность на α -атоме углерода диазоалканов придает им свойства оснований:



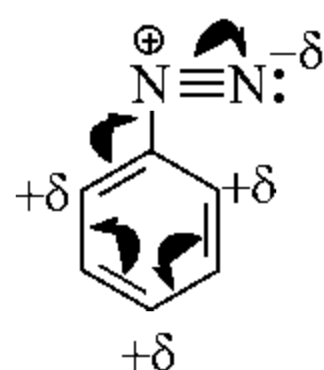
Протонированный диазоалкан неустойчив и разлагается на молекулу азота и электрофильный карбокатион, который тут же вступает в реакцию с нуклеофильными реагентами с метилированием гидроксильных групп (карбоновые кислоты, фенолы, спирты):



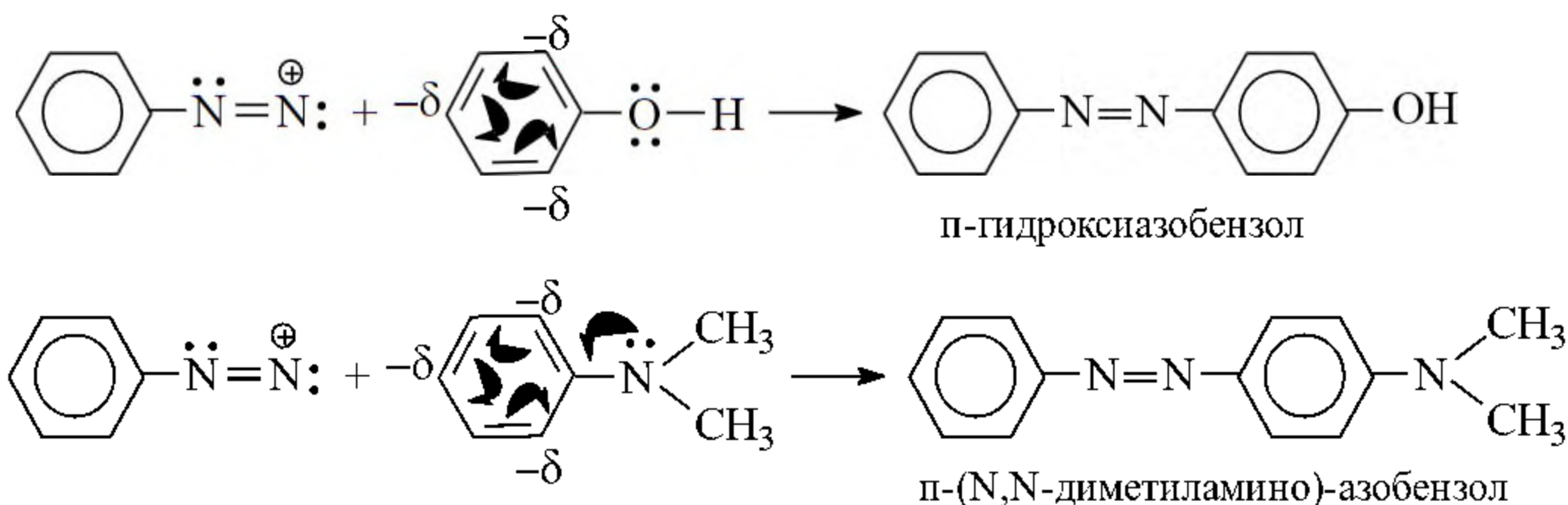
18.1.2.2. Ароматические диазосоединения

1. Реакции, протекающие с сохранением связи C–N.

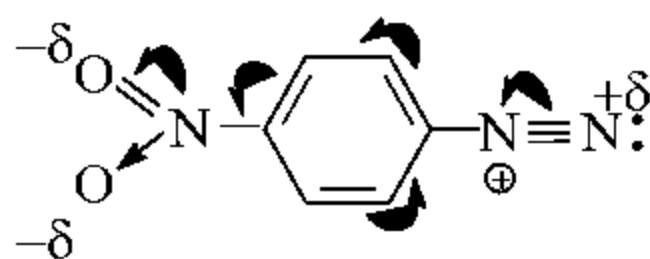
Ароматические диазосоединения также являются неустойчивыми веществами, но их стабильность выше по сравнению с алифатическими диазосоединениями из-за образования более прочной связи «углерод — азот» благодаря взаимодействию π -связей электроноакцепторной диазогруппы с π -связями ароматического кольца:



Низкие электрофильные свойства крайнего атома азота диазогруппы обуславливают возможность протекания реакции азосочетания только с такими высокореакционноспособными нуклеофильными реагентами, как фенолы, анилин и его *N*-алкилпроизводные, имеющие повышенную электронную плотность в орто- и паразположениях бензольного кольца:

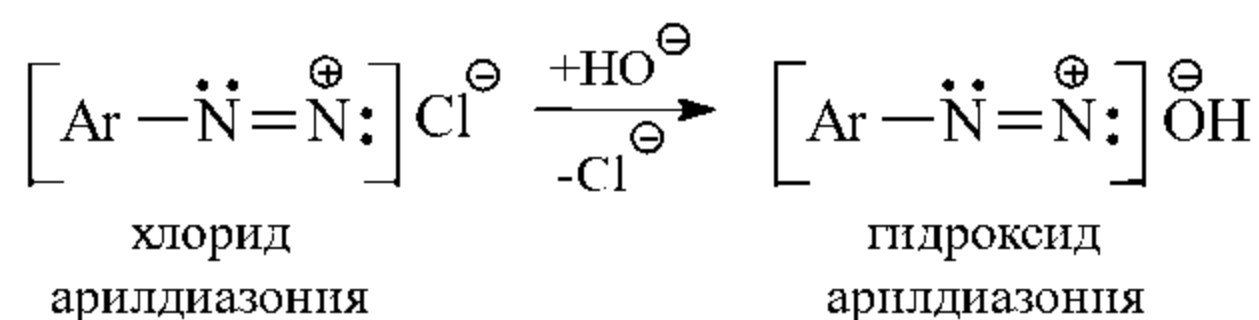


Увеличение положительного заряда на атомах азота диазогруппы введением в орто- и пара-положения бензольного кольца электроноакцепторных групп значительно увеличивает электрофильные свойства диазогруппы:



Электрофильность диазогруппы возрастает настолько сильно, что соли диазония вступают в реакцию азосочетания не только с менее реакционноспособным производным фенола — анизолом, но и с ароматическими углеводородами, содержащими активированное бензольное кольцо, — мезитленом.

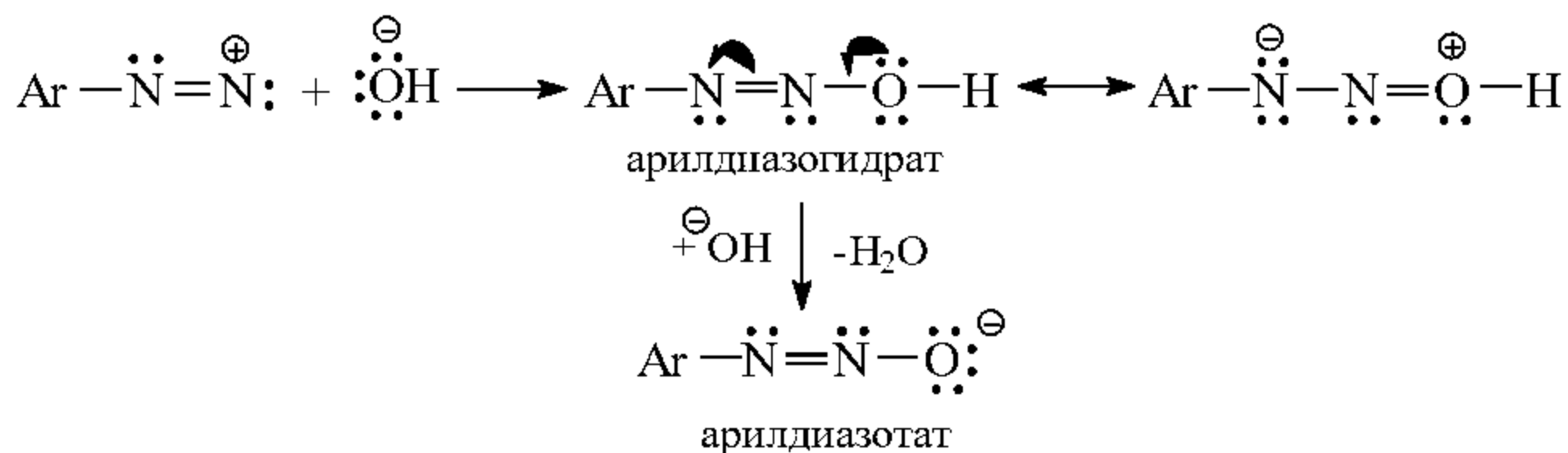
В присутствии щелочи соли арилдиазония обменивают связанный ионной связью анион кислотного остатка на анион гидроксила с образованием гидроксида арилдиазония:



Наличие ионной связи в гидроксиде диазония обуславливает в растворе его диссоциацию с образованием способного к азосочетанию катиона диазония и аниона гидроксила.

Однако с течением времени более нуклеофильный, по сравнению с кислотным остатком, анион гидроксила взаимодействует с диазогруппой с образованием ковалентной связи N–OH.

Образующийся диазогидрат не вступает в реакцию азосочетания, обладает кислыми свойствами и в присутствии избытка щелочи превращается в соль — диазотат:



По пространственному строению диазогидраты и диазотаты (так же как и азосоединения) могут иметь цис- (син-) или транс- (анти-) конфигурацию относительно двойной связи диазогруппы:



Наряду с реакциями, протекающими с сохранением связи C–N (азосочетание, образование диазогидратов, восстановление диазосоединений до арилгидразинов), диазосоединения вступают в реакции с гетеролитическим или гомолитическим расщеплением связи C–N.

2. Реакции, протекающие с разрывом связи C-N.

2.1. Гетеролитическое расщепление.

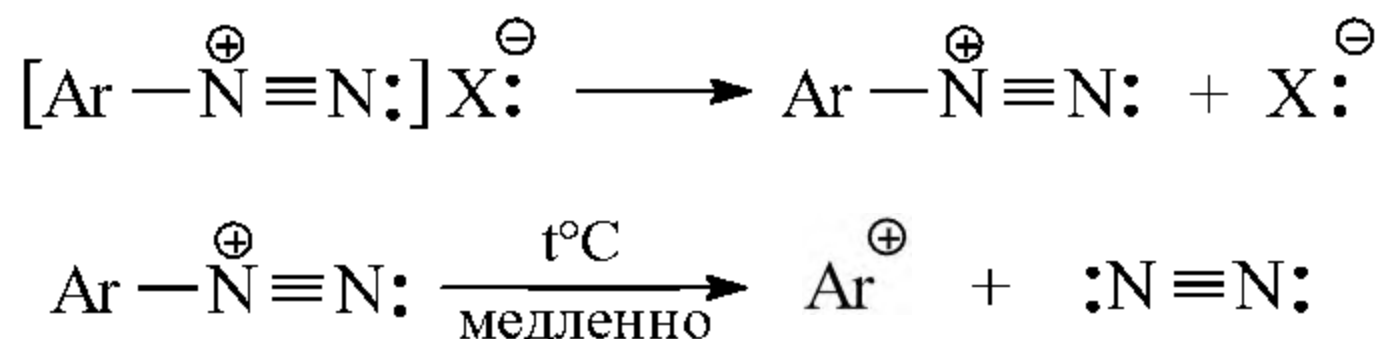
Соли арилдиазониевых соединений в присутствии нуклеофильных реагентов при нагревании гетеролитически расщепляют связь атома углерода бензольного кольца с

дiazогруппой с образованием арилзамещенного производного и молекулы азота, обладающей высокой термодинамической стабильностью.

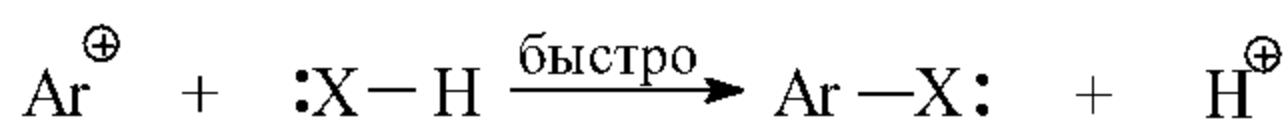
Реакции нуклеофильного замещения могут протекать как по S_N1-, так и по S_N2-механизму.

В полярных растворителях соли арилдiazониевых соединений вступают в реакции замещения по S_N1-механизму.

Наиболее медленной (лимитирующей) стадией в этих реакциях является отщепление молекулы азота от катиона diaзония с образованием арильного карбокатиона:



Образовавшийся арильный карбокатион быстро реагирует с присутствующим в реакционной массе нуклеофилом:

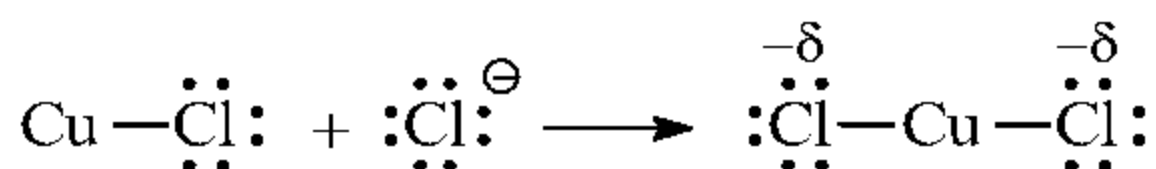


В качестве нуклеофильных реагентов могут выступать вода, низшие алифатические спирты и иодид-анион.

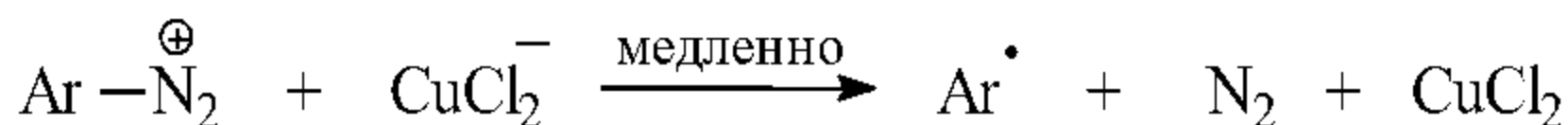
2.2. Гомолитическое расщепление.

В слабополярных растворителях при УФ-облучении солей diaзония или в присутствии солей галогенидов одновалентной меди (реакция Зандмейера) происходит гомолитическое расщепление связи C–N с образованием молекулы азота и арильного радикала.

Считается, что используемый в реакции Зандмейера реагент из хлористой или бромистой меди в присутствии соответствующего галогенид-аниона образует комплекс:



Высокие электронодонорные свойства комплексного соединения с отрицательным зарядом и высокие электрофильные свойства положительно заряженной diaзогруппы способствуют образованию комплекса с переносом зарядом с последующим переходом электрона от донора к акцептору и гомолитическому отщеплению молекулы азота с образованием арильного радикала:



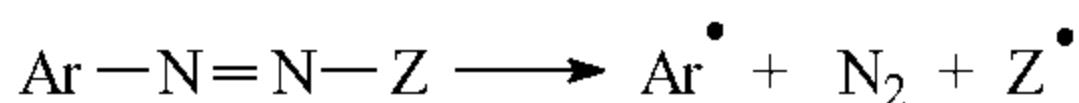
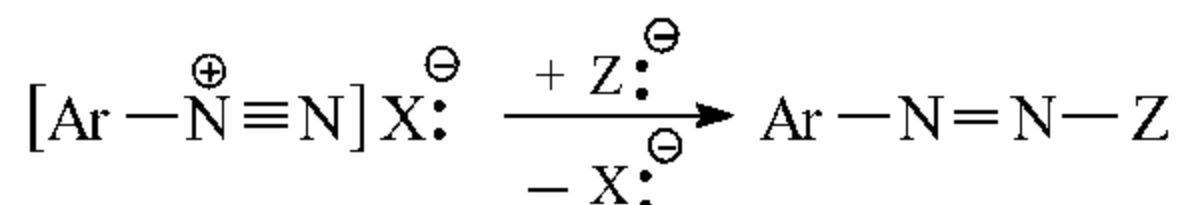
Взаимодействие арильного радикала с атомом хлора хлорной меди приводит к получению арилзамещенного продукта:



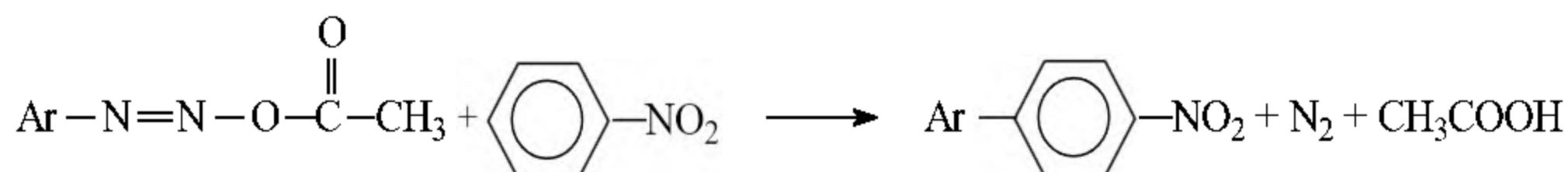
Гомолитическое элиминирование молекулы азота с образованием арильного радикала наблюдается и в ряде других реакций в условиях, благоприятствующих протеканию радикальных процессов.

Гомолитическому расщеплению связи C–N способствует превращение diaзониевой соли с положительно заряженной diaзогруппой в значительно менее электрофильную diaзогруппу в diaзосоединениях с ковалентно связанным кислотным остатком.

Процесс осуществляют заменой аниона сильной кислоты (–Cl, –Br и др.) в diaзониевых солях на анион слабой кислоты (–CN, CH₃COO– и т. д.):



С этой целью радикальное замещение диазогруппы диазониевых солей на ароматический радикал с электроноакцепторным заместителем (например, NO₂) проводят в присутствии ацетата натрия (реакция Гомберга):

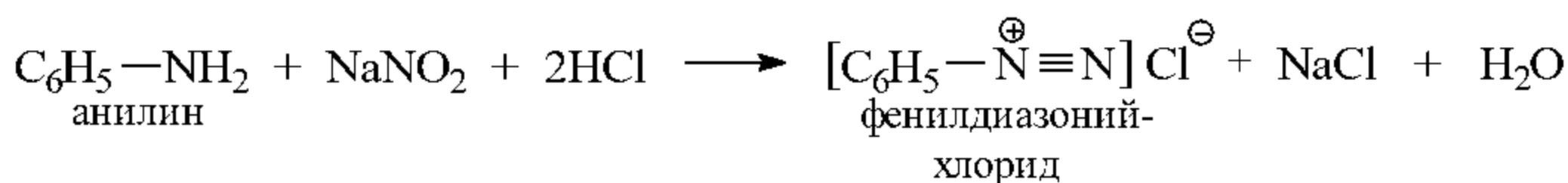


18.1.3. Способы получения диазосоединений

18.1.3.1. Реакция диазотирования аминов

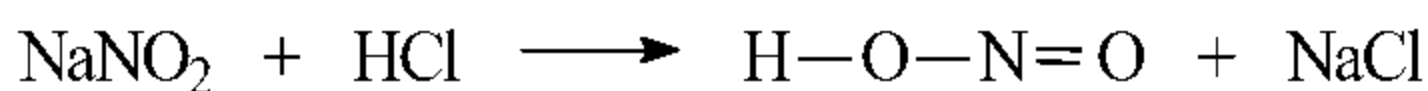
Наиболее важные для промышленного синтеза ряда органических веществ соли арилдиазония получают реакцией диазотирования (Грисс, 1858 г.).

Первичные ароматические амины обрабатывают азотистой кислотой в кислой среде. Из-за низкой стабильности азотистую кислоту получают непосредственно в реакционной массе процесса диазотирования взаимодействием нитрита натрия с соляной (или серной) кислотой:

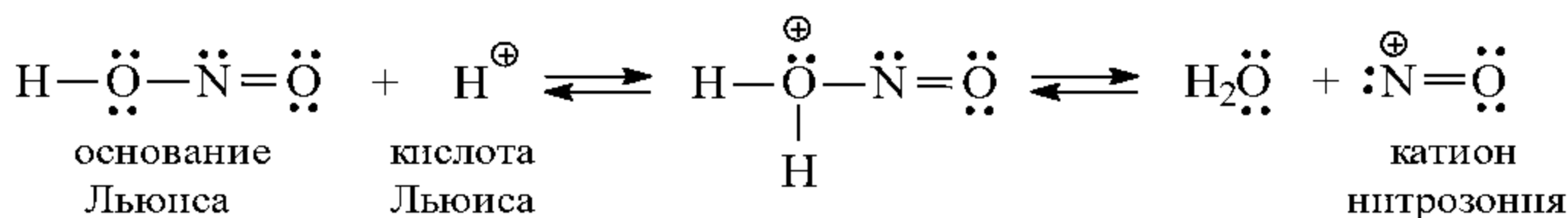


В соответствии с исследованиями Ингольда процесс получения диазосоединений (диазотирование) является многостадийным.

Азотистую кислоту получают непосредственно в реакционной массе взаимодействием нитрита натрия с водным раствором сильной минеральной кислоты (чаще всего используют раствор соляной кислоты):



В качестве реагента процесса диазотирования выступает катион нитрозония, и для его получения к азотистой кислоте добавляют избыток сильной минеральной кислоты:

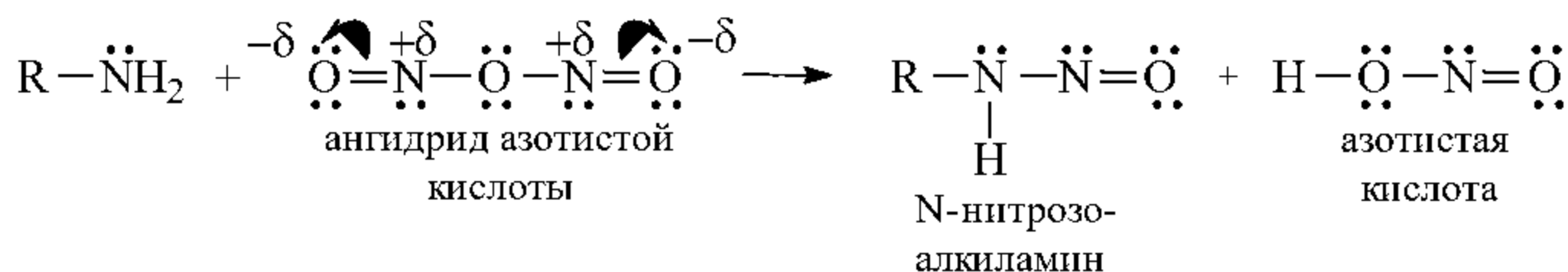
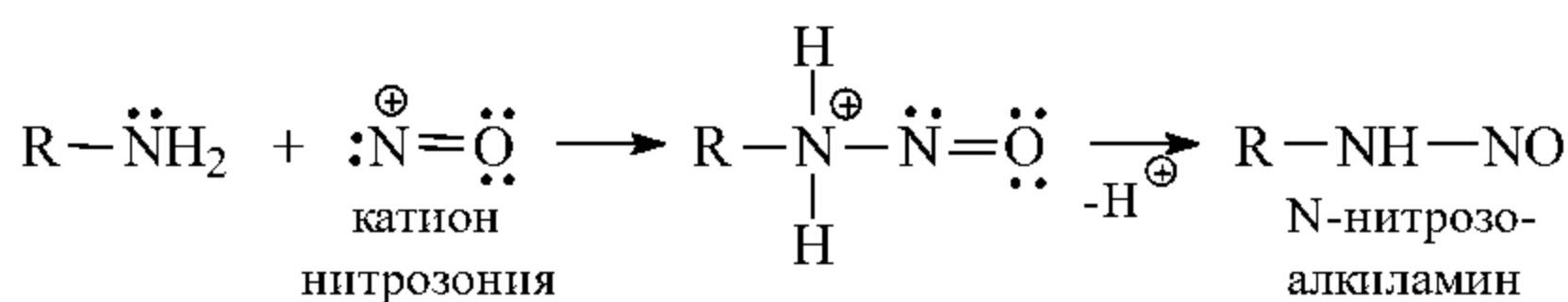


Наряду с катионом нитрозония в реакционной массе может образоваться и ангидрид азотистой кислоты:

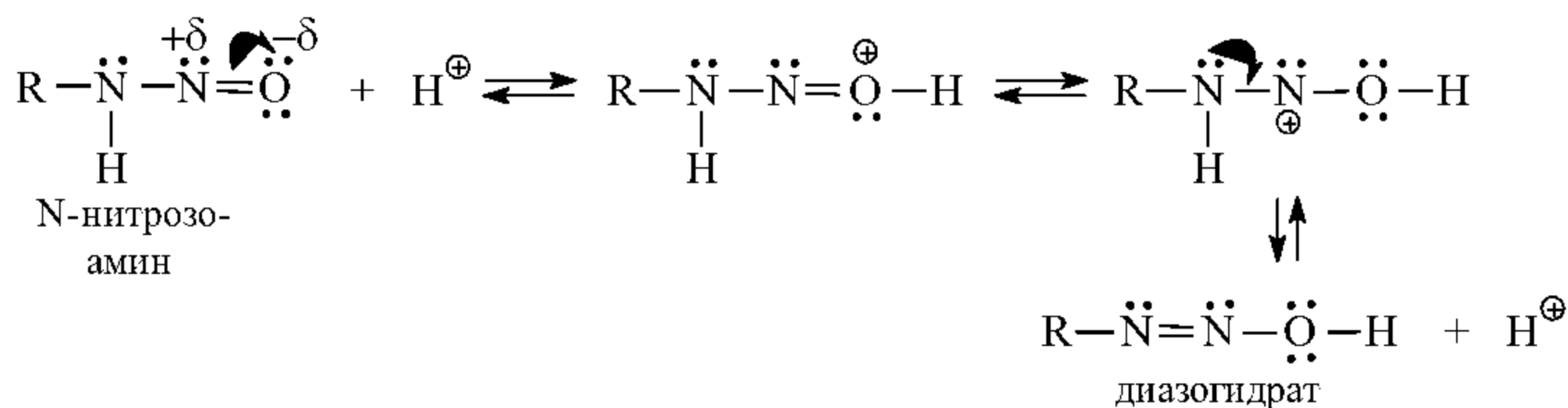


Ангидрид азотистой кислоты обладает электрофильными свойствами и также является диазотирующим реагентом (но с меньшей реакционной способностью, чем $\overset{\oplus}{\text{NO}}$).

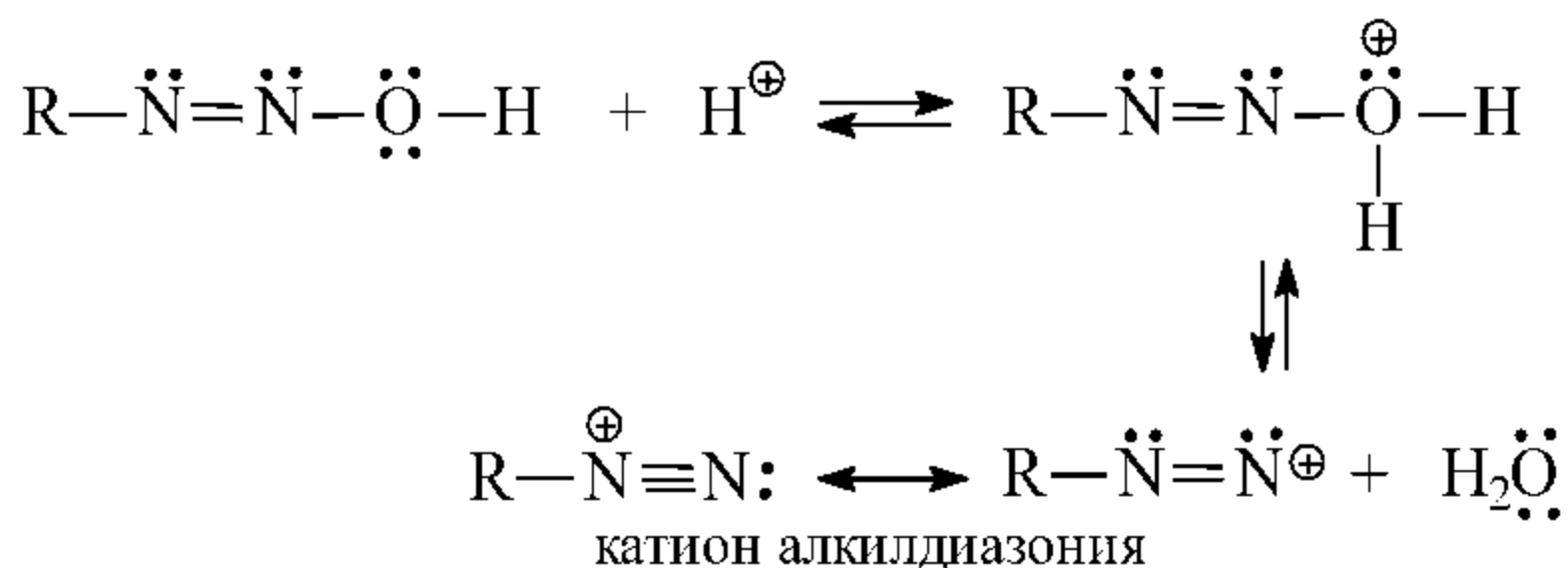
Под действием катиона нитрозония (или азотистого ангидрида) первичный амин превращается в N-нитрозоамин:



N-Нитрозоамин в присутствии минеральной кислоты изомеризуется в диазогидрат:



Диазогидрат обладает основными свойствами и под действием избытка кислоты дегидратируется с образованием неустойчивого алкилдиазокатиона:



В катионе алкилдиазония положительный заряд делокализован между двумя атомами азота.

Дальнейшие химические превращения диазокатиона во многом определяются природой связей углеводородного радикала.

Диазокатион с ароматическим углеводородным радикалом дополнительно стабилизируется за счет сопряжения с π-связями кольца, что уменьшает положительный заряд и внутреннюю энергию.

Для предотвращения взаимодействия катиона фенилдиазония с водой с образованием диазогидрата процесс диазотирования ведут при избытке кислоты (на 1 моль ароматического амина обычно используют 2,5 моля соляной кислоты).

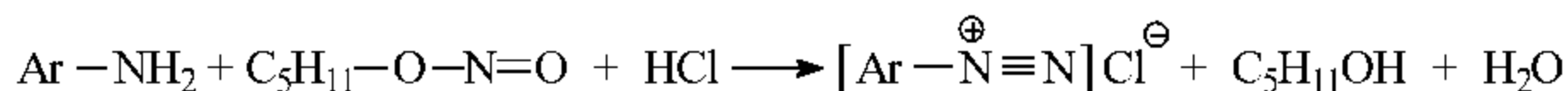
В кислой среде вода превращается в оксониевое соединение, не обладающее нуклеофильными свойствами.

При проведении реакции следует иметь в виду, что амины с более слабыми основными свойствами диазотируются с большей скоростью из-за более высокой концентрации в растворе амина со свободной аминогруппой.

Однако чрезмерно низкая основность аминогруппы (2,4,6-тринитроанилин) также уменьшает скорость процесса диазотирования, в связи с чем в этих условиях вместо соляной используют более сильную серную кислоту.

Процесс получения солей арилдiazония в водном растворе проводят при температуре 0°C, а образовавшиеся соли не выделяют, а сразу же используют в дальнейших химических превращениях.

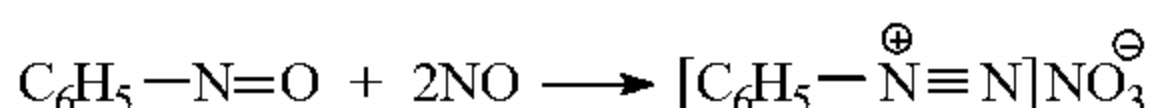
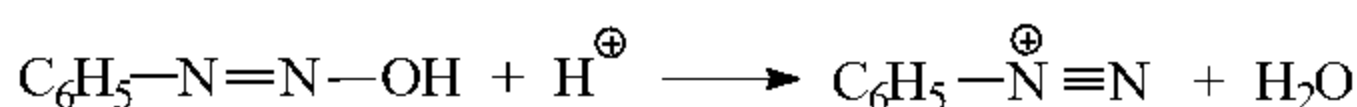
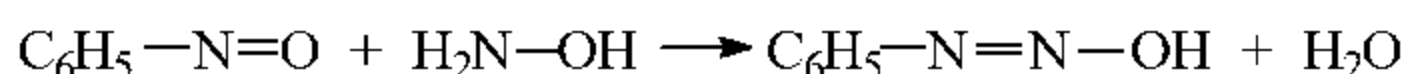
При необходимости получения солей арилдiazония в твердом виде ароматический амин растворяют в спирте в присутствии соляной кислоты и diaзотируют сложным эфиром азотистой кислоты (например, амилнитритом):



Образовавшуюся соль diaзония выделяют добавлением эфира.

18.1.3.2. Diazотирование нитрозосоединений

Diazониевые соли получают и при взаимодействии ароматических нитрозосоединений с гидроксиламином или окисью азота (реакция Бамбергера):



На основании реакции diaзотирования нитрозосоединений с использованием окиси азота А. Н. Несмеянов с сотрудниками предложил способы получения солей diaзония с использованием металлоорганических соединений.

18.1.4. Физические свойства diaзосоединений

Diazометан представляет собой желтый газ, неустойчив при комнатной температуре, взрывается при нагревании, а также в присутствии щелочных металлов, силикатов и окислов стекла. Относительно стабилен в растворе эфира, диоксана.

Арилдiazониевые соли являются бесцветными твердыми веществами.

Ионный характер связи между кислотным остатком и катионом diaзония обуславливает их хорошую растворимость в воде, хуже — в спирте.

Diazониевые соли не растворяются в эфире и углеводородах.

Хлориды, сульфаты и нитраты солей diaзония обладают низкой стабильностью и разлагаются при хранении (в растворах процесс разложения идет медленнее), при нагревании взрываются.

Соли с комплексными анионами менее растворимы и являются более устойчивыми соединениями (наиболее стабильны соли типа $[\text{ArN}_2]^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$).

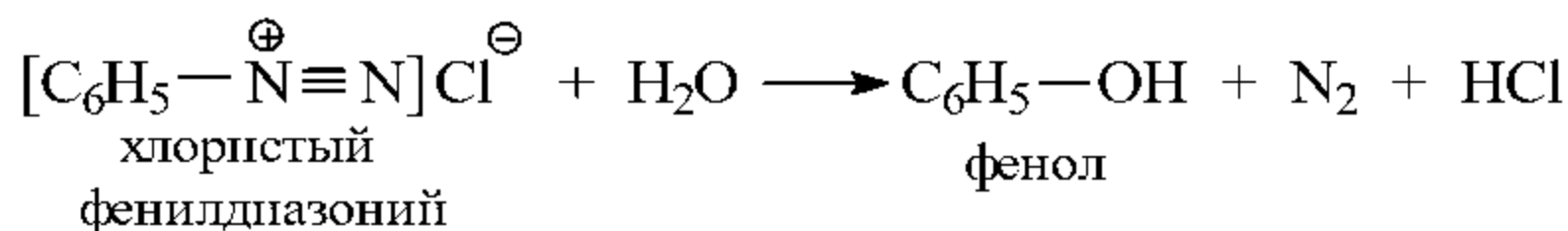
18.1.5. Химические свойства diaзосоединений

18.1.5.1. Реакции, протекающие с выделением азота (замещение diaзогруппы)

1. Реакции нуклеофильного замещения diaзогруппы.

1.1. Замещение на гидроксильную группу.

Соли арилдiazония в водном растворе гетеролитически расщепляют связь C–N с образованием молекулы азота и ароматического карбокатиона, который при взаимодействии с нуклеофильной водой образует фенольное соединение:

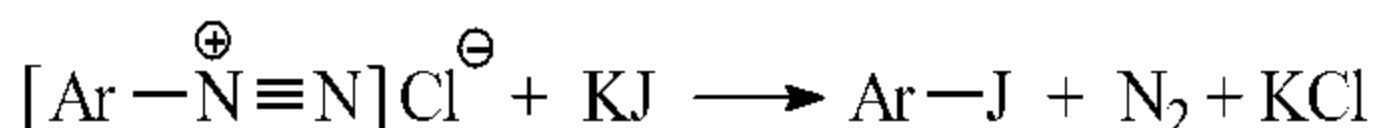


Реакция гидролиза медленно протекает даже в ледяном растворе диазония. Она является причиной, по которой соли диазония следует немедленно использовать после их приготовления, так как при повышении температуры реакция может стать главной.

1.2. Замещение на йод.

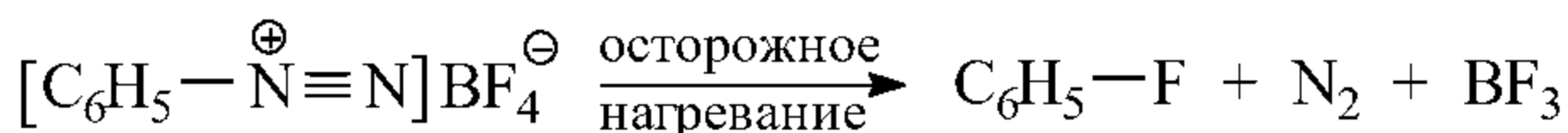
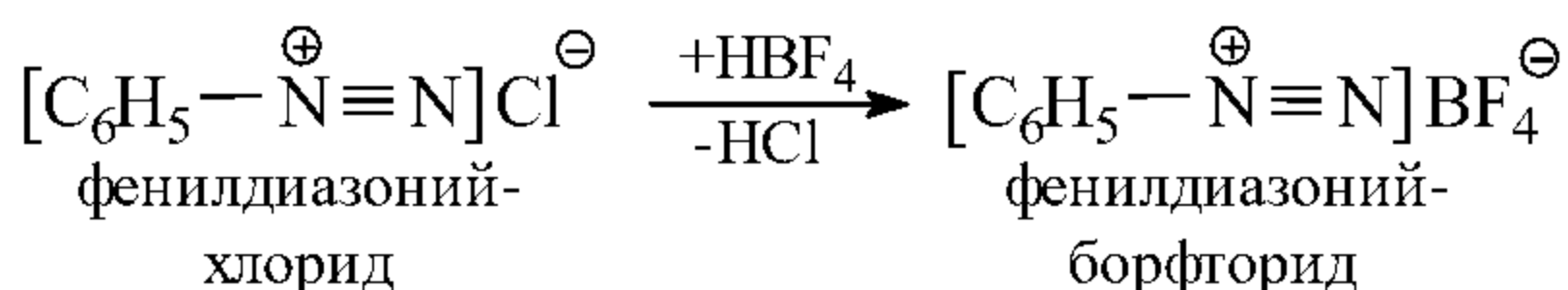
Высокие нуклеофильные свойства аниона йода способствуют гетеролитическому расщеплению связи C–N и замещению диазогруппы на йод.

Реакция идет при смешивании соли диазония с йодистоводородной кислотой или йодистым калием:



1.3. Замещение на фтор (реакция Шимана).

Повышенная стабильность солей тетрафторборидов арилдиазония позволяет выделять их из раствора в твердом виде, а последующее термическое разложение сухой соли способствует обмену диазогруппы на фтор:



В процессе нагревания гетеролитически расщепляется связь C–N с образованием фенил-карбокатиона, который и образует конечный продукт реакции.

2. Реакции радикального замещения диазогруппы.

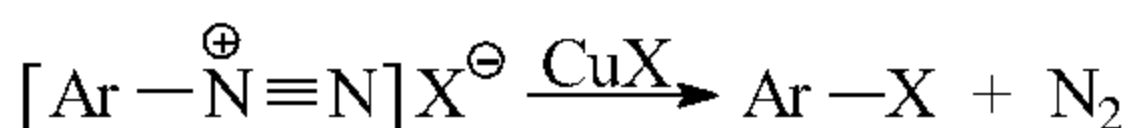
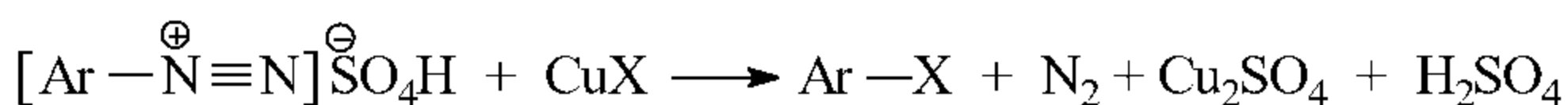
2.1. Замещение на хлор, бром, NO₂- и CN-группы (реакции Зандмейера и Гаттермана).

Ряд анионов (Cl^{\ominus} , Br^{\ominus} , NO_2^{\ominus} , CN^{\ominus}) обладают слабыми нуклеофильными свойствами и не могут вытеснить диазогруппу из ароматических диазониевых соединений с гетеролитическим расщеплением связи C–N.

Т. Зандмейер предложил (1884) замещать диазогруппу на хлор и бром при взаимодействии диазониевой соли с галогенидом одновалентной меди в присутствии соответствующей галогеноводородной кислоты.

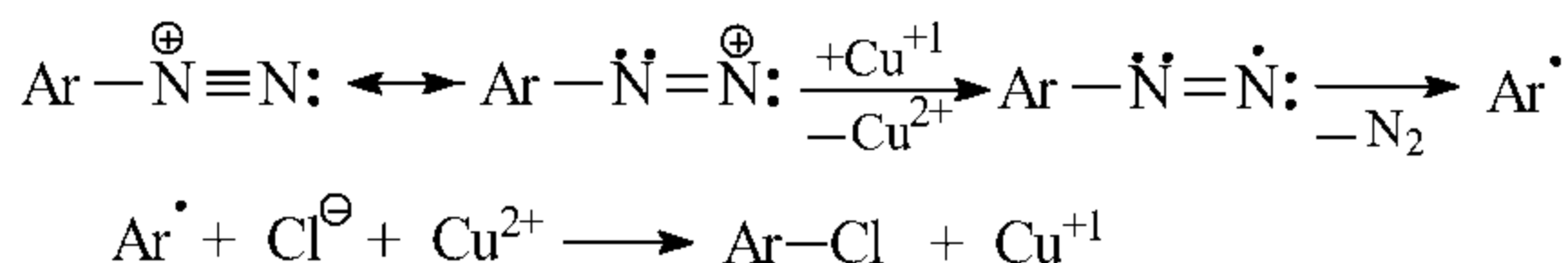
В дальнейшем реакцию Зандмейера стали использовать не только для введения галогенов, но и для получения ароматических нитро- и цианосоединений.

При проведении реакции используют сернокислую соль диазония или соль диазония с необходимым для замещения анионом. В последнем случае на стадии диазотирования ароматического амина применяют минеральную кислоту с соответствующим анионом:

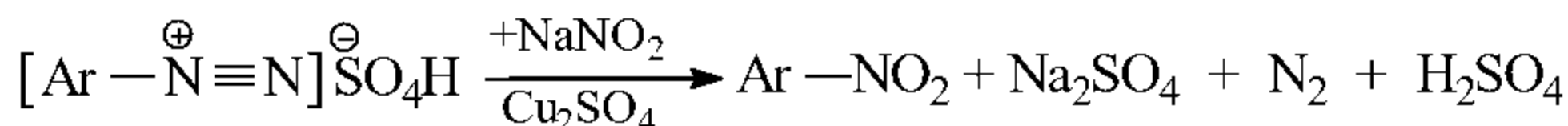


где: $\text{X} = \text{Cl}^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}, \text{NO}_2^{\ominus}, \text{CN}^{\ominus}$

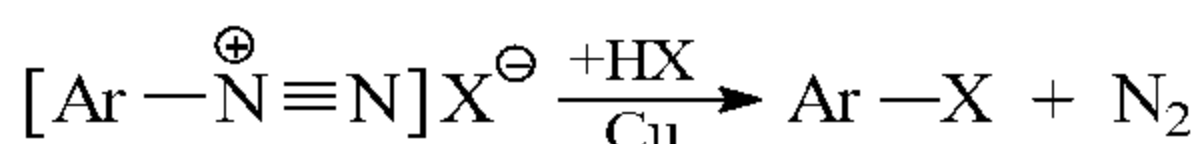
В реакции Зандмейера связь C–N в диазосоединении расщепляется гомолитически из-за участия в процессе одновалентной меди:



При получении нитросоединений используют одновалентную соль меди и нитрит натрия:

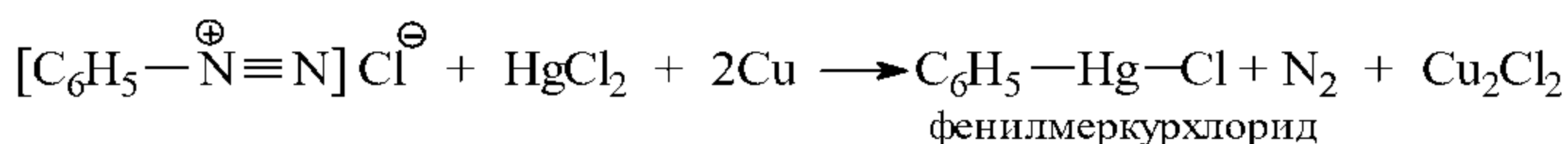


В реакции Гаттермана вместо соли одновалентной меди берут металлическую медь и галогеноводородную кислоту:



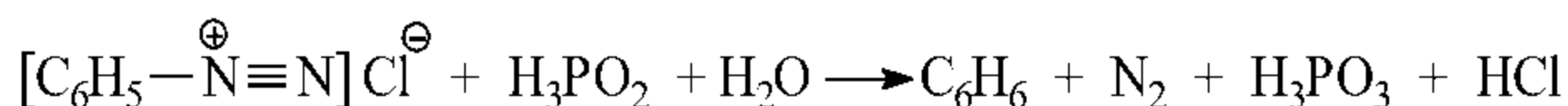
2.2. Образование металлорганических соединений (реакция А. Н. Несмеева).

При взаимодействии солей диазония с галогенидами металлов (ртуть, сурьма, висмут, олово) в присутствии медного порошка образуются смешанные металлоорганические соединения со связью «углерод — металл» (А. Н. Несмеянов, 1929 г.):



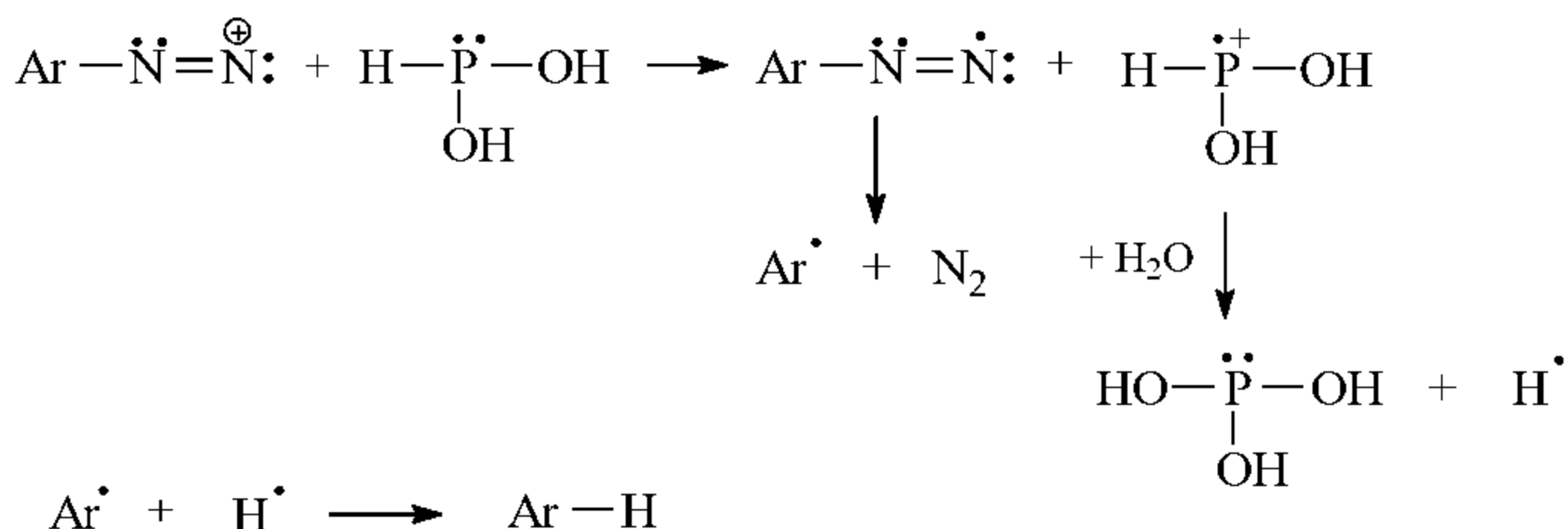
2.3. Замещение на водород.

В присутствии некоторых восстановителей (фосфорноватистая кислота $\text{HP}(\text{OH})_2$, станнит натрия $\text{Sn}(\text{ONa})_2$, этанол или муравьиная кислота) диазогруппа замещается на водород:



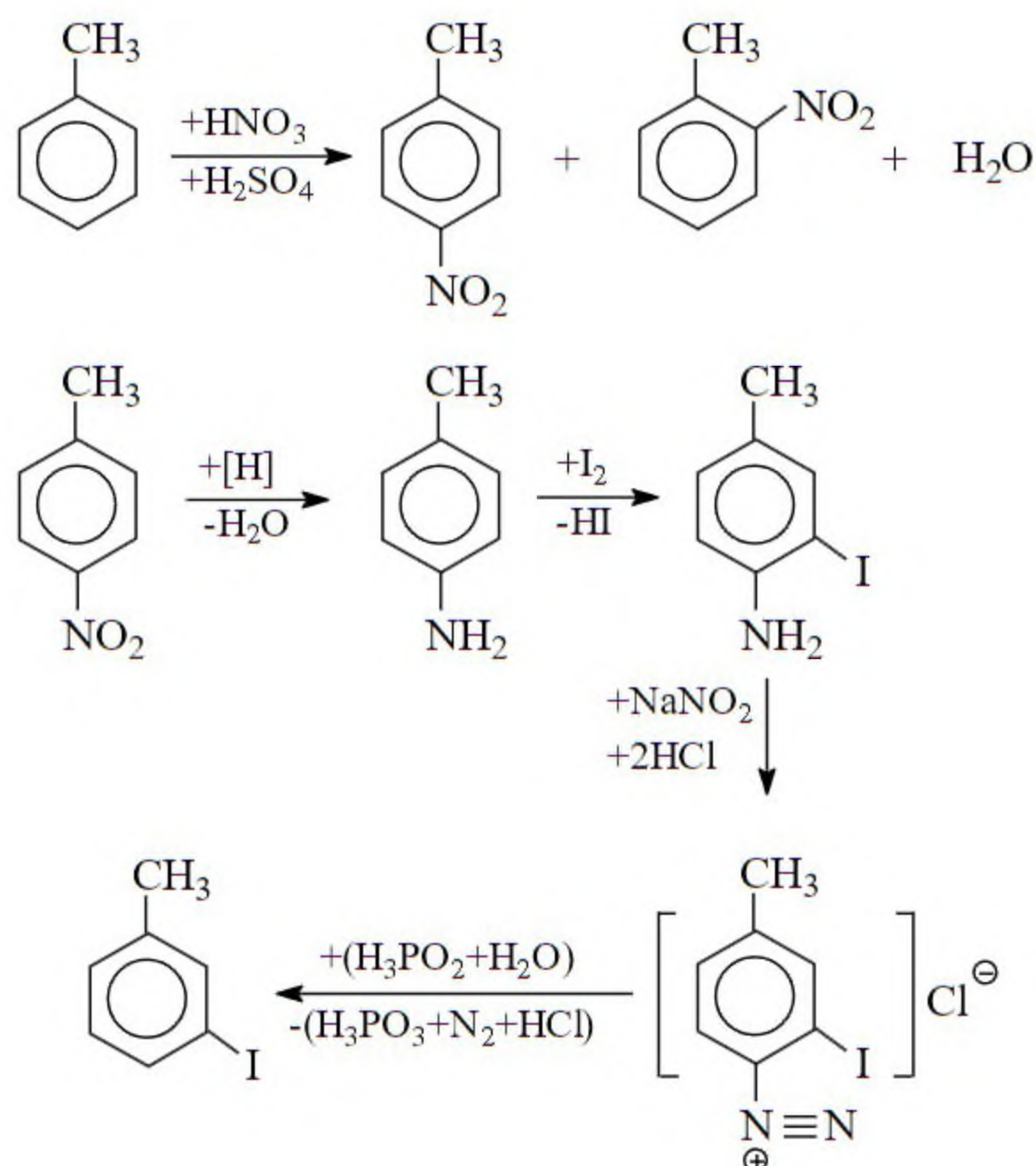
Фосфорноватистая кислота является наиболее эффективным реагентом восстановления диазосоединений с выделением азота.

Считают, что процесс происходит с образованием радикалов:



Реакцию замещения диазогруппы на водород используют для удаления аминогруппы из ароматического ядра после ее использования в качестве вспомогательного орто-, пара-ориентанта в реакциях электрофильного замещения ароматических соединений.

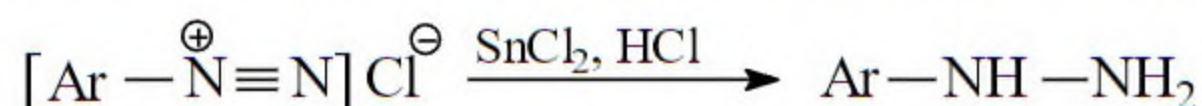
Например, реакцию восстановительного дезаминирования применяют при необходимости получения мета-дизамещенных бензола с заместителями I рода:



18.1.5.2. Реакции, протекающие без выделения азота

1. Восстановление диазогруппы.

При взаимодействии ароматических диазониевых солей с такими восстановителями, как дихлорид олова в соляной кислоте или сульфит натрия, кратные связи диазогруппы восстанавливаются до одинарной с образованием арилгидразинов:



При действии более сильных восстановителей (например, цинка и соляной кислоты) диазогруппа восстанавливается с разрывом связи $\text{N}\equiv\text{N}$ и образованием ароматического амина и аммиака:

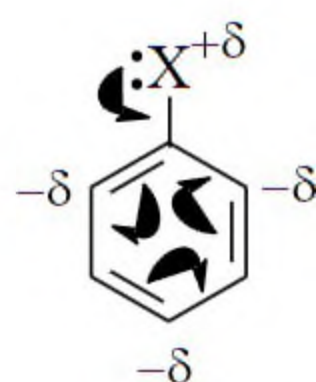


2. Азосочетание.

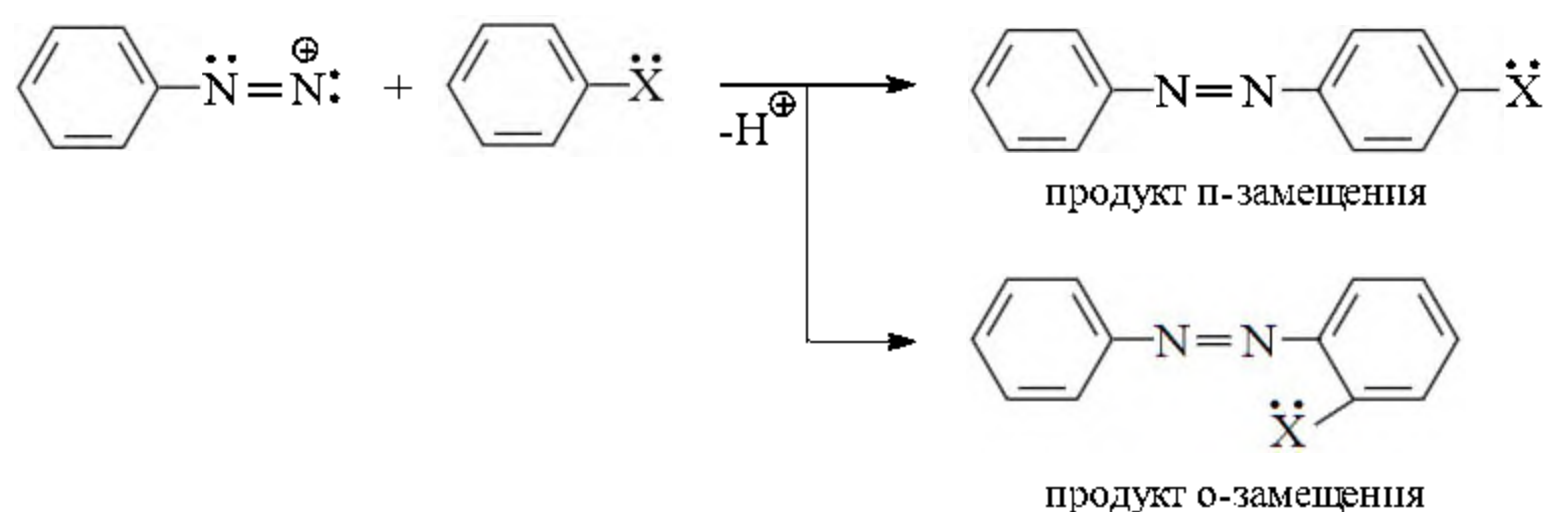
Катионы арилдиазония обладают частичным положительным зарядом на концевом атоме азота диазогруппы и поэтому проявляют свойства слабых электрофилов (кислот Льюиса), способных вступать в реакции электрофильного замещения (S_E) только с активированными π -связями ароматических соединений (основаниями Льюиса).

В качестве ароматических соединений с повышенными основными свойствами π -связей используют фенолы, нафтолы, ароматические амины и их N-алкил- или N,N-диалкилзамещенные.

Наличие в этих соединениях атомов кислорода фенольного гидроксила или атома азота аминогруппы с неподеленными парами электронов вызывает эффект n - π -сопряжения, увеличивающий общую электронную плотность бензольного кольца, особенно в орто- и пара-положениях:



Присутствие в реакционной массе катиона арилдiazония и ароматического соединения с активированными π -связями вызывает протекание реакции азосочетания с образованием окрашенных азосоединений:

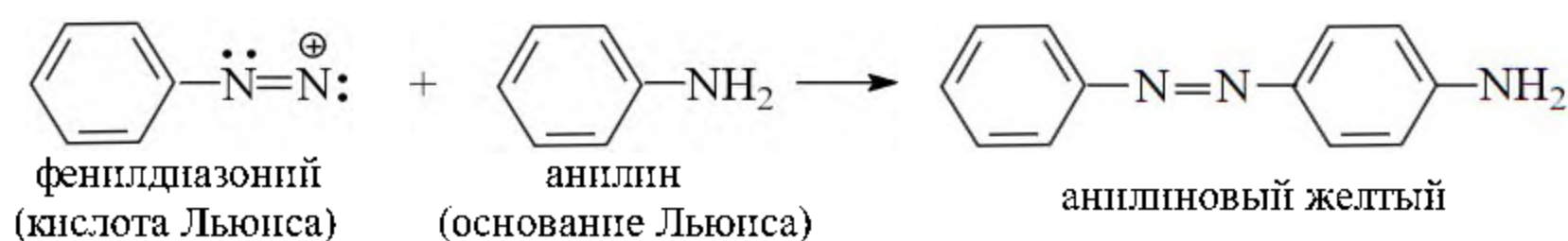


Электрофильное замещение почти всегда происходит в пара-положение к гидроксигруппе в фенолах или аминогруппе в аминах. Если пара-положение занято, то атака направляется в орто-положение.

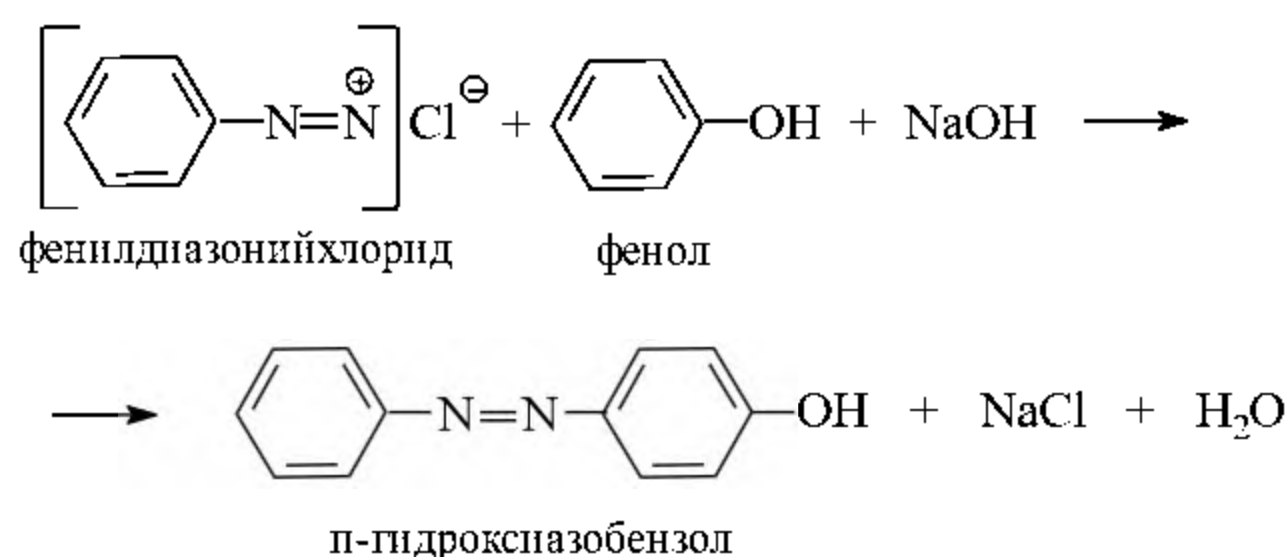
Первичный ароматический амин, из которого была получена соответствующая соль диазосоединения, называют диазосоставляющей (диазокомпонент) реакции азосочетания.

Амин или фенол (нафтол), сочетающийся с солью диазония, называют азосоставляющей (азокомпонент) реакции азосочетания.

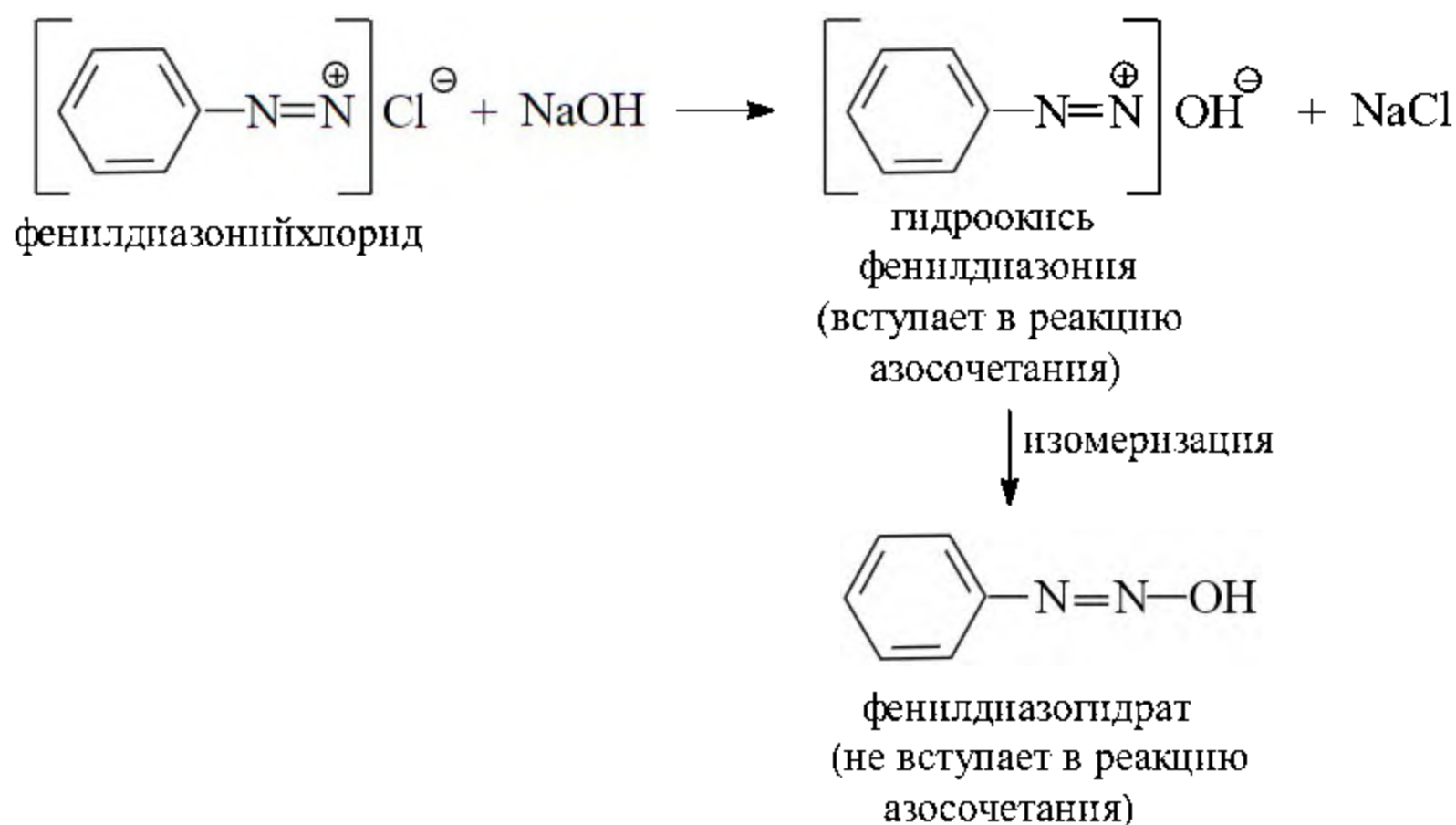
Первая реакция азосочетания с получением азокрасителя была проведена в 1863 г. взаимодействием соли фенилдиазония с анилином:



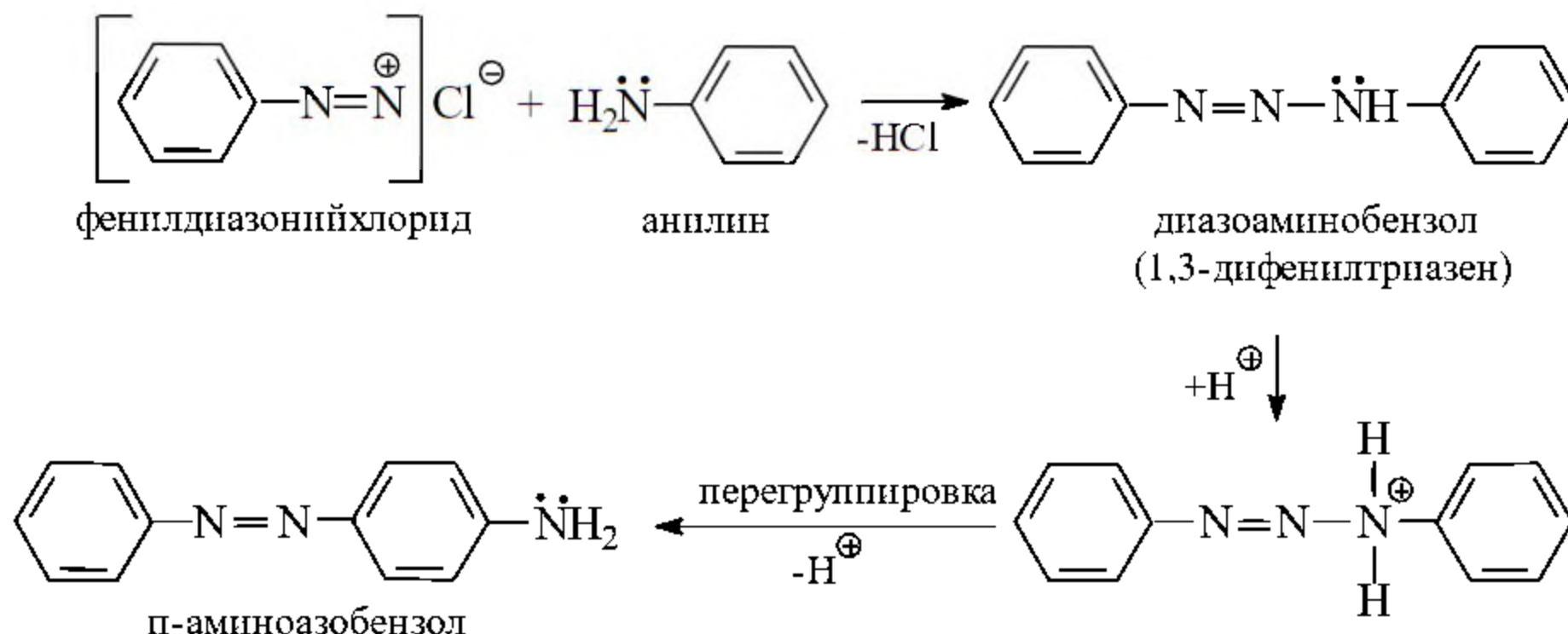
Азосочетание фенолов проводят в слабощелочной среде (отрицательно заряженный кислород фенолят-аниона активирует ароматическое ядро сильнее, чем гидроксил самого фенола, что важно для последующей S_E -атаки катионом диазония):



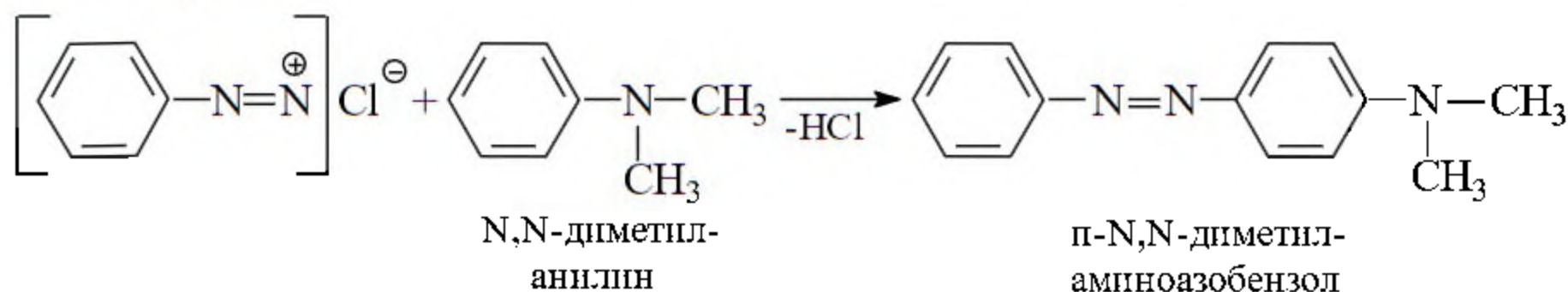
Слишком высокая щелочная среда превращает соль диазония в диазогидрат, который не вступает в реакцию азосочетания:



Первичные и вторичные ароматические амины вступают в реакцию азосочетания и диазотирования (в нейтральных или слабокислых средах) по атому азота аминогруппы, образуя диазоаминосоединения (1,3-диарилтриазены), которые при подкислении пере-
образуются в аминокислоты:



Третичные ароматические амины сочетаются с солями диазония по бензольному кольцу в кислых средах:



Кислая среда в реакциях азосочетания с ароматическими аминами обеспечивает максимальную скорость реакции за счет высокой концентрации в растворе катиона ди-азония, но избыточная кислотность превращает аминосоединения в аммонийные, не вступающие в реакцию азосочетания из-за наличия положительного заряда на атоме азота и дезактивации π -связей бензольного кольца.

Оптимальную кислотность процесса азосочетания подбирают чаще всего экспериментально с учетом изложенных факторов.

Активность азосоставляющих в реакциях азосочетания повышается с увеличением электронной плотности бензольного ядра.

Это проявляется в соединениях (многоатомные фенолы, аминифенолы, полиамины), являющихся наиболее активными азокомпонентами.

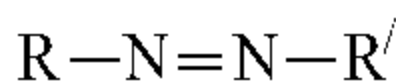
С другой стороны, активность diaзосоставляющих растёт с увеличением положительного заряда на катионе diaзония, чему в значительной степени способствует наличие в ароматическом кольце diaзокомпонентов сильных электроноакцепторных заместителей в пара-положении к diaзогруппе.

Азосоединения играют большую роль в производстве красителей.

18.2. Азосоединения

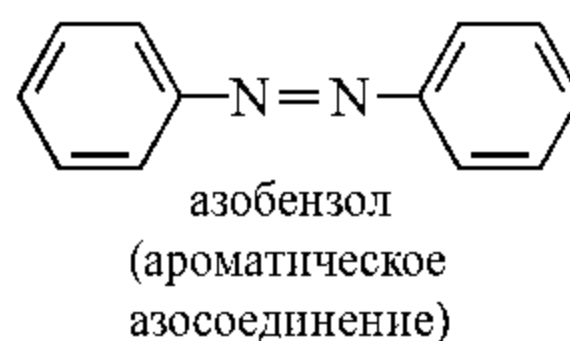
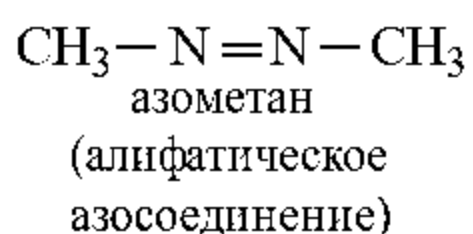
18.2.1. Классификация. Номенклатура

К азосоединениям относят вещества, содержащие азогруппу $-N=N-$, соединенную с двумя углеводородными радикалами:

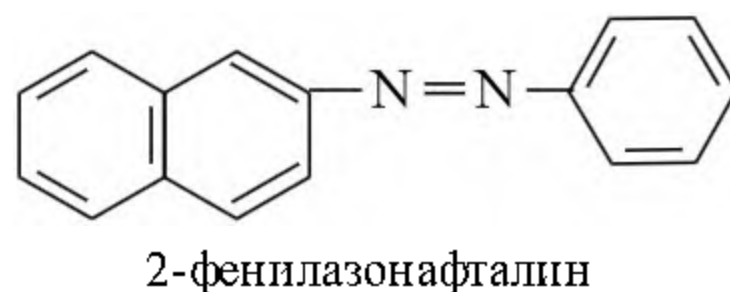


В качестве углеводородных радикалов могут быть алифатические и ароматические углеводороды или гетероциклические соединения, в которых один или несколько атомов водорода могут быть замещены на различные функциональные группы.

Простейшими представителями незамещенных азосоединений являются:



Названия азосоединений с одинаковыми углеводородными радикалами образуются прибавлением приставки азо- к названию соответствующего углеводорода. Если азосоединение имеет различные углеводородные радикалы, то радикал наиболее сложного строения рассматривают в качестве главного фрагмента молекулы (главной цепи), а азогруппу вместе с радикалом более простого строения — в качестве заместителя:



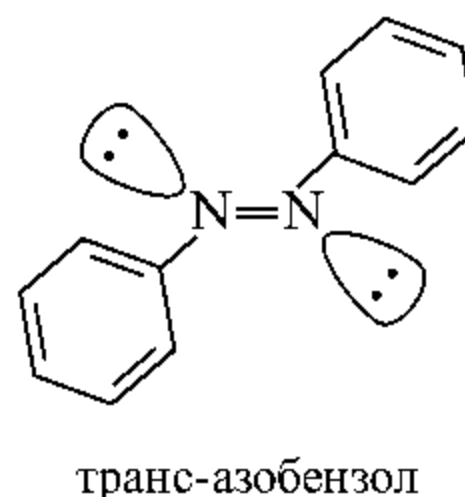
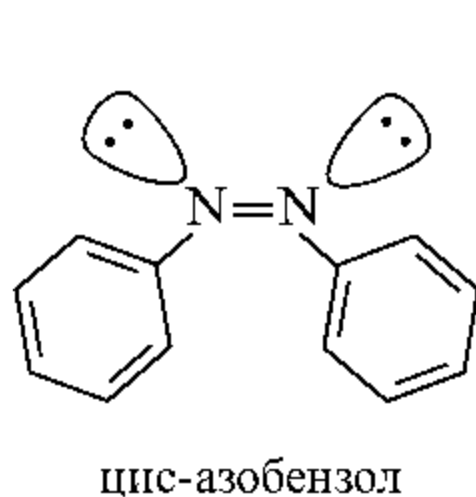
Азосоединения, содержащие в качестве заместителей функциональные группы, называют как замещенные азосоединения с учетом правил названий функциональных групп различного старшинства.

18.2.2. Строение азосоединений

Атомы азота в составе азогруппы находятся в sp^2 -гибридизации и образуют между собой σ - и π -связи за счет перекрывания соответственно sp^2 - и p -орбиталей.

Неподеленные пары электронов каждого атома азота находятся на sp^2 -орбиталях, не участвующих в образовании σ -связей.

Поскольку π -связь обуславливает явление геометрической изомерии, то азосоединения образуют цис- (син-) и более термодинамически стабильные транс- (анти-) изомеры:



Присутствие в структуре молекулы хромофорной азогруппы (носителя цветности) придает окраску этим соединениям благодаря способности поглощать электромагнитные колебания света в видимой области с образованием поляризованных фотовозбужденных структур.

Однако из-за более высокой внутренней энергии поляризованных структур равновесие смещено в сторону неполярных молекул, и поэтому азосоединения имеют слабую окраску.

18.2.3. Способы получения азосоединений

Основным способом получения азосоединений является рассмотренная ранее реакция азосочетания.

Однако азосоединения образуются и при восстановлении нитросоединений в щелочной среде, конденсации первичных аминов с нитрозосоединениями, окислении гидразосоединений под действием кислорода воздуха.

18.2.4. Физические свойства азосоединений

Алифатические азосоединения являются неустойчивыми веществами и разлагаются с выделением азота.

Ароматические азосоединения представляют собой твердые окрашенные вещества, нерастворимые в воде, растворяются в спирте, эфире, бензоле, ацетоне и в некоторых других неполярных растворителях.

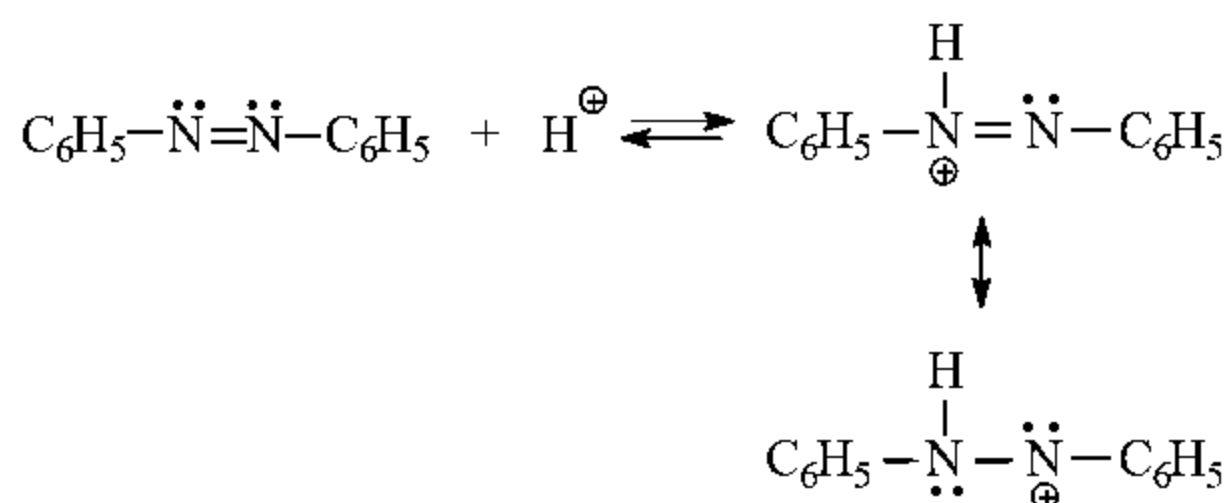
Введение в молекулу ароматического азосоединения таких полярных гидрофильных заместителей, как $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$ или R_3N^+ , вызывает их сольватацию молекулами воды и обеспечивает растворимость в воде.

18.2.5. Химические свойства азосоединений

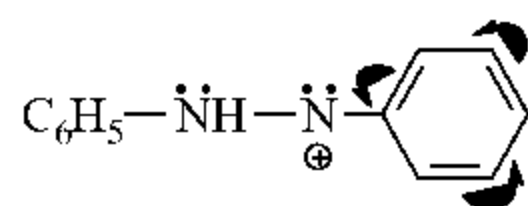
Азогруппа в незамещенных ароматических азосоединениях обуславливает слабые основные, восстановительные свойства и возможность присоединения водорода по ненасыщенной связи.

18.2.5.1. Основные свойства

Присоединение протона к одному из ненасыщенных атомов азота за счет взаимодействия с неподеленной парой электронов приводит к образованию делокализованного положительного заряда на азогруппе:



Возможность π -связей бензольных колец вступать в сопряжение с вакантной p -орбиталью электрофильного атома азота уменьшает внутреннюю энергию образующегося катиона за счет увеличения степени делокализации заряда:

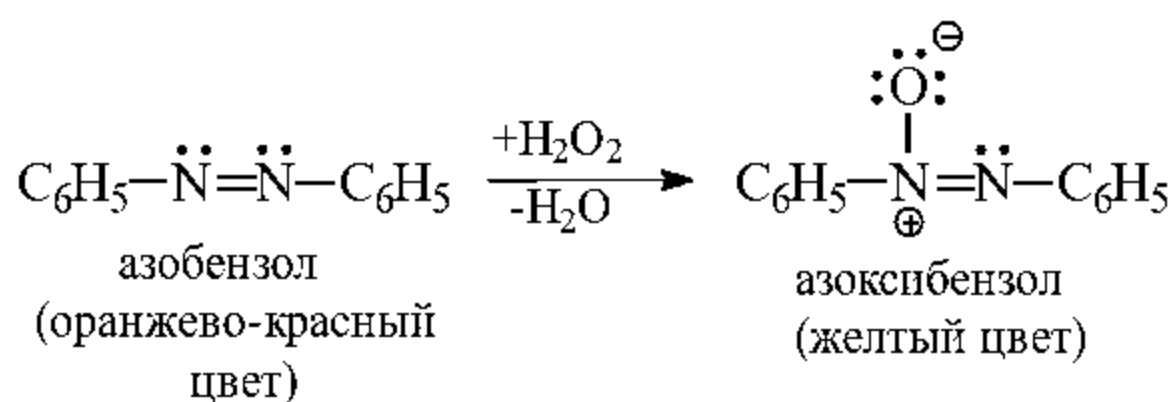


Введение в бензольное ядро в орто- или пара- положение заместителей с $+M$ -эффектом ($-\text{NH}_2$ -, $-\text{OH}$ -группы и их алкилзамещенные) повышает основные свойства азосоединений за счет дополнительного участия в сопряжении заместителя.

Протонизация азосоединений приводит к изменению окраски из-за изменения строения хромофорной группы.

18.2.5.2. Окисление

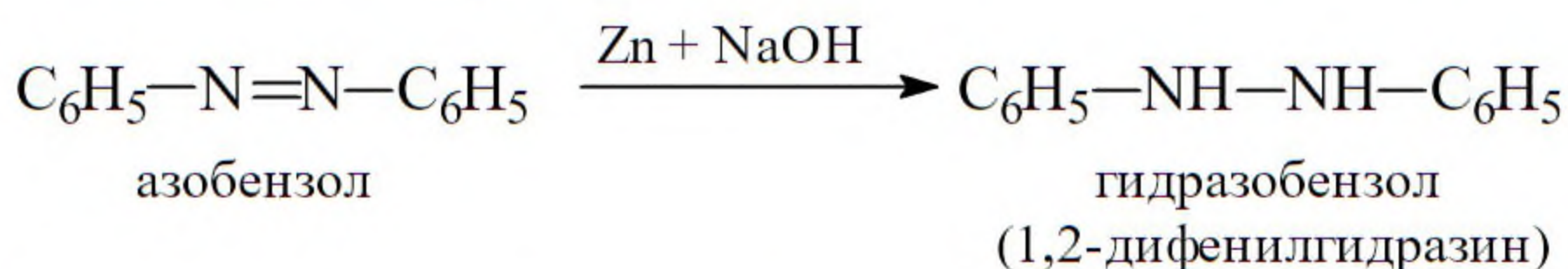
Окисление азобензола перекисью водорода в мягких условиях приводит к получению азоксибензола:



Участие азогруппы в образовании донорно-акцепторной связи с атомом кислорода изменяет ее электронную плотность, что и проявляется в изменении окраски окисленного азосоединения.

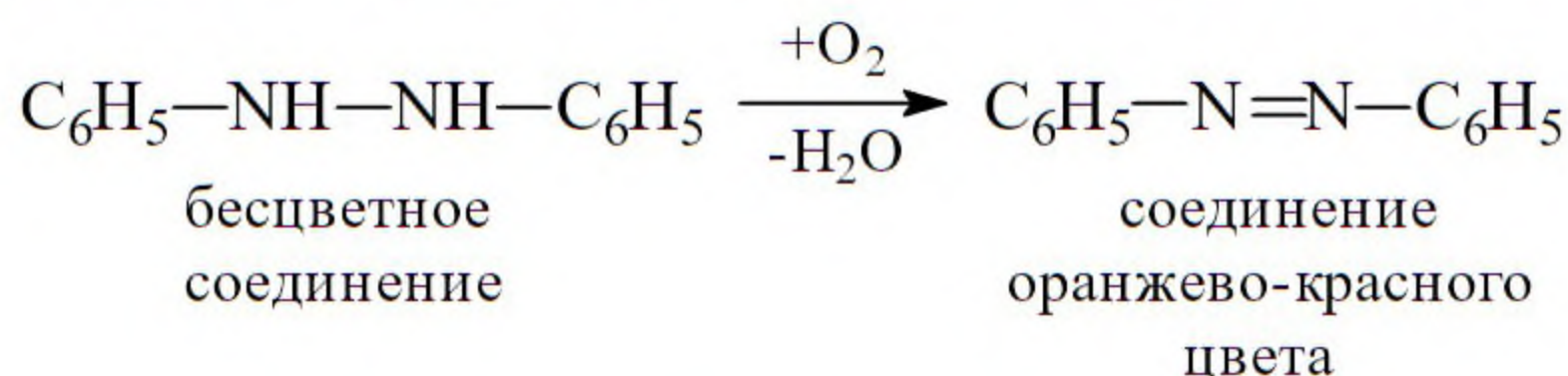
18.2.5.3. Восстановление

В присутствии слабого восстановителя (цинка в водном растворе щелочи) азогруппа восстанавливается в гидразогруппу:

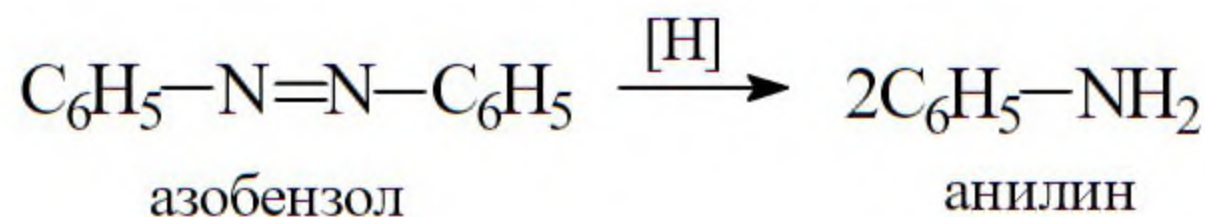


Гидрирование π -связи в хромофорной азогруппе приводит к разрушению единой системы сопряженных π -связей в структуре молекулы и обесцвечиванию продукта восстановления азосоединения.

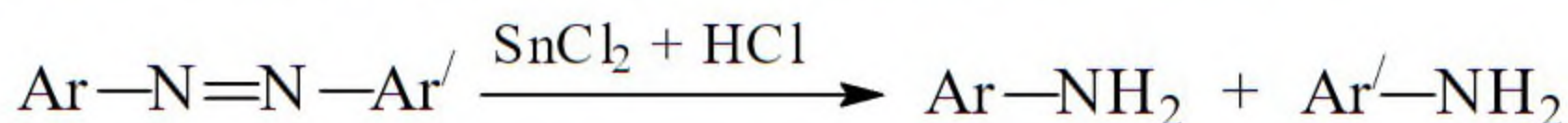
Образовавшийся гидразобензол обладает высокими восстановительными свойствами и под действием кислорода воздуха окисляется в окрашенный азобензол:



В присутствии сильных восстановителей азогруппа разрушается до аминогрупп:



В анализе строения азосоединений применяется реакция восстановления хлоридом двухвалентного олова в присутствии соляной кислоты, протекающая с разрывом N=N-связи и образованием двух первичных ароматических аминов:



Идентифицировав образовавшиеся амины, можно определить строение исходного азосоединения.

18.3. Азокрасители

К азокрасителям относят азосоединения, содержащие в своем составе одну или несколько хромофорных азогрупп (от греч. слов χρώμα — цвет, фóρος — носитель) и специальные группировки атомов — ауксохромы (от греч. αύξησις — увеличение).

Хромофорные группы содержат в своем составе структуры с легко поляризующимися и поглощающими электромагнитное поле света в видимой области π -связями с образованием окрашенного соединения.

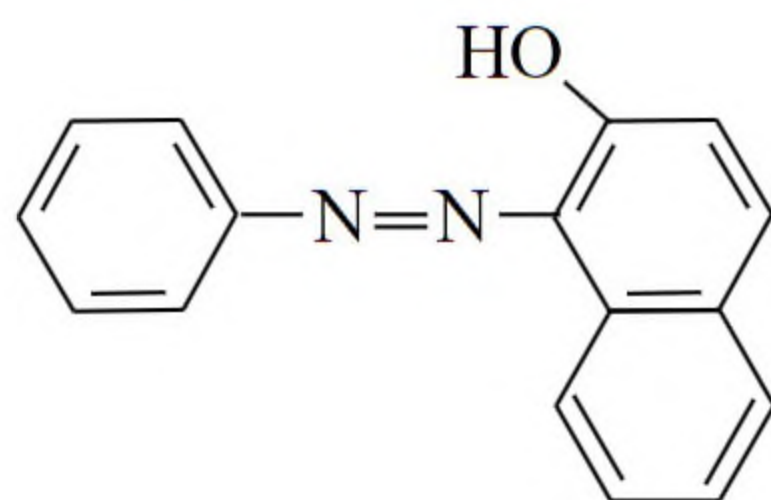
К хромофорам относят азогруппу, хиноидную структуру, полиены с сопряженными π -связями, сопряженную с ароматическим ядром нитрогруппу и др. Однако хромофорные группы придают молекуле слабую окраску из-за незначительного взаимодействия электромагнитного поля π -связей с электромагнитным полем света.

Введение в структуру молекулы электронодонорных или электроноакцепторных ауксохромных групп увеличивает поляризацию π -связей, что приводит к усилению взаимодействия электромагнитных полей и увеличению интенсивности окраски соединения.

Следует также учесть, что введение в состав молекулы окрашенного вещества таких электронодонорных ауксохромных групп, как гидрокси- и аминогруппа и их алкилзамещенные, электроноакцепторных — карбокси-, сульфогруппа и других вызывает увеличение гидрофильных свойств молекулы красителя за счет образования водородных и других межмолекулярных связей с водой и окрашиваемыми изделиями, что улучшает свойства красителей.

По типу входящих в состав молекулы полярных группировок различают кислотные и основные красители, а по числу азогрупп — моно-, дис- и полиазокрасители.

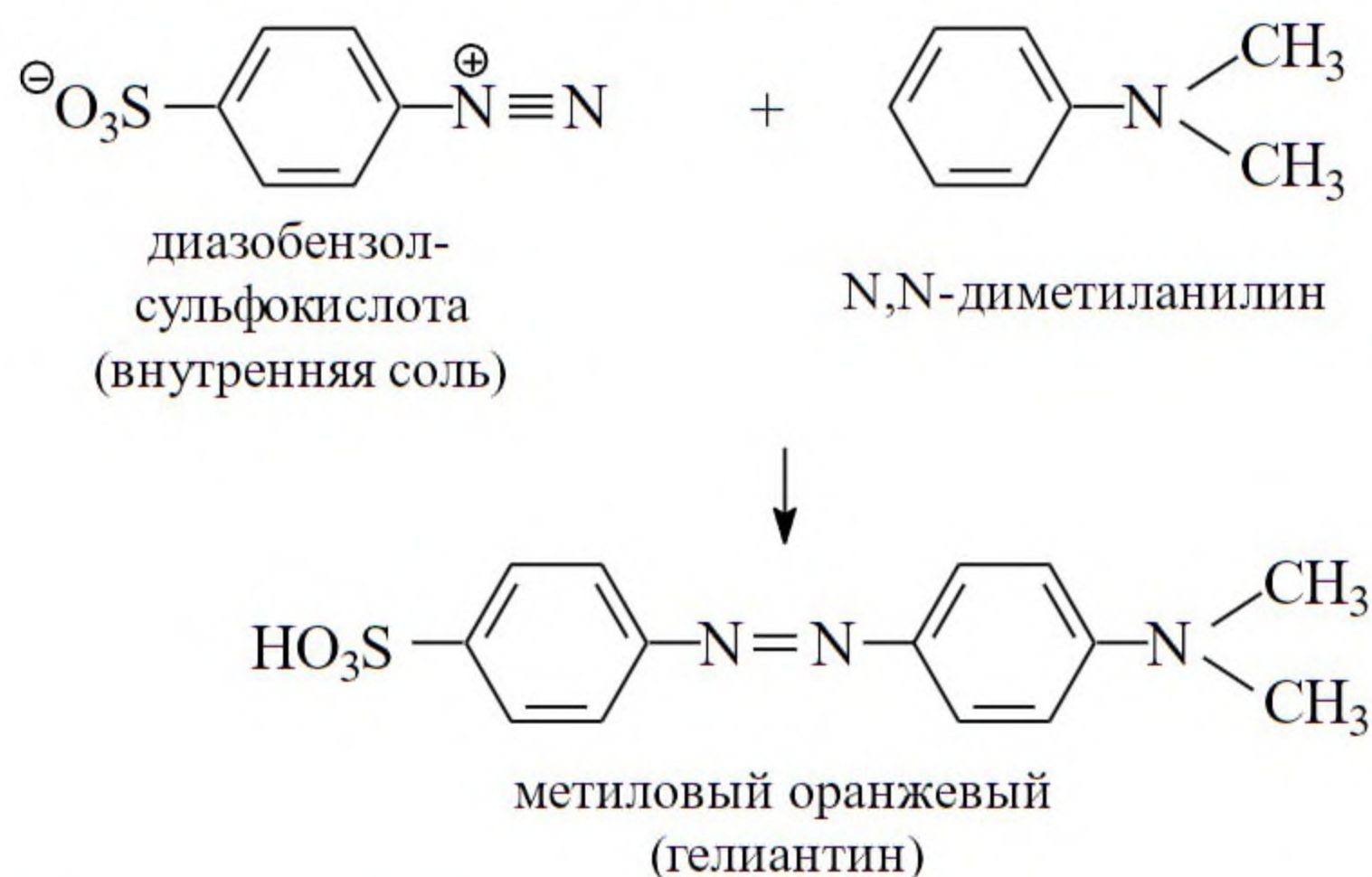
Примером азокрасителей может служить паракрасный, применяемый для окраски хлопчатобумажных тканей:



Используемые в промышленности азокрасители содержат часто две и более азогруппы.

Цвет некоторых азокрасителей способен сильно изменяться в зависимости от кислотности среды. Такие азокрасители применяются в качестве кислотно-основных индикаторов.

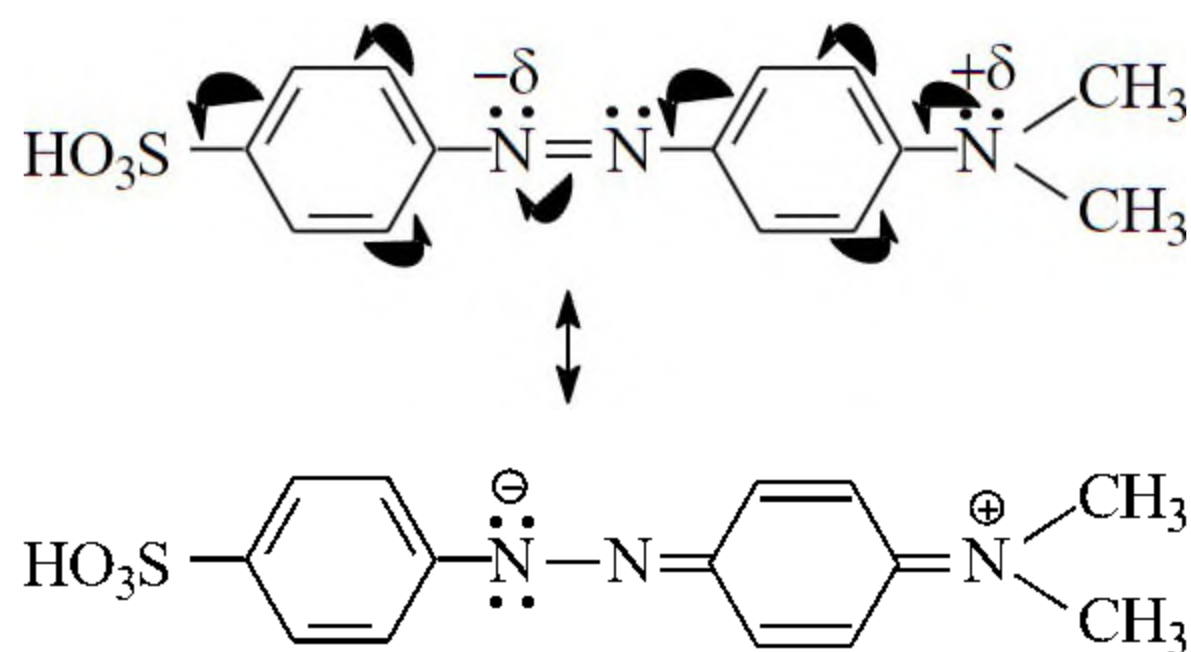
Например, одним из наиболее распространенных индикаторов является метиловый оранжевый (гелиантин), получающийся при сочетании диазобензолсульфокислоты (дiazосоставляющей) с диметиланилином (азосоставляющей):



В щелочной и нейтральной средах гелиантин имеет желтый цвет, а в кислой среде он приобретает розово-красную окраску.

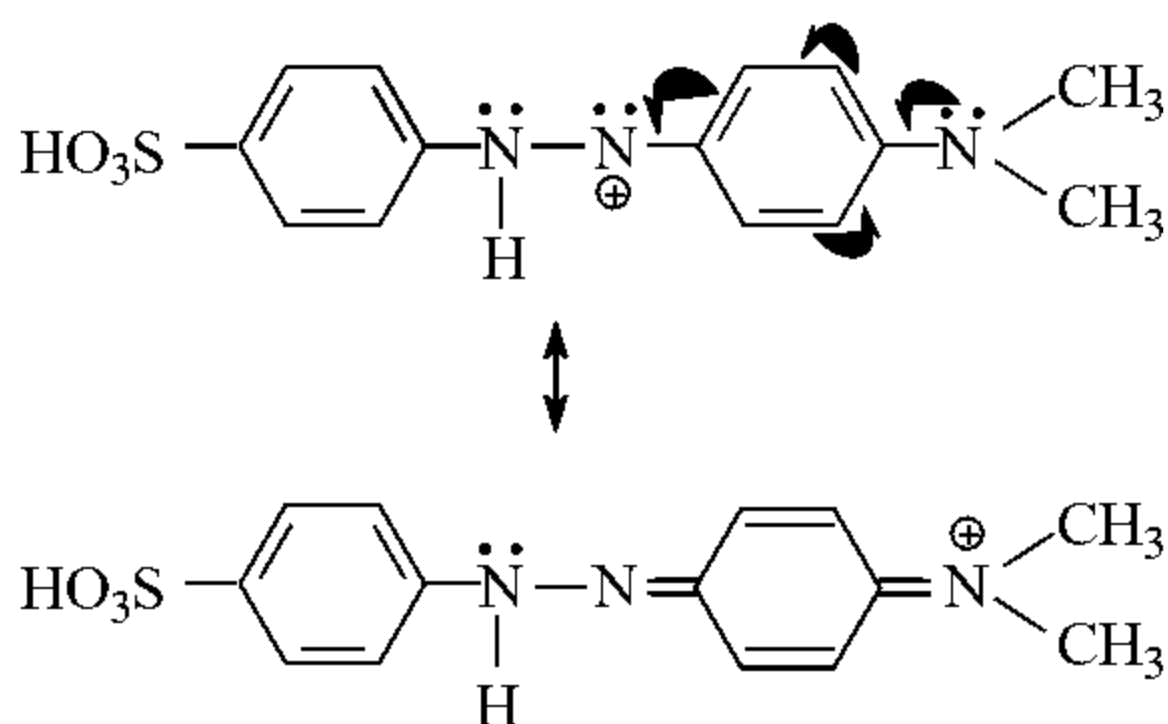
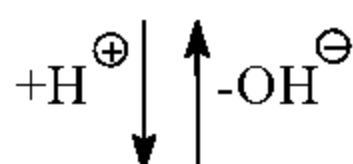
Изменение окраски вызывается изменением строения хромофора.

В нейтральной и щелочной средах хромофором является сопряженная с ароматическими кольцами азогруппа, в кислой среде возникает новый хромофор — хиноидное ядро:



желтая окраска

(доля резонансной структуры хиноидного строения в распределении электронной плотности молекулы минимальна)



розово-красная окраска

(доля резонансной структуры хиноидного строения преобладает в распределении электронной плотности)

Изменение окраски обратимо ввиду обратимости реакции.

В промышленности азокрасители применяют для окраски от красного до синего и черного цвета волокон всех типов, пластмассовые изделия, бумагу, продукты полиграфии, кожу, мех и др.

В пищевой промышленности некоторые азосоединения используются в качестве пищевых добавок — синтетических красителей с неидентичной природным соединениям структурой.

Наиболее распространенными пищевыми азокрасителями являются: **красный краситель азорубин (кармуазин) — E122**, **желтый «солнечный закат» — E110**, **коричневый НТ — E155**, **желтый краситель тартразин — E102**.

Обычным методом получения азокрасителей является реакция азосочетания.

РАЗДЕЛ 5. БИООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

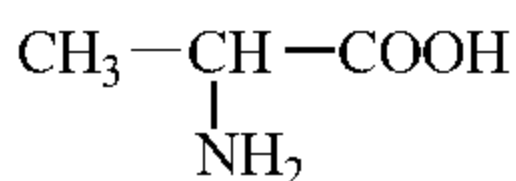
ГЛАВА 19. АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ. БЕЛКИ

19.1. Аминокислоты

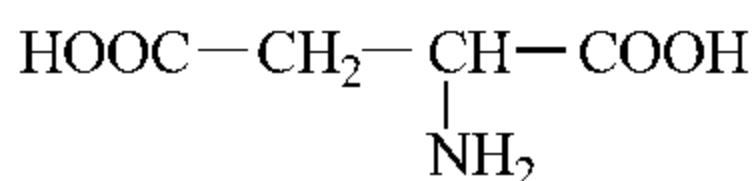
Аминокислотами называют соединения, содержащие в молекуле два типа функциональных групп: аминогруппу NH_2 и карбоксильную группу COOH .

19.1.1. Классификация

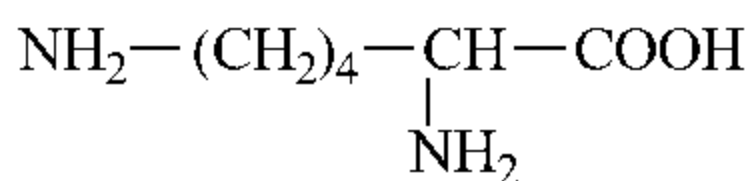
По количеству функциональных групп различают моноаминомонокарбоновые, моноаминодикарбоновые, диаминомонокарбоновые кислоты и т. д., например:



моноаминомоно-
карбоновая кислота



моноаминодикарбоновая
кислота



диаминомонокарбоновая
кислота

В зависимости от строения углеводородного радикала, связанного с амино- и карбоксильными группами, аминокислоты классифицируют на алифатические, ароматические и гетероциклические.

В составе аминокислот дополнительно могут присутствовать такие функциональные группы, как спиртовый и фенольный гидроксилы, сульфгидрильная, сульфидная и дисульфидная группы (табл. 25).

Аминокислоты играют исключительно важную роль в жизни животных и растительных организмов, являясь теми кирпичиками, из которых построены молекулы важнейшего природного полимера — белка.

Природные аминокислоты, обнаруженные в растительных и животных организмах, делятся на протеиногенные (входящие в состав белков) и непротеиногенные (не входящие в состав белков).

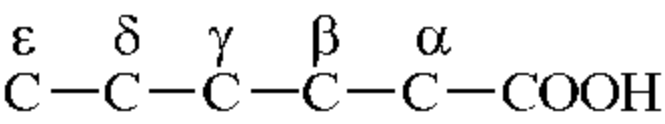
Необходимые для функционирования живого организма аминокислоты синтезируются самим организмом из компонентов пищи, но некоторые аминокислоты не могут образовываться в животном организме и организме человека и называются незаменимыми аминокислотами. Незаменимые аминокислоты должны поступать в живой организм готовыми в составе пищи.

В настоящее время в природных объектах обнаружено свыше 150 аминокислот, 20 из них входят в состав белков, 10 аминокислот являются незаменимыми для человеческого организма.

19.1.2. Номенклатура. Изомерия

Для наименования аминокислот широко применяются тривиальные названия (табл. 25).

По рациональной номенклатуре аминокислоты рассматривают как производные соответствующих карбоновых кислот; положение аминогруппы указывается греческими буквами:



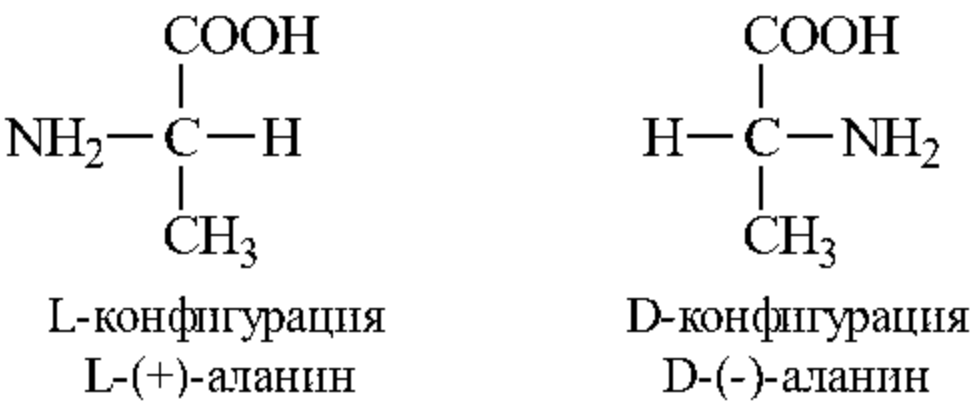
По номенклатуре ИЮПАК карбоксильная группа рассматривается как более старшая по отношению к аминогруппе, поэтому присутствие карбоксильной группы в составе молекулы указывается добавлением окончания -овая кислота к названию главной цепи, а присутствие аминогруппы обозначается в виде приставки амино- с указанием арабской цифрой ее местонахождения (табл. 25).

Для аминокислот характерна структурная изомерия, связанная с особенностями строения углеродного скелета и взаимным расположением функциональных групп.

По взаимному расположению амино- и карбоксильной групп в алифатическом радикале аминокислоты подразделяют на α-, β-, γ- и т. д.

Присутствие в структуре молекул аминокислот асимметрического атома углерода (за исключением простейшей по строению молекулы глицина) обуславливает пространственную — оптическую — изомерию.

Все природные аминокислоты содержат один или несколько асимметрических атомов углерода и существуют в виде нескольких стереоизомеров. Каждой паре оптических антиподов соответствует один рацемат. Различают D- и L-ряды аминокислот:



В R,S-системе L-конфигурация соответствует S-, а в D — R-строению.

Все входящие в состав белков аминокислоты (протеиногенные) представляют собой L-формы; D-формы встречаются в природе редко.

Таблица 25

Наиболее важные представители аминокислот

Название	Формула	Температура плавления, °С
Глицин, гликокол, аминоуксусная кислота, амино-этановая кислота	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	292
α-Аланин, α -аминопропионовая кислота, 2-аминопропановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	297
Валин, α -аминоизовалериановая кислота, 2-амино-3-метилбутановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} \quad *$	315
Лейцин, α-амино-γ-метил-валериановая кислота, 2-амино-4-метилпентановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array} \quad *$	337
Изолейцин, α-амино-β-метилвалериановая кислота, 2-амино-3-метилпентановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH—COOH} \\ \qquad \quad \quad \\ \qquad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} \quad *$	284
Фенилаланин, α-амино-β-фенилпропионовая кислота, 2-амино-3-фенилпропановая кислота	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \qquad \quad \\ \qquad \quad \text{NH}_2 \end{array} \quad *$	278

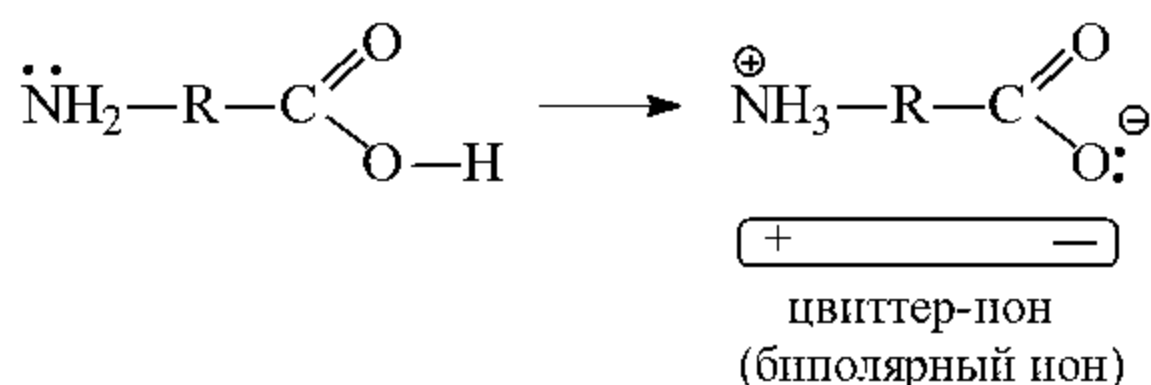
Название	Формула	Температура плавления, °С
Аргинин, α-амино-δ-гуанидиновалериановая кислота	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	244 (разл.)
Аспарагиновая кислота, аминоянтарная кислота, 2-аминобутандиовая кислота	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	251
Глутаминовая кислота, α-аминоглутаровая кислота, 2-аминопентандиовая кислота	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	248
Лизин, α,ε-диаминокапроновая кислота, 2,6-диаминогексановая кислота	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	224
Серин, α-амино-β-гидроксипропионовая кислота, 2-амино-3-гидроксипропановая кислота	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	228
Треонин, α-амино-β-гидроксимасляная кислота, 2-амино-3-гидроксипропановая кислота	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	251 (разл.)
Цистеин, α-амино-β-меркаптопропионовая кислота, 2-амино-3-меркаптопропановая кислота	$\text{CH}_2-\underset{\text{SH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	178
Метионин, α-амино-γ-метилтиомасляная кислота, 2-амино-4-метилтиобутановая кислота	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	—
Тирозин, α-амино-β-(<i>n</i> -гидроксифенил)-пропионовая кислота, 2-амино-3-(<i>n</i> -гидроксифенил)пропановая кислота	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	—
Пролин, α-пирролидинкарбоновая кислота, 2-пирролидинкарбоновая кислота	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	—
Триптофан, α-амино-β-индолилпропионовая кислота, 2-амино-3-(3'-индолил)-пропановая кислота	$\text{Indole ring}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	382
Гистидин, α-амино-β-(4-имидазоллилпропионовая кислота, 2-амино-3-(4'-имидазоллил)пропановая кислота	$\text{Imidazole ring}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	283 (разл.)
о-Аминобензойная кислота (антрациловая кислота), 2-аминобензойная кислота	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COOH})$	145
<i>n</i> -Аминобензойная кислота, 4-аминобензойная кислота	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COOH})$	187

Примечание.* — незаменимые аминокислоты.

19.1.3. Строение аминокислот. Кислотно-основные свойства.

Изоэлектрическая точка

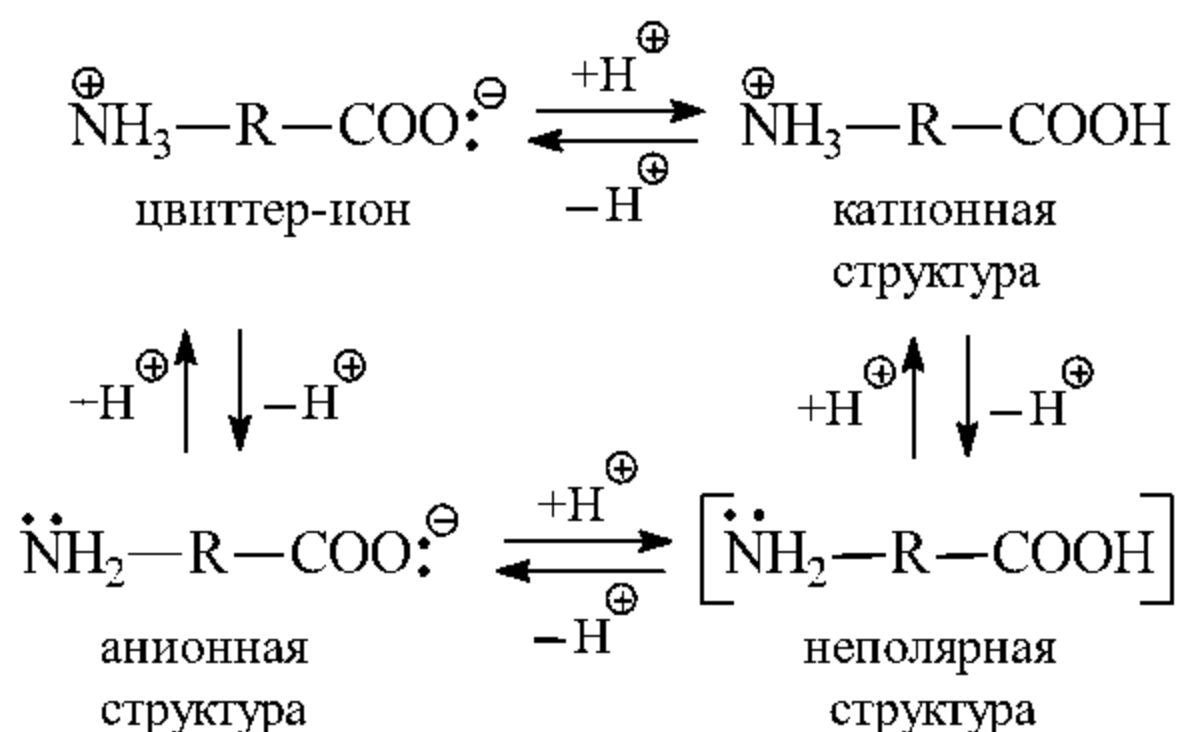
Одновременное присутствие в составе молекул аминокислот кислотной и основной групп приводит к перемещению протона от карбоксильной группы к неподеленной паре электронов аминогруппы с образованием биполярной ионной структуры (цвиттер-иона) с отрицательным зарядом на карбоксилатной и положительным — на аммонийной группах:



Биполярное строение молекул аминокислот приводит к их сильному взаимодействию с образованием ассоциатов ионного типа.

По этой причине все аминокислоты (в отличие от соответствующих карбоновых кислот и аминов) являются твердыми веществами солеобразного строения с высокими температурами плавления, хорошей растворимостью в воде и низкой растворимостью в значительно менее полярных органических растворителях.

При растворении биполярный ион аминокислоты взаимодействует с присутствующими в растворе кислотами или основаниями с образованием следующих равновесных структур:



Следует иметь в виду, что равновесная концентрация неполярной структуры аминокислоты очень мала и рассматривается только в качестве промежуточной.

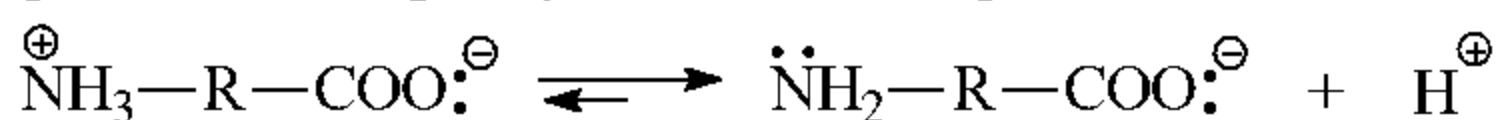
Образованию катионной формы аминокислоты с положительным зарядом способствуют основные свойства карбоксильной группы в виде карбоксилат-аниона, а анионной формы с отрицательным зарядом — кислотные свойства аммонийной группы.

Соотношение равновесных концентраций катионной, анионной форм и биполярного цвиттер-иона определяется природой аминокислоты и кислотностью раствора.

Значение кислотности раствора (pH), при котором аминокислота находится только в форме электрически нейтрального биполярного иона, называется изоэлектрической точкой (pI, pH_i или pH_{ИЭТ}).

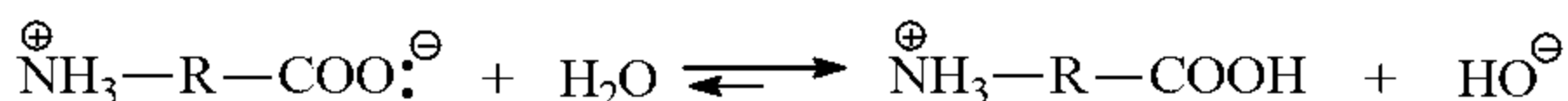
Значение изоэлектрической точки определяется строением молекулы и индивидуально для каждой аминокислоты.

Преобладание в аминокислоте кислотных свойств способствует смещению кислотно-основного равновесия с преимущественным образованием анионной формы:



Для смещения равновесия в сторону биполярного иона (строение аминокислоты в ИЭТ) требуется прибавление кислоты, и поэтому $pH_{ИЭТ}$ находится в кислой области ($pH_{ИЭТ} < 7$).

Более высокие основные свойства аминокислоты вызывают смещение кислотно-основного равновесия с преимущественным образованием катионной формы:



Для смещения равновесия в сторону цвиттер-иона требуется добавление щелочи, и поэтому $pH_{изт}$ находится в щелочной области ($pH_{изт} > 7$).

Если раствор с аминокислотой поместить в постоянное электрическое поле, то в изоэлектрической точке аминокислота находится в электронейтральной биполярной структуре (цвиттер-ион) и не перемещается к электродам.

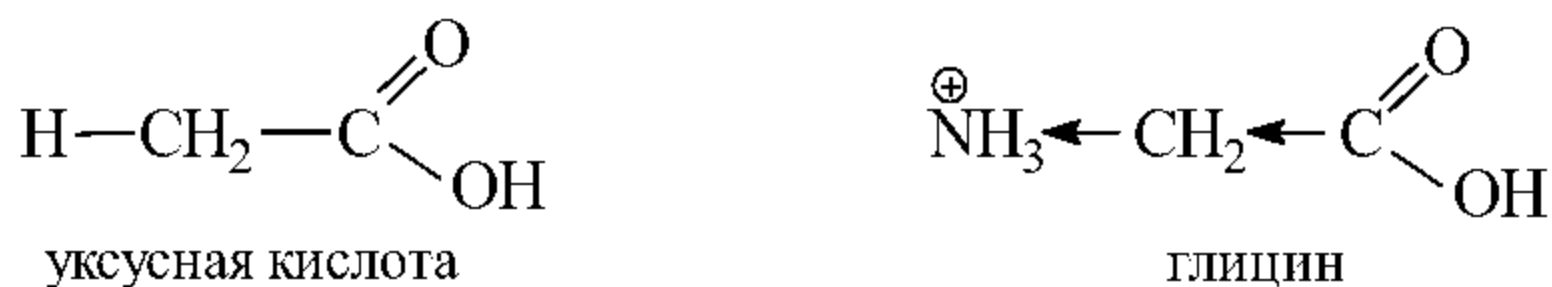
В кислой среде аминокислота превращается в положительно заряженную катионную форму и перемещается к отрицательному электроду (катоде).

В щелочной среде аминокислота в виде отрицательно заряженной анионной форме мигрирует к положительному электроду (аноду).

Необходимо отметить, что основные свойства аминокислоты (pK_b) обусловлены основностью анионной карбоксилатной группы (сопряженного основания карбоксильной группы), а кислотные свойства (pK_a) — кислотностью аммонийной группы (сопряженной кислоты аминогруппы).

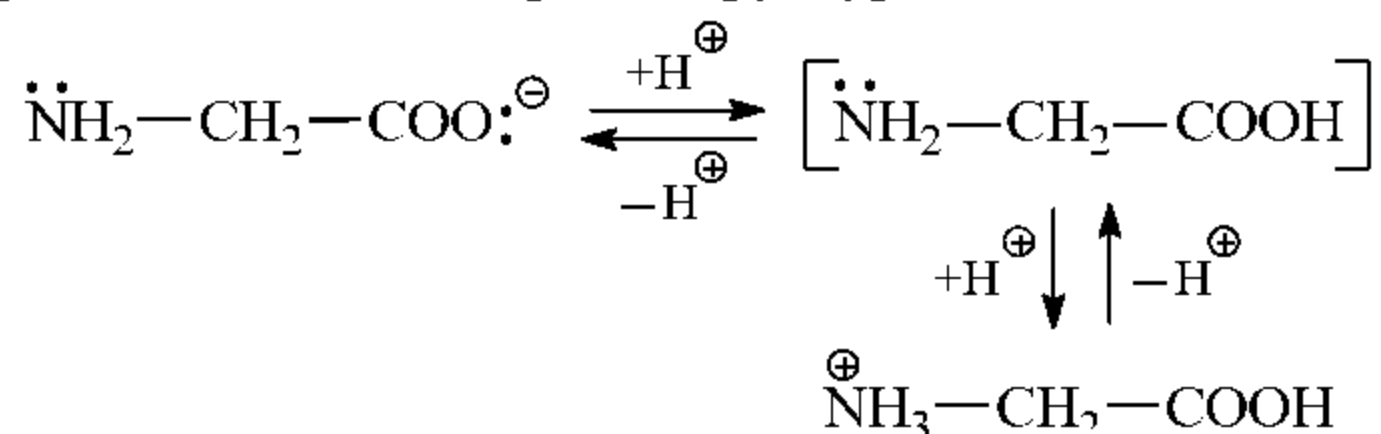
Например, простейшая аминокислота глицин в водном растворе обладает кислотностью с $pK_a = 9,80$ и основностью с $pK_b = 11,63$.

Это означает, что в водном растворе карбоксильная группа глицина обладает кислотностью с $pK_a = 2,37$ ($pK_a^{-COOH} = 14 - pK_b^{-COO^-} = 14 - 11,63$), что больше по сравнению с кислотностью уксусной кислоты ($pK_a = 4,75$) из-за $-I$ -эффекта электроотрицательной аммонийной группы в катионной структуре аминокислоты:



Аналогичный –I-эффект аммонийной группы увеличивает кислотные и ацилирующие свойства карбоксила и в других аминокислотах.

Основность аминогруппы в анионной структуре глицина характеризуется величиной $pK_b = 4,20$ ($pK_b^{-NH_2} = 14 - pK_a^{-NH_3^+} = 14 - 9,80$), что меньше по сравнению с основностью этиламина ($pK_b = 3,33$) из-за $-I$ -эффекта карбоксильной группы в промежуточно образующейся при протонизации неполярной структуре аминокислоты:



По мере удаления функциональных групп друг от друга их взаимное влияние ослабевает из-за уменьшения $-I$ -эффектов.

На свойства аминокислот оказывают влияние и другие функциональные группы, присутствующие в составе молекулы.

Например, наличие в структуре молекулы аминокислоты сульфгидрильной группы придает аминокислотам свойства тиоспиртов, гидроксильная группа в составе алифатического углеводородного радикала обуславливает свойства спиртов, а фенольная группировка — свойства фенолов и т. д.

В данной главе рассмотрено строение и свойства аминокислот без присутствия в молекуле функциональных групп других классов соединений.

19.1.4. Способы получения аминокислот

α -Аминокислоты получают из природных соединений и синтетическими методами, β -, γ - и другие изомеры — синтетически.

Синтетическими способами вводят аминогруппу в состав молекулы с карбоксильной группой; ввести карбоксильную группу в состав молекулы с аминогруппой существующими способами не представляется возможным из-за высокой химической активности аминогруппы в нуклеофильных реакциях.

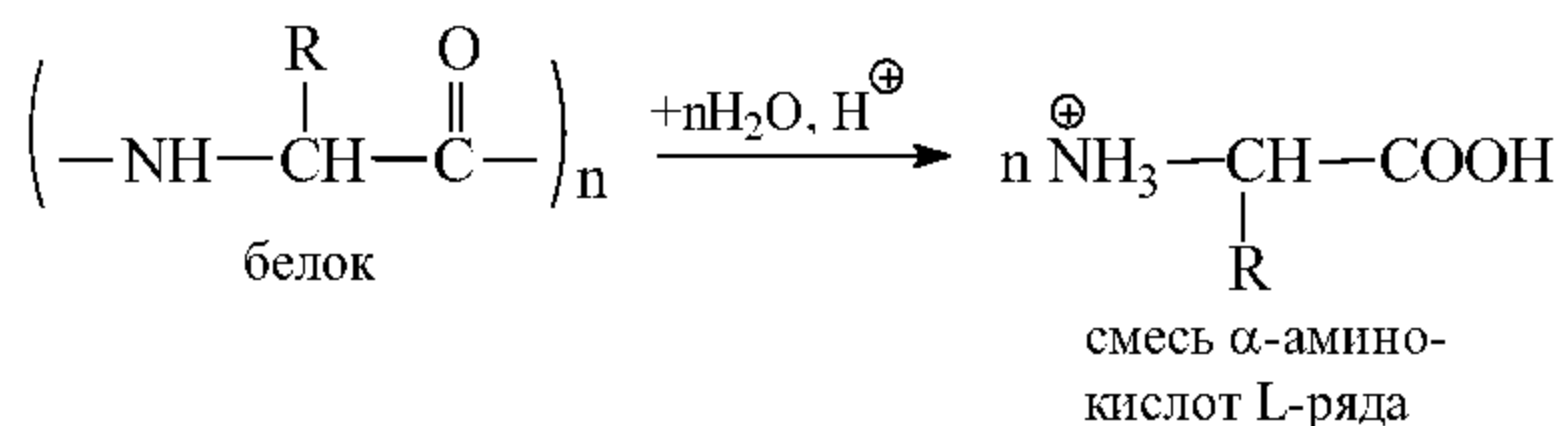
Получаемые из природных веществ α -аминокислоты обладают оптической активностью (кроме глицина), а синтетические способы приводят к получению оптически неактивных соединений из-за образования рацемата аминокислот.

В предлагаемых способах получения аминокислот приведены как общие, так и специальные методы синтеза отдельных аминокислот.

19.1.4.1. Получение α -аминокислот

1. Гидролиз белков.

Гидролиз белков в водных растворах в присутствии кислот, щелочей или ферментов приводит к образованию смеси аминокислот или их солей с оптической активностью:



Этим способом можно получить любую из кислот, входящую в состав белков.

Разделение образовавшейся смеси аминокислот в виде белкового гидролизата проводят хроматографическими методами и электрофорезом.

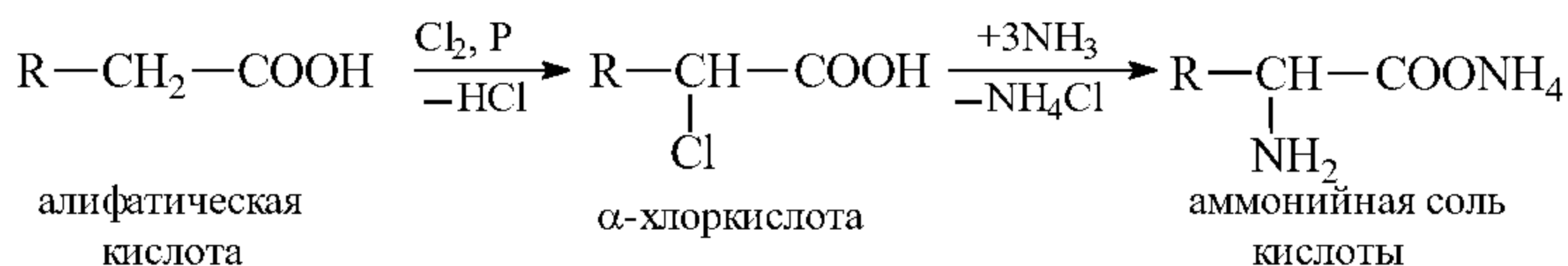
2. Микробиологический синтез.

В промышленности многие аминокислоты с оптической активностью получают микробиологическим способом, выращивая на специальной питательной среде микроорганизмы, продуцирующие в процессе своей жизнедеятельности определенные аминокислоты.

Таким путем получают, например, лизин и глутаминовую кислоту.

3. Аминирование α -галогенокислот.

Легко получаемые α -галогеносодержащие кислоты при взаимодействии с водным, спиртовым или жидким аммиаком образуют аминокислоты в виде аммонийных солей:

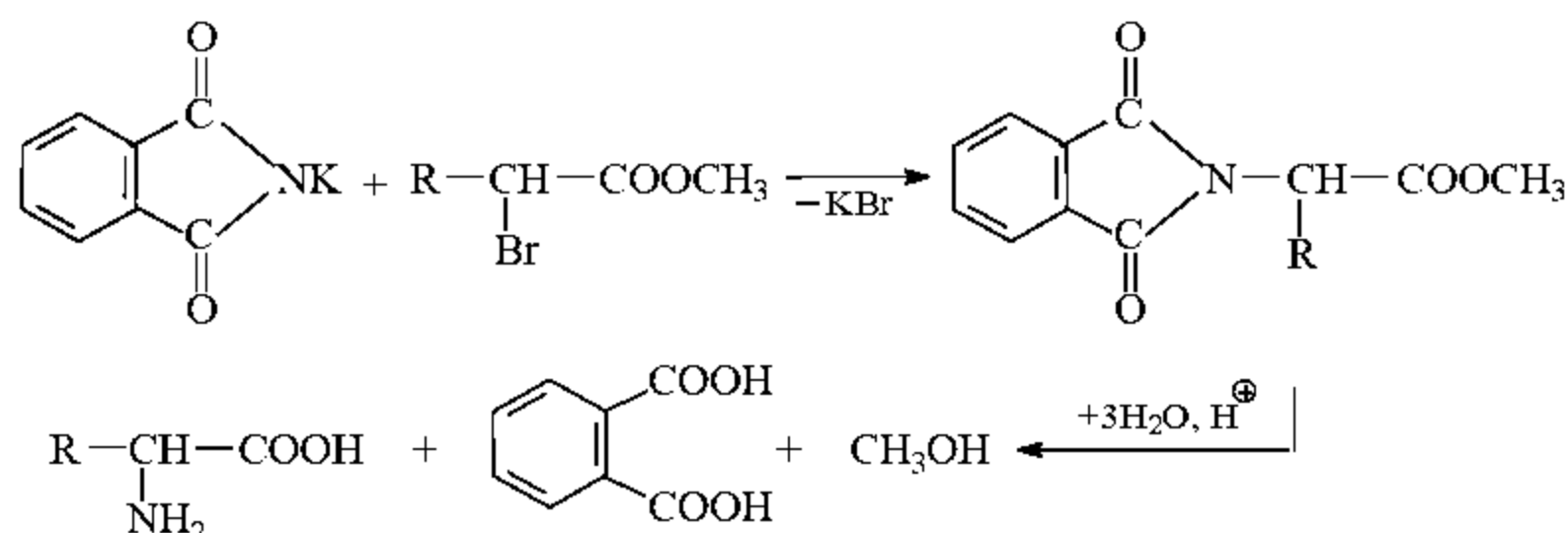


Например:



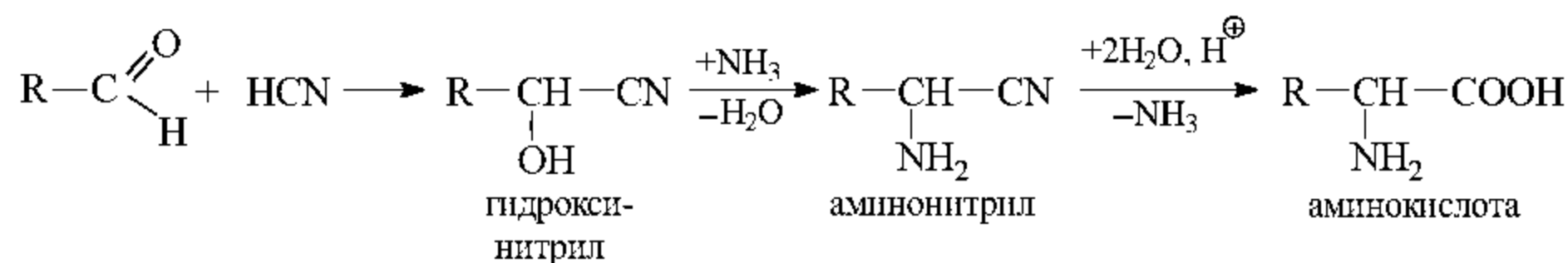
4. Фталимидный синтез Габриэля.

α -Аминокислоты можно получать по реакции Габриэля с использованием фталимида калия и эфиров α -галогенсодержащих кислот:



5. Циангидриновый синтез.

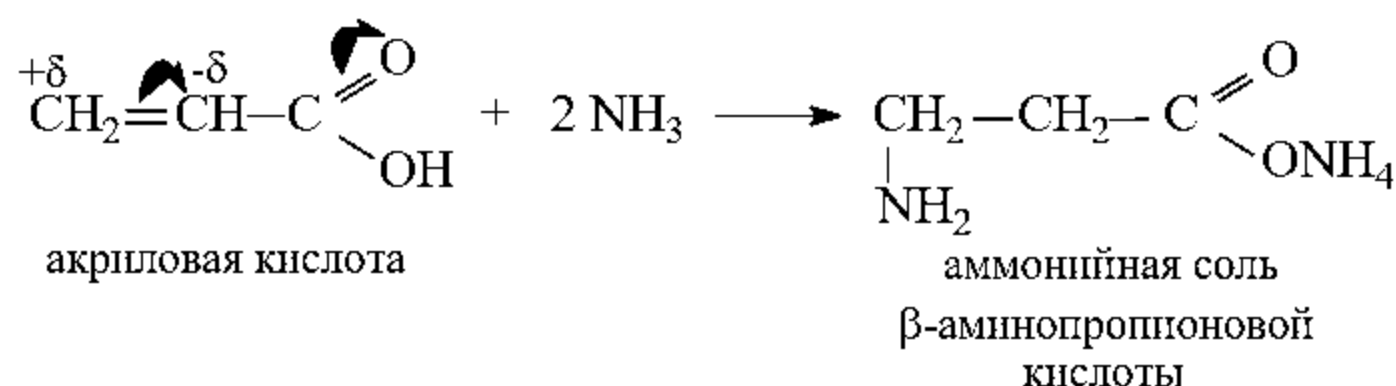
Важным методом получения α -аминокислот является действие аммиака на циангидрины (гидроксилнитрилы) альдегидов и кетонов с последующим омылением аминокнитрила в аминокислоту:



19.1.4.2. Получение β -аминокислот

1. Присоединение аммиака к α,β -непредельным кислотам.

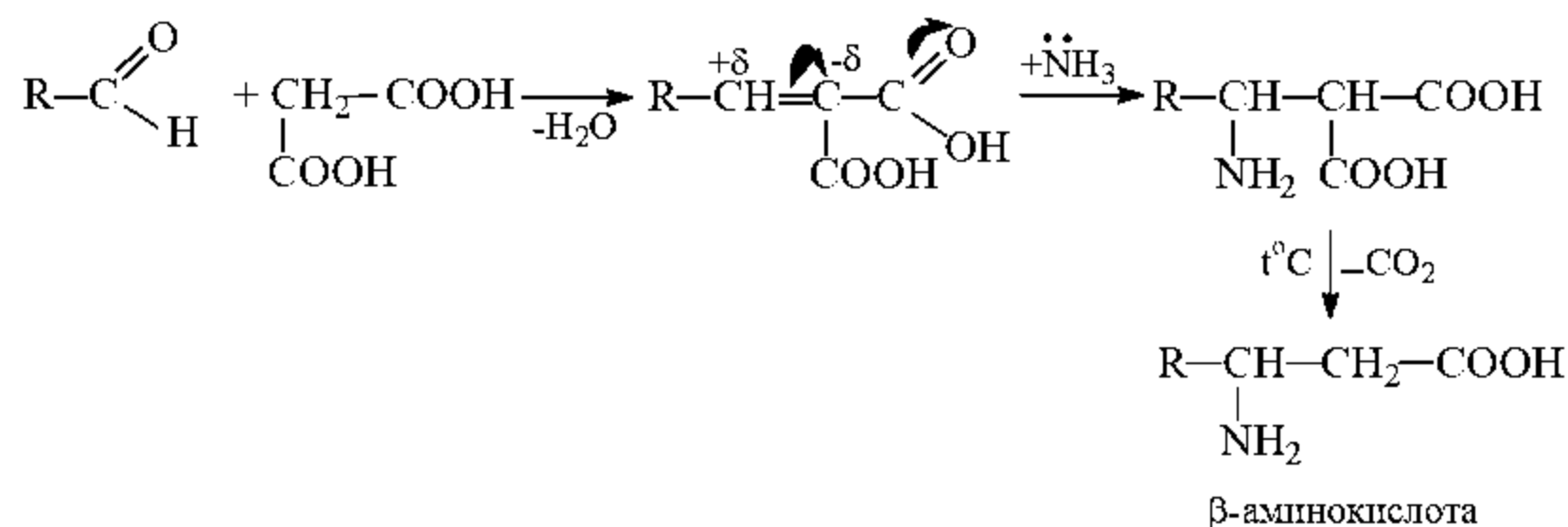
Ненасыщенные карбоновые кислоты с сопряженной π -связью в углеводородном радикале присоединяют аммиак против правила Марковникова в соответствии с распределением электронной плотности:



В отличие от алкенов, аммиак реагирует с π -связью углеводородного радикала кислоты из-за ее поляризации под действием электроноакцепторной карбоксильной группы.

2. Реакция В. М. Родионова.

β -Аминокислоты получают конденсацией альдегидов с малоновой кислотой в присутствии спиртового раствора аммиака:

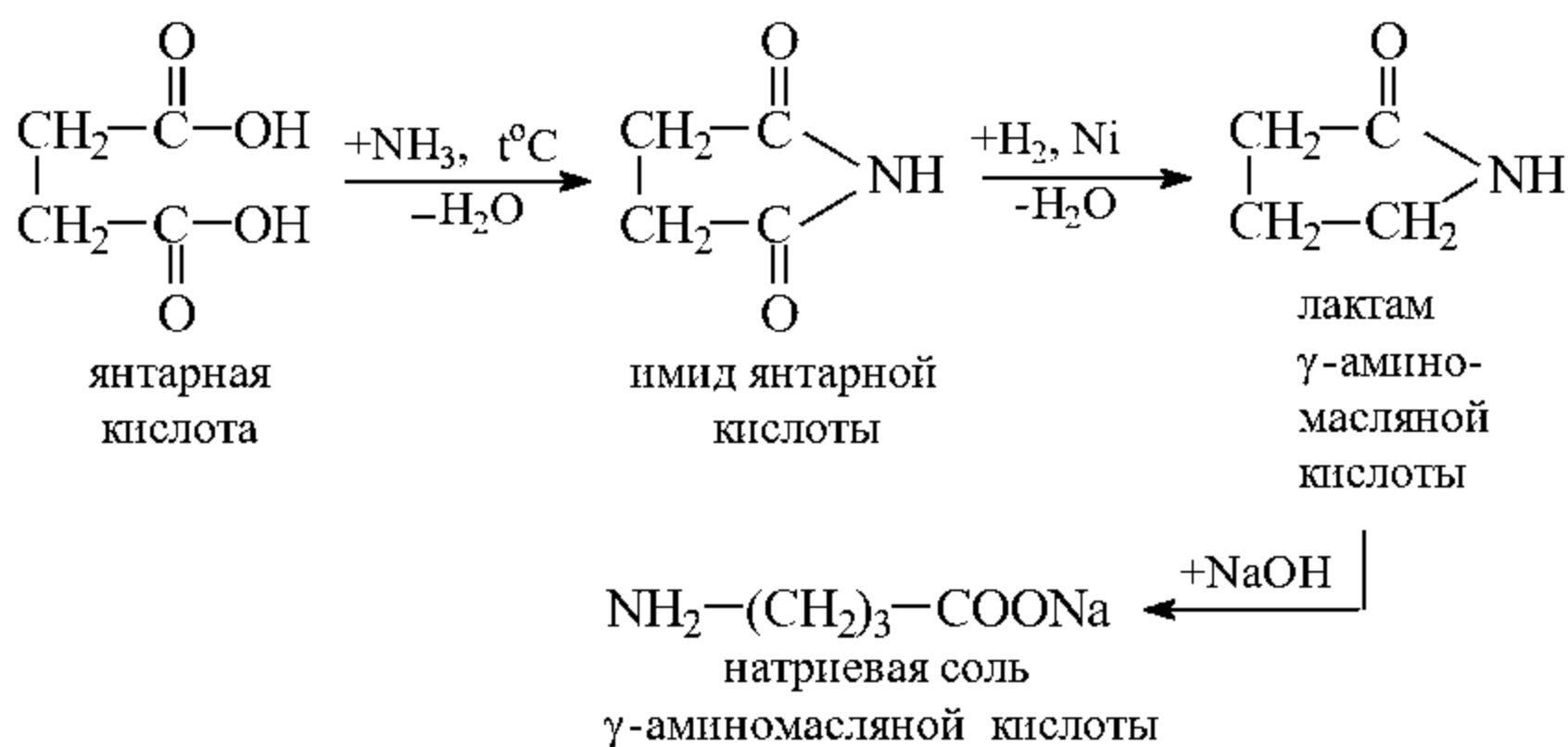


Предполагается, что реакция конденсации альдегидов протекает с енольной формой малоновой кислоты с промежуточным образованием β -гидроксикислот.

Использование алифатических аминов $R-NH_2$ вместо аммиака позволяет получать N-алкилзамещенные β -аминокислоты.

19.1.4.3. Получение γ -аминокислот

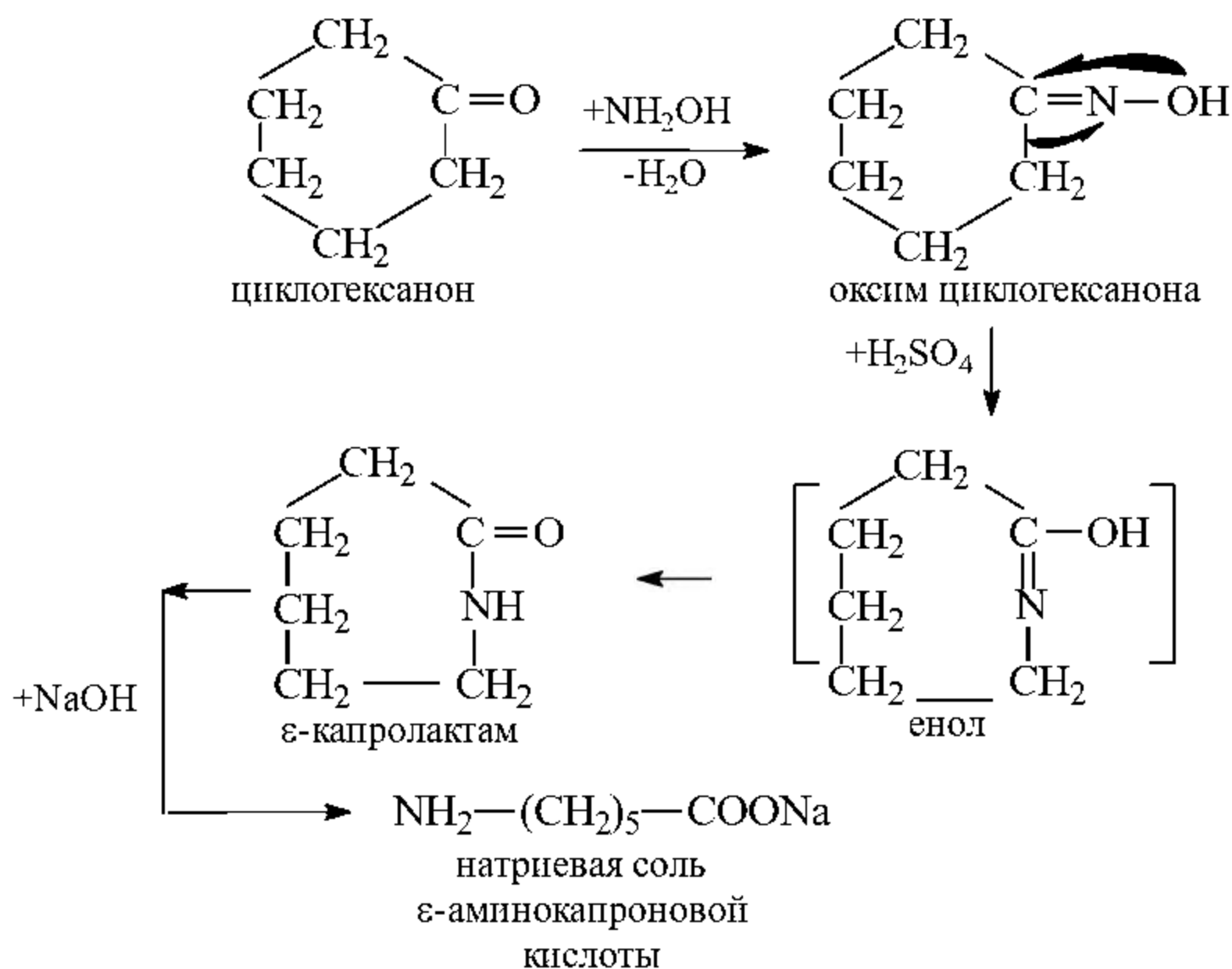
γ -Аминомасляную кислоту получают через имид янтарной кислоты:



19.1.4.4. Синтез δ - и ϵ -аминокислот

ϵ -Аминокапроновую кислоту получают из циклогексанона через образование оксима с последующей перегруппировкой Бекмана в кислой среде (см. главу «Карбонильные соединения») для получения циклического N-замещенного амида — ϵ -капролактама.

Щелочной гидролиз капролактама приводит к образованию соли ϵ -аминокапроновой кислоты:



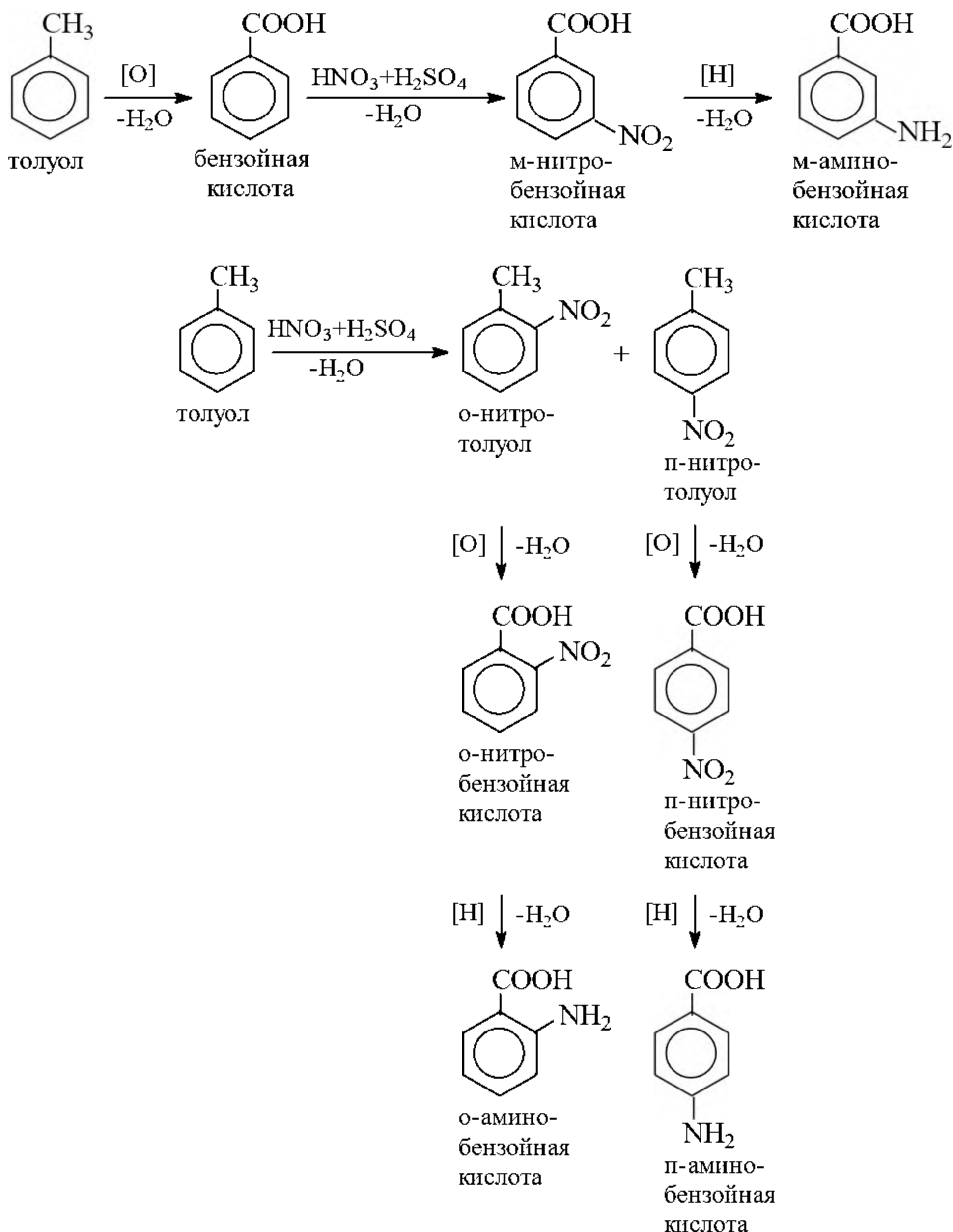
Для синтеза δ -аминокислоты в качестве исходного циклического кетона используют циклопентанон.

19.1.4.5. Синтез ароматических аминокислот

Важным способом получения ароматических аминокислот является восстановление нитрокислот.

В зависимости от последовательности химических превращений образуются ор-то-, мета- и пара-изомеры.

Например, из толуола можно получить все изомерные нитробензойные кислоты, восстановление которых приводит к соответствующим аминокислотам:



19.1.5. Физические свойства аминокислот

Аминокислоты являются бесцветными кристаллическими веществами с высокими температурами плавления (200–300°C) и очень высокими дипольными моментами (~15 D).

При нагревании плавятся с разложением, не летучи.

Аминокислоты хорошо растворяются в воде и плохо — во многих органических растворителях.

В большинстве случаев аминокислоты D-ряда имеют сладкий вкус, L-ряда — горькие или безвкусные.

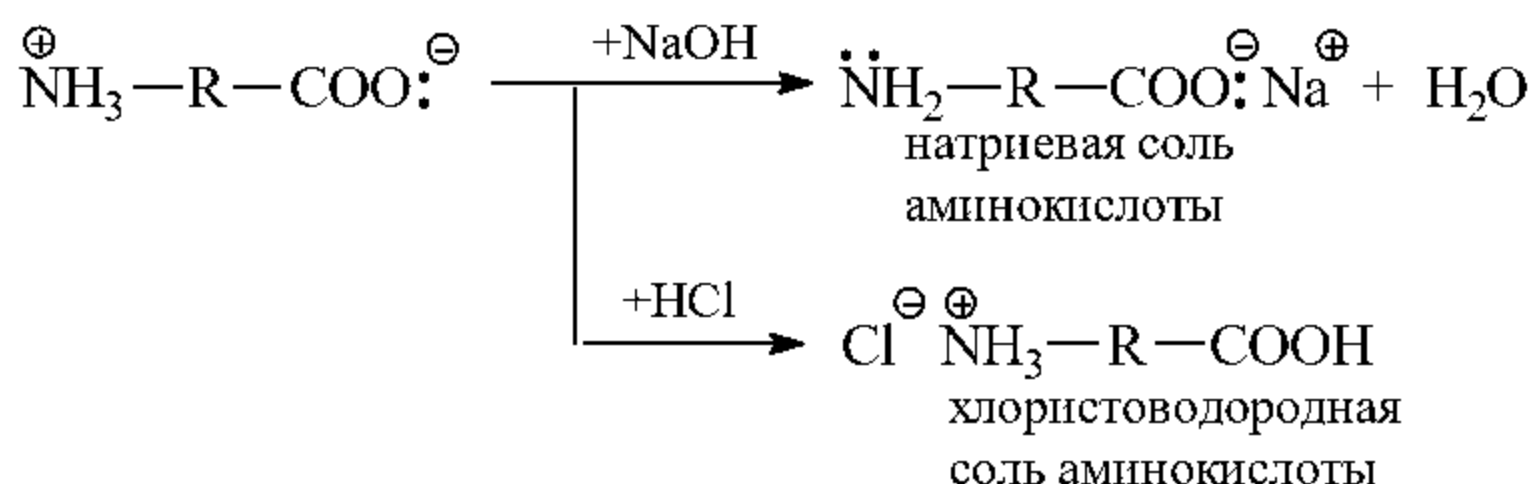
19.1.6. Химические свойства аминокислот

Химические свойства аминокислоты определяются присутствием в молекуле одной или нескольких карбоксильных и аминогрупп, находящихся, в зависимости от кислотности раствора, в свободном или ионизированном состоянии.

Кислотные и ацилирующие свойства карбоксильной группы в аминокислотах выражены в большей степени, чем в соответствующих карбоновых кислотах, а основные и нуклеофильные свойства аминогруппы — в меньшей степени, чем в аминах.

19.1.6.1. Кисотно-основные свойства аминокислот

Аминокислоты в водных растворах ведут себя как типичные амфотерные соединения, проявляя кислотные свойства при взаимодействии с сильными основаниями за счет аммонийной группы и основные свойства при взаимодействии с сильными кислотами за счет анионной карбоксилатной группы:

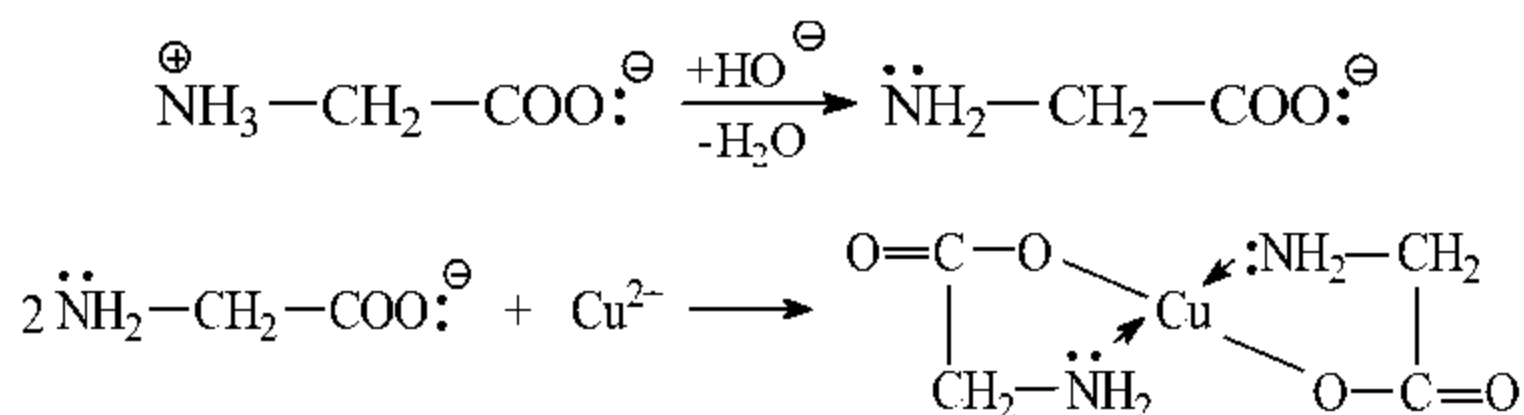


19.1.6.2. Образование комплексов с металлами

Почти все α -аминокислоты образуют комплексные соединения с катионами d -металлов.

Наиболее устойчивыми являются комплексы катионов двухвалентной меди, представляющие собой ярко окрашенные в синий цвет соединения хелатного (клешневидного) типа.

Реакция комплексообразования лучше всего проходит в слабощелочной среде, поскольку в этих условиях аминокислота обладает наиболее сильными нуклеофильными свойствами:

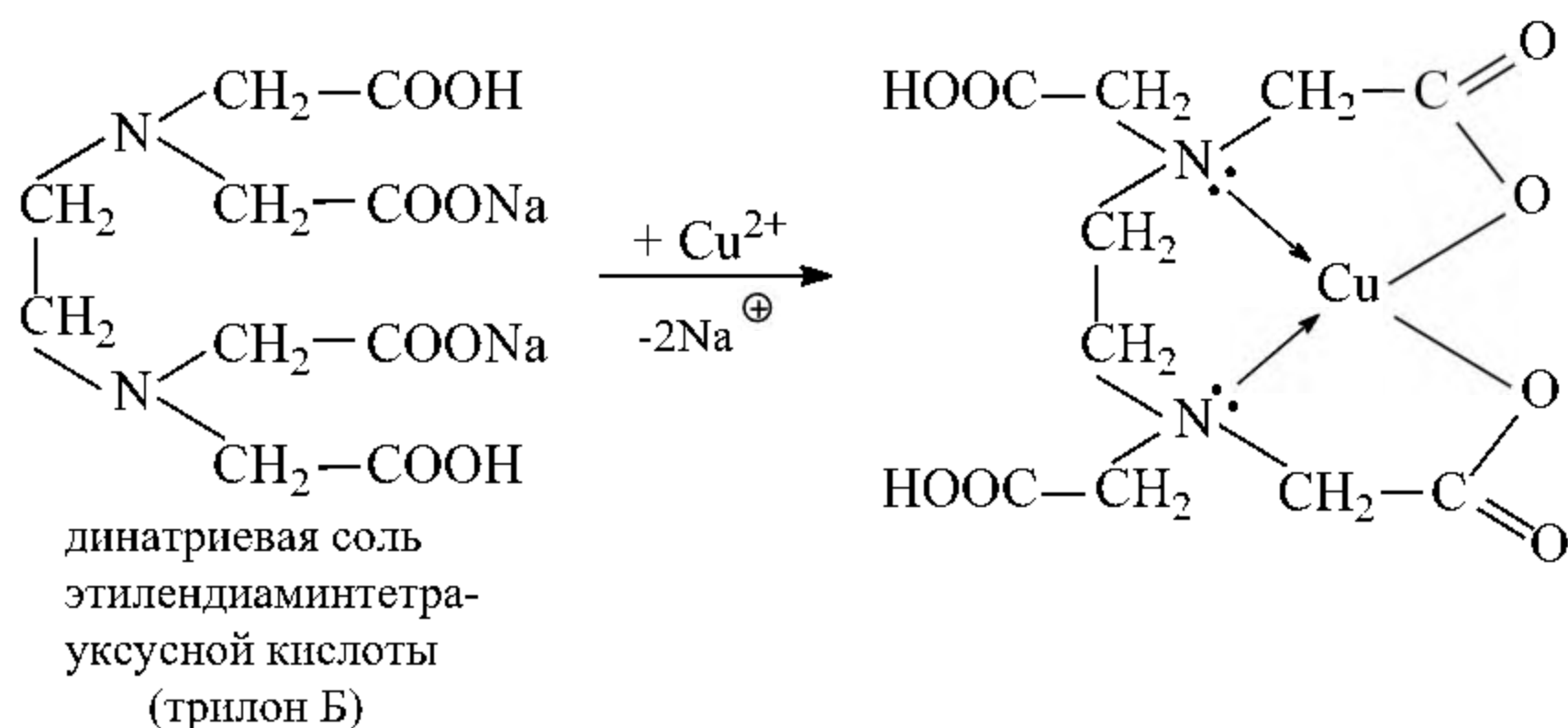


В комплексных соединениях катионы металлов связаны не только ковалентными, но и донорно-акцепторными связями, что обеспечивает высокую стабильность этих соединений и очень низкую диссоциацию с образованием катионов металлов и анионов кислот. По этой причине водные растворы таких комплексных соединений (в отличие от растворов солей обычных кислот) обладают очень низкой электропроводностью.

Комплексообразование аминокислот с катионами металлов переменной валентности (железо, кобальт, марганец) вызывает ингибирование окислительных процессов из-за прекращения реакций ускоренного каталитического распада перекисных соединений под действием этих катионов.

Участие аминокислот в комплексообразовании (особенно с катионами таких металлов, как ртуть, свинец, кадмий и некоторые другие) изменяет их электронное строение и пространственную конфигурацию, что нарушает биохимические процессы, протекающие с участием функциональных групп аминокислот.

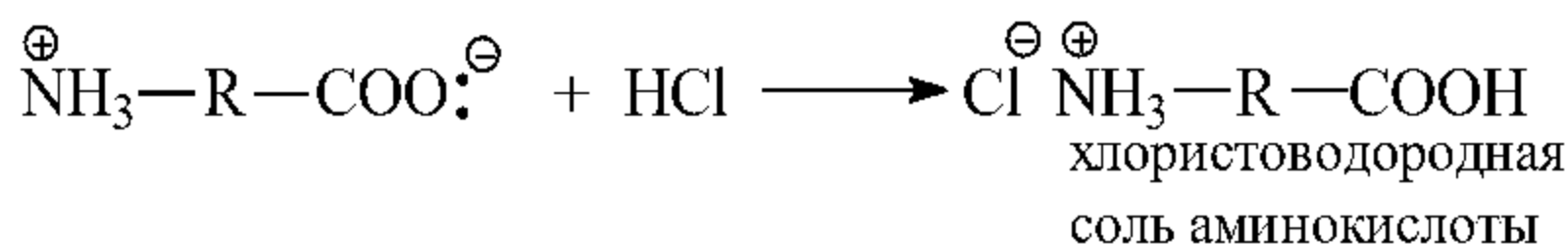
Водорастворимые хелатные комплексные соединения с высокой устойчивостью (комплексонаты) образуются при взаимодействии солей щелочных металлов полиаминополиалкилкарбоновых кислот (комплексонов) с катионами *d*-металлов:



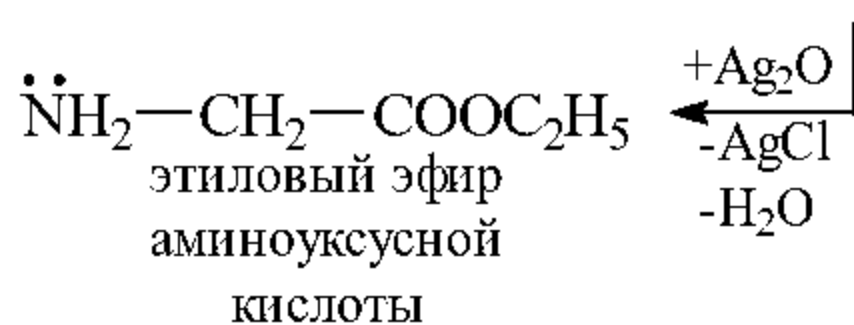
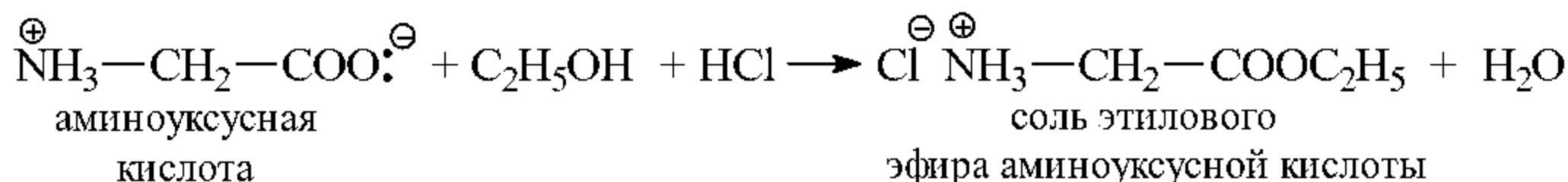
Комплексоны находят широкое применение в промышленности и химии.

19.1.6.3. Реакции карбоксильной группы

Для проявления химических свойств карбоксильной группы необходимо в реакционной массе создать такую кислотность среды, чтобы карбоксилат-анионная группа превратилась в карбоксильную, что достигается добавлением минеральной кислоты:



1. Образование сложных эфиров.

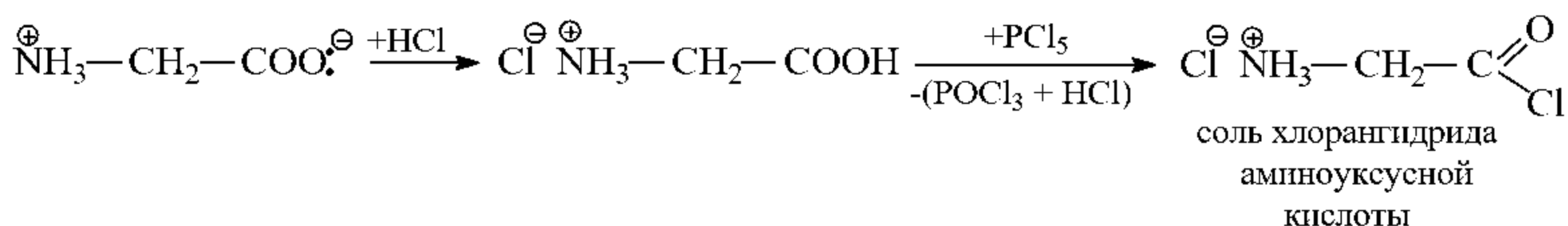


Метилловые и этиловые эфиры аминокислот не являются молекулами с ионной структурой, а поэтому значительно слабее ассоциируют между собой.

По внешнему виду эти соединения представляют собой бесцветные жидкости, легко перегоняющиеся в вакууме, и поэтому данная реакция применяется для разделения смеси аминокислот.

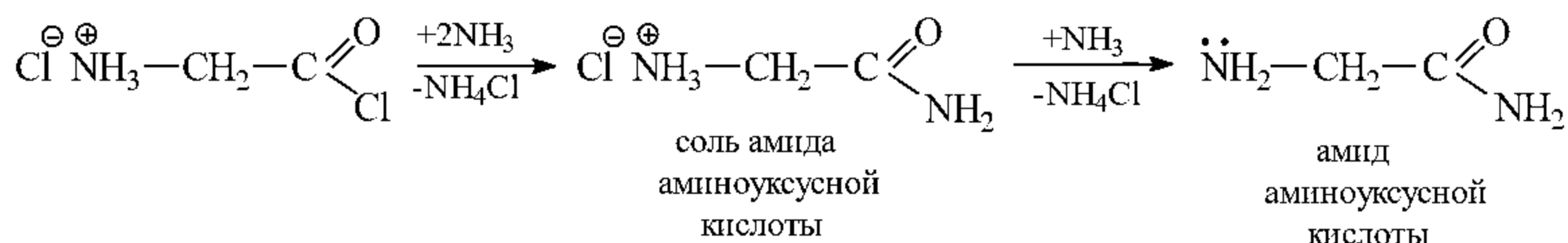
2. Образование галогенангидридов.

Хлорангидриды аминокислот получают взаимодействием пятихлористого фосфора (пентахлорида фосфора) с аминокислотой в кислой среде:



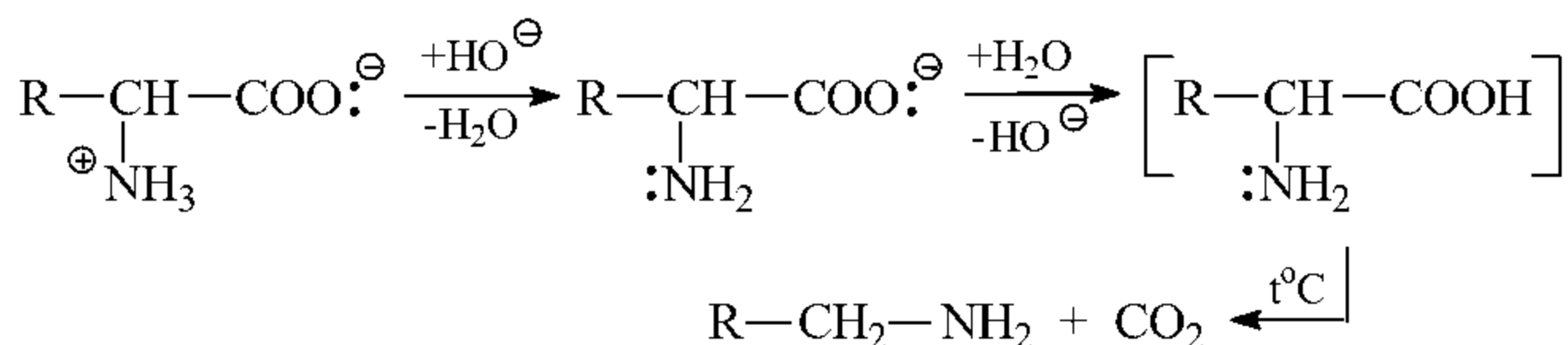
3. Образование амидов.

При взаимодействии хлорангидрида аминокислоты с аммиаком образуется амид кислоты:



4. Декарбоксилирование.

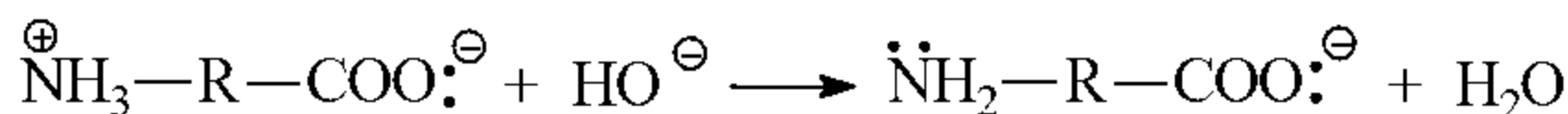
При нагревании α-аминокислот в твердом состоянии в присутствии щелочей или сильных оснований происходит декарбоксилирование с образованием соответствующих аминов:



В организме α-аминокислоты могут декарбоксилироваться под действием ферментов (декарбоксилаз) с образованием аминов.

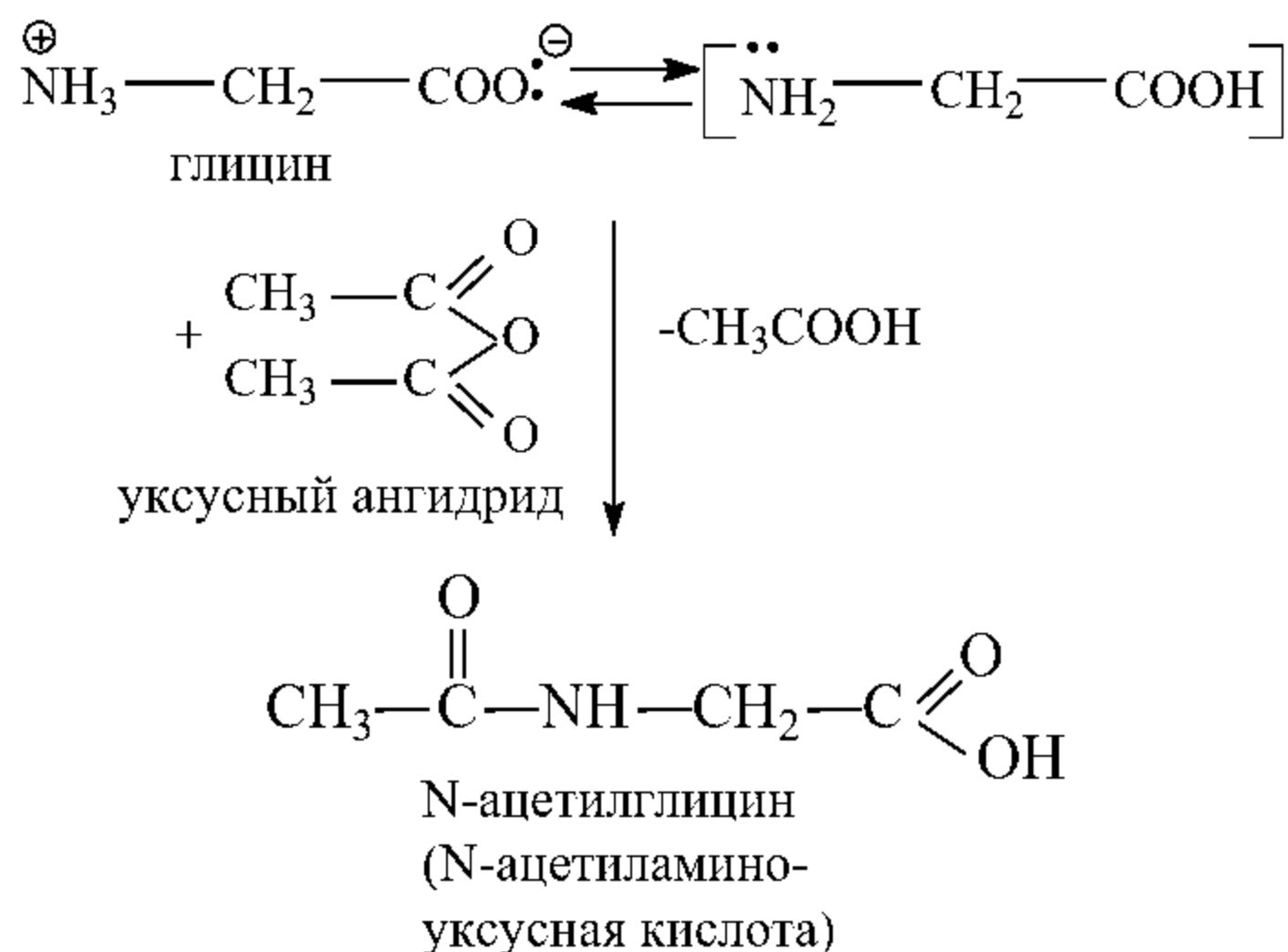
19.1.6.4. Реакции аминогруппы

Химические свойства аминогруппы в наибольшей степени проявляются в щелочной и слабощелочной среде, поскольку в реакциях она реагирует в качестве нуклеофила:



1. Ацилирование.

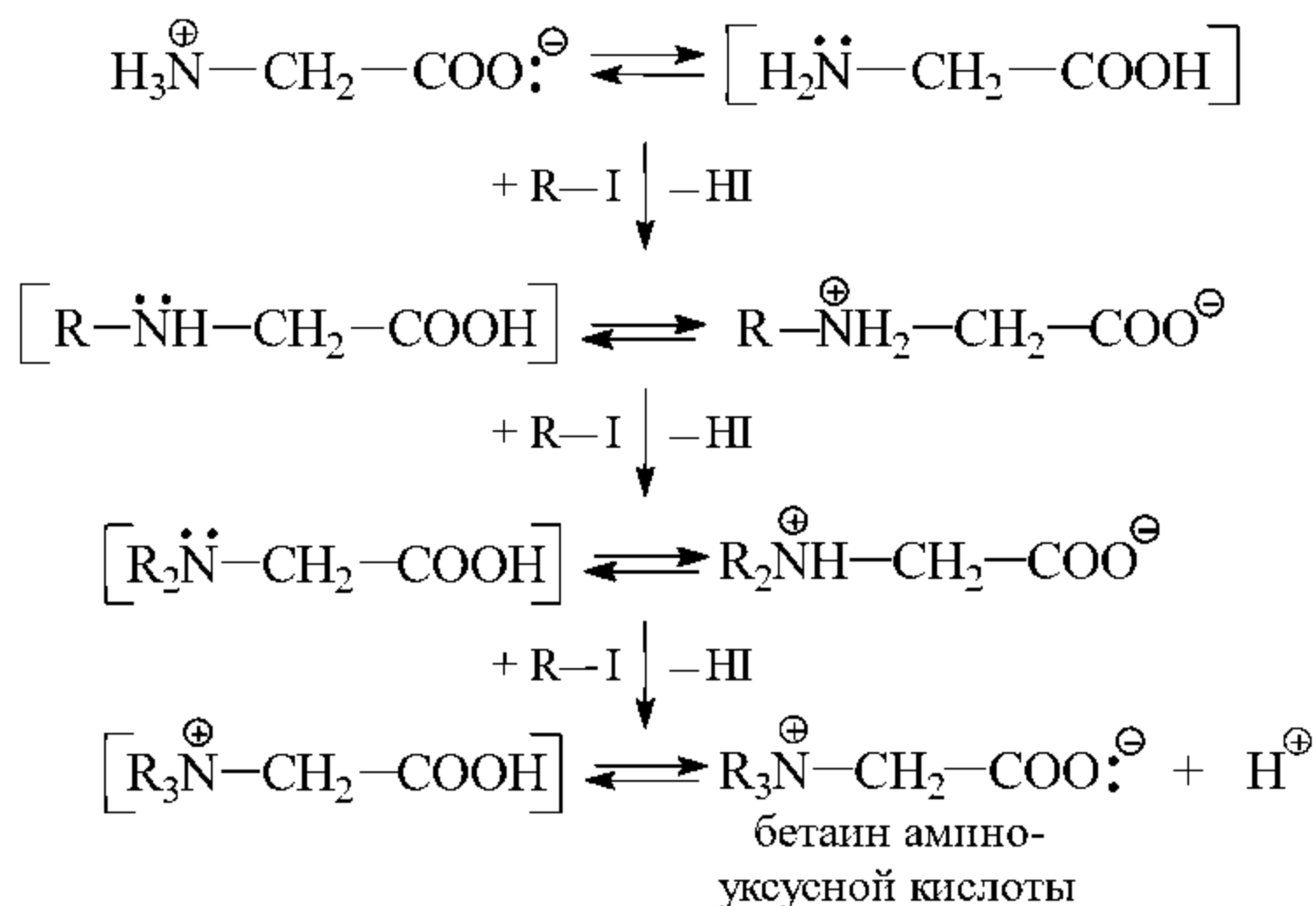
Аминокислоты вступают в реакцию ацилирования при комнатной температуре. В качестве ацилирующих реагентов используются хлорангидриды и ангидриды кислот:



Ацильные производные аминокислот широко используются при изучении последовательности их расположения в белках и синтезе пептидов.

2. Алкилирование.

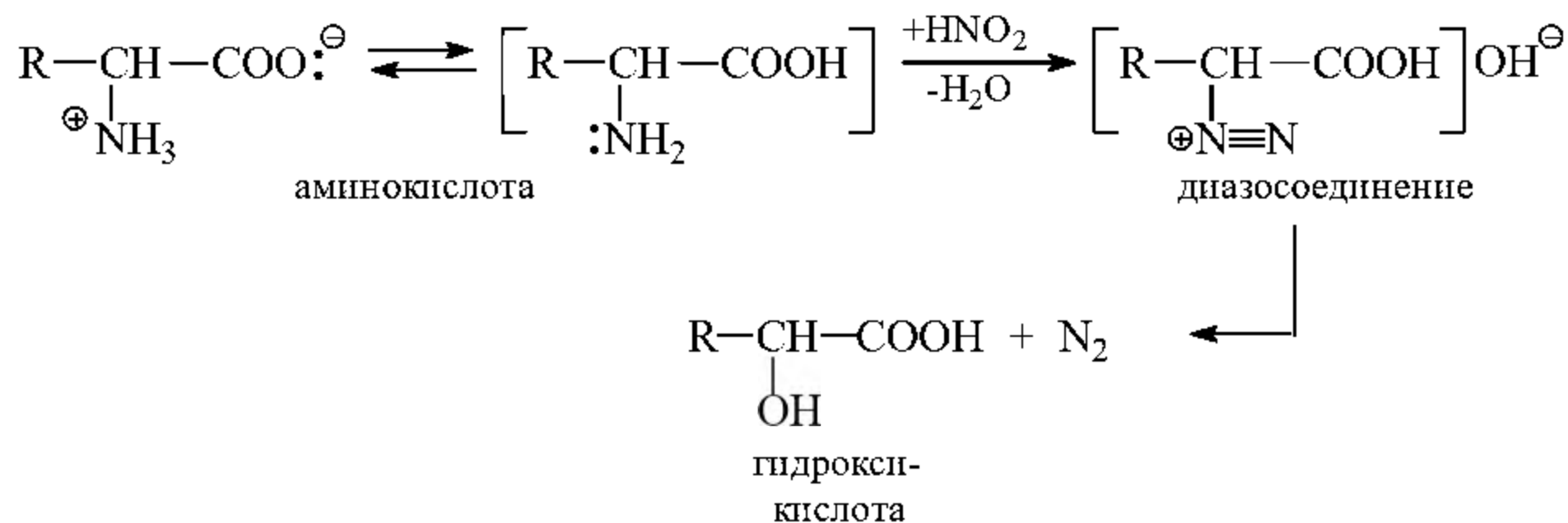
При алкилировании аминокислот галогеналкилами образуются моно-, ди- и три-алкилпроизводные. Последние представляют собой четвертичные аммониевые соединения и по строению являются внутренними солями, называемыми бетаинами:



Ряд алкилированных аминокислот нашел применение при изучении первичной структуры белков и синтезе пептидов.

3. Взаимодействие с азотистой кислотой.

При действии азотистой кислоты на аминокислоты, содержащие первичную аминогруппу, выделяется азот и образуется гидроксикислота, т. е. аминокислоты ведут себя в этой реакции как первичные алифатические амины, реагирующие с азотистой кислотой с промежуточным образованием очень неустойчивых диазосоединений:

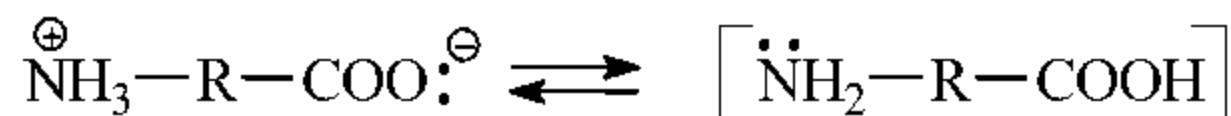


Эта реакция лежит в основе количественного определения аминокислот по Ван-Слайку газометрическим способом.

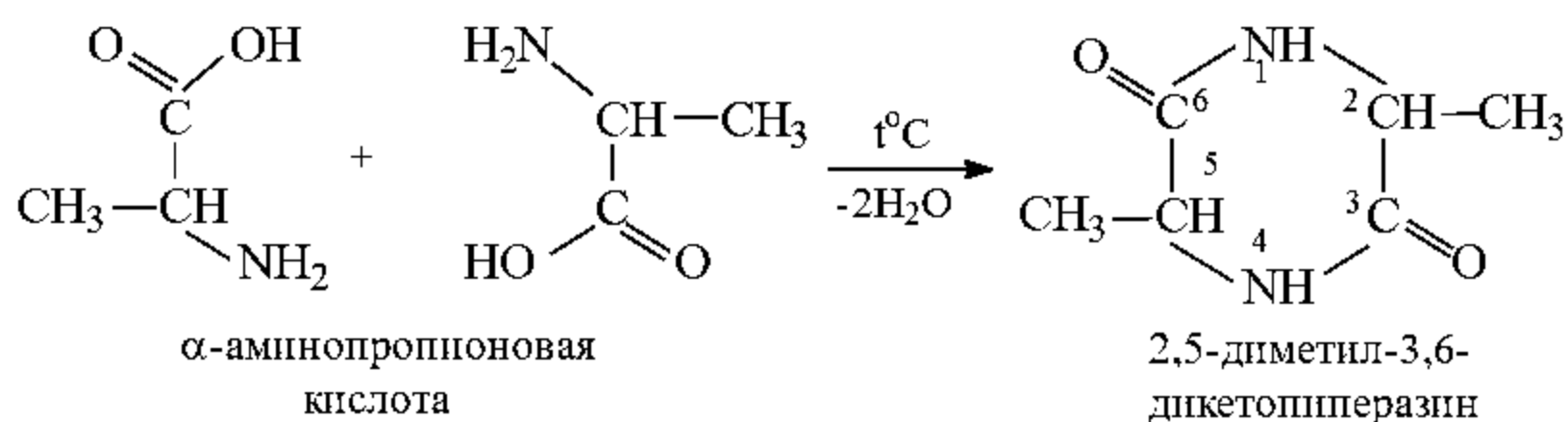
19.1.6.5. Отношение аминокислот к нагреванию

В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и аминогрупп аминокислоты при нагревании образуют различные продукты реакции.

Дегидратация аминокислот за счет внутри- или межмолекулярных взаимодействий карбоксильных групп с аминогруппами протекает с участием промежуточной электронейтральной формы аминокислот:

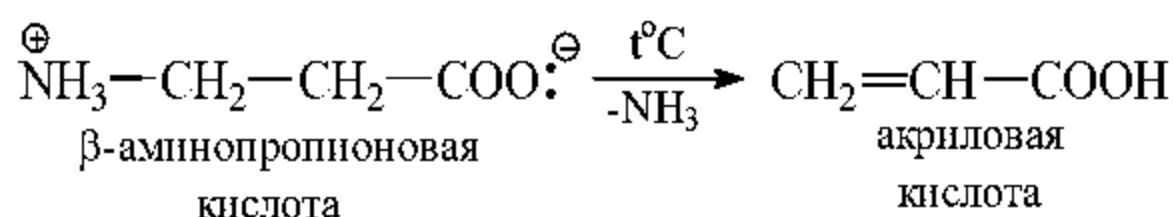


1. *α -Аминокислоты* при нагревании вступают в межмолекулярную реакцию дегидратации за счет взаимодействия карбоксильных групп с аминогруппами обеих молекул аминокислот с образованием циклического диамида — дикетопиперазина:



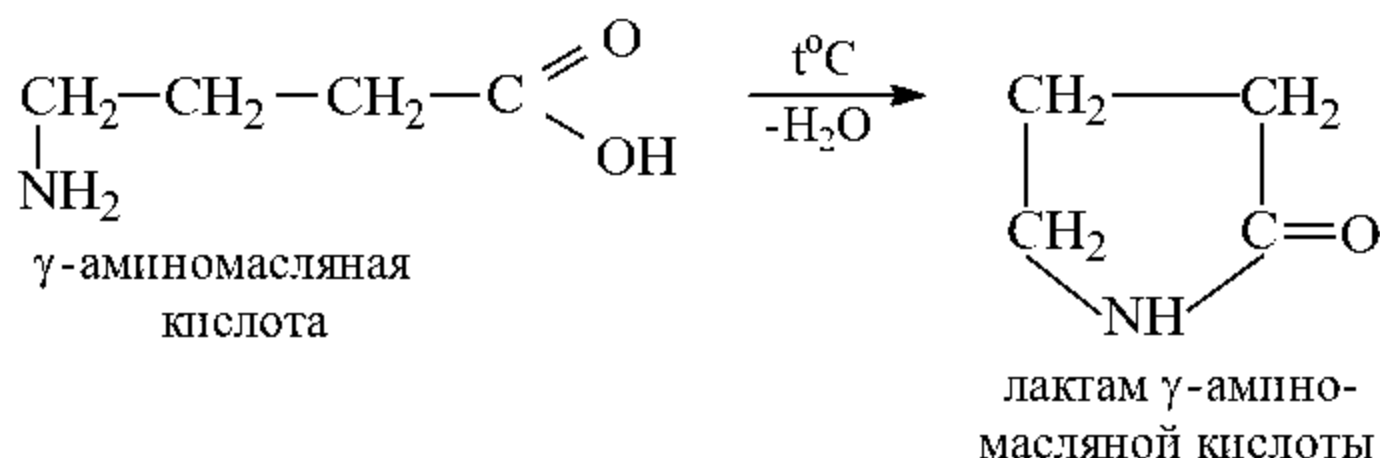
2. β -Аминокислоты при нагревании отщепляют аммиак с образованием ненасыщенной карбоновой кислоты.

Реакция элиминирования, по-видимому, протекает с участием биполярной структуры аминокислоты:

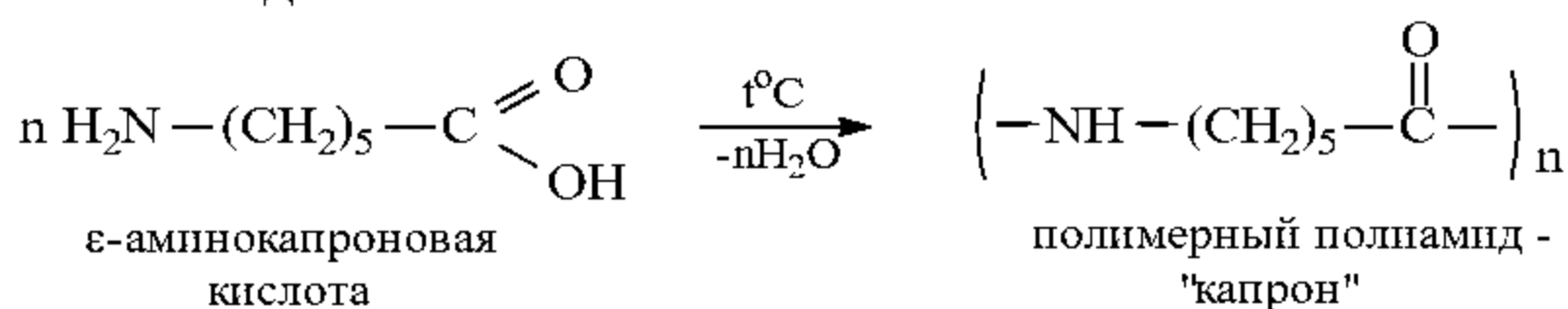


Одновременное присутствие в составе молекулы аминокислоты электрофильной аммонийной группы и карбоксилат-аниона с основными свойствами позволяет считать эту реакцию аналогом реакции термического расщепления по Гофману гидроксидов тетраалкиламмония с образованием алкенов.

3. γ - и δ -Аминокислоты при нагревании образуют соответственно пяти- и шестичленные циклические амиды-лактамы за счет внутримолекулярной реакции дегидратации при взаимодействии карбоксильной группы и аминогруппы:



4. ϵ -Аминокислоты и другие аминокислоты с более удаленным расположением между собой аминогруппы и карбоксильной группы вступают в реакцию поликонденсации с образованием полиамидов:



Амидная связь $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ в таких соединениях называется пептидной.

19.1.7. Распространение в природе и применение аминокислот

Исключительная роль аминокислот в жизнедеятельности живого организма связана в первую очередь с тем, что они входят в состав белков.

При попадании в желудочно-кишечный тракт белки пищи под действием ферментов распадаются на составляющие их аминокислоты, которые затем используются организмом для построения собственных белков — тканей, крови, кожи, волос и т. п.

При нехватке в белке одной из аминокислот он становится недостаточно полноценным и не полностью усваивается организмом.

Поэтому аминокислоты, полученные синтетическим или микробиологическим путем, должны добавляться в пищу для повышения ее полноценности. С этой целью ши-

роко используется, например, лизин, которого недостает в растительной пище (белке пшеницы).

Смеси аминокислот применяются в медицине для питания больных. Отдельные аминокислоты используют в разнообразных синтезах, в аналитической химии.

Некоторые аминокислоты применяются в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок:

Глутаминовую кислоту (E620) и ее соли (глутаматы натрия — E621, калия — E622, кальция — E623, аммония — E624, магния — E625) рекомендовано использовать в качестве усилителя вкуса, добавляя в готовые блюда и кулинарные изделия, в концентраты и консервы.

Глутамат натрия обладает и антиокислительными свойствами, в связи с чем продукты, обработанные этим антиоксидантом, дольше сохраняются без явлений окисления или прогоркания жиров.

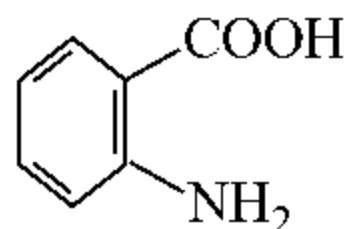
В качестве усилителя вкуса и аромата применяется также **глицин** (E640).

Динатриевую соль этилендиаминтетраацетата «Трилон Б» (E386) рекомендуется использовать в качестве антиоксиданта, синергиста антиоксидантов (за счет связывания металлов переменной валентности в комплекс), консерванта, комплексообразователя металлов, обуславливающих жесткость воды, и диспергатора.

Аналогично используется кальций-натриевая соль этилендиаминтетраацетата (E385).

L-Цистин и его натриевую и калиевую соли (E920), **L-цистин** и его натриевую и калиевую соли (E921) рекомендовано использовать для улучшения качества хлеба.

Из аминокислот, не входящих в состав белков, следует отметить **o-аминобензойную (антраниловую) кислоту**,



которая применяется в синтезе красителей и лекарственных препаратов, пищевой промышленности.

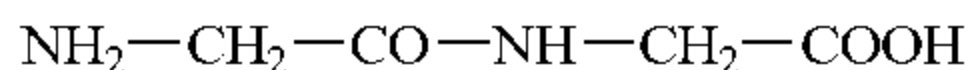
19.2. Пептиды

19.2.1. Классификация. Строение и свойства

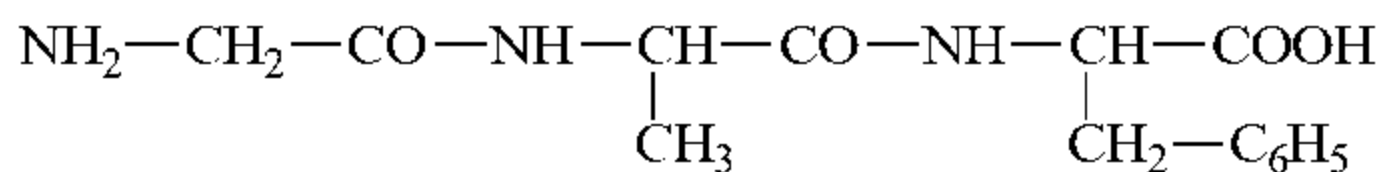
К пептидам относят соединения, молекулы которых состоят из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями, образующимися в результате взаимодействия аминогрупп и карбоксиллов аминокислот.

В зависимости от числа аминокислотных остатков в молекуле различают ди-, три-, тетрапептиды, олиго- и полипептиды. Условно считают вещества с молекулярной массой до 10 000 полипептидами, а с большей — белками.

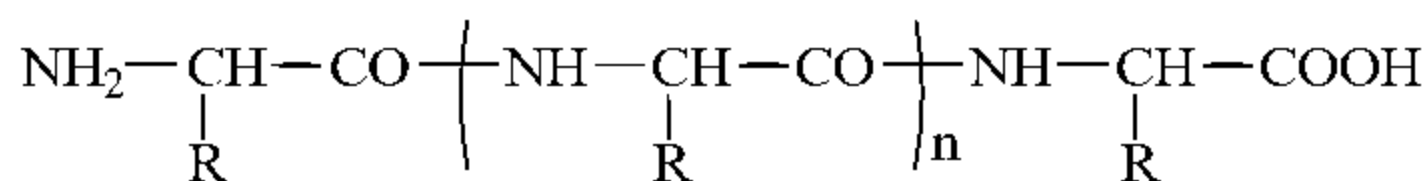
Например:



дипептид



трипептид

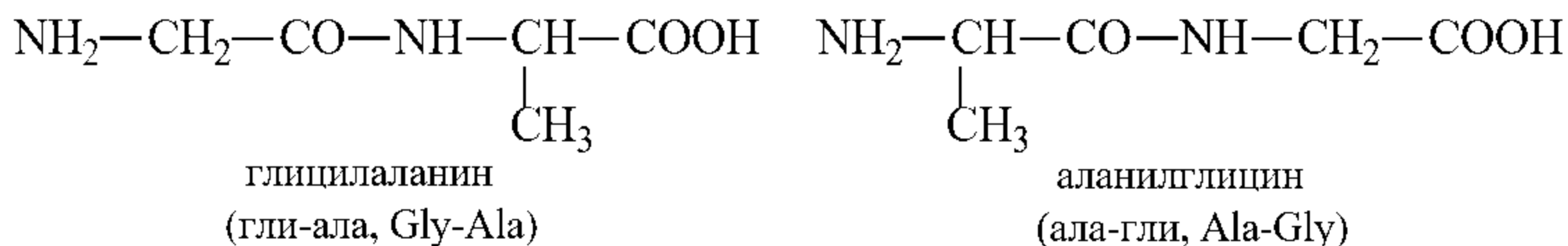


полипептид

Химическая структура молекул аминокислот и их последовательность соединения в молекуле пептида определяют его свойства.

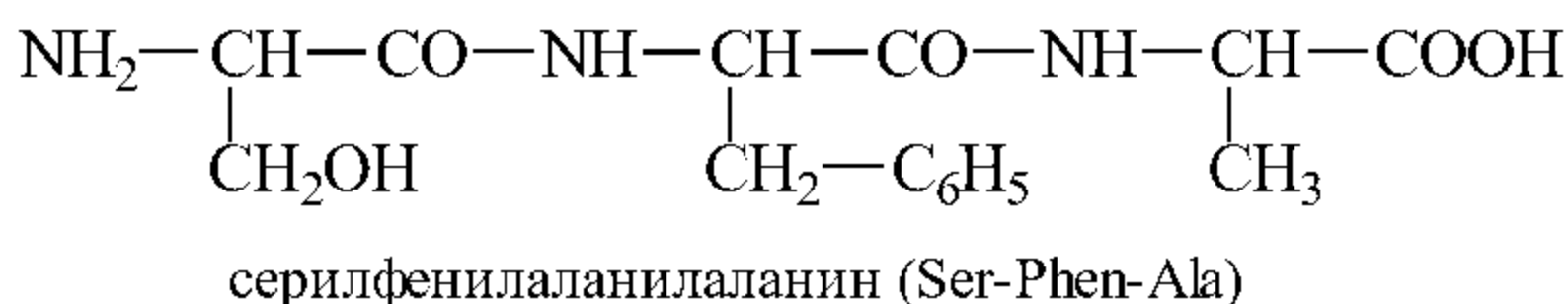
Так, при взаимодействии двух различных аминокислот (условно обозначим их через А и В) можно получить два дипептида: А–В и В–А, различающихся по своим физическим и химическим свойствам.

Например, при взаимодействии глицина и аланина могут образовываться дипептиды:



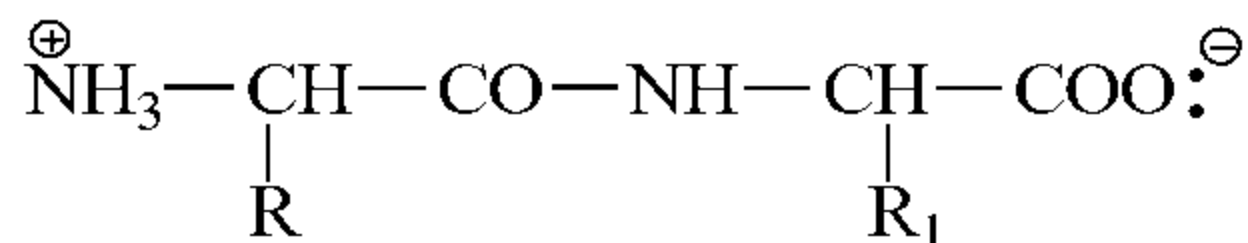
Названия пептидов производятся от названия кислотного остатка аминокислоты, прореагировавшей карбоксильной группой (ацильный радикал), и названия кислоты, реагирующей своей аминогруппой.

При написании формулы пептида молекулу изображают так, чтобы аминокислота со свободной аминогруппой (N-концевая аминокислота) находилась слева, а аминокислота со свободной карбоксильной группой (С-концевая аминокислота) — справа:



В указанном трипептиде молекула серина является N-концевой аминокислотой, а аланина — С-концевой аминокислотой.

Ди- и трипептиды представляют собой бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества биполярного строения с отрицательно заряженной карбоксильной группой у С-концевой аминокислоты и положительно заряженной аммонийной группой у N-концевой аминокислоты:



Биполярное строение олигомерных форм пептидов с цепями небольшой длины обуславливает их хорошую растворимость в воде.

Присутствие в структуре молекул аминокислот гидрофобных углеводородных радикалов уменьшает растворимость пептидов в воде.

Необходимо отметить, что ионизированные функциональные группы в пептидах (при отсутствии в составе аминокислот других полярных функциональных групп) могут быть только у концевых аминокислот, поэтому с ростом молекулярной массы пептида доля ионных взаимодействий между молекулами уменьшается, а увеличивается вклад сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей между NH- и C=O-группами.

При наличии в структурах молекул аминокислот дополнительных полярных функциональных групп ($-\text{COO}^\ominus$, «пиридинового» азота и др.) дополнительно проявляются межмолекулярные ион-ионные взаимодействия и водородные связи.

Химические свойства пептидов определяются присутствием в структуре молекул α-аминокислот пептидных связей, концевых аминогруппы и карбоксильной группы, которые (в зависимости от кислотности раствора) могут быть в свободном или ионизирован-

ном состоянии, а также дополнительными функциональными группами (в том числе и других классов соединений) в составе углеводородного радикала.

Свойства аминогруппы N-концевой аминокислоты и свойства карбоксильной группы C-концевой аминокислоты аналогичны свойствам этих групп аминокислот и рассмотрены в разделе «Аминокислоты», а наличие пептидных связей вызывает кислотный, щелочной или ферментативный гидролиз пептидов до аминокислот.

19.2.2. Определение последовательности расположения аминокислот в пептидах

Используемый способ определения последовательности расположения аминокислот заключается в обработке пептидов специальными химическими реагентами, вступающими в реакции только со свободной NH_2 -группой N-концевой аминокислоты или карбоксильной группой C-концевой аминокислоты.

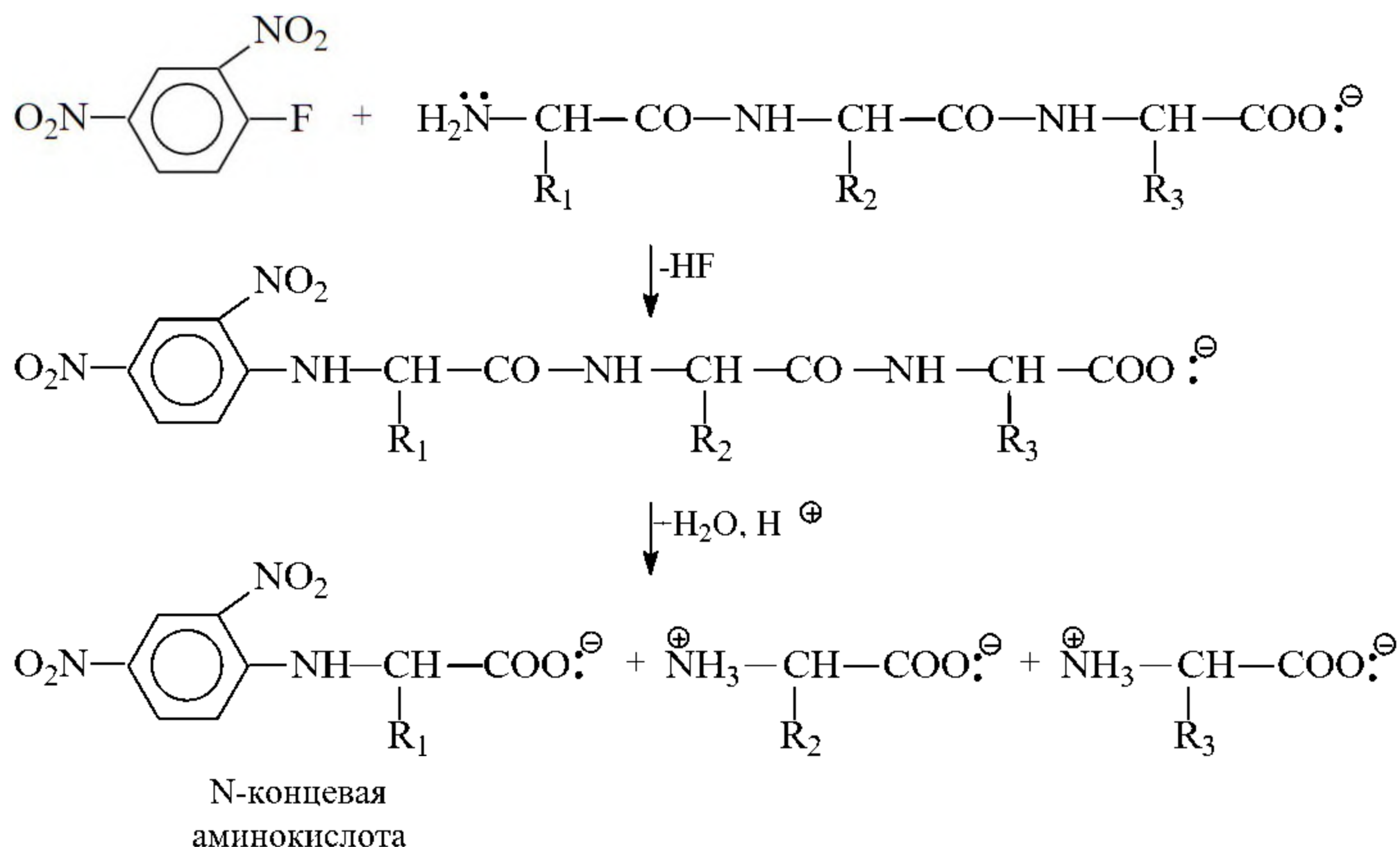
Последующий гидролиз пептидных связей приводит к образованию свободных аминокислот и аминокислот с химически модифицированными NH_2 - и COOH -группами.

Анализируя состав продуктов гидролиза, идентифицируют концевые аминокислоты.

Отщепляя от молекулы пептида N-концевые аминокислоты аминопептидазами, а C-концевые — карбоксипептидазами, повторяют анализ на новые концевые аминокислоты пептида меньшей молекулярной массы и т. д.

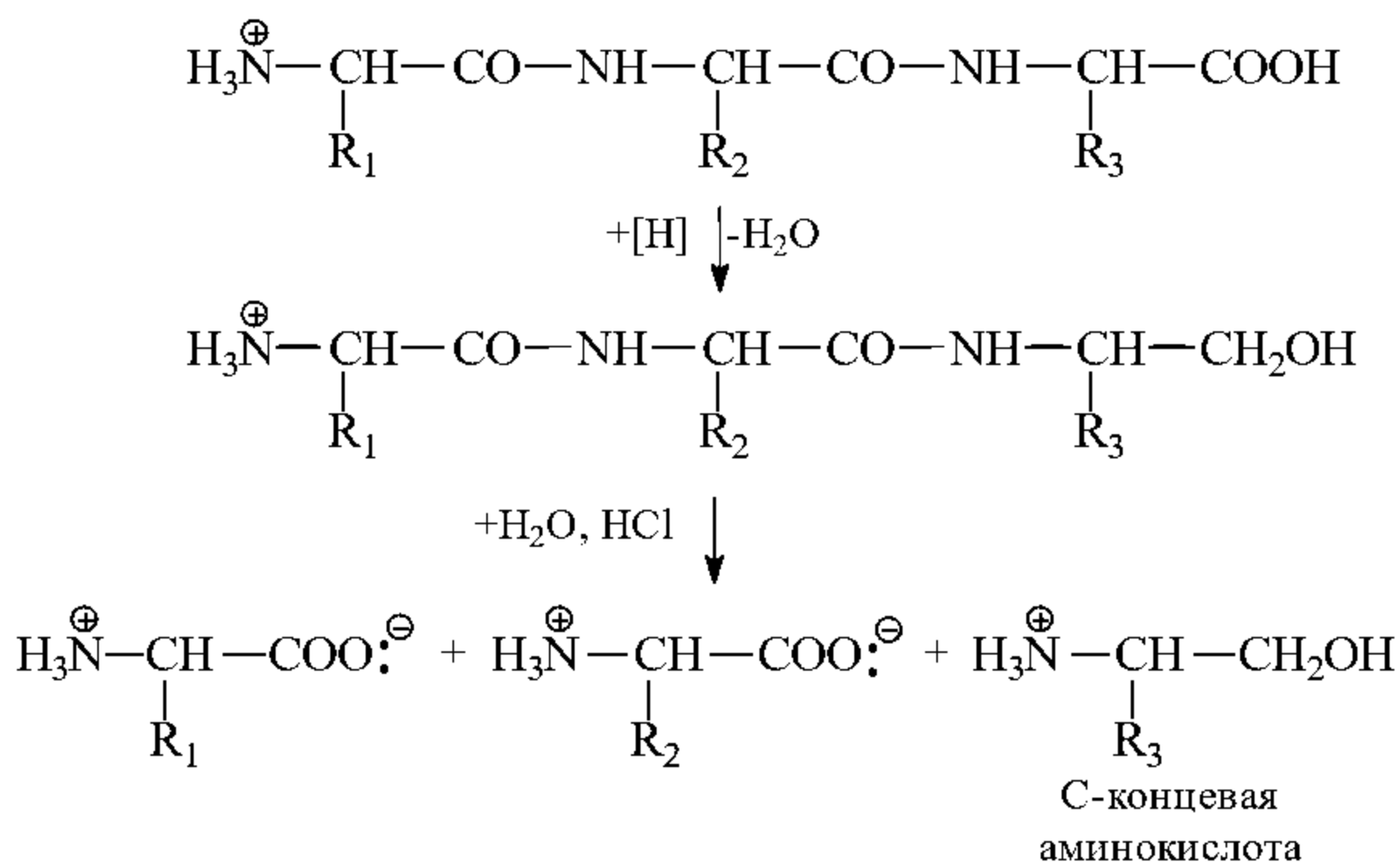
Многократное повторение этого способа позволяет определить последовательность соединения аминокислот в анализируемом пептиде.

Для химического связывания NH_2 -группы N-концевой аминокислоты используют 2,4-динитрофторбензол, в котором в присутствии нуклеофильной NH_2 -группы замещается активированный электроноакцепторными заместителями атом фтора:



Для определения C-концевой аминокислоты ее карбоксильную группу можно восстановить до спиртовой с использованием, например, литийборгидрида (LiBH_4).

Анализ продуктов гидролиза пептида с восстановленной карбоксильной группой позволяет определить C-концевую аминокислоту:



19.2.3. Синтез пептидов

Пептиды заданного строения невозможно синтезировать конденсацией α -аминокислот, так как уже при реакции только двух различных аминокислот образуются четыре различных пептида.

Так, при конденсации глицина и аланина могут быть получены дипептиды: ала-ала, гли-гли, ала-гли и гли-ала.

Для направленного синтеза пептидов заданного строения используется активация (повышение реакционной способности) функциональных групп, участвующих в синтезе, и дезактивация не участвующих в реакции функциональных групп уменьшением их реакционной способности (защита функциональных групп).

Активацию карбоксильной группы проводят ее превращением в хлорангидридную или ангидридную группы.

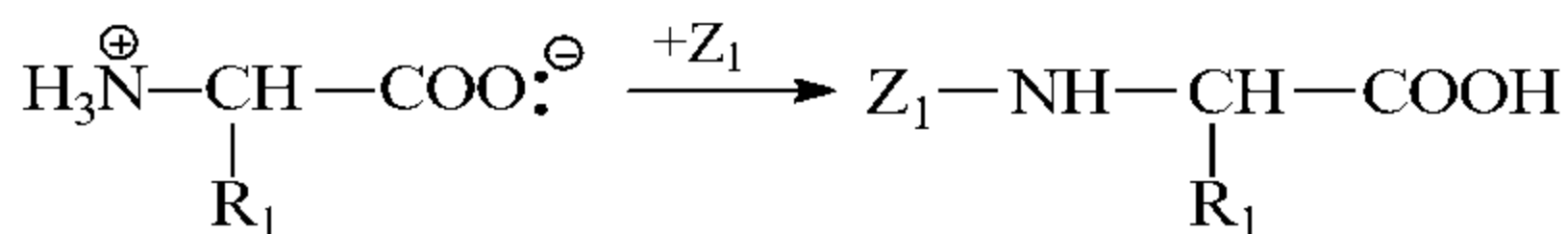
Для защиты карбоксильной группы ее этерифицируют в сложноэфирную с минимальной ацилирующей способностью (например, эфир трет-бутилового спирта).

Защиту аминогруппы проводят с использованием реакции ацилирования. Для проведения последующего гидролиза ацилированной аминогруппы в более мягких условиях, по сравнению с гидролизом пептидных связей, в качестве реагента используют ак-

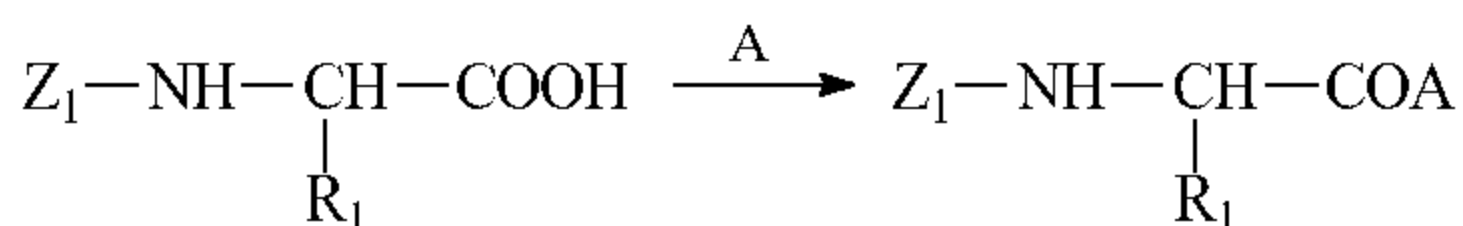
тивированный хлорангидрид общей формулы $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$.

Например, для получения дипептида $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}_1}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{R}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ необходимо:

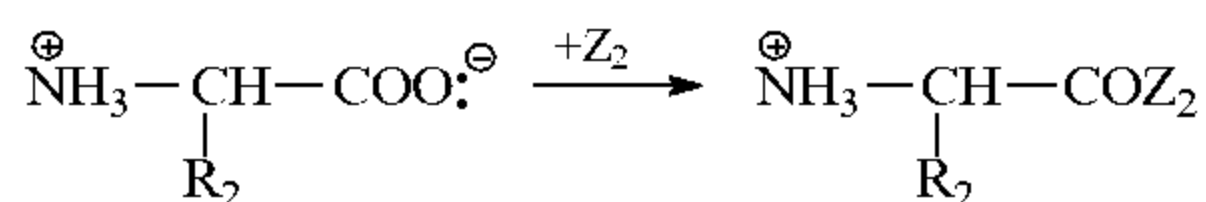
- 1) защитить аминогруппу предыдущей аминокислоты



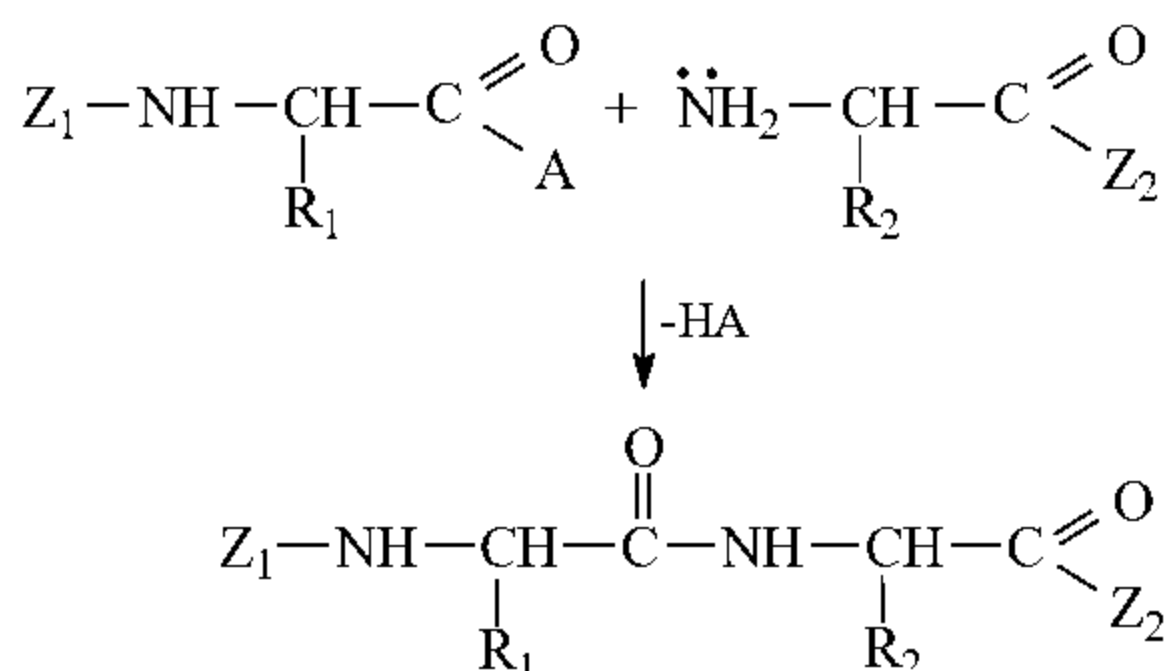
- 2) активировать карбоксильную группу предыдущей аминокислоты



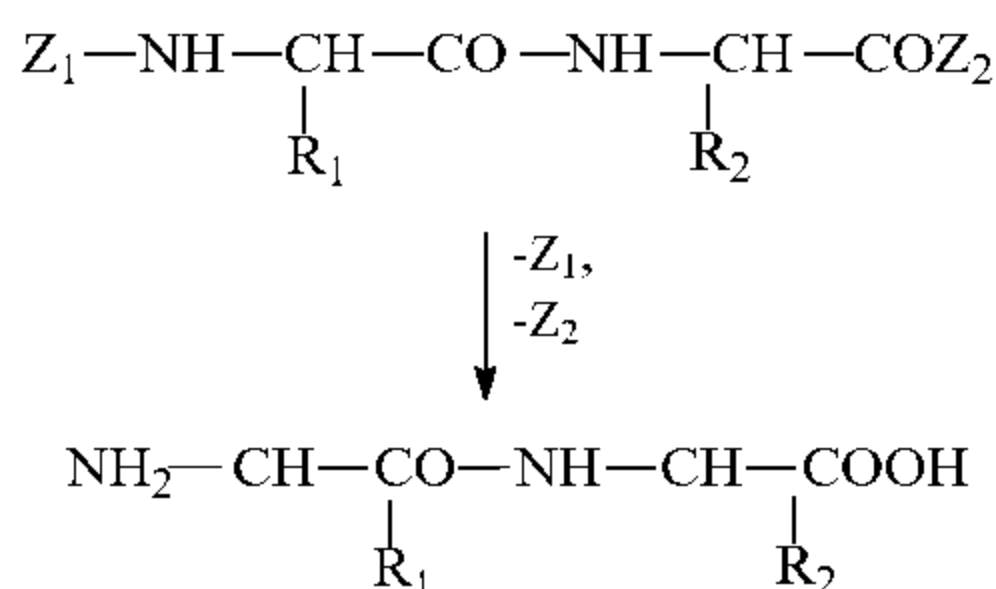
3) защитить карбоксильную группу последующей аминокислоты



4) провести конденсацию полученных производных



5) удалить защитные группы из молекулы полученного пептида



Для синтеза полипептидов этот процесс многократно повторяется.

Рассмотренный пример синтеза дипептида, а тем более полипептидов показывает сложность и длительность этого процесса.

В настоящее время этот процесс автоматизирован с использованием твердофазного метода.

19.2.4. Распространение в природе и применение пептидов

В природе пептиды встречаются в организмах животных и человека, являясь чаще всего продуктами распада белков.

Таков, например, трипептид глутатион, выделенный первоначально из мускульной ткани, затем он был обнаружен во многих животных клетках.

Многие пептиды обладают биологической активностью, являясь антибиотиками (например, декапептид грамицин С), гормонами (гормоны гипофиза окситоцин, вазопрессин и др.), токсинами, ингибиторами ферментов, переносчиками катионов и анионов через биологические мембраны и др.

Важнейшим пептидом является инсулин — гормон поджелудочной железы, снижающий содержание сахара в крови. Недостаток инсулина вызывает сахарный диабет.

Пептиды с антибиотической и гормональной активностью применяют в медицине и сельском хозяйстве.

19.3. Белки

Белками, или белковыми веществами (протеинами), называются высокомолекулярные органические соединения, молекулы которых построены из остатков

α-аминокислот. Количество последних может колебаться очень сильно и достигать иногда нескольких тысяч.

Белки играют исключительную роль в жизни живого организма, выполняя весьма разнообразные функции. Из них состоит основная масса протоплазмы клеток, они выполняют каталитические, строительные, энергетические, обменные, защитные и многие другие функции.

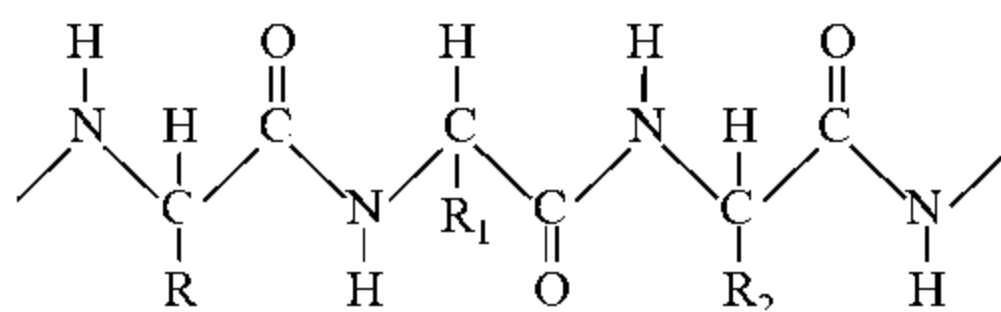
Белками являются и многие важнейшие физиологически активные соединения: ферменты, некоторые гормоны и антибиотики, другие вещества.

Белки являются необходимой составной частью пищевого рациона человека и животных. Пищевая ценность белков в первую очередь определяется их аминокислотным составом.

Несмотря на разнообразие в строении и функциях, элементный состав белковых веществ колеблется незначительно (в % на сухую массу): 50–55 С; 6,5–7,3 Н; 21,5–23,5 О; 15–17,5 N; 0–2,5 S. Некоторые белки содержат в небольших количествах фосфор, селен, металлы (железо, цинк, медь).

19.3.1. Строение белков

Согласно общепринятой теории макромолекула белка состоит из остатков α-аминокислот, связанных между собой пептидными связями, и является полиамидом:



Впервые мысль о пептидных связях была высказана выдающимся русским биохимиком А. Я. Данилевским (1838–1923).

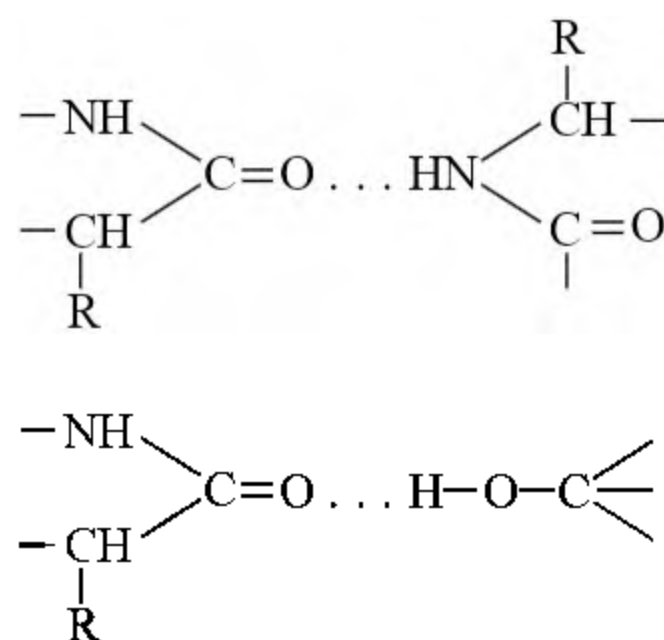
Состав и последовательность расположения аминокислотных остатков в молекуле белка могут быть различными, вследствие чего разнообразие белков поистине безгранично.

Пептидные связи являются не единственными видами связей в белках.

Отдельные пептидные цепи или их участки могут быть связаны между собой дисульфидными (–S–S–), солевыми и водородными связями.

Солевые связи образуются между свободными аминогруппами (например, N-концевая аминогруппа, расположенная на одном конце полипептидной цепи или ε-аминогруппы лизина) и свободными кислотными группами (C-концевая карбоксильная группа полипептидной цепи, свободные карбоксильные группы двухосновных аминокислот).

Водородные связи в белках могут возникать между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода амидной группы, а также за счет водорода гидроксигрупп гидроксикаминокислот и кислорода пептидных групп:



В молекуле белка существуют также и некоторые другие виды взаимодействия.

Если определение аминокислотного состава белка может быть проведено относительно быстро, то выяснение последовательности соединения аминокислотных остатков — задача исключительно сложная.

Выдающимся достижением в этой области было установление структуры и синтез гормона инсулина (Сенглер, 1963), состоящего из остатков 51 аминокислоты и имеющего молекулярную массу 5733 (рис. 30). Сочетанием из двух и трех букв на рисунке условно обозначаются остатки аминокислот.

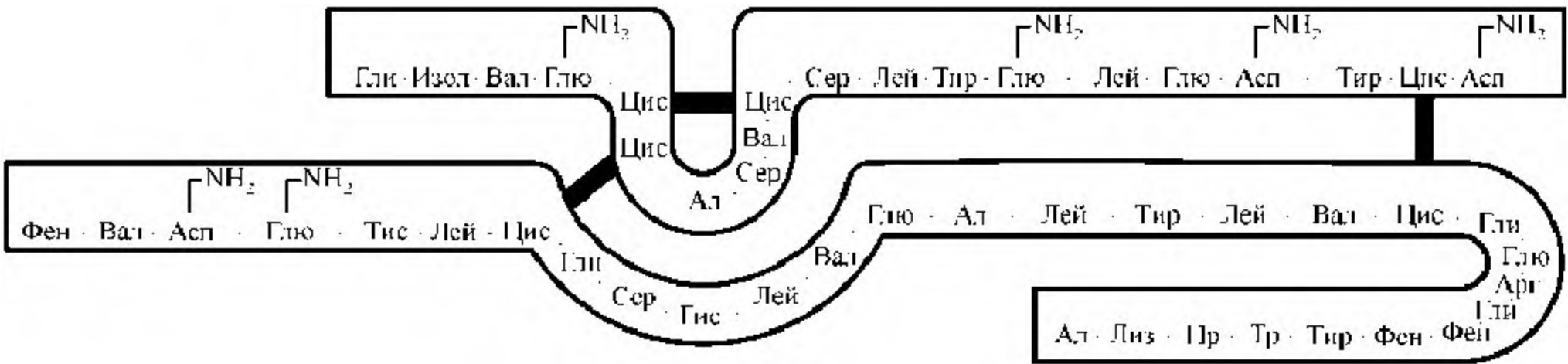


Рис. 30

Строение молекулы инсулина (черным показаны дисульфидные связи)

В настоящее время известны состав и последовательность соединения аминокислотных остатков пептидных цепей ряда белков.

Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белковых молекул.

Все белки, независимо от того, к какой группе они относятся и какие функции выполняют, построены из относительно небольшого набора (обычно 20) аминокислот.

Эти структурные компоненты, или, как их иногда называют, «строительные блоки», расположены в различной, но всегда строго определенной для данного вида белка последовательности.

Под первичной структурой белка понимают вид, число и последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

Полипептидные цепи имеют спиралевидную или зигзагообразную конфигурацию, которая поддерживается с помощью водородных связей, она называется вторичной структурой белковой молекулы (рис. 31).

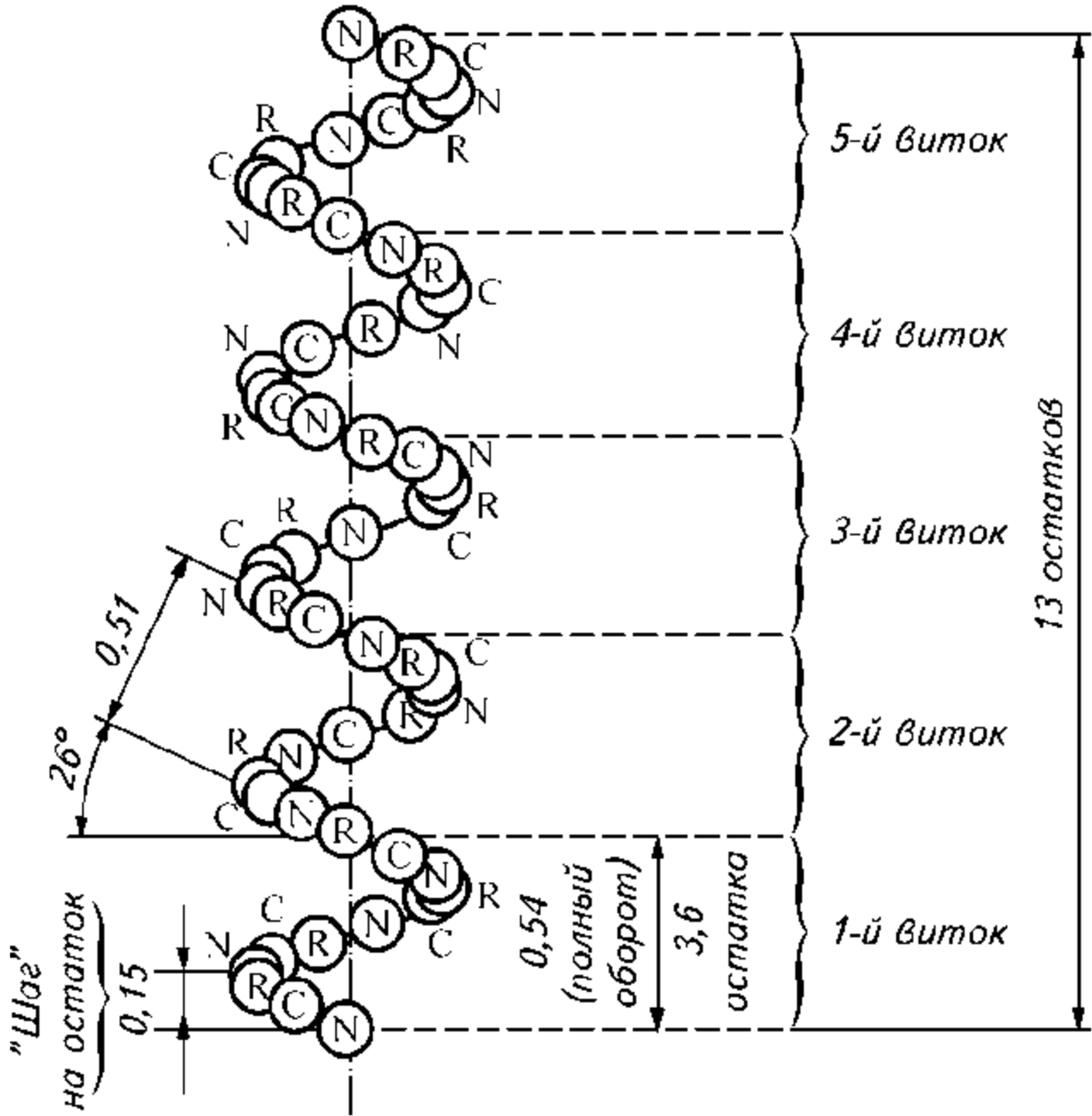


Рис. 31

Вторичная структура белковой молекулы

Полипептидная спиралевидная цепочка может быть по-разному расположена в пространстве.

Это пространственное расположение, или, как иногда говорят, «упаковка», получило название третичной структуры (рис. 32).



Рис. 32

Молекулярная модель белка миоглобина

Следует отметить, что «свертывание» полипептидной цепи с образованием третичной структуры происходит не хаотично, а в строго определенном порядке, и любые изменения в третичной структуре влияют на биологическую активность белков.

В отдельных случаях молекулы состоят из нескольких полипептидных цепочек, связанных между собой водородными, ионными и некоторыми другими нековалентными видами связей. В определенных условиях они способны диссоциировать на более мелкие «субмолекулы», которые могут опять соединяться в первоначальную молекулу.

Такое объединение нескольких частиц с третичной структурой получило название четвертичной структуры. Однако далеко не у всех белков мы встречаем все четыре уровня структурной организации.

Строение белков, их физические и биологические свойства во многом определяются свойствами углеводородных радикалов α -аминокислот.

В соответствии с гидрофобно-гидрофильными свойствами углеводородных радикалов и наличием в их составе функциональных групп различной степени ионогенности α -аминокислоты подразделяют на три группы:

- аминокислоты с неполярными (углеводородными) радикалами: глицин, аланин, фенилаланин, валин, лейцин, изолейцин, пролин;
- аминокислоты с неионогенными полярными функциональными группами ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{NH}-$, $-\text{CONH}_2$) в составе углеводородного радикала: серин, треонин, цистеин, метионин, триптофан, аспарагин, глутамин;
- аминокислоты с ионогенными высокополярными функциональными группами

($-\text{COO}^\ominus$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^\ominus$, $-\text{NH}_3^\oplus$, $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH}_2^\oplus \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, >NH^\oplus) в составе углеводородного радикала: аспа-

рагиновая кислота, глутаминовая кислота, тирозин, лизин, аргинин, гистидин.

Белки, образованные α -аминокислотами с углеводородными радикалами, обладают гидрофобными свойствами и не растворяются в воде.

Макромолекулы этих белков имеют вытянутое нитевидное (фибрилярное) строение, поскольку углеводородные радикалы слабо притягиваются друг к другу из-за отсутствия в их структуре полярных функциональных групп.

Белки этого типа не участвуют в биохимических превращениях и выполняют в организме роль опорных и защитных макромолекул.

Примерами белков указанного строения являются шерсть, шелк, коллаген и найденный в мышечных связках эластин.

Неионогенные полярные функциональные группы в углеводородных радикалах α -аминокислот увеличивают гидрофильные свойства белков и повышают их растворимость в воде.

Функциональные группы аминокислот участвуют в биохимических процессах организма и определяют другие биологические свойства белков. Белки с α -аминокислотами второй группы входят в состав ферментов и имеют глобулярное строение из-за межмолекулярных взаимодействий функциональных групп в углеводородных радикалах.

Ионогенные полярные группы в углеводородных радикалах аминокислот еще в большей степени повышают гидрофильные свойства белков, а межмолекулярные связи способствуют образованию глобул.

Ионогенные полярные функциональные группы обеспечивают кислотные и основные свойства белка, проявляющиеся в ферментативном катализе соответствующих химических реакций.

19.3.2. Выделение и свойства белков

Белки экстрагируют из белоксодержащего материала водой, растворами солей, щелочей, кислот, водно-спиртовыми растворами. Полученный таким образом продукт обычно содержит значительное количество примесей.

Для дальнейшего выделения и очистки белка раствор обрабатывают солями (высаливание), насыщают спиртом или ацетоном, нейтрализуют.

При этом выделяется соответствующая фракция белка. Выделить белок в неизменном состоянии очень трудно, для этого необходимо соблюдать целый ряд условий: низкая температура, определенная реакция среды и т. д.

Выделенные и очищенные белки имеют в большинстве случаев вид белых порошков или сохраняют природную форму (например, белки шерсти).

Многие белки растворимы в воде, щелочах, кислотах, но нерастворимы в органических растворителях.

В растворах белки представляют собой высокомолекулярные коллоиды и обладают многими свойствами коллоидных растворов.

Белки относятся к амфотерным электролитам, так как они содержат аминные и карбоксильные группы: в щелочном растворе проявляют кислотные свойства, в кислом — основные.

Поэтому при пропускании электрического тока через щелочной раствор белка его молекулы будут двигаться к аноду, а при пропускании через кислый раствор — к катоду.

Однако при определенной для каждого белка реакции среды количество положительных и отрицательных зарядов в молекуле белка будет одинаковым, и белковые молекулы не будут передвигаться ни к катоду, ни к аноду.

Такое значение pH среды называется изоэлектрической точкой. Это одна из основных констант белка.

При воздействии сильных кислот и щелочей, высоких температур и некоторых других факторов белки денатурируют. Денатурация белка — хорошо знакомый процесс, который можно, например, наблюдать при варке куриного яйца. При денатурации нарушается структура белка (вторичная, третичная, четвертичная), изменяются его физико-химические свойства.

Под воздействием кислот, щелочей или протеолитических ферментов белковые вещества распадаются с образованием в конечном итоге смеси α -аминокислот.

Гидролиз протекает ступенчато, образуя все более и более простые продукты:

Белок \rightarrow альбумозы (пептоны) \rightarrow полипептиды \rightarrow дипептиды \rightarrow α -аминокислоты.

19.3.3. Цветные реакции белков

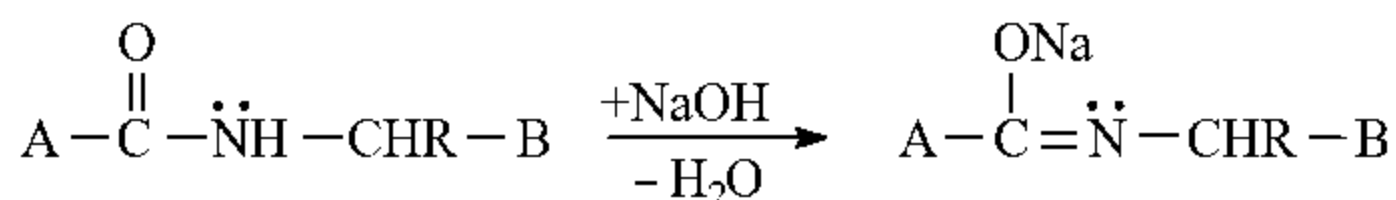
Для белков характерны некоторые цветные реакции, связанные с наличием в макромолекуле определенных функциональных групп и группировок.

19.3.3.1. Биуретовая реакция

При обработке белка концентрированным раствором щелочи и насыщенным раствором CuSO_4 образуется фиолетовое окрашивание.

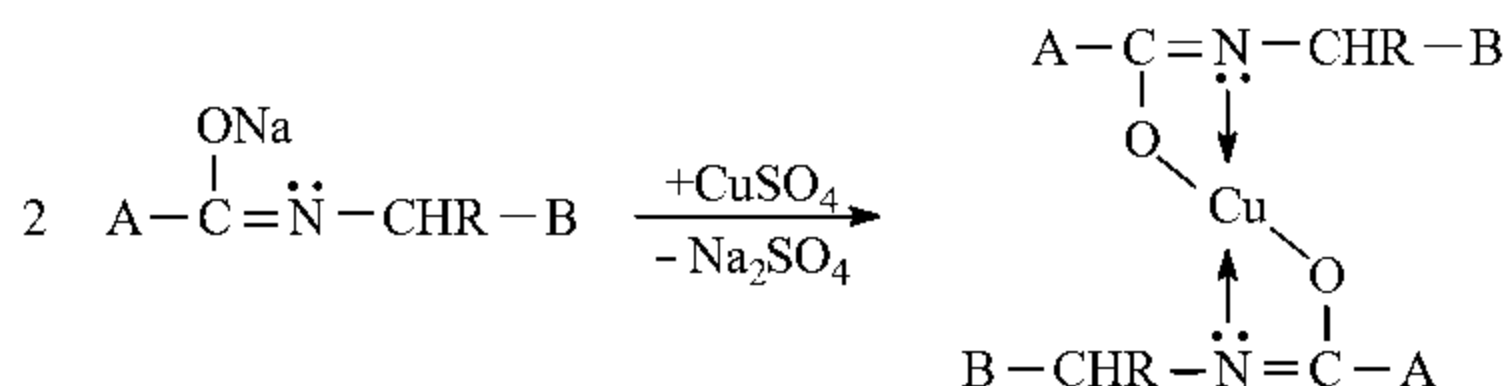
Реакция связана с наличием в макромолекуле белка пептидных связей и состоит из следующих стадий:

1) енолизация пептидных связей



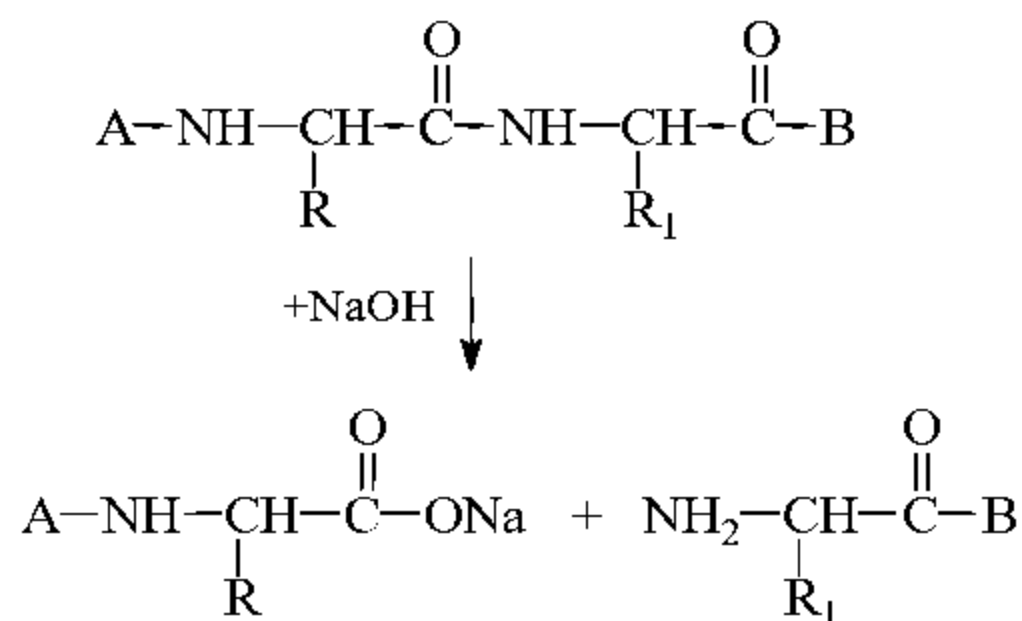
(где А и В — фрагменты макромолекулы белка)

2) комплексообразование

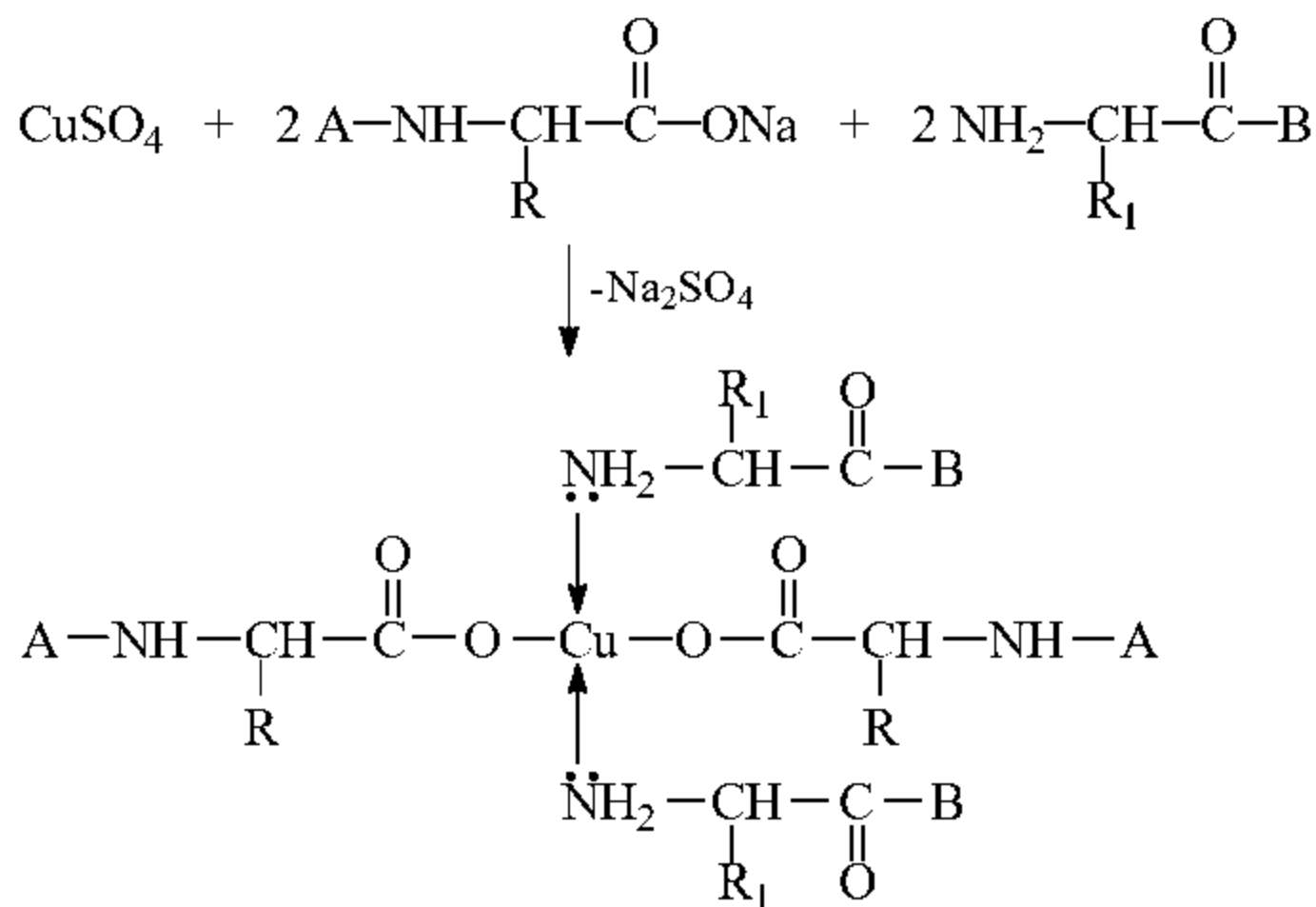


В условиях анализа возможны и другие реакции:

1) гидролиз белка



2) комплексообразование

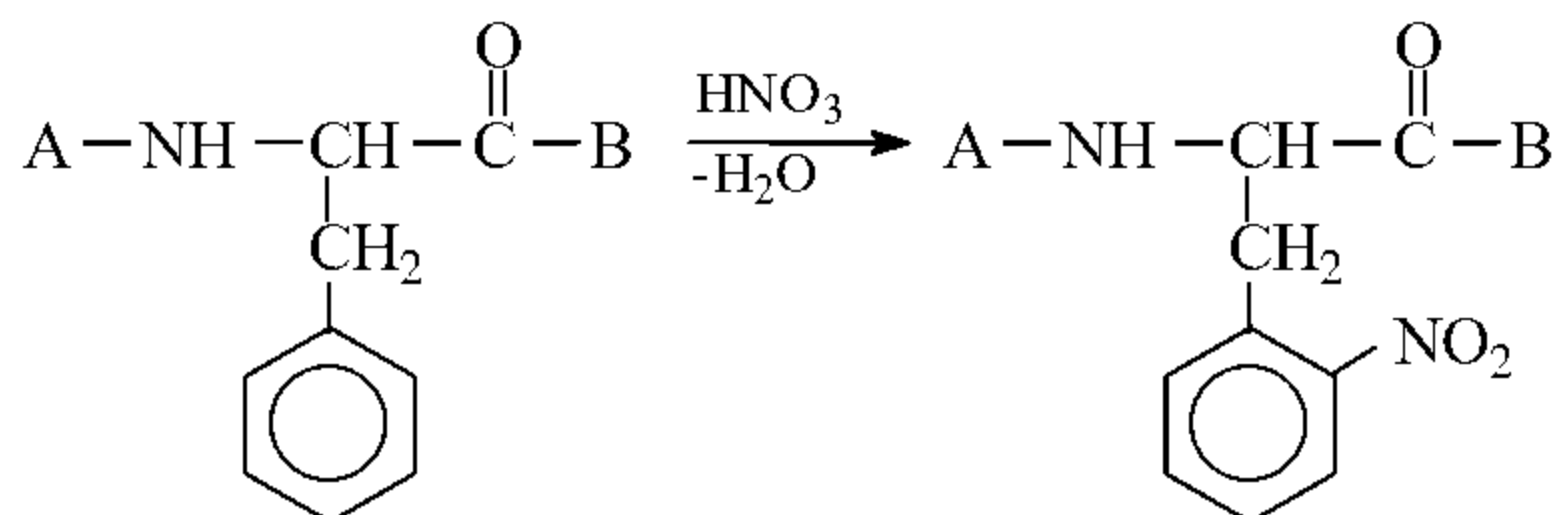


комплекс фиолетового цвета

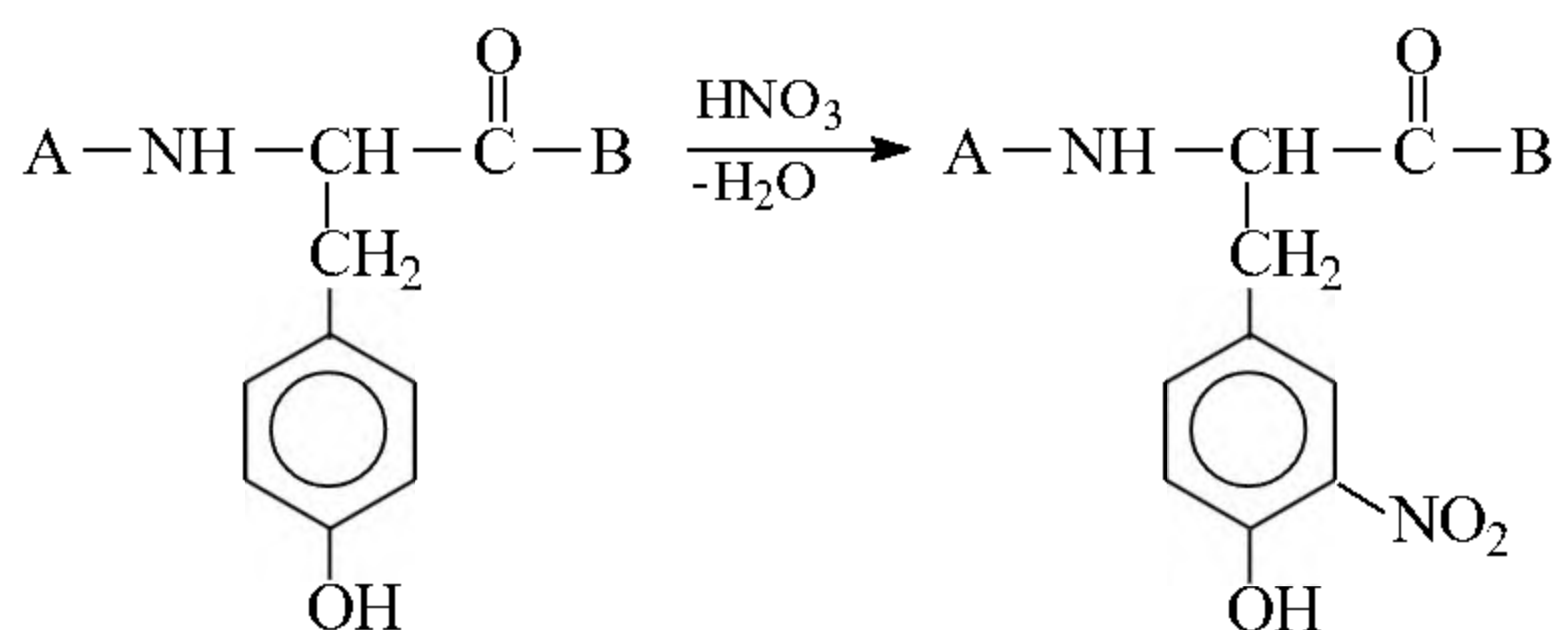
19.3.3.2. Ксантопротеиновая реакция

При действии на белок концентрированной азотной кислоты образуется желтое окрашивание.

Реакция связана с наличием в белке ароматических колец:



орто- и пара-нитро-
изомеры ароматического
фрагмента макромолекулы
белка

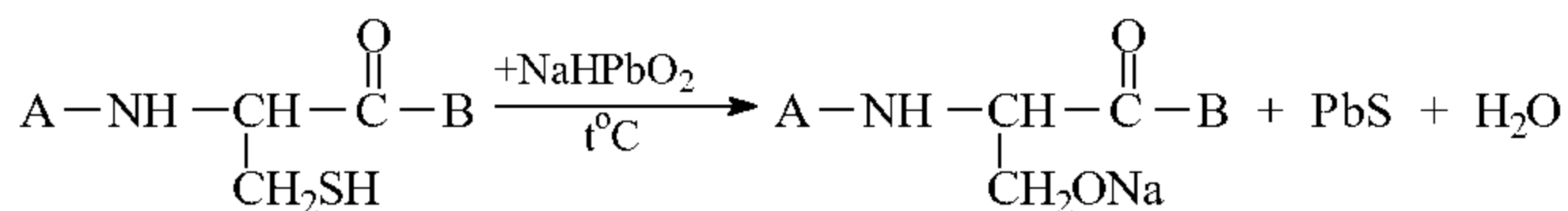


орто-нитрофенольный
фрагмент в макромолекуле
белка

Образующиеся нитроароматические фрагменты в структуре макромолекулы белка придают желтый цвет продуктам реакции.

19.3.3.3. Сульфгидрильная реакция

При нагревании белка с раствором плюмбита (соль H_2PbO_2) выпадает черный осадок сульфида свинца из-за наличия в макромолекуле белка сульфгидрильных групп:



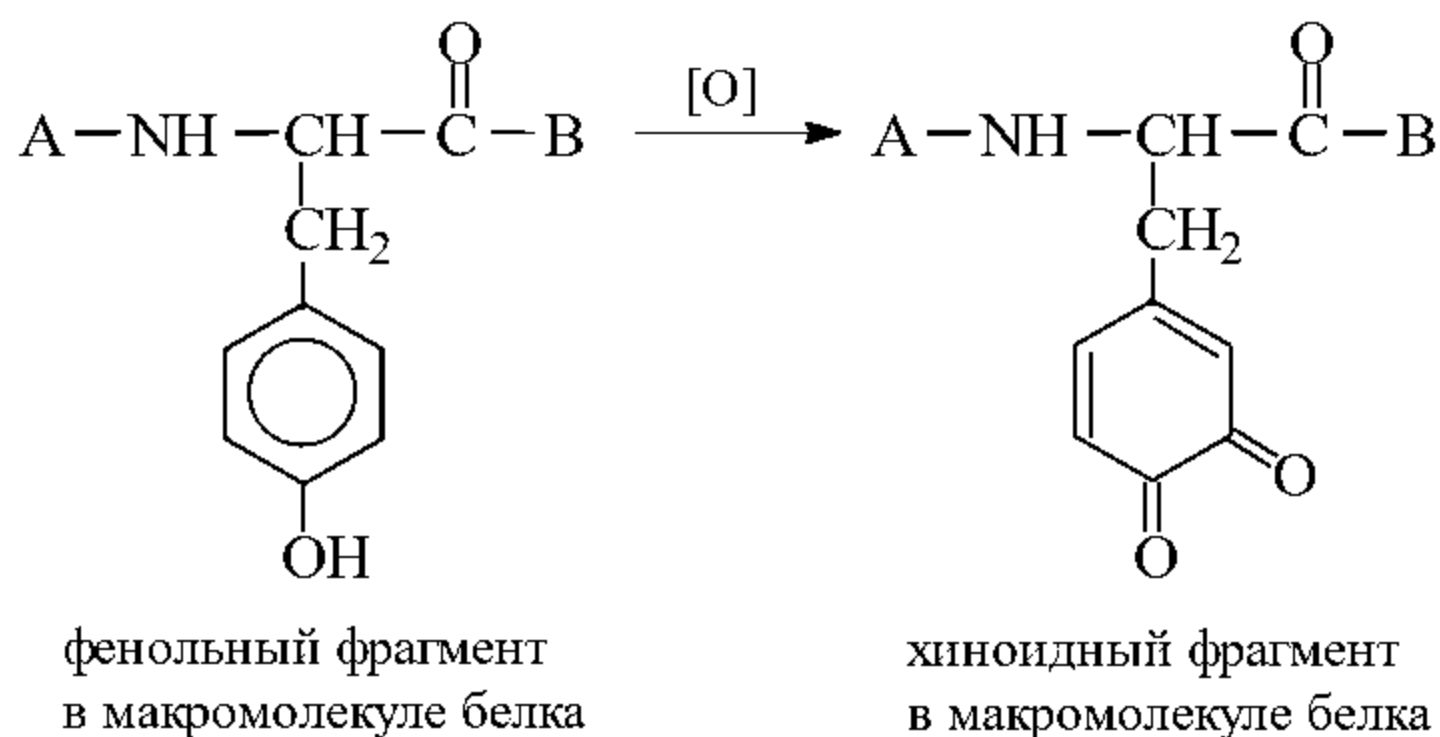
19.3.3.4. Реакция Миллона

Взаимодействие белка с реактивом Миллона (раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и HgNO_3 в разбавленной HNO_3 с примесью HNO_2) при слабом нагревании дает сначала желтое или розовое окрашивание, а затем — вишнево-красное (Э. Миллон, 1849 г.).

Реакция связана с присутствием в белке аминокислоты тирозина, содержащей фенольную группу.

В условиях реакции реактив Миллона обладает окислительными свойствами и приводит к образованию различных окрашенных продуктов окисления фенольных группировок.

Одна из многочисленных реакций окисления имеет вид:



Появление в структуре макромолекулы белка хромофной орто-хиноидной группировки приводит к появлению красного окрашивания продукта реакции (орто-хинон имеет красный цвет).

19.3.4. Классификация белков

Белки подразделяются на протеины (простые белки), состоящие только из остатков аминокислот, и сложные белки (протеиды), которые при гидролизе дают аминокислоты и вещества небелковой природы (фосфорную кислоту, углеводы, липиды, гетероциклические соединения, нуклеиновые кислоты).

Протеины составляют основу запасных веществ семян, а протеиды — основу ядер, протоплазмы клеток.

Протеины и протеиды разделяются на ряд подгрупп.

1. Протеины.

Альбумины — белки, имеющие сравнительно небольшую молекулярную массу, хорошо растворяются в воде. Из водных растворов высаливаются насыщенным раствором сернокислого аммония, при нагревании свертываются (денатурируют). Белок яйца — типичный представитель альбуминов. Многие из них получены в кристаллическом состоянии.

Глобулины — белки, нерастворимые в чистой воде, но растворимые в теплом 10%-ном растворе NaCl. Чистый глобулин извлекают, разбавляя солевой раствор большим количеством воды. Глобулины — самые распространенные белки, входят в состав мышечных волокон, крови, молока, яиц, семян.

Проламины незначительно растворимы в воде. Растворяются в 60–80%-ном водном этиловом спирте. При гидролизе проламинов образуется в большом количестве аминокислота пролин. Характерны для семян злаков.

Глютеины — растворимы только в 0,2%-ной щелочи. Найдены в семенах пшеницы, риса, кукурузы.

Протамины — обнаружены только в молоках рыб. Являются сильными основаниями. Совершенно не содержат серы.

Протеноиды — нерастворимые белки, входящие в состав шелка, волос, рогов, ногтей, копыт и сухожилий. Имеют нитевидную (фибрилярную) форму молекул. Содержат серу.

Фосфопротеины — содержат фосфорную кислоту. Играют большую роль в питании молодого организма. Примером их является казеин — белок молока.

2. Протеиды.

Сложные белки делятся на группы в зависимости от состава их небелковой части, которая называется простетической группой.

Липопротеиды — гидролизуются на простой белок и липиды. Липопротеиды содержатся в большом количестве в составе зерен хлорофилла и протоплазмы клеток.

Гликопротеиды — гидролизуются на простые белки и высокомолекулярные углеводы. Не растворяются в воде, но растворяются в разбавленных щелочах. Содержатся в различных слизистых выделениях животных.

Хромопротеиды — гидролизуются на простые белки и красящие вещества. Например, гемоглобин крови распадается на белок глобин и сложное азотистое основание, содержащее железо.

Нуклеопротеиды — гидролизуются на простые белки (обычно протамины, или гистоны) и нуклеиновые кислоты.

19.3.5. Применение белков

Исключительная роль белковых веществ в животных организмах, ряд их ценных технических свойств превратили белок в незаменимый продукт питания и важный вид сырья для многих отраслей промышленности.

Все возрастающую роль играет производство биологически активных белковых препаратов: ферментов, гормонов, антисывороток, кровезаменителей.

Белок является самой важной и в то же время наиболее дефицитной частью пищи. Суточная потребность в белке взрослого человека — 100–150 г.

Основное качество пищевого белка — его способность снабжать организм необходимым количеством аминокислот.

По аминокислотному составу пищевые белки делятся на две группы: полноценные (содержащие все необходимые для организма животных и человека аминокислоты) и неполноценные (в последних часть незаменимых аминокислот или полностью отсутствует, или присутствует в незначительном количестве).

Отсюда следует, что при организации правильного питания нужно учитывать не только количество, но и качество белка. Более того, необходимое для человека количество белка во многом зависит от его качества.

Главными и наиболее ценными источниками белка животного происхождения являются: молоко и молочные продукты (творог, сыр), яйца, рыба, мясо и получаемые из них продукты.

Источники белков растительного происхождения — зерновые продукты (мука, крупа, макароны, бобовые).

Овощи относительно бедны белком, но их следует учитывать как дополнительный источник белков; кроме того, они способствуют лучшей усвояемости белков.

Несмотря на обилие и разнообразие источников пищевого белка, население ряда стран испытывает острый белковый голод.

Один из путей устранения белкового дефицита — поиски новых их источников. В настоящее время проводятся исследования по более эффективному использованию дешевого растительного белка, применяемого для кормления скота; получению белков из микробиологического сырья.

ГЛАВА 20. УГЛЕВОДЫ

20.1. Определение. Классификация

К углеводам (сахарам) относят органические вещества, содержащие в своем составе две и более гидроксильные группы и оксогруппу.

По природе функциональных групп углеводы являются полигидроксиоксосоединениями или соединениями, превращающимися в них при гидролизе.

Названия углеводов заканчиваются окончанием -оза и поэтому полигидроксиальдегиды называют альдозами, а полигидроксикетоны — кетозами.

Термин «углеводы» был предложен К. Шмидтом в 1844 г. на основании данных элементного анализа соединений. Оказалось, что эти вещества состоят из углерода, водорода и кислорода, причем соотношение числа атомов водорода и кислорода соответствует воде 2:1. Исходя из этого, углеводы рассматривали как соединения углерода с водой типа $C_m \cdot (H_2O)_n$, причем в некоторых случаях $m = n$, а иногда $m > n$.

Предложенное название этого класса соединений сохранилось до сих пор, хотя к ним относят и вещества, содержащие вместо гидроксильной группы аминогруппу (аминосахара), атом водорода (дезоксисахара).

В зависимости от строения молекул и физико-химических свойств углеводы классифицируют на моносахариды, олиго- и полисахариды.

К моносахаридам (моносахарам, монозам) относят углеводы, не гидролизующиеся водой с образованием простых молекул. Состав большинства этих соединений описывается брутто-формулой $C_n \cdot (H_2O)_n$.

По числу атомов углерода (некоторые авторы — по числу атомов кислорода) различают триозы (C_3), тетрозы (C_4), пентозы (C_5), гексозы (C_6) и т. д. Триозы относят к моносахаридам условно из-за неполного проявления свойств углеводов, но наличия генетической связи в строении молекул.

Олигосахариды (от *греч.* ολίγος — немного) являются продуктами поликонденсации моносахаридов с отщеплением воды от двух молекул (дисахариды, диозы), трех (трисахариды, триозы), четырех (тетрасахариды, тетрозы) и далее — до десяти, а при гидролизе образуют соответствующее количество молекул моносахаров.

В зависимости от природы гидроксильных групп моносахаридов, участвующих в реакции межмолекулярной дегидратации, различают восстанавливающие и невосстанавливающие олигосахара. Физико-химические свойства олигосахаридов во многом совпадают со свойствами моносахаров, и поэтому они называются сахароподобными.

Полисахариды являются продуктами поликонденсации большого числа молекул моносахаридов и при гидролизе водой образуют десятки, сотни и десятки тысяч молекул моносахаров.

Высокомолекулярные полисахариды имеют отличные от моносахаров физико-химические свойства и поэтому называются несахароподобными углеводами.

Брутто-формула олиго- и полисахаров: $C_m \cdot (H_2O)_n$, где $m > n$.

Полисахариды, построенные из остатков молекул одного и того же моносахарида, называются гомополисахаридами, из различных моносахаров — гетерополисахаридами.

Многообразие соединений углеводов представлено схемой:

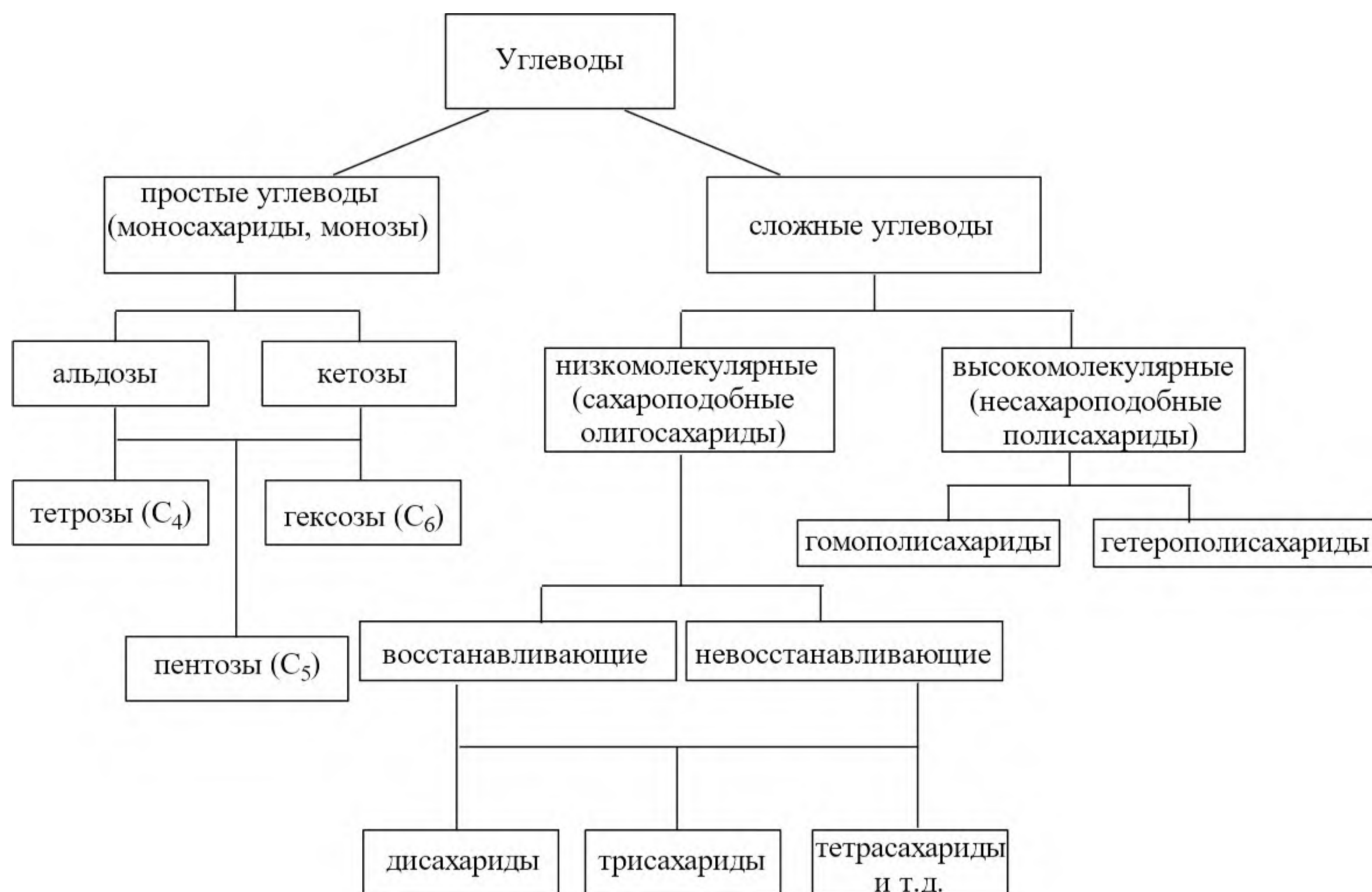


Схема 4

Классификация углеводов

20.2. Моносахариды

20.2.1. Строение моносахаридов

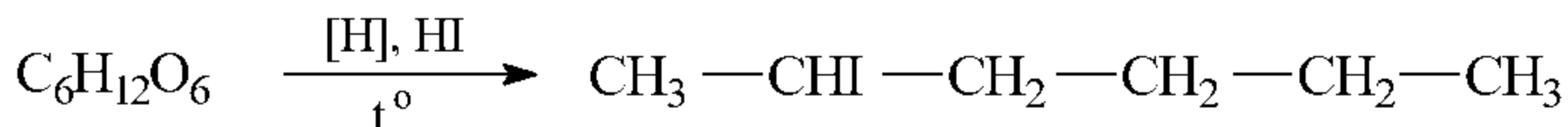
20.2.1.1. Полигидроксикарбонильная форма. Доказательство строения. Сtereoхимия. Номенклатура

Моносахариды (глюкоза, фруктоза) были выделены в чистом виде в конце XVIII в., однако структурные формулы этих соединений были предложены в 1870-х гг., что связано с лабильностью строения молекул в растворе и наличием в их составе асимметрических атомов углерода, обуславливающих различные стереоизомеры и оптическую активность веществ.

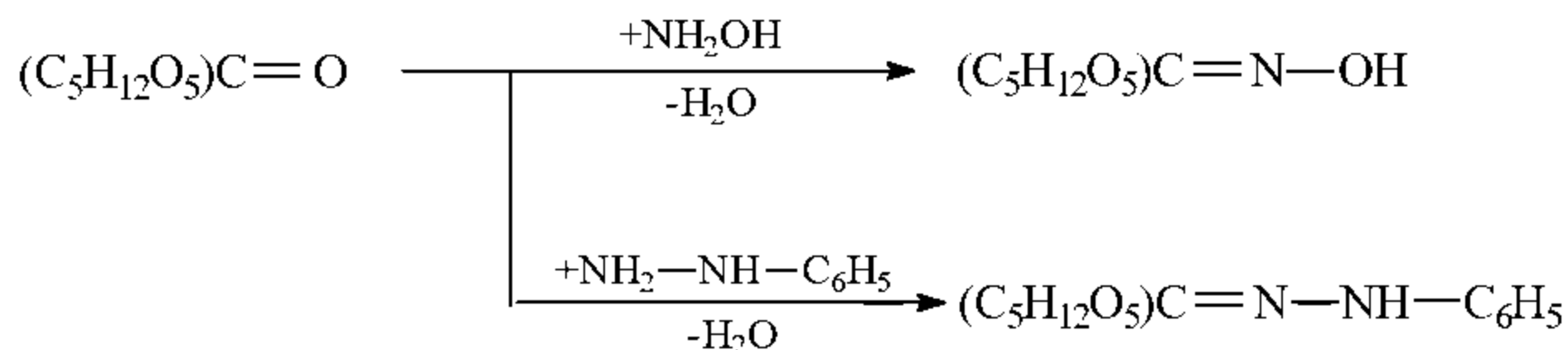
Изучение элементного состава и молекулярной массы показало, что глюкоза и фруктоза изомерны друг другу и имеют простейшую молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$.

Структура молекулы определялась на основании анализа продуктов некоторых химических реакций.

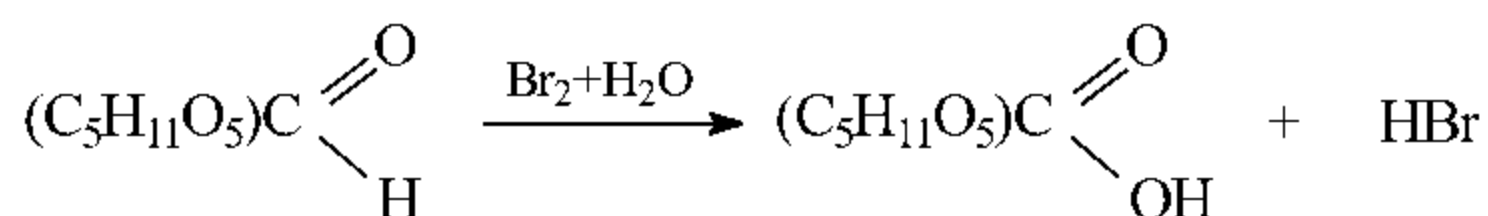
1. Образование 2-йодгексана среди продуктов восстановления при обработке глюкозы и фруктозы йодистым водородом позволило сделать вывод о наличии в молекулах моносахаридов неразветвленной углеродной цепи:



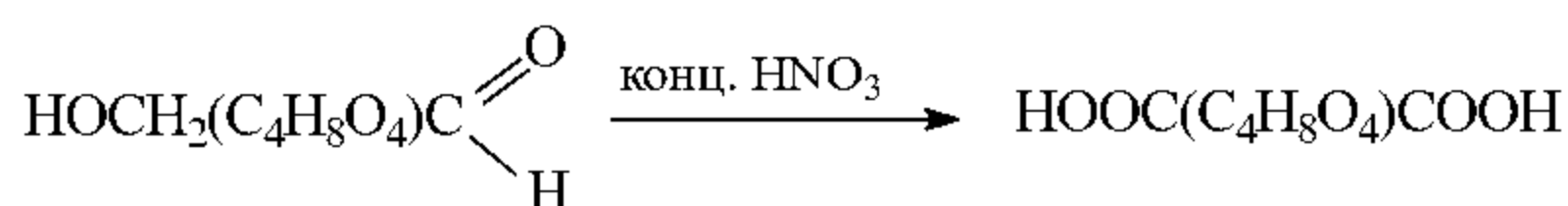
2. Взаимодействие глюкозы и фруктозы с гидроксиламином и фенилгидразином с образованием соответственно оксима и фенилгидразона указывало на присутствие в моносахаридах оксо-группы:



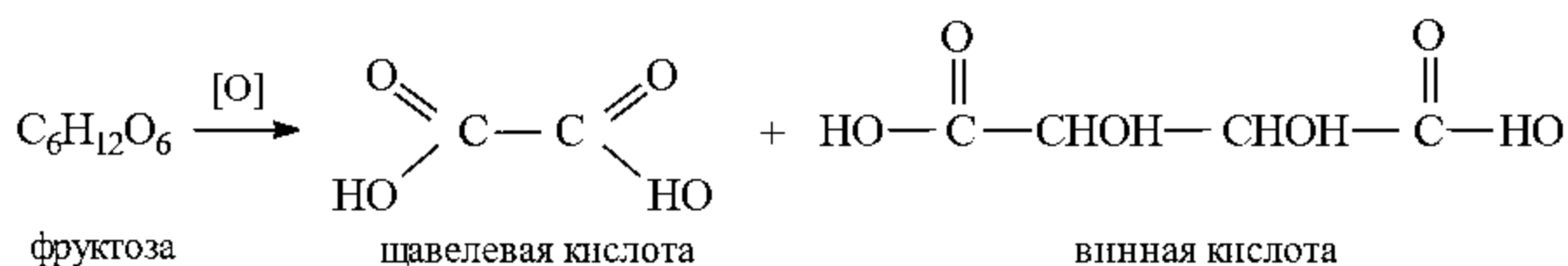
3. Обработка глюкозы слабым окислителем в кислой среде (бромная вода) с образованием глюконовой кислоты показала сильные восстанавливающие свойства, что связано с наличием в структуре молекулы легко окисляющейся альдегидной группы:



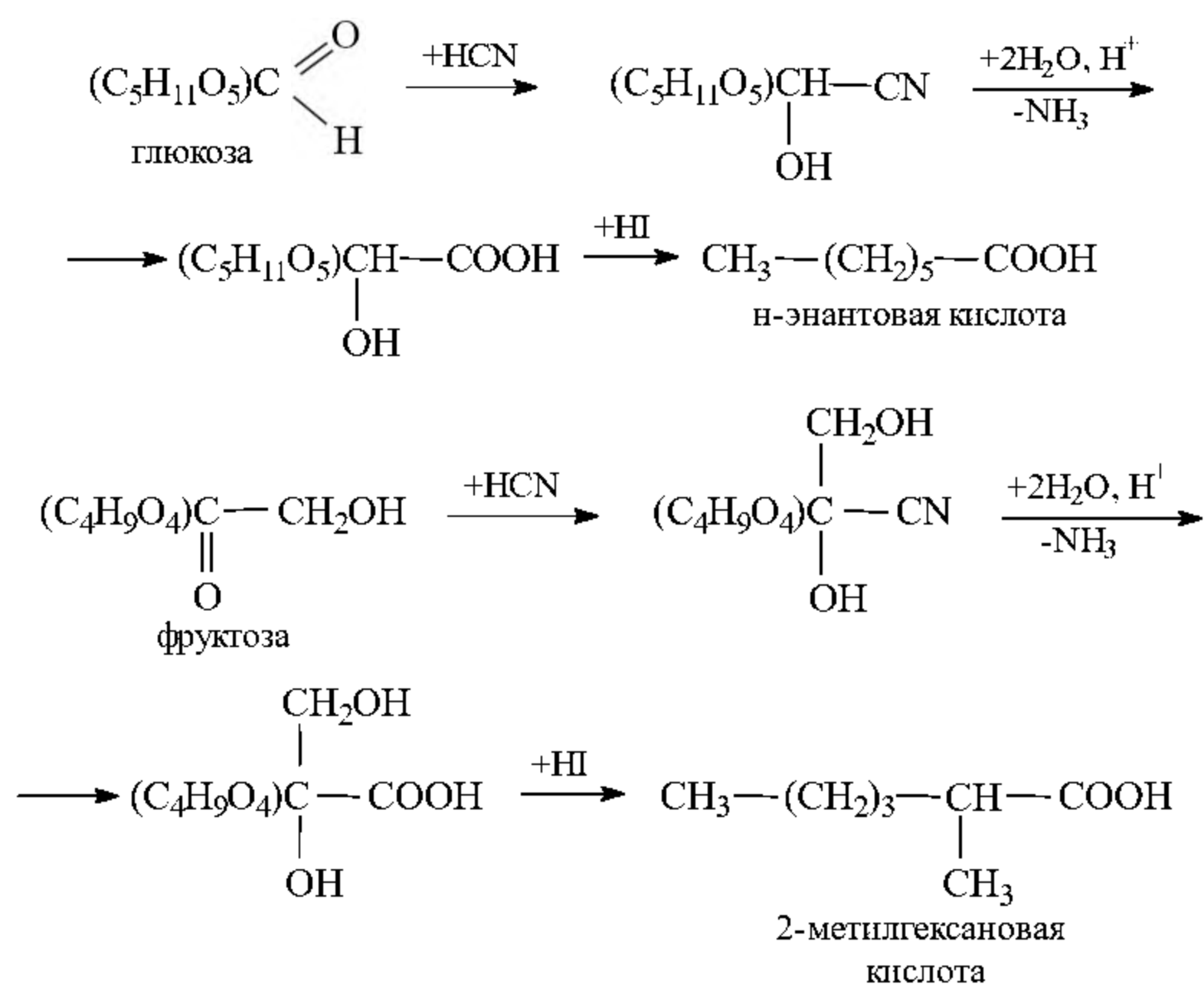
4. Окисление глюкозы концентрированной азотной кислотой с образованием двухосновной кислоты согласуется с наличием в молекуле моносахарида альдегидной и гидроксиметильной групп:



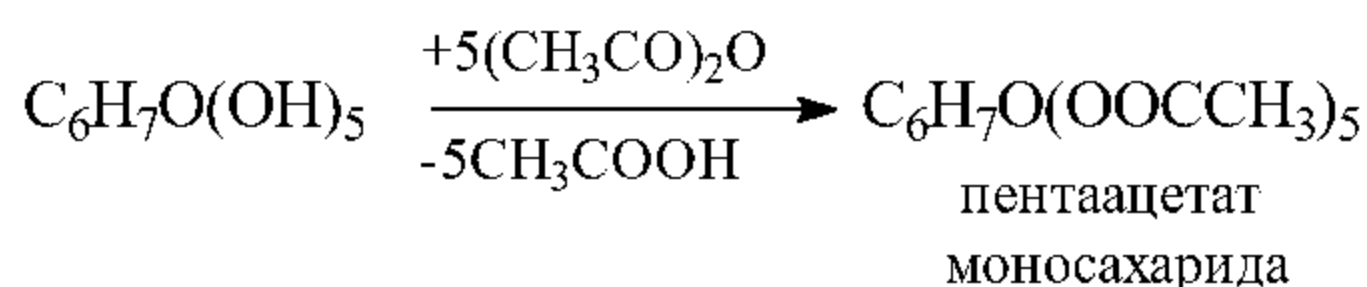
5. Окисление фруктозы с разрывом углеродной цепи указывало на наличие в молекуле кетонной и гидроксильных групп:



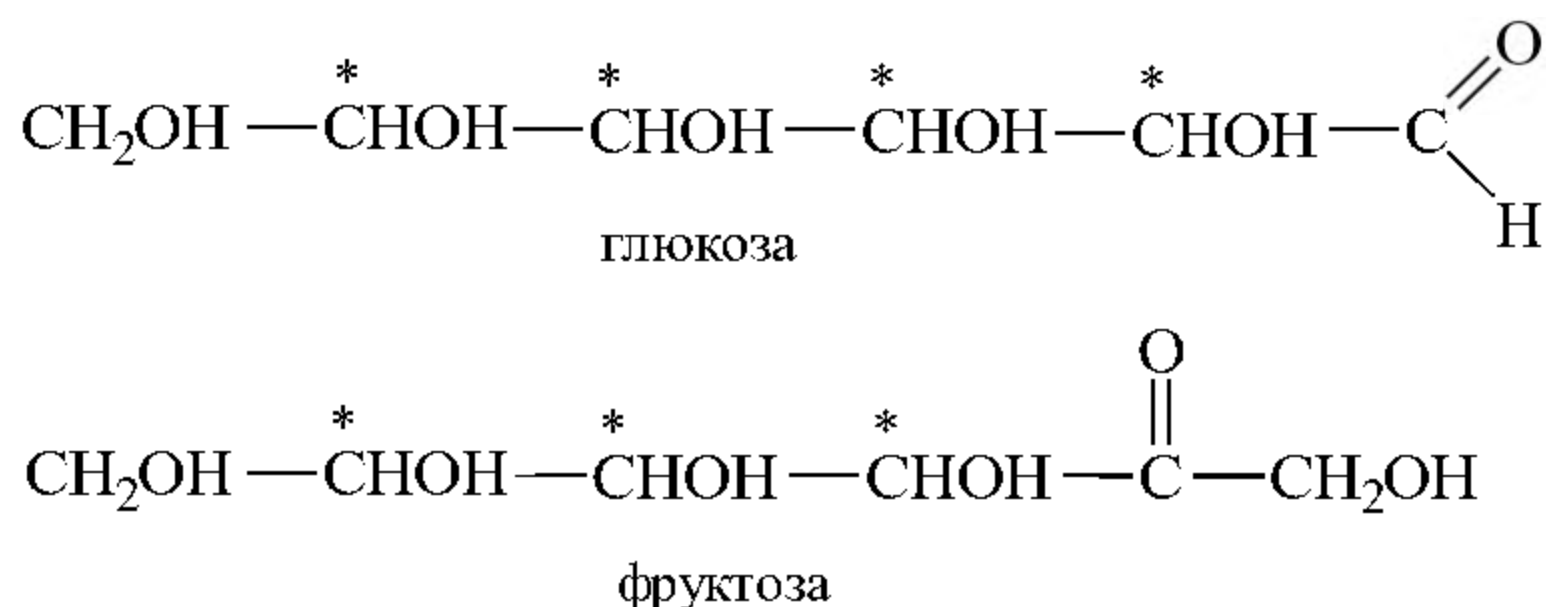
6. Важнейшим подтверждением наличия в глюкозе альдегидной группы, а у фруктозы — кетонной является присоединение синильной кислоты с последующим омылением нитрила и восстановлением образовавшихся α-гидроксикислот йодистым водородом соответственно до энантовой (гептановой) и 2-метилгексановой кислот:



7. Наличие в молекулах моносахаридов пяти гидроксильных групп доказывалось образованием сложных эфиров с пятью молекулами такого высокореакционного ацилирующего реагента, как уксусный ангидрид:



Из представленных химических реакций следует, что глюкоза представляет собой пентагидроксиальдегид (Бертло, А. Колли, Р. Фиттич, А. Байер), а фруктоза — пентагидроксикетон:



Аналогичными реакциями подтверждается химическое строение и других моносахаридов, а отсюда следует, что моносахариды представляют собой многоатомные альдегидо- или кето-спирты.

Наличие в молекулах моносахаридов асимметрических атомов углерода (отмечены *) обуславливает проявление стереоизомерии, а максимально возможное количество стереоизомеров (N) рассматривается по формуле $N = 2^n$ (где n — число асимметрических атомов углерода).

Например, альдотетроза имеет 2 асимметрических атома углерода и образует $2^2 = 4$ стереоизомера, альдопентоза с 3 асимметрическими атомами — 8 стереоизомеров, альдогексозы с 4 асимметрическими атомами углерода — 16 стереоизомеров.

Среди стереоизомеров половина оптически деятельных стереоизомеров является антиподами другой половины. Таким образом, 16 стереоизомеров альдогексоз образуют 8 пар антиподов. Какому моносахариду соответствует его пространственная формула?

Задачу по определению стереохимии глюкозы и некоторых других моносахаридов решил Э. Фишер за период с 1888 по 1891 г., за что ему в 1902 г. была присуждена Нобелевская премия.

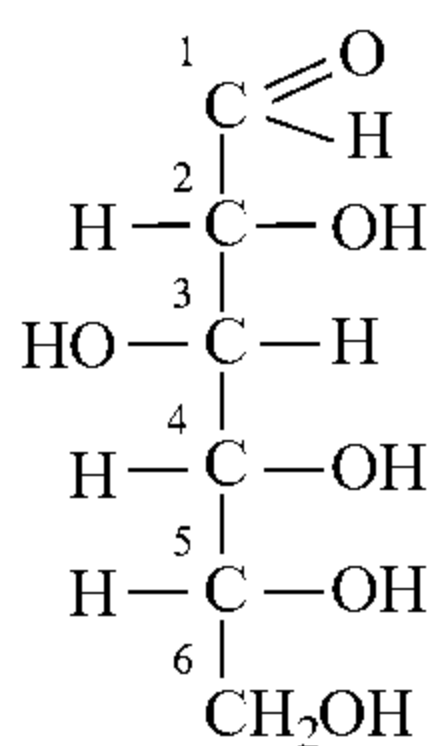
Э. Фишер предложил изображать пространственное строение молекул моносахаров в виде проекционных формул с расположением углеродной цепочки вертикально и размещением наиболее окисленного атома углерода вверху цепи (альдегидная или кетогруппа), а наиболее восстановленного (гидроксиметильная группа) — внизу.

С учетом требований о направленности связей в проекционных формулах следует, что вертикальные углерод-углеродные связи в пространстве направлены в сторону от наблюдателя.

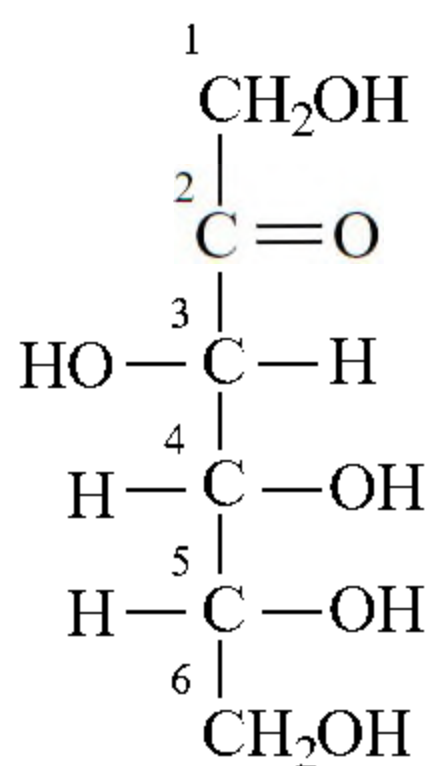
Атомы водорода и гидроксильные группы располагаются на горизонтальных линиях и в пространстве направлены к наблюдателю (см. также раздел «Сtereoхимия и пространственная изомерия органических соединений»).

Нумерацию цепи ведут от альдегидной группы в альдозах, а в кетозах — начиная от того конца цепи, ближе к которому находится кетогруппа.

Например, для глюкозы (альдоза) и фруктозы (кетоза) соответствующие проекционные формулы имеют вид:



D - глюкоза

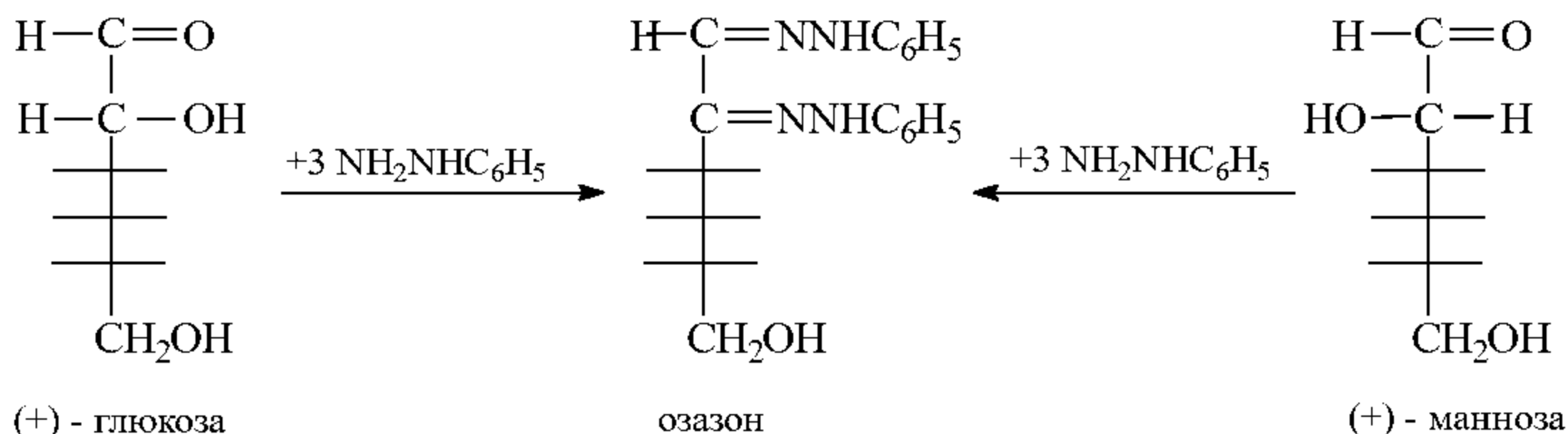


D - фруктоза

Установление стереохимической структуры моноз проводилось несколькими методами.

В 1884 г. Э. Фишер сообщил, что полученный им фенилгидразин можно использовать для превращений углеводов в легко кристаллизующиеся озазоны, которые можно идентифицировать по характерной форме кристаллов и другим свойствам.

Он обнаружил, что правовращающие поляризованный свет диастереомерные (+)-глюкоза и (+)-манноза при взаимодействии с избытком фенилгидразина образуют один и тот же озазон. Это связано с тем, что образование озазона приводит к исчезновению асимметрии у C-2 и не затрагивает пространственного строения остальной части молекулы:



Отсюда следовало, что (+)-глюкоза и (+)-манноза различаются конфигурацией лишь у C-2 и имеют одинаковое пространственное расположение заместителей у C-3, C-4 и C-5.

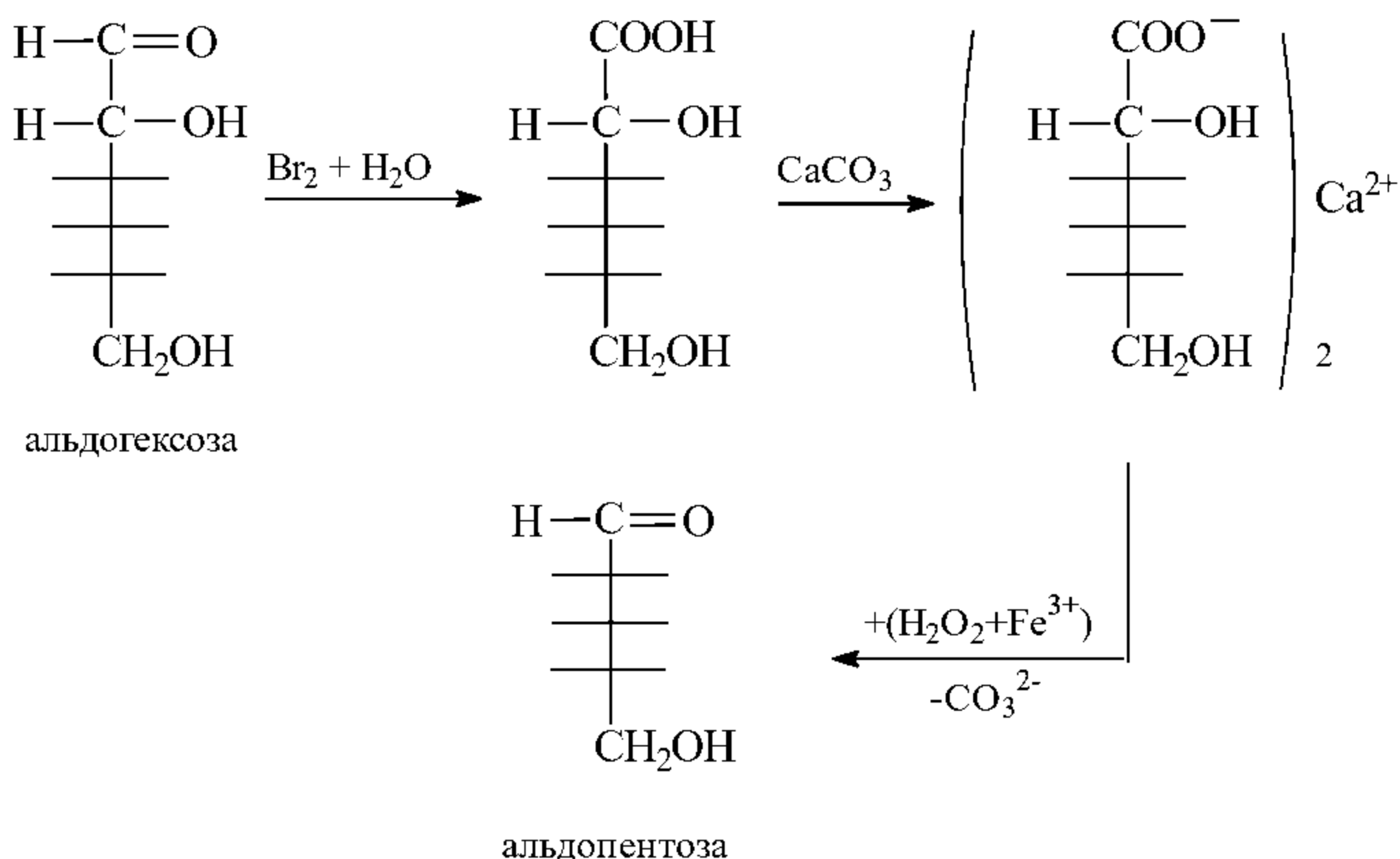
На основании этого факта сделан вывод, что если известна конфигурация любого из этих соединений, то конфигурация другого является аналогичной, кроме расположения заместителей у C-2. Пары диастереомерных альдоз, отличающиеся друг от друга лишь конфигурацией у C-2, называются эписимерами.

Применение Э. Фишером разработанного им способа получения гидроксальдегидов восстановлением соответствующих карбоновых кислот, получаемых по методу Г. Килиани из альдегидов или кетонов присоединением синильной кислоты с последующим гидролизом циангидрина, позволило увеличивать углеродные цепи моносахаридов, т. е. переходить от низших альдоз к высшим (метод Килиани — Фишера).

Образующиеся эписимеры различаются по физическим свойствам и их можно разделить.

Использование Э. Фишером метода уменьшения углеродной цепи альдоз по Руфф-фу позволяло перейти от высших альдоз к низшим.

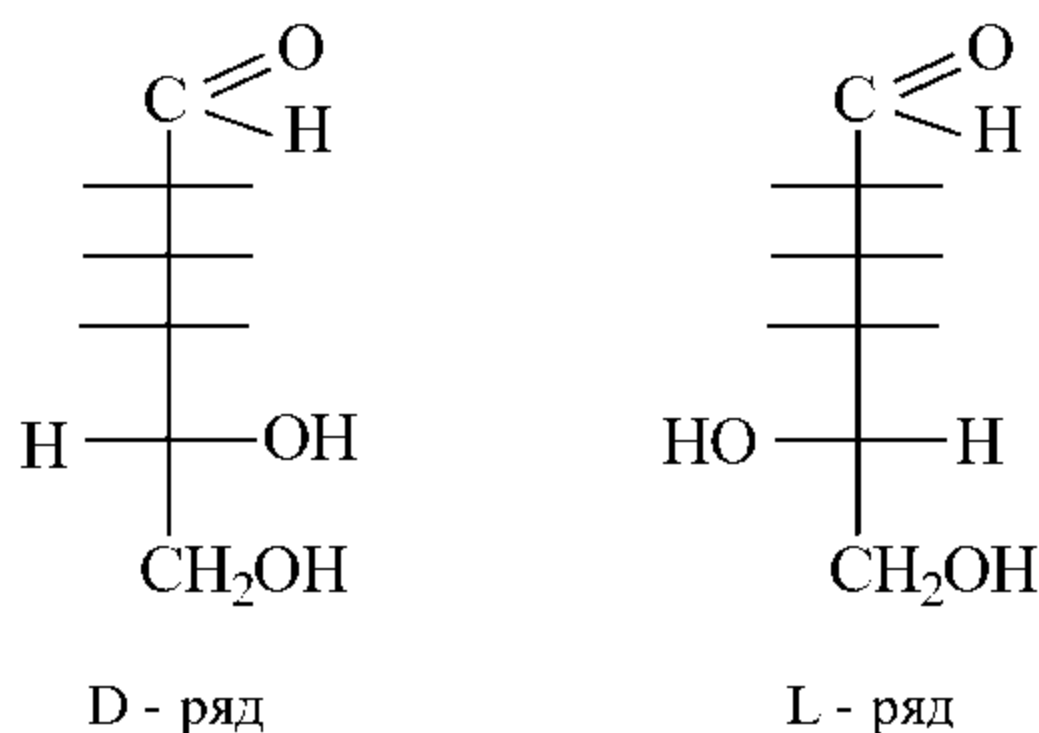
В соответствии с этим методом альдоза окисляется бромной водой в альдоновую кислоту, а окисление кальциевой соли этой кислоты перекисью водорода в присутствии солей железа (обычно ацетатов) приводит к образованию альдозы с меньшей цепью на один атом углерода и карбонат-аниона:



Применение Э. Фишером этих двух методов позволило ему получить глюкозу и маннозу из арабинозы и арабинозу из глюкозы и маннозы. Эти превращения моноз указывали на то, что конфигурации у С-3, С-4 и С-5 глюкозы и маннозы аналогичны конфигурациям С-2, С-3 и С-4 у арабинозы.

Дальнейшее укорочение цепи альдоз привело к получению правовращающего (+)-глицеринового альдегида.

Э. Фишером было предложено независимо от направления вращения плоскости поляризации все моносахариды относить по конфигурации самого нижнего асимметрического атома углерода к D-ряду — если группа OH находится справа и к L-ряду — если группа OH находится слева:



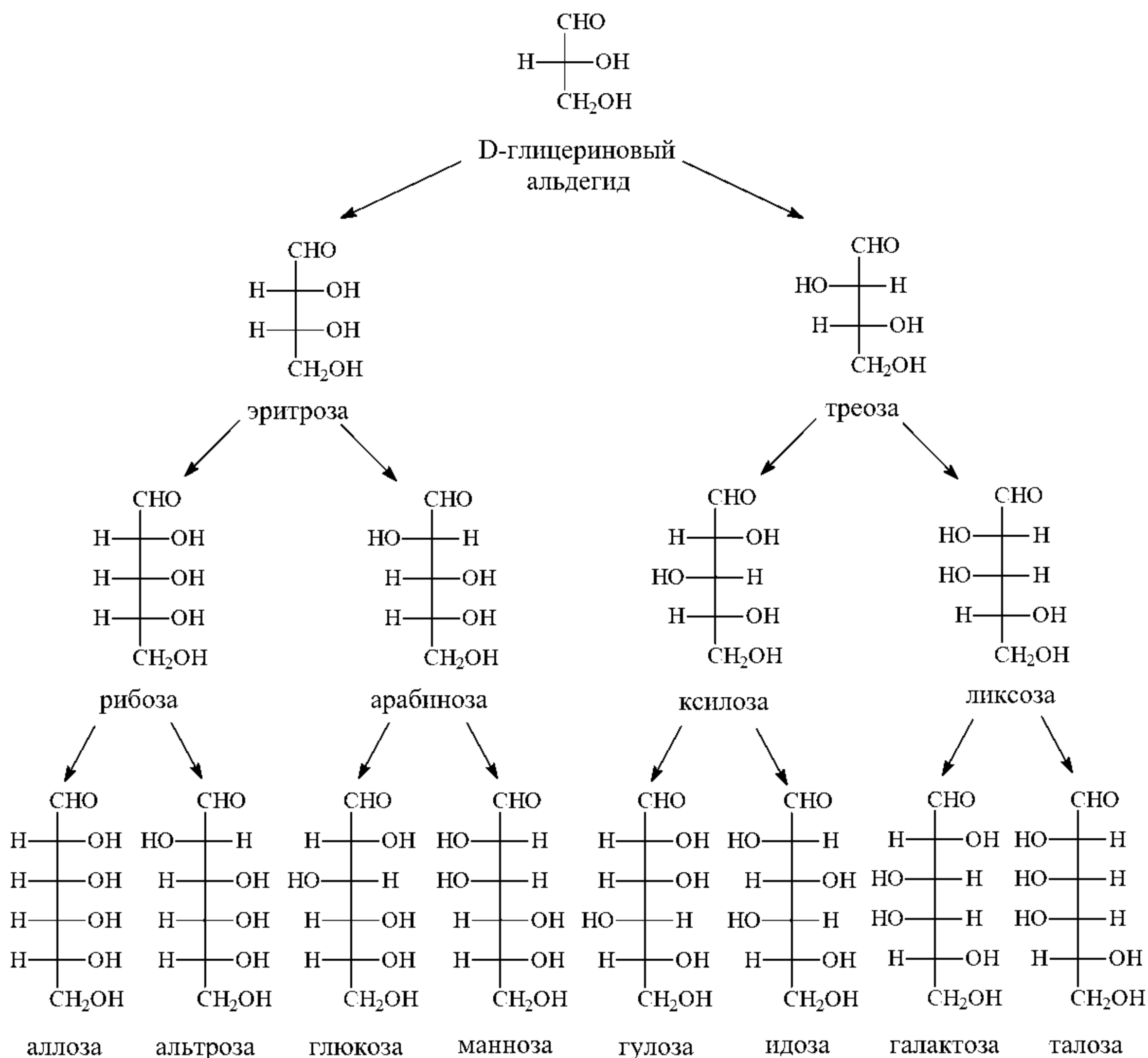
Проведенный им синтез (+)-гулозы из (+)-глюкозы с последующим окислением азотной кислотой обоих моносахаридов и получением одной и той же двухосновной сахарной кислоты подтвердил предложенные конфигурации изученных моносахаров.

Предложенные конфигурации до 1949 г. являлись относительными, так как были приняты на основании эмпирических данных.

В 1949 г. Бийо определил абсолютную конфигурацию (+)-винной кислоты с использованием рентгеноструктурного анализа и показал, что она имеет ту конфигурацию, которая была ей приписана, а это означает, что предложенные Э. Фишером относительные конфигурации совпадают с действительными — абсолютными.

В настоящее время известны конфигурации всех возможных альдоз и кетоз, содержащие шесть или меньшее число атомов углерода.

Генетический ряд D-альдоз можно изобразить схемой:



Генетический ряд D-моносахаров

По правилам ИЮПАК для моносахаров разрешено использовать тривиальные названия с окончанием -оза (арабиноза, ксилоза, рибоза, глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза и др.).

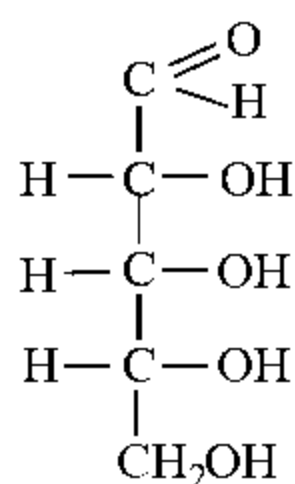
При необходимости перед названием углевода буквами «D» и «L» указывается принадлежность моносахарида к генетическому ряду D- или L-глицеринового альдегида.

Исходя из наличия в молекулах моносахаридов нескольких гидроксильных групп и оксо-группы, они могут именоваться по правилам построения названий полифункциональных молекул.

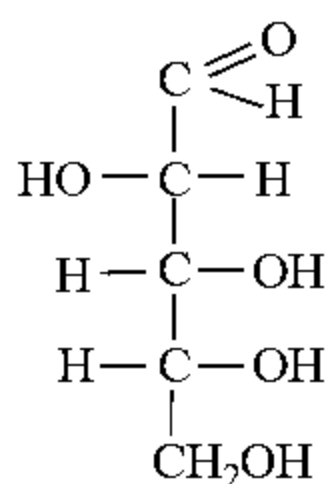
Например, альдогексоза может называться как 2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналь, кетогексоза $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ — как 1,3,4,5,6-пентагидрокси-2-гексанон и т. д.

С учетом пространственного расположения заместителей у хиральных атомов углерода указывается их стереохимическое строение с использованием правил R,S-номенклатуры.

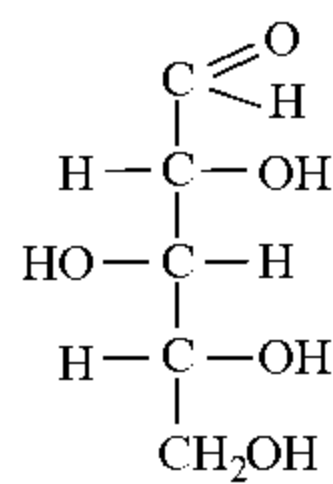
Наиболее распространенные моносахара имеют следующие названия:



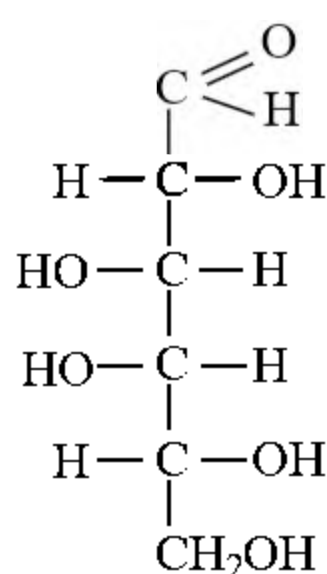
D-рибоза
(2R,3R,4R,5-тетра-
гидроксипентаналь)



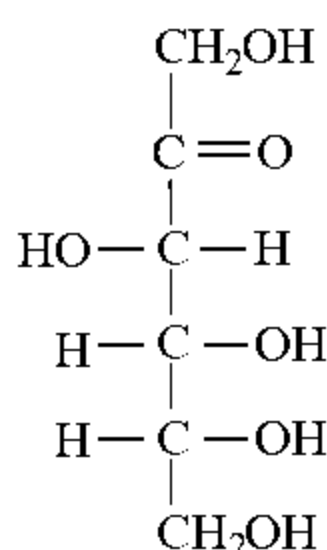
D-арабиноза
(2S,3R,4R,5-тетра-
гидроксипентаналь)



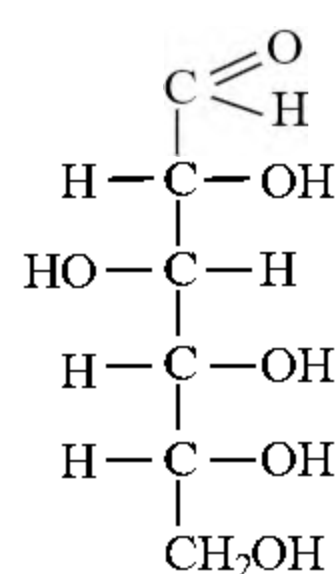
D-ксилоза
(2R,3S,4R,5-тетра-
гидроксипентаналь)



D-галактоза
(2R,3S,4S,5R,6-пента-
гидроксигексаналь)



D-фруктоза
(1,3S,4R,5R,6-пента-
гидрокси-2-гексанон)



D-глюкоза
(2R,3S,4R,5R,6-пента-
гидроксигексаналь)

Пары диастереомерных альдоз, отличающиеся друг от друга лишь конфигурацией у C-2, называются эписимерами.

20.2.1.2. Циклические формы. Доказательство строения.

Аномеры и конформационная изомерия. Таутомерия моносахаридов

Исследования Э. Фишера и его учеников по установлению структуры сыграли большую роль в понимании химии углеводов, но постепенно стали накапливаться факты, которые нельзя было объяснить с использованием полигидроксиоксоформ.

1. Альдозы (например, глюкоза), имея в структуре молекулы альдегидную группу, не дают окрашивания с фуксинсернистой кислотой, не образуют аддукта с бисульфитом натрия.

2. В кристаллическом состоянии моносахара присутствуют в нескольких диастереомерных формах.

Например, для альдогексоз в соответствии с формулой Фишера должно существовать 16 диастереомеров. Все они были найдены в природе или получены синтетически.

Однако оказалось, что каждый из этих моносахаридов способен существовать в двух индивидуальных кристаллических формах, различающихся по таким физическим свойствам, как температура плавления, первоначальный угол удельного вращения и др.

Так, например, существуют две D-глюкозы с углами вращения +106 и +22,5°.

Характерно, что при растворении любого из изомеров получается раствор, угол вращения которого меняется с течением времени и постепенно достигает всегда определенной величины (явление мутаротации). Для глюкозы этот равновесный угол удельного вращения составляет +50,5°.

Таким образом, число реально существующих альдогексоз вдвое превышает число предсказанных по формуле Фишера. Удвоение числа стереоизомерных форм говорит о наличии в молекуле моносахаридов еще одного дополнительного асимметрического атома углерода.

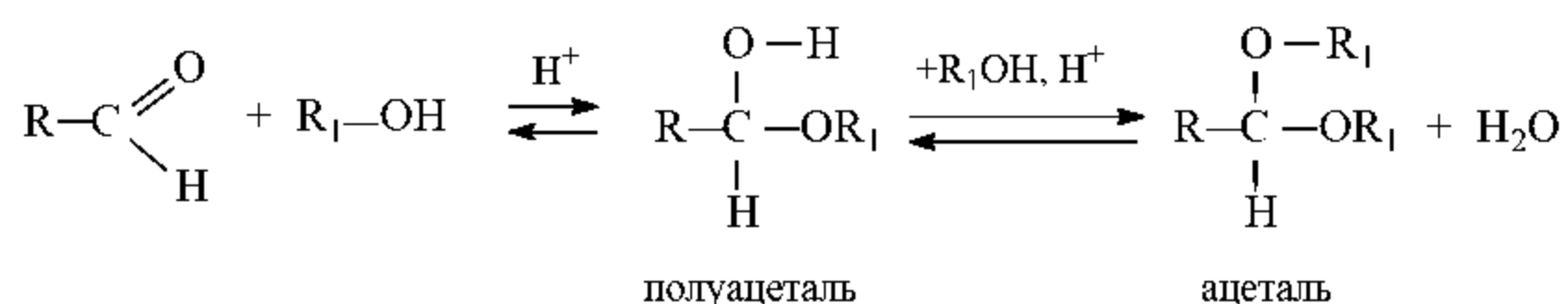
3. Повышенная реакционная способность одной из гидроксильных групп.

Например, при пропускании сухого хлористого водорода через метанольный раствор гексозы образуется монометиловый эфир углевода (гликозид) в виде двух диастереомерных форм, различающихся температурами плавления, углом удельного вращения поляризованного света и другими физическими свойствами.

Образующийся гликозид не обладает восстановительными свойствами моносахаридов (например, не дает реакции серебряного зеркала) и не образует озазонов.

Гликозиды в присутствии разбавленных минеральных кислот легко гидролизуются с образованием исходных молекул моносахарида и спирта, что характерно для свойств сложных, а не простых эфиров. Одно из свойств простых эфиров — стойкость к гидролизу.

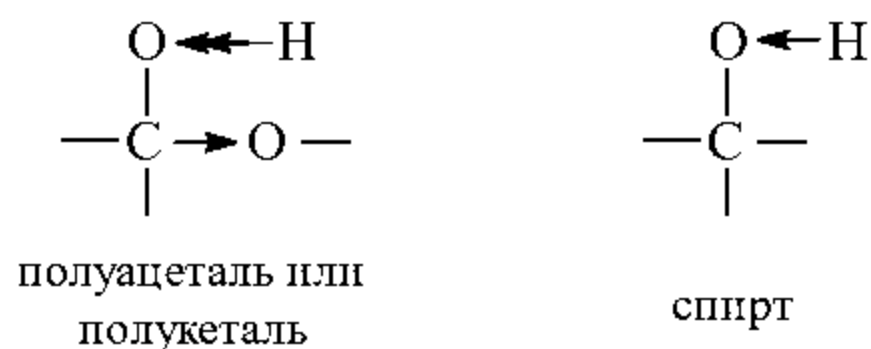
Наблюдаемые факты получили объяснение с введением представлений о циклической структуре моносахаров, образующейся из открытой полигидроксиоксоформы за счет внутримолекулярной реакции одной из гидроксильных групп и оксо-группы по аналогии с образованием полуацеталей и полукеталей: альдегиды в кислой среде присоединяют спирты, превращаясь в полуацетали и ацетали:



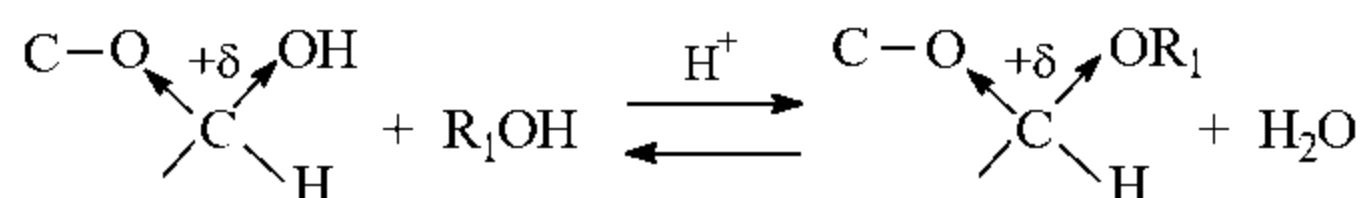
В аналогичную реакцию (хотя и с меньшей скоростью) вступают кетоны:



В полуацеталах и полукеталах соответственно полуацетальный или полукетальный гидроксил обладает повышенной кислотностью по отношению к обычным спиртовым гидроксилам из-за –I-эффекта рядом расположенного атома кислорода:



Повышенный частичный положительный заряд на атоме углерода, связанного с двумя рядом расположенными атомами кислорода, обуславливает большую скорость нуклеофильного замещения полуацетального гидроксила в виде воды в кислой среде, по сравнению с другими гидроксильными группами; из-за обратимости реакции аналогично объясняется и легкость гидролиза ацеталей и кеталей:



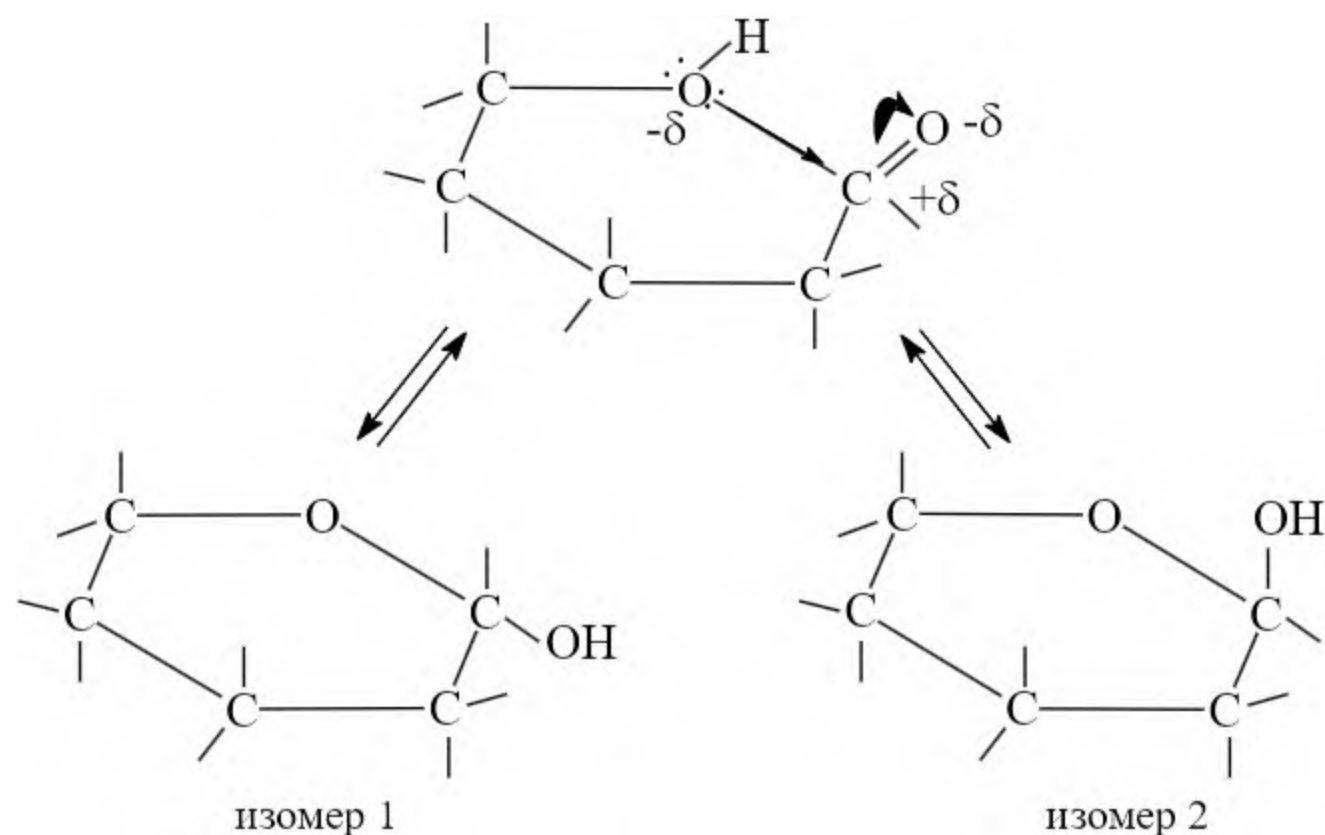
Каждый моносахарид существует в виде нескольких таутомерных форм. В растворах моносахаридов наряду с полигидроксиоксоформами всегда содержатся циклические полуацетальные или полукетальные таутомерные формы.

В 1925–1930 гг. У. Хеурс экспериментально определил размер цикла для ряда моносахаридов и показал, что они в основном бывают пяти- или шестичленными.

Хеуорс предложил называть пятичленные циклы моносахаров фуранозными, а шестичленные — пиранозными как производные соответственно фурана и пирана (точнее, как производные тетрагидрофурана и тетрагидропирана).

Образование циклических форм полуацеталей моносахаридов связывают с близким расположением в пространстве друг от друга гидроксильной группы у С-5 или С-4 с карбонилем в одной из конформаций углевода.

Например, образование пиранозного цикла можно изобразить схемой:



В результате циклообразования появляются новый асимметрический атом углерода С-1 и два изомера.

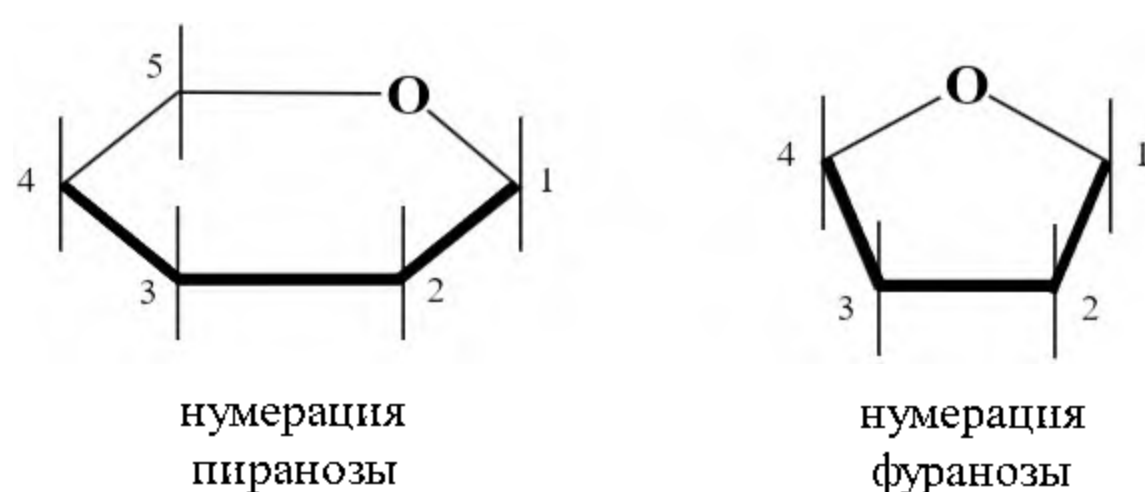
Поскольку в этих двух изомерах конфигурации четырех асимметрических атомов углерода идентичны, а конфигурации пятого (С-1) являются зеркальными изображениями друг друга, то эти изомеры (называемые аномерами) представляют собой диастереомеры с различными физико-химическими свойствами и их можно разделить кристаллизацией.

Для определения конфигурации аномерных изомеров К. Хадсон в 1909 г. предложил правило: «В D-ряду более правовращающий изомер α, β -пары аномеров следует называть α -D, а другой — β -; в L-ряду более левовращающий изомер такой пары получает название α -L, а другой — β -L».

В 1920-х гг. Хеуорс предложил изображать циклические структуры моносахаридов условно в виде плоских пятичленных колец для фуранозных форм и шестичленных — для пиранозных.

На перпендикулярных линиях к плоскости колец у атомов углерода указываются заместители: вверху — заместители, находящиеся слева от углеродной цепи в проекционной формуле Фишера или циклической формуле Толленса; внизу — заместители, находящиеся справа от углеродной цепи. Концевую (последнюю по нумерации) CH_2OH -группу углеродной цепи располагают над плоскостью кольца в формуле Хеуорса, если углевод относится к D-ряду, и снизу — если он имеет L-конфигурацию.

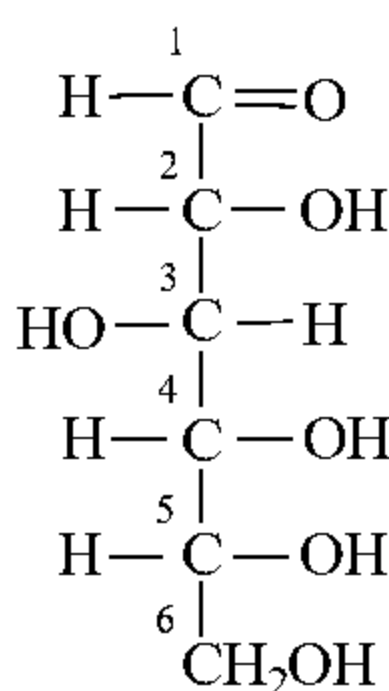
Обычно кольцо изображают таким образом, чтобы атом кислорода цикла находился на наибольшем расстоянии от наблюдателя (у пиранозной формы — в правом верхнем углу, у фуранозной — посередине), а углеродная цепь выпуклой стороной была бы обращена к наблюдателю (иногда эту цепь для лучшей наглядности выделяют более жирными линиями). Нумерацию цепи ведут по часовой стрелке, начиная справа от атома кислорода:



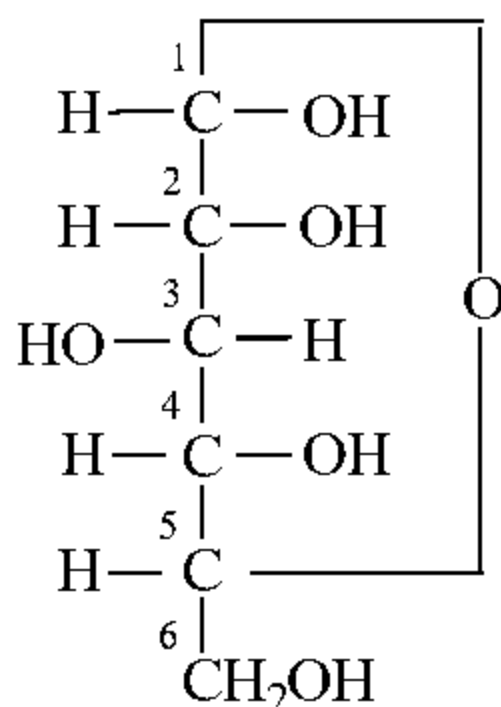
При построении названия моносахарида в циклической структуре указывается вид аномера (α - или β -форма), принадлежность углевода к D- или L-ряду, направление вращения плоскости поляризации поляризованного света (при необходимости), и называется сам моносахарид с заменой окончания -оза на -тираноза для 6-членного цикла и -фураноза — для 5-членного цикла.

Для моносахарида с замещенным атомом водорода гликозидного гидроксила окончание -оза заменяется на -озид, а в начале названия углевода указывается заместитель.

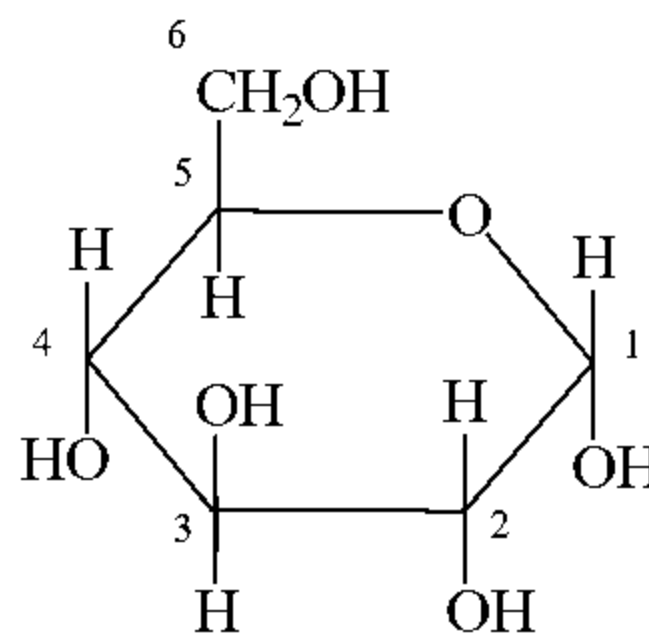
В качестве примеров представлены различные формулы и названия глюкозы и фруктозы:



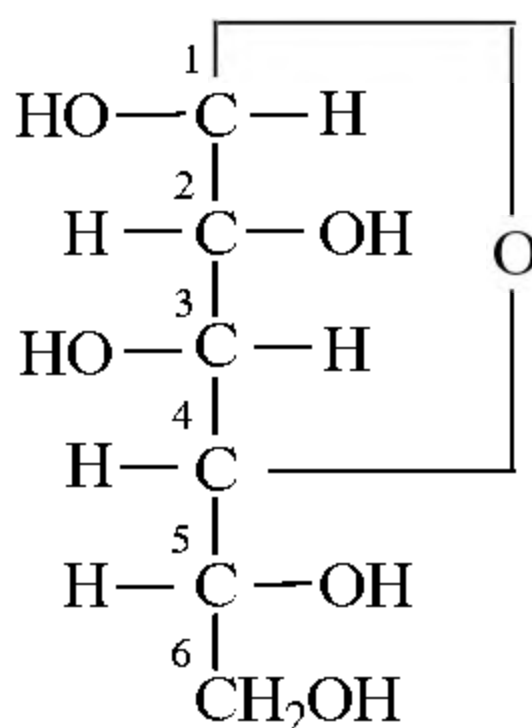
D(+) - глюкоза
(формула Фишера)



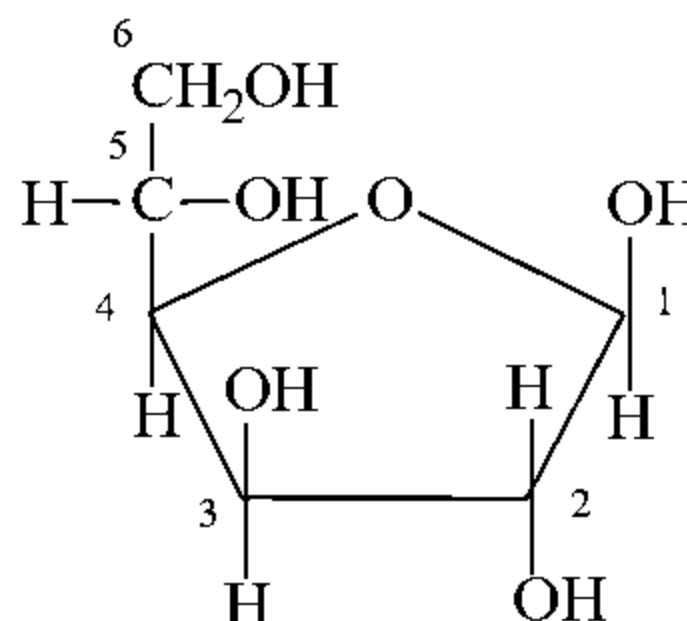
α -D(+) - глюкопираноза
(формула Толленса)



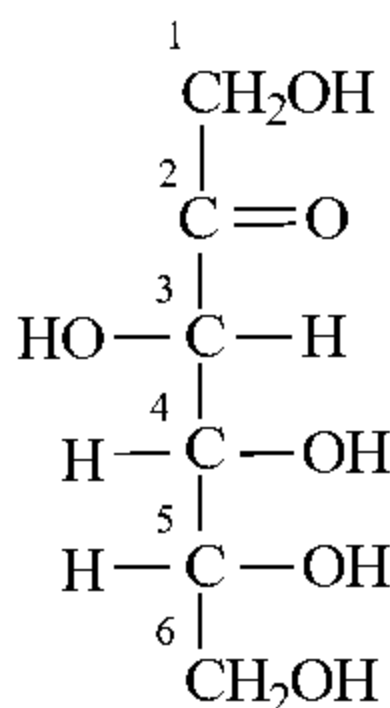
(формула Хеуорса)



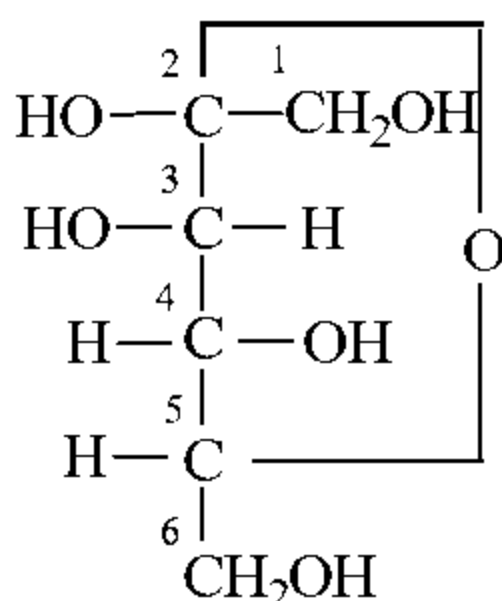
β -D(+) - глюкофураноза
(формула Толленса)



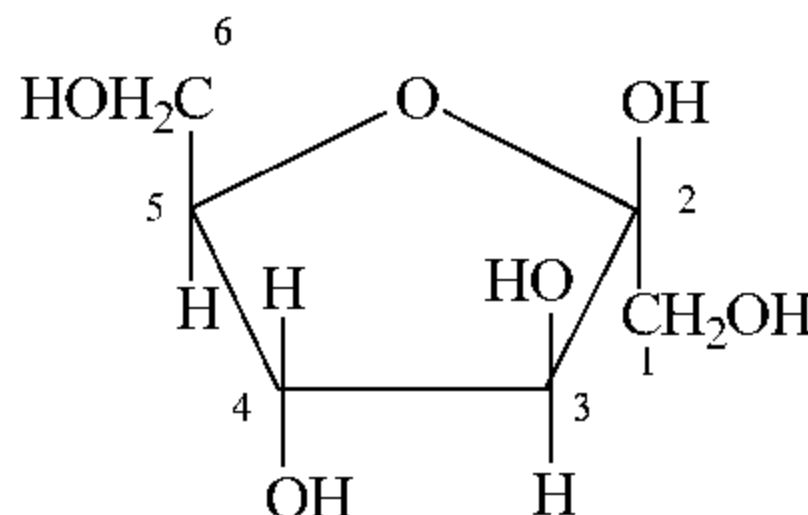
(формула Хеуорса)



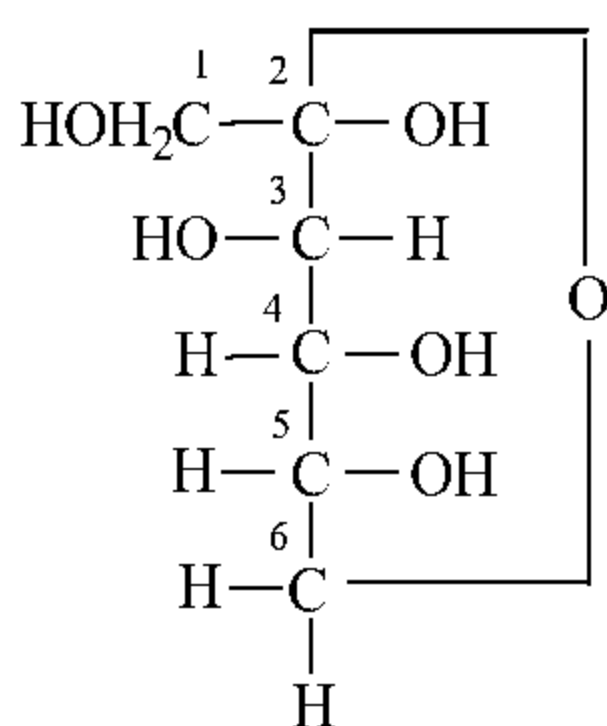
D(-) - фруктоза
(формула Фишера)



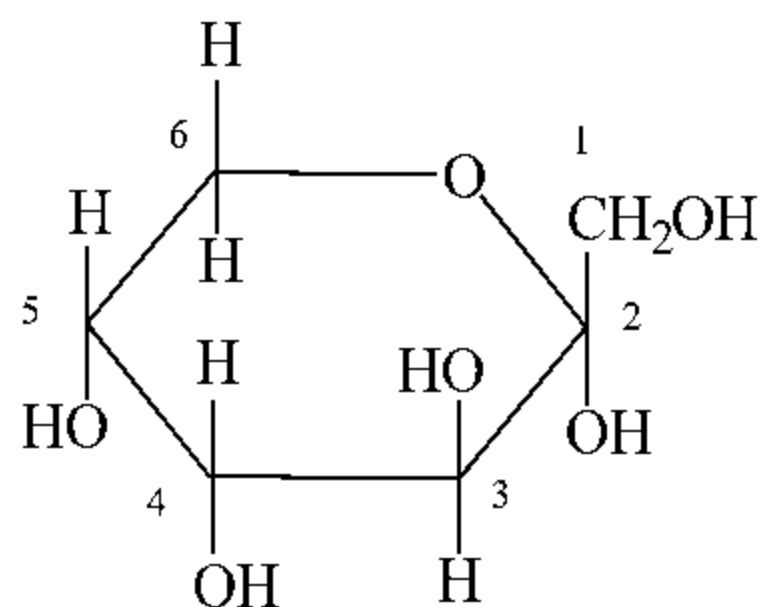
β -D(-) - фруктофураноза
(формула Толленса)



(формула Хеуорса)



α -D(-) - фруктопираноза
(формула Толленса)

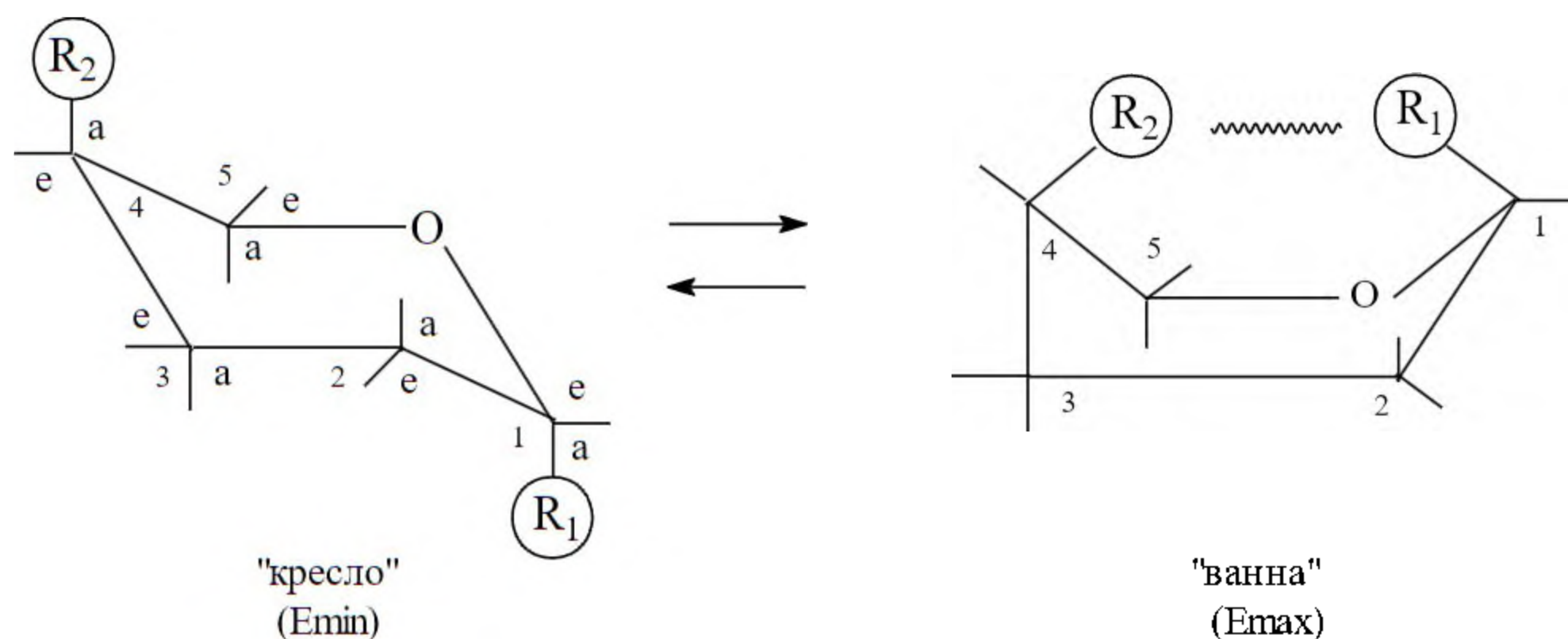


(формула Хеуорса)

Дальнейшие исследования в области химии углеводов и сравнение их строения со строением соответствующих циклических углеводородов показали, что плоскостное строение цикла углеводов (и особенно в виде шестичленной пиранозы) не соответствует действительности, а является упрощенным представлением о пространственном строении моносахаридов и их производных.

Плоскостные формулы Хеуорса достаточно хорошо (хотя и не полностью) изображают пространственное строение только фураноз, поскольку пятичленные циклические соединения действительно близки к плоскостной форме (см. главу «Циклоалканы»).

Пиранозы, являясь замещенными циклогексана, в основном имеют конформационный изомер типа «кресла» меньшей внутренней энергией по сравнению с конформационным изомером типа «ванны» из-за пространственных взаимодействий заместителей у C-1 и C-4:



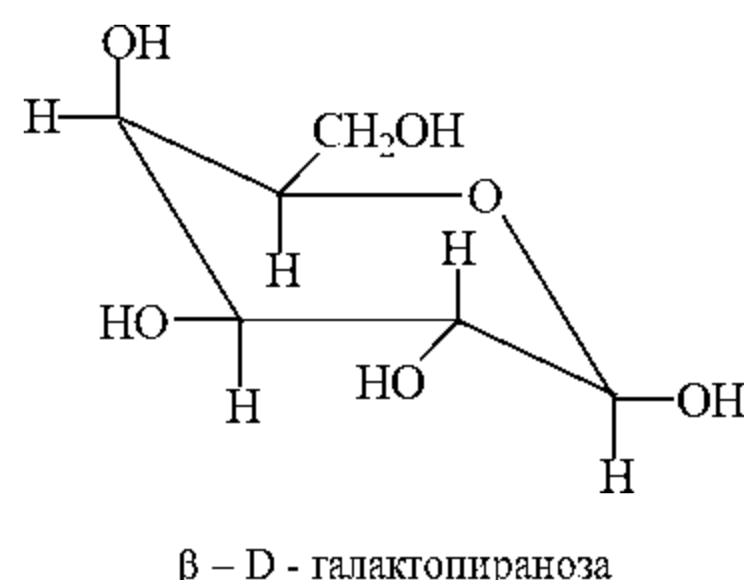
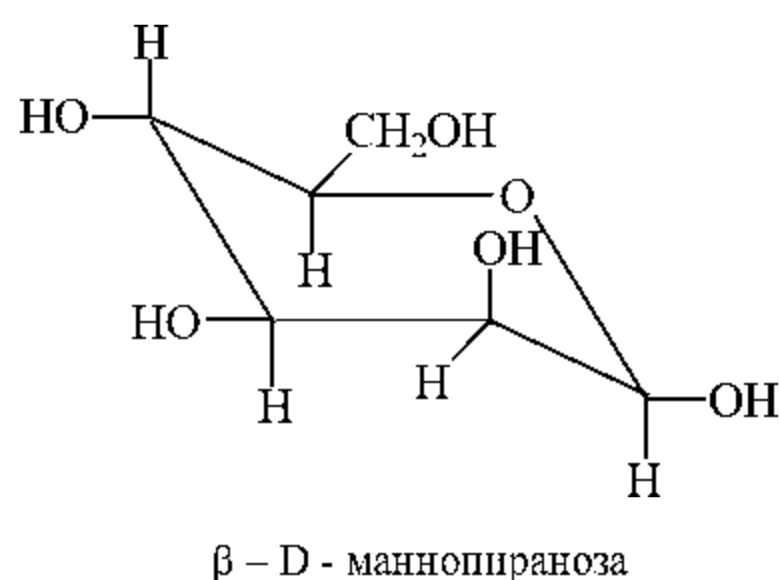
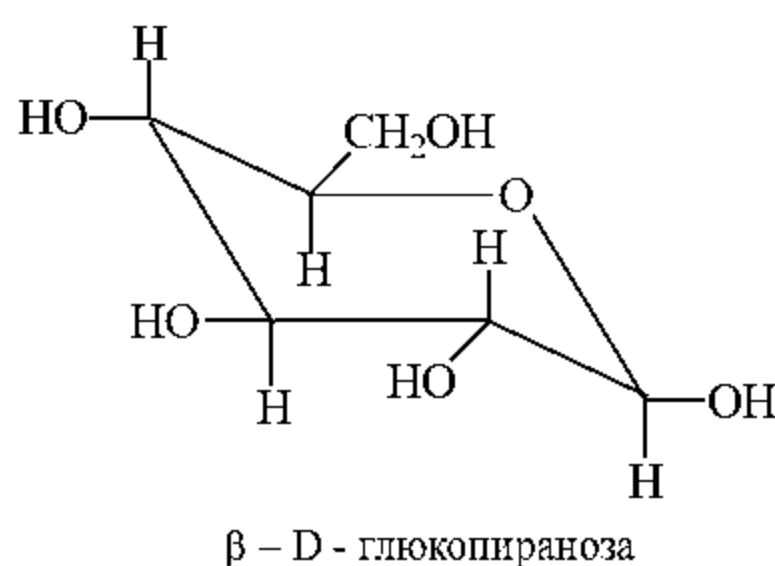
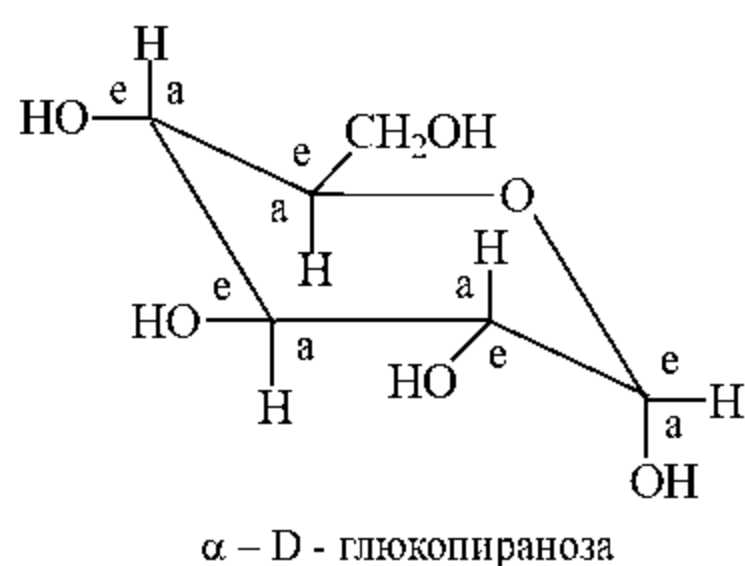
Увеличение внутренней энергии связано с пространственным взаимодействием объемной группы CH_2OH (R_2) у C-4 и OH -группой (R_1) у C-1 (для β -аномера) или менее объемным атомом водорода (R_1) для α -аномера (в этом случае внутренняя энергия уменьшается).

В кресловидной пиранозной форме существуют два вида связей атомов углерода кольца с атомами водорода и заместителями: аксиальные (а) направлены параллельно оси плоскости кольца и экваториальные (е) — в сторону от кольца.

Заместители, расположенные на аксиальных связях, увеличивают внутреннюю энергию молекулы из-за внутримолекулярных торсионных взаимодействий по сравнению с молекулой, в которой они находятся в экваториальных положениях, и не взаимодействуют друг с другом.

Чем больше заместителей находится в аксиальном положении и чем больше их объем, тем большей внутренней энергией обладает молекула.

Конформационные изомеры некоторых альдопираноз представлены ниже:



Сравнивая конформационные изомеры представленных и других альдопираноз, видно, что глюкоза в β -форме имеет все гидроксильные группы в наиболее выгодных экваториальных положениях, обеспечивая минимальную внутреннюю энергию молекулы, а в остальных моносахарах хотя бы одна OH-группа находится в аксиальном положении, что способствует увеличению внутренней энергии молекулы. Именно поэтому глюкоза является самым распространенным моносахаридом в природе.

При изображении циклических формул моносахаридов пользуются как плоскими, так и креслообразными структурами.

Первый способ написания формул углеводов более нагляден, а второй дает реальное представление о пространственном строении молекул.

Из изложенного следует, что каждый моносахарид в кристаллическом виде присутствует в наиболее устойчивой циклической форме — в виде α - или β -аномера.

При растворении циклическая структура превращается в полигидроксиоксосоединение, которое далее изомеризуется в другие циклические структуры, и этот процесс продолжается до установления динамического равновесия с определенным содержанием каждой формы (таутомерия моносахаридов).

Соотношение таутомерных форм определяется природой моносахарида и условиями равновесия (природа растворителя, температура и т. д.), однако во всех случаях концентрация полигидроксиоксоструктуры всегда очень низкая и часто составляет доли процента.

В зависимости от условий реакции и характера реагента в реакцию вступает та или иная структура моносахарида.

Поскольку все формы находятся в динамическом равновесии друг с другом, то по мере уменьшения концентрации вступающей в химическую реакцию структуры в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается в сторону этой формы за счет уменьшения концентрации других структур вплоть до их исчезновения при завершении процесса.

Именно благодаря динамическому равновесию в химической реакции может реагировать только одна наиболее реакционная таутомерная форма.

Образование циклических форм моносахаридов позволило понять свойства углеводов, которые нельзя было объяснить исходя только из их полигидроксиоксостроения.

1. Отсутствие химических реакций для альдегидной группы с некоторыми реагентами (NaHSO_3 , фуксинсернистая кислота) обусловлено очень низкой концентрацией таутомерной оксо-формы.

Впоследствии оказалось, что при определенных условиях эти реакции можно осуществить.

2. Удвоение числа стереоизомеров моносахаридов связано с появлением нового асимметрического атома углерода в циклической форме.

Поэтому для альдогексоз образуется 2^5 , или 32 диастереоизомера, альдопентоз — 2^4 , или 16 диастереоизомеров.

3. Явление мутаротации свежеприготовленного раствора моносахарида объясняется установлением определенной равновесной концентрации всех таутомерных форм, каждая из которых имеет свой угол удельного вращения плоскости плоскополяризованного света.

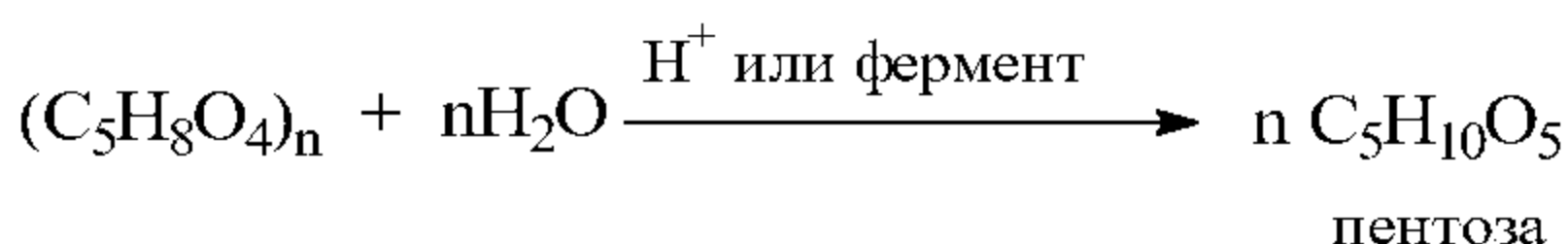
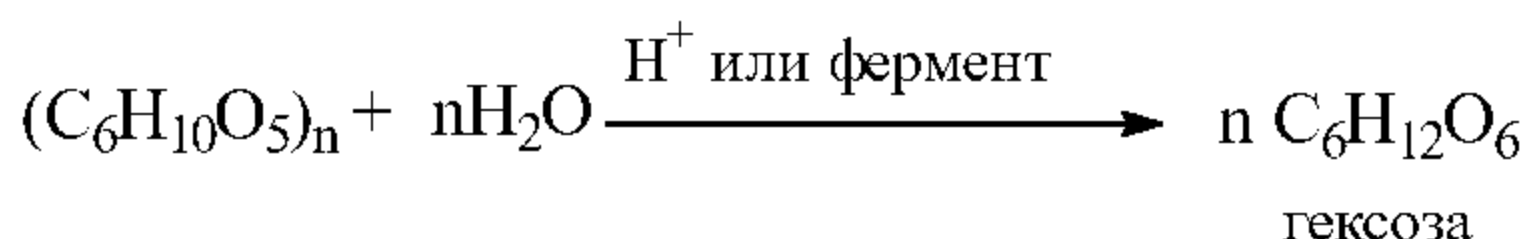
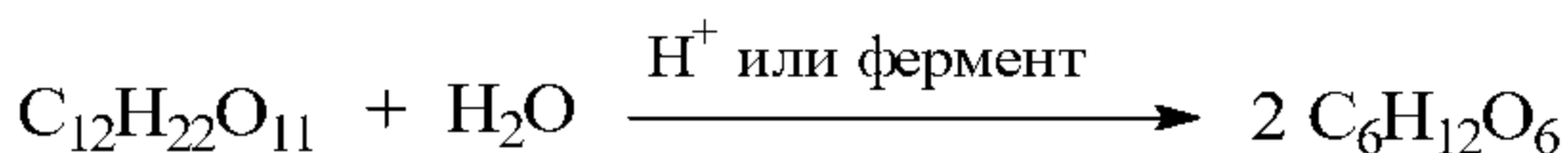
Замещение атома водорода гликозидного гидроксила заместителем не дает возможности таким производным образовывать таутомерные формы в растворе, и в этих случаях мутаротация отсутствует.

4. Образование гликозидов моносахаров с участием только полуацетального гидроксила при взаимодействии со спиртами в присутствии кислотного катализатора и их гидролиз в кислой среде связаны с повышенной реакционной способностью этой ОН-группы.

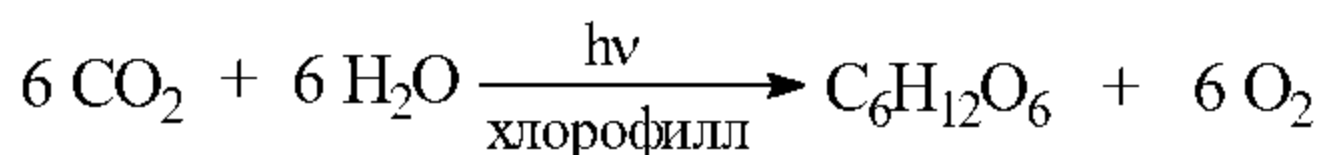
20.2.2. Способы получения моносахаридов

20.2.2.1. Промышленные способы

Основными промышленными способами получения моносахаридов являются их выделение из растительного сырья и гидролиз природных ди- и полисахаридов:



В растениях углеводы образуются из двуокиси углерода и воды в процессе фотосинтеза, осуществляемого с участием зеленого пигмента растений — хлорофилла за счет солнечной энергии из-за эндотермичности реакции:



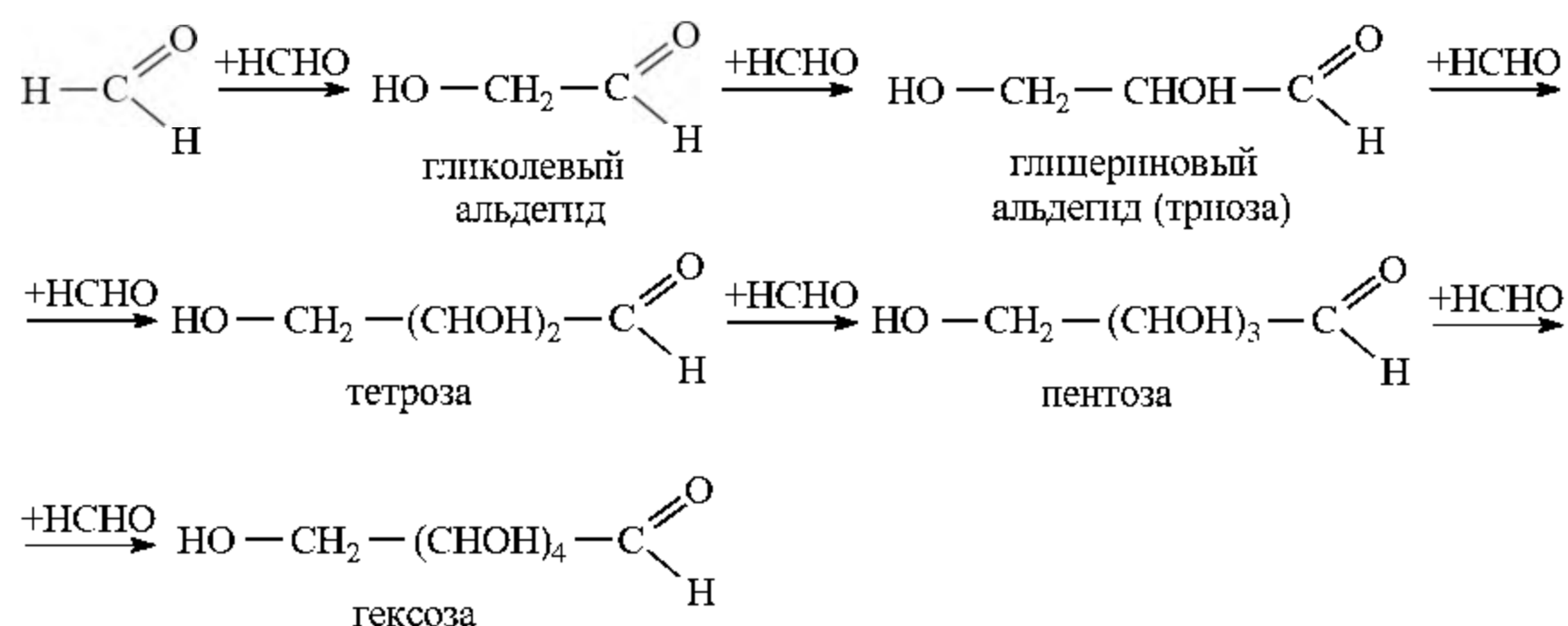
20.2.2.2. Лабораторные способы

1. Синтез А. М. Бутлерова.

Первый синтез сахаристого вещества был проведен А. М. Бутлеровым альдольной поликонденсацией формальдегида в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Процесс является ступенчатым и автокаталитическим, инициируется гликолевым альдегидом или дигидроксиацетоном, а также УФ-излучением.

В результате реакции получается смесь сахаров («формоза»):

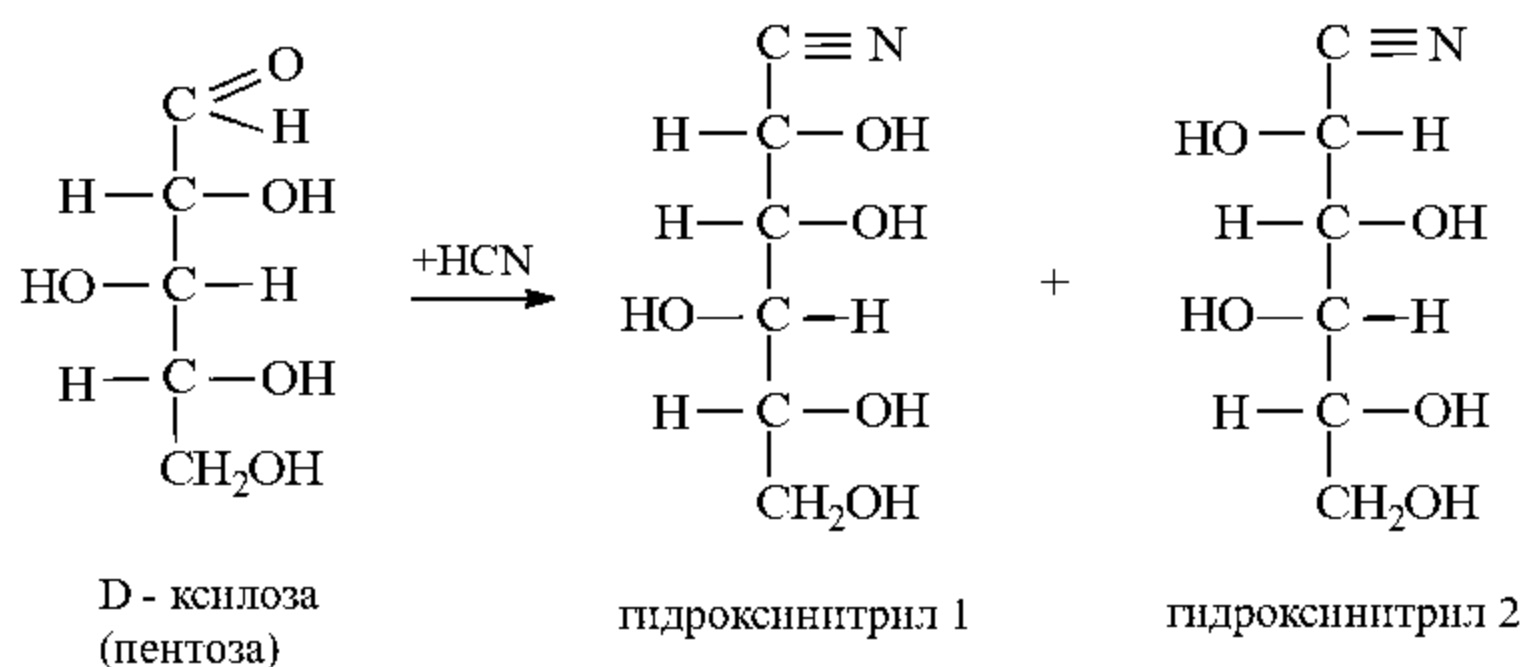


Полученный густой сироп содержал сахаристое вещество, названное А. М. Бутлеровым метилениланом.

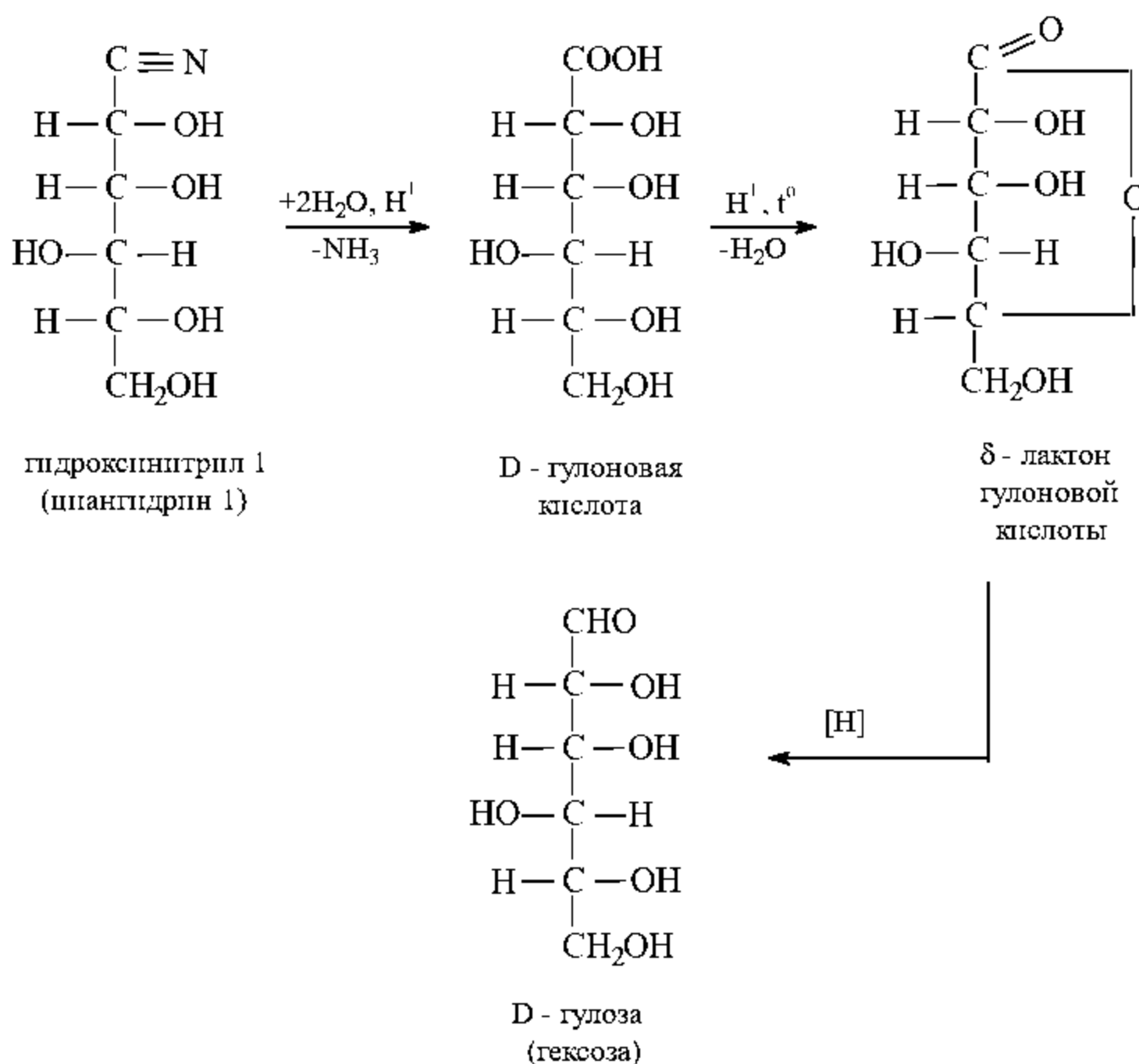
Впоследствии Э. Фишер из этого сиропа, содержащего смесь гексоз, выделил гексозу, названную им «акроза».

2. Увеличение углеродной цепи.

Оксинитрильным синтезом (синтез Килиани — Фишера) можно получать моносахара наращиванием углеродной цепи:



Разделение диастереомерных гидроксинитрилов не производится, а разделяются друг от друга диастереомерные гидроксикислоты, чаще всего в виде солей:



По аналогичной схеме из гидроксинитрила 2 получают D-идозу (эпимер D-гулозы).

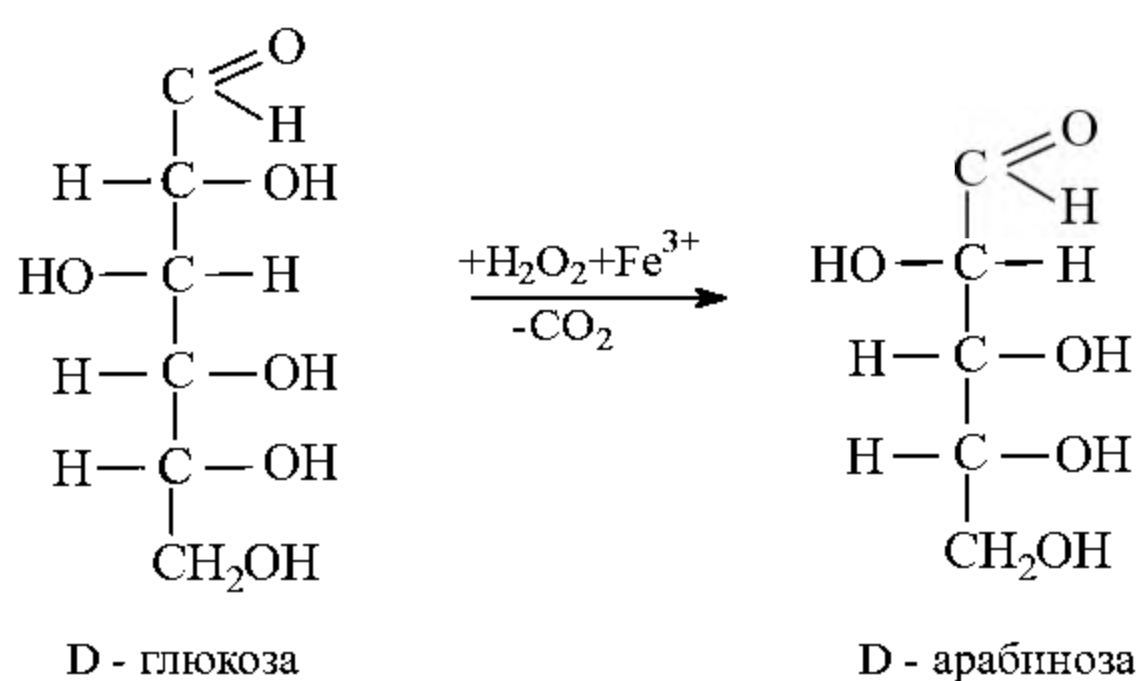
Этим методом Э. Фишер осуществил синтез гептоз, октоз и наноз.

3. Уменьшение углеродной цепи.

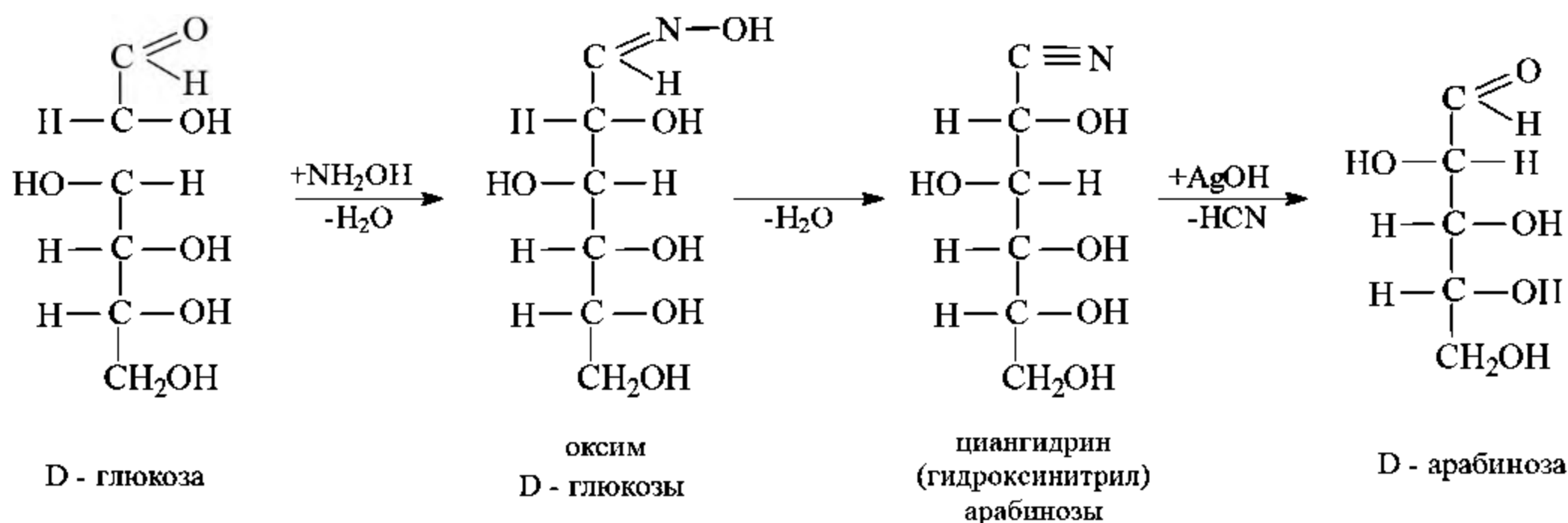
Получение низших моносахаридов из высших можно осуществлять окислительным распадом по Руфффу или расщеплением углеродной цепи оксима углевода.

Распад по Руфффу является наиболее старым и простым методом. Он основан на окислении альдозы перекисью водорода в присутствии солей железа — чаще всего $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

В результате окисления углеродный атом карбонильной группы моносахарида отщепляется в виде углекислоты, а следующий за ним атом углерода окисляется до альдегидной группы:



Расщепление углеродной цепи оксима моносахарида включает следующие стадии:



Укорочение цепи достигается отщеплением HCN гидратом окиси серебра с одновременным превращением первого асимметрического атома углерода в альдегидную группу.

20.2.3. Физические свойства моносахаридов

Моносахариды содержат в своем составе много гидроксильных групп и из-за образования большого количества межмолекулярных водородных связей представляют собой твердые кристаллические вещества.

Благодаря легкости образования водородных связей OH -групп с молекулами воды они являются гигроскопичными соединениями, хорошо растворяются в воде, легко образуют сиропы, из которых их трудно выделить в виде кристаллов.

В менее полярном спирте моносахара растворяются плохо и совсем не растворяются в таких апротонных растворителях, как эфир, хлороформ или бензол.

Растворы моносахаридов имеют нейтральную реакцию на лакмус (т. е. обладают менее кислыми свойствами) и сладкий вкус. Сладость разных моносахаридов весьма различна.

Например, фруктоза приблизительно в три раза слаще глюкозы.

Растворы моносахаридов обладают оптической активностью, для них характерно явление мутаротации.

20.2.4. Химические свойства моносахаридов

Каждый моносахарид в твердом состоянии присутствует в той или иной циклической форме, а в растворе — в виде нескольких таутомерных структур, из которых оксоформа имеет минимальную концентрацию.

Участие в химической реакции определенной структуры моносахарида решается в основном природой реагента, характером и количеством реагирующих функциональных групп, зависящих от строения таутомера.

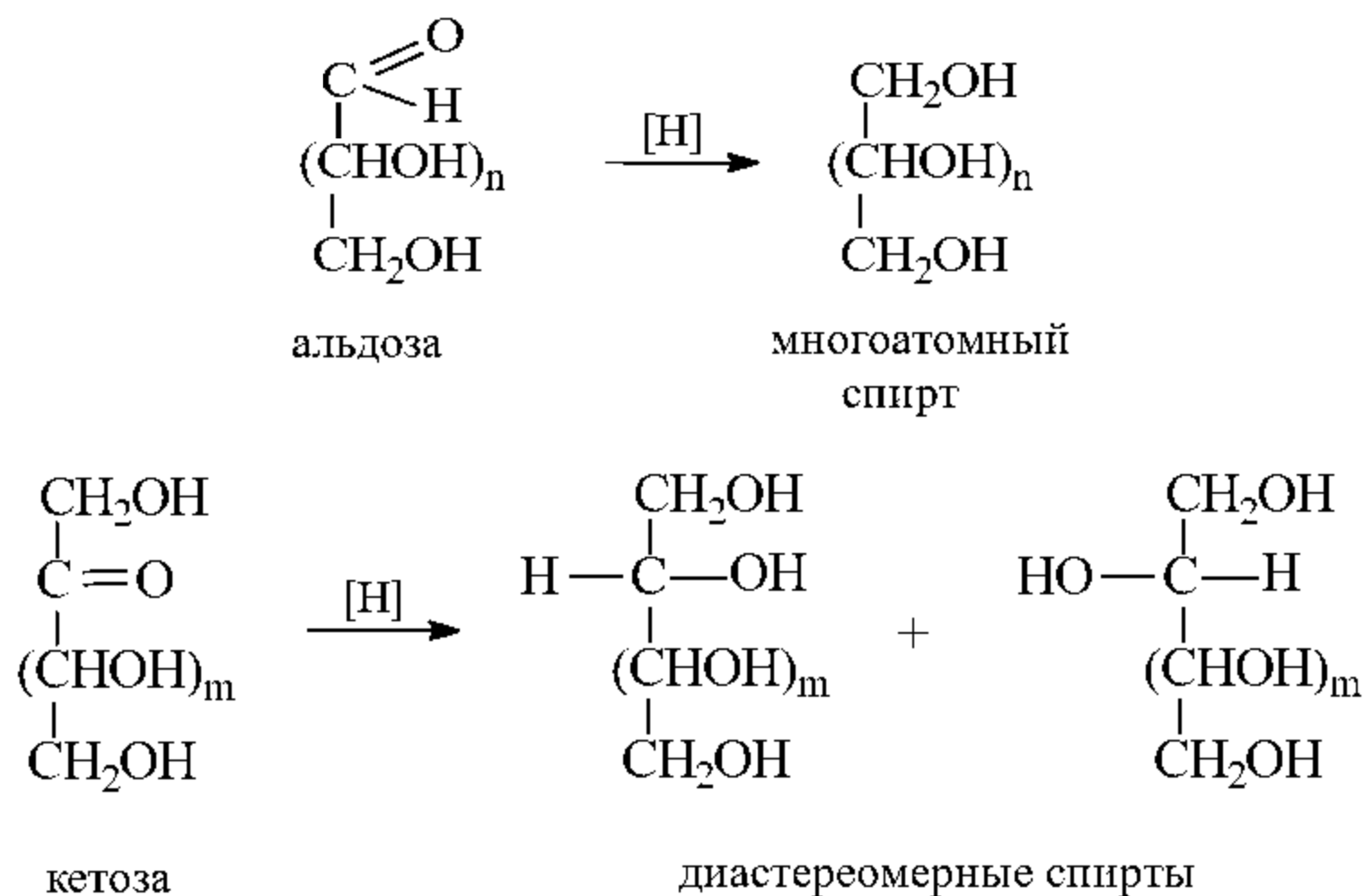
По мере протекания реакции динамическое равновесие между таутомерными формами в соответствии с принципом равновесия Ле Шателье смещается в сторону выбывающей из равновесия структуры вследствие изменения химического строения.

20.2.4.1. Реакции карбонильной группы

Наличие ненасыщенной поляризованной π -связи в карбонильной группе обуславливает реакции присоединения моносахаридов.

1. Восстановление.

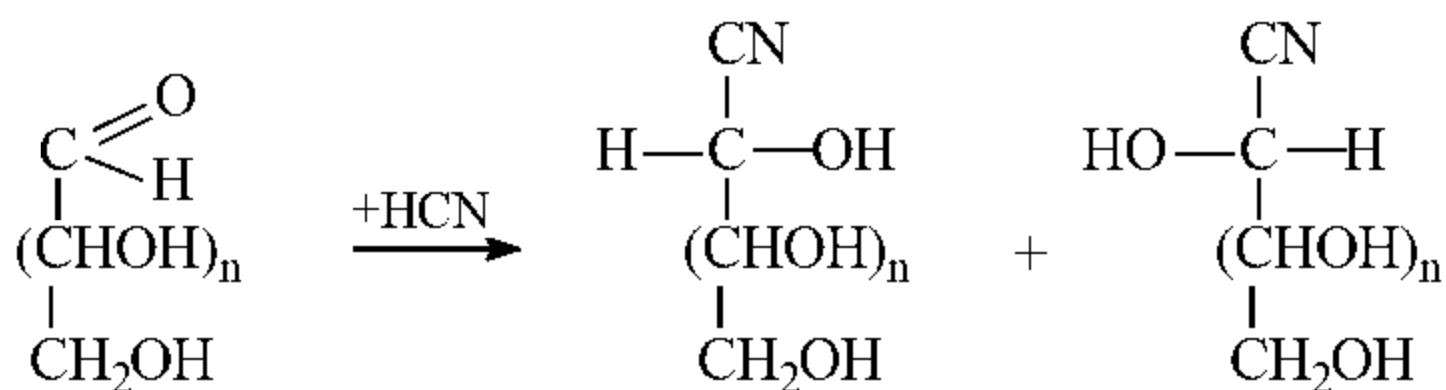
Обработка моносахаридов водородом в присутствии Pt или Ni, амальгамой натрия или алюмогидридом лития приводит к восстановлению карбонильной группы в гидроксильную:



Из D-глюкозы при восстановлении образуется шестиатомный спирт — D-сорбит, из D-маннозы — маннит, а при восстановлении фруктозы образуются два диастереомерных спирта (D-сорбит и D-маннит) из-за образования дополнительного асимметрического атома углерода.

2. Присоединение синильной кислоты.

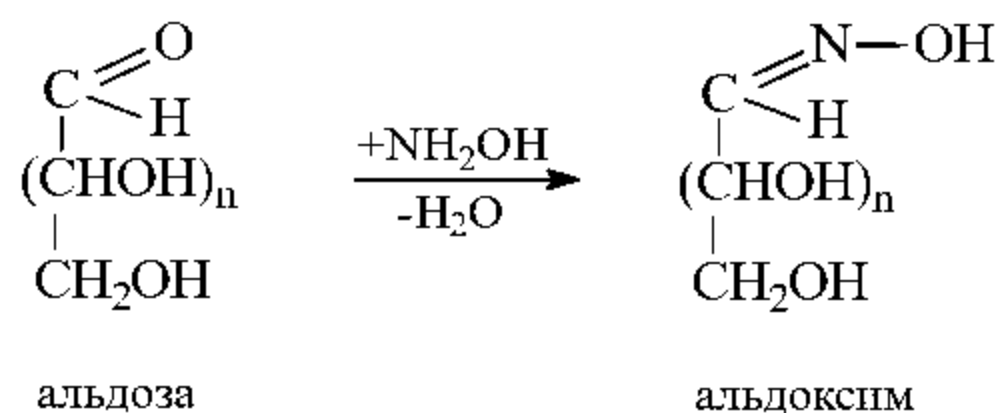
Синильная кислота присоединяется к моносахаридам с образованием двух диастереомерных гидроксинитрилов, различающихся пространственной конфигурацией у вновь образующегося асимметрического атома углерода:



Последующий гидролиз, образование лактона и восстановление позволяют использовать эту реакцию для получения высших моносахаров из низших.

3. Образование оксимов.

Взаимодействие гидроксиламина с моносахаридами приводит к образованию оксимов через дегидратацию промежуточно образующегося продукта присоединения по оксо-группе:



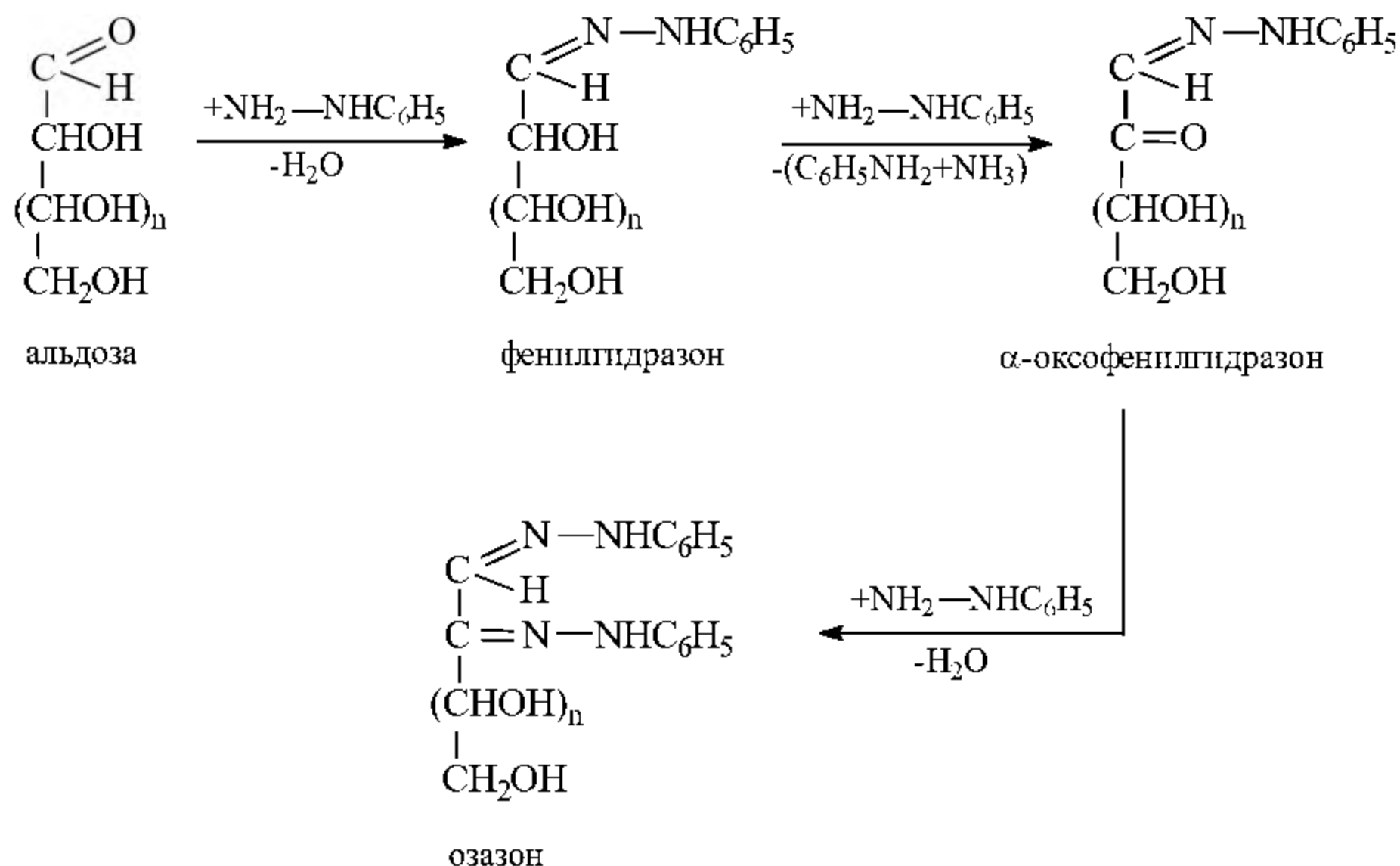
Образующийся по этой реакции оксим можно превратить в нитрил и далее расщепить углеродную цепь с образованием моносахарида меньшей длины углеродной цепи.

4. Образование озазонов.

Смешивание равномолекулярных количеств фенилгидразина и моносахарида вызывает реакцию присоединения по карбонильной группе углевода, а последующая дегидратация промежуточного продукта приводит к образованию фенилгидразона.

Дальнейшее взаимодействие фенилгидразона с фенилгидразином окисляет в фенилгидразоне первый асимметрический атом углерода до карбонильной группы и восстанавливает фенилгидразин в анилин и аммиак.

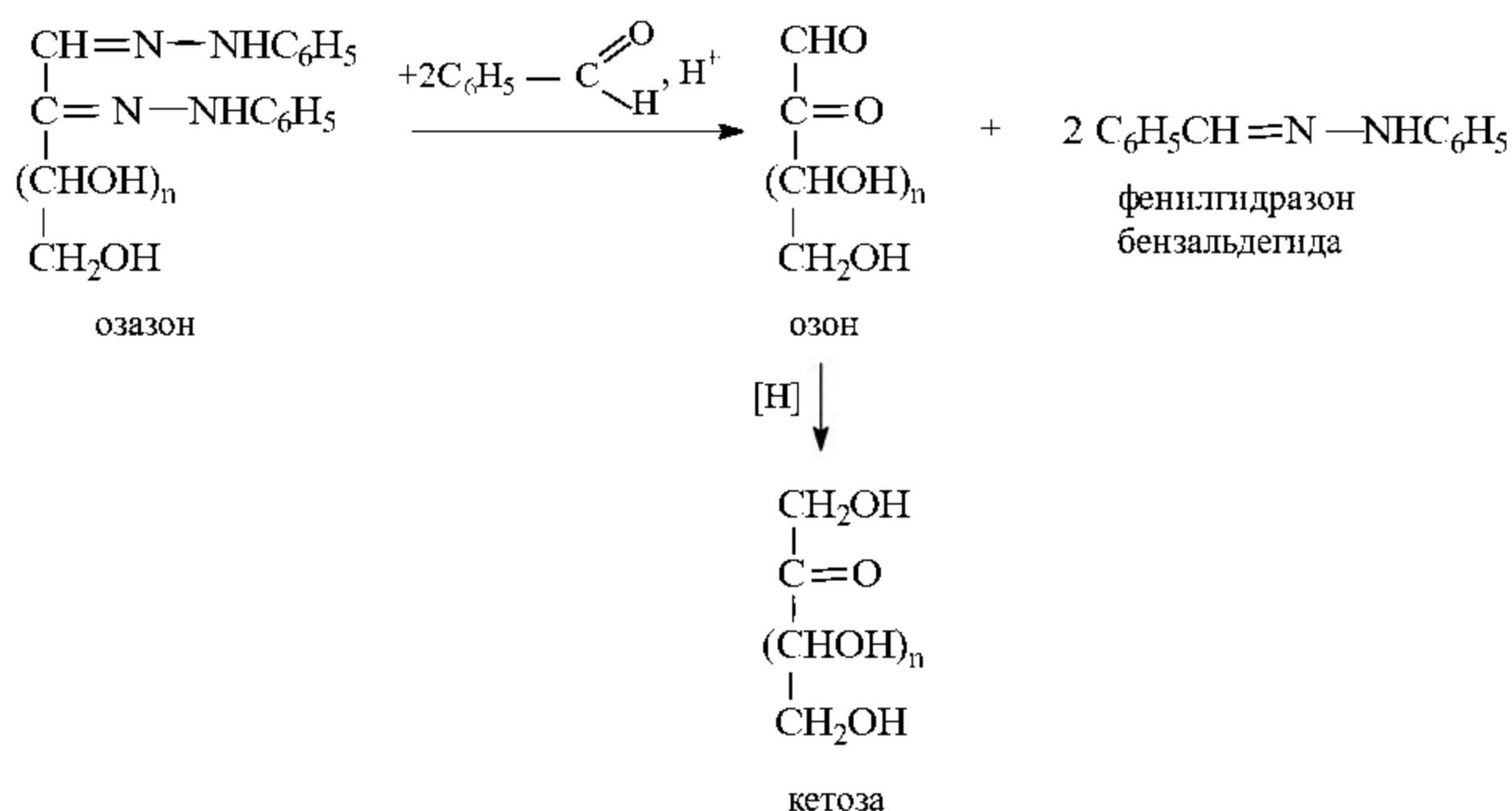
Образовавшийся α-оксо-фенилгидразон реагирует с третьей молекулой фенилгидразина с получением озазона — кристаллического соединения желтого цвета:



Следует отметить, что при образовании озазонов разрушается асимметрический центр у С-2, а поэтому эпимерные альдозы (например, глюкоза и манноза) дают один и тот же азазон. Один и тот же озазон образует глюкоза и фруктоза, различающиеся строением атомов углерода С-1 и С-2.

Реакцию получения озазонов можно использовать для идентификации и разделения смеси сахаров, так как каждый озазон имеет свою характерную форму кристаллов, температуру плавления и другие физические свойства.

Удалением остатков фенилгидразина из озазонов можно получать α-дикарбонильные соединения моносахаридов (озоны), селективное восстановление в которых альдегидной группы позволяет получать кетозы из альдоз:

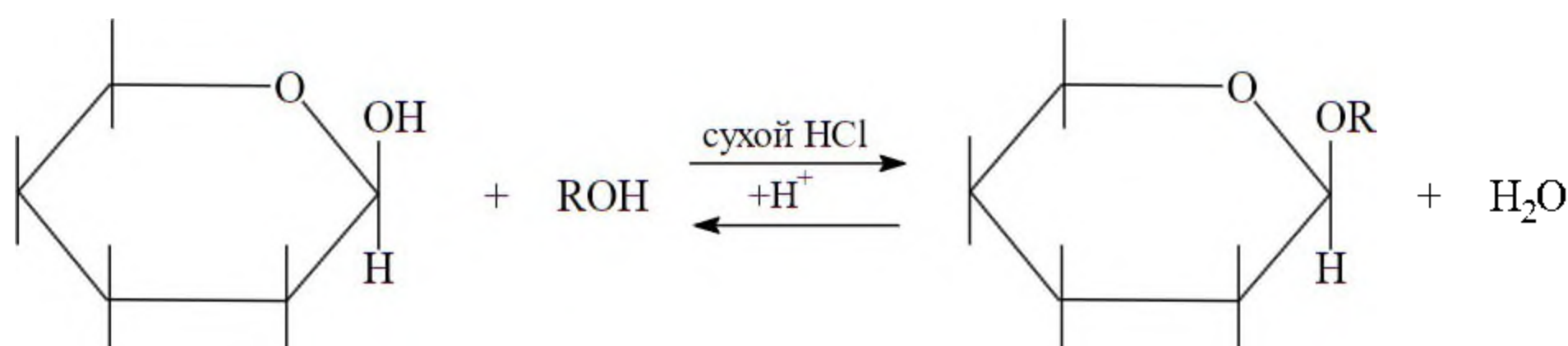


20.2.4.2. Реакции гидроксильных групп

1. Алкилирование.

Гликозидный (полуацетальный) гидроксил из-за наличия высокого частичного положительного заряда на соседнем атоме углерода легко замещается в кислой среде на алкоксильные группы таких малореакционных алкилирующих реагентов, как спирты.

Образующиеся гликозиды (ацетали) по той же причине в кислой среде легко гидролизуются с образованием исходного углевода и спирта:



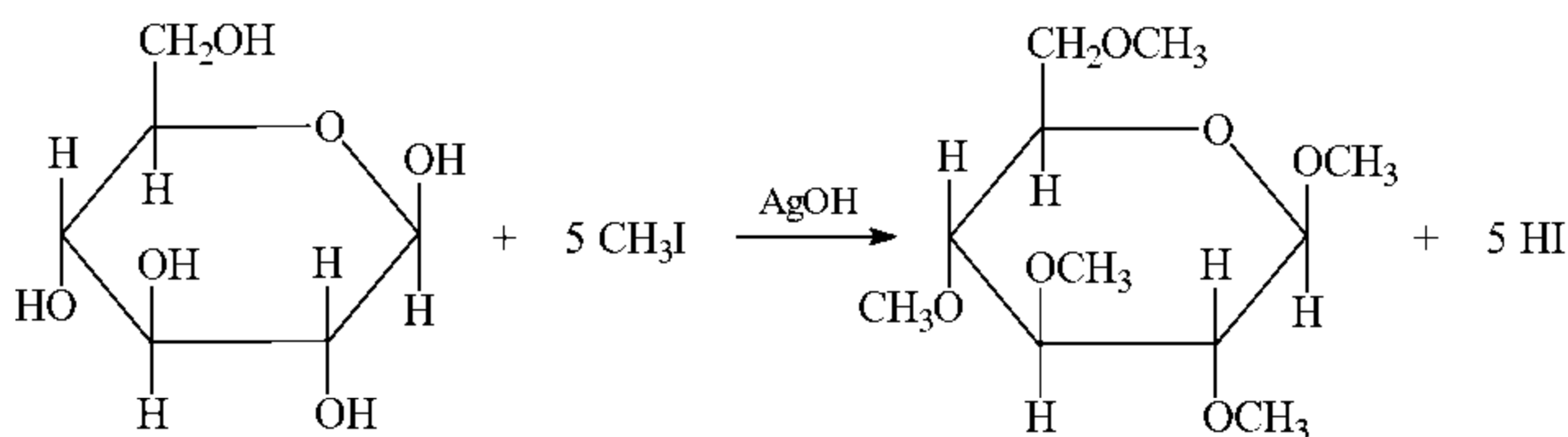
Чаще всего для алкилирования используют метиловый спирт из-за его наиболее высокой реакционной способности среди спиртов.

Иногда заместитель атома водорода гликозидного гидроксила называют агликоном (R является агликоном алкилгликозида).

Агликонами могут быть алкильные, ацильные и другие радикалы органических молекул.

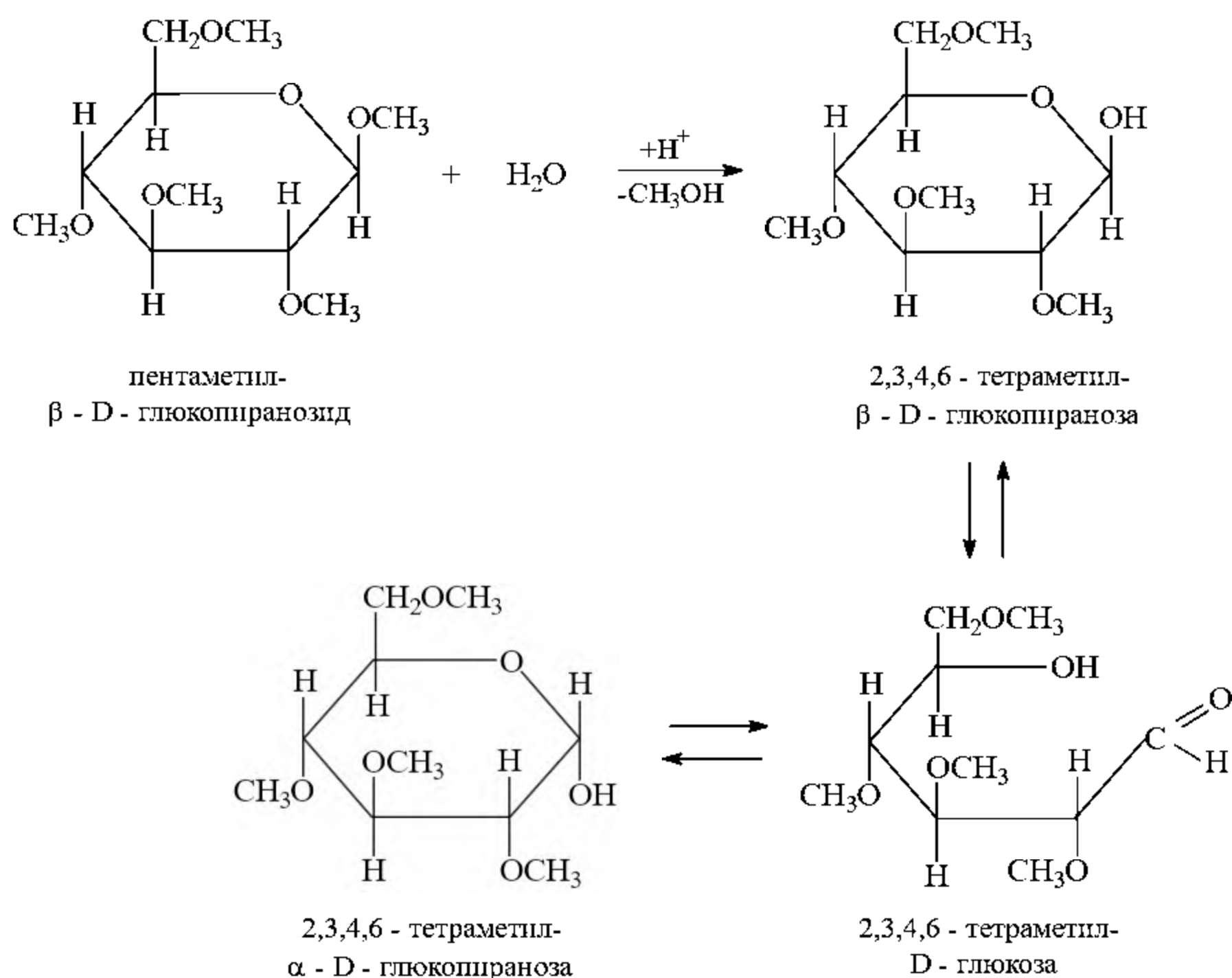
Гликозиды многих природных соединений имеют агликоны сложного строения.

При действии на углевод более реакционноспособных алкилирующих реагентов типа алкилгалогенидов или диметилсульфата в присутствии соответственно гидроокиси серебра или щелочи атомы водорода всех гидроксильных групп замещаются алкильными группами:



Щелочь (или гидроксид серебра) катализирует реакцию и связывает выделяющуюся при реакции кислоту.

Обработка полностью алкилзамещенного моносахарида водой в кислой среде вызывает гидролиз только замещенного гликозидного гидроксила и образование в растворе таутомерных форм:



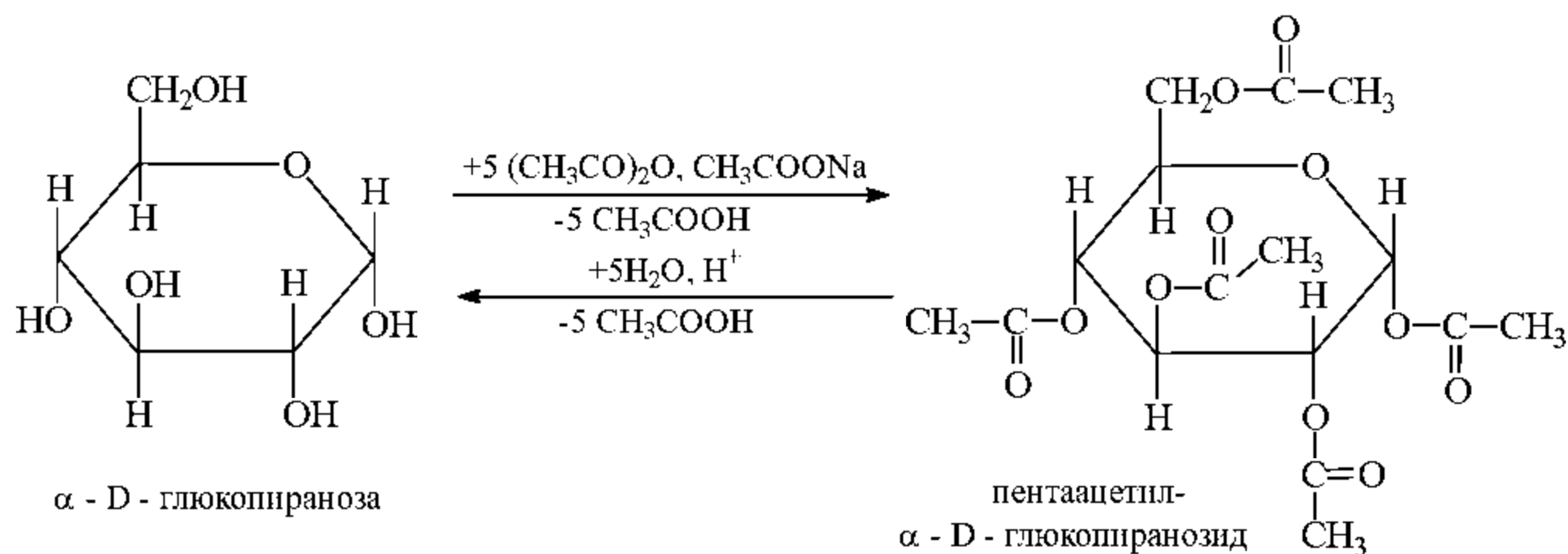
Образование таутомерных форм обуславливает проявление всех химических свойств оксогруппы и мутаротацию свежеприготовленного раствора алкилзамещенного моносахарида со свободным гликозидным гидроксидом.

2. Ацилирование.

При действии ацилирующих реагентов (ангидридов или галогенангидридов кислот) в присутствии кислотных (H_2SO_4 , $ZnCl_2$) или слабоосновных (CH_3COONa) катализаторов образуются сложные эфиры по всем гидроксильным группам.

Часто для ацилирования используют очень реакционноспособный ангидрид уксусной кислоты.

Образовавшийся полиацетат моносахарида при обработке водой в кислой среде гидролизуеться до соответствующей кислоты и исходного углевода:



Гидролиз сложного эфира моносахарида в щелочной среде вызывает изомеризацию образующегося углевода.

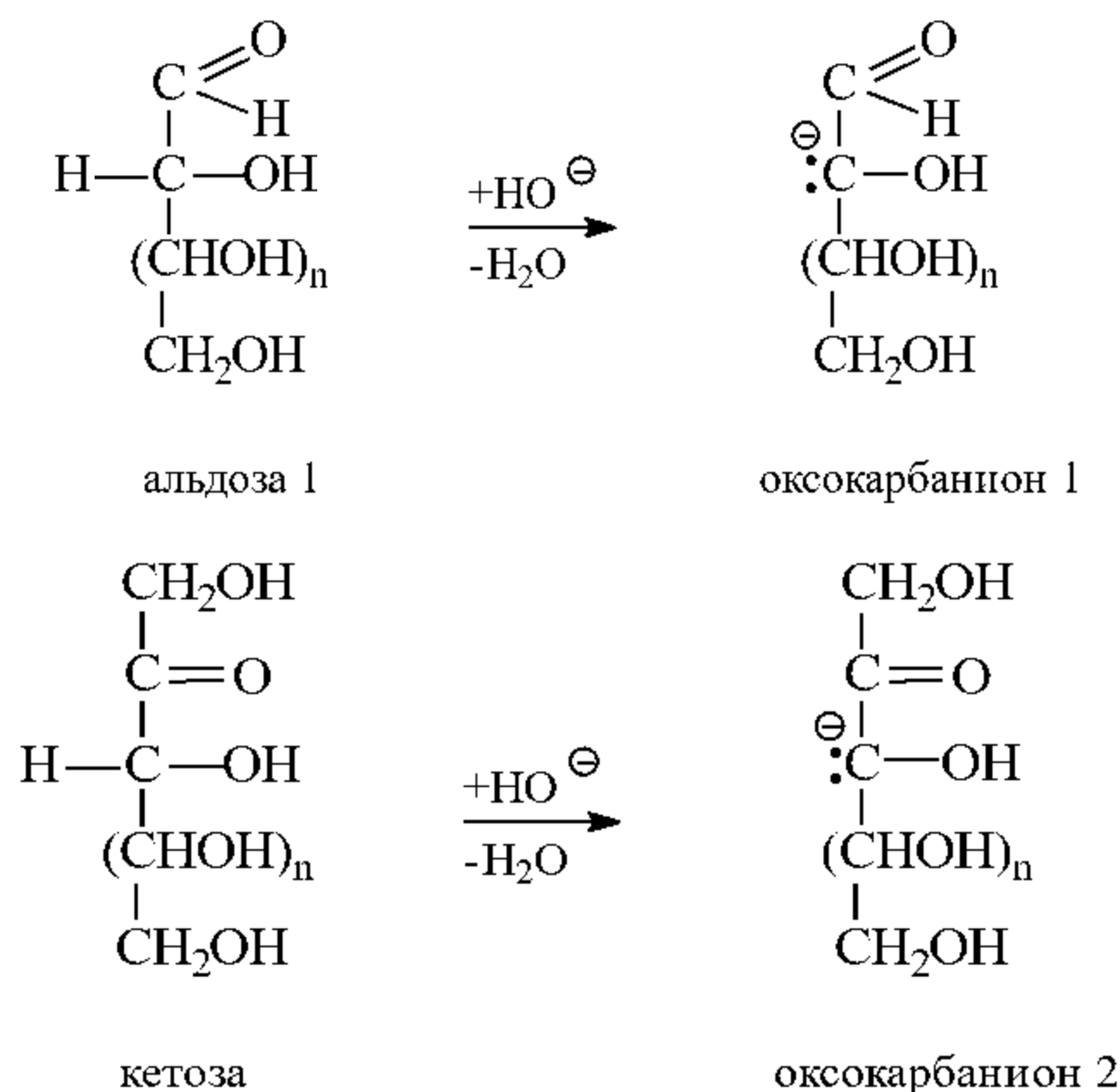
3. Образование комплексов d-металлов.

Гидроксильные группы моносахаридов близки по кислотным свойствам к OH-группам многоатомных спиртов, а поэтому также образуют комплексные соединения

Фурфурол (как альдегид) вступает в реакцию конденсации с резорцином или флороглюцином с образованием окрашенного соединения, и поэтому этой реакцией пользуются для отличия пентоз от гексоз.

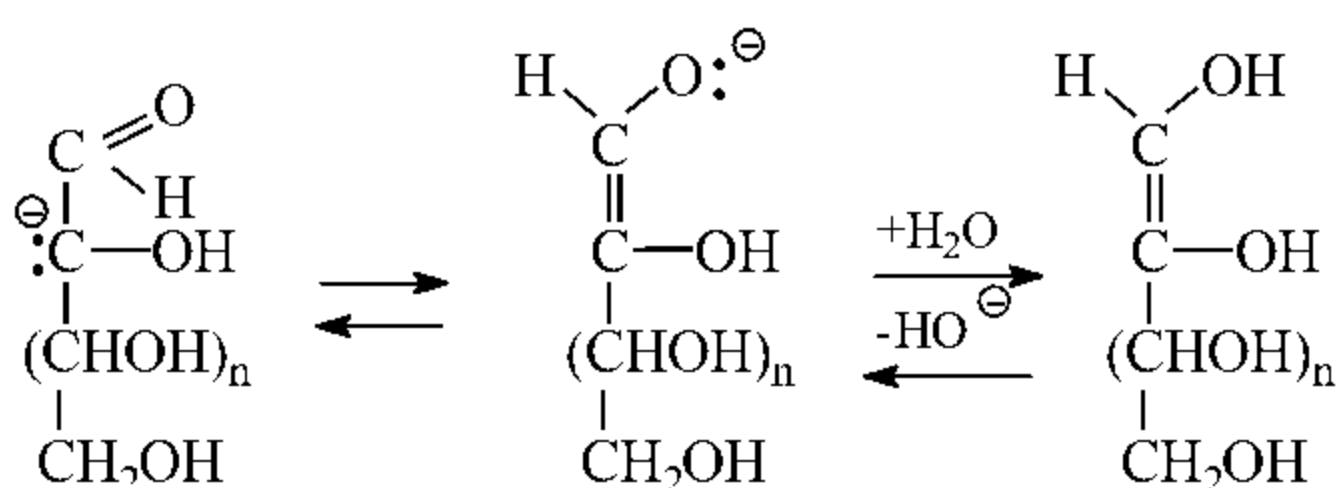
20.2.4.3. Изомеризация в щелочной среде

Молекулы моносахаров в присутствии щелочи подвергаются гетеролитическому расщеплению α -СН-связи по отношению к карбонильной группе:

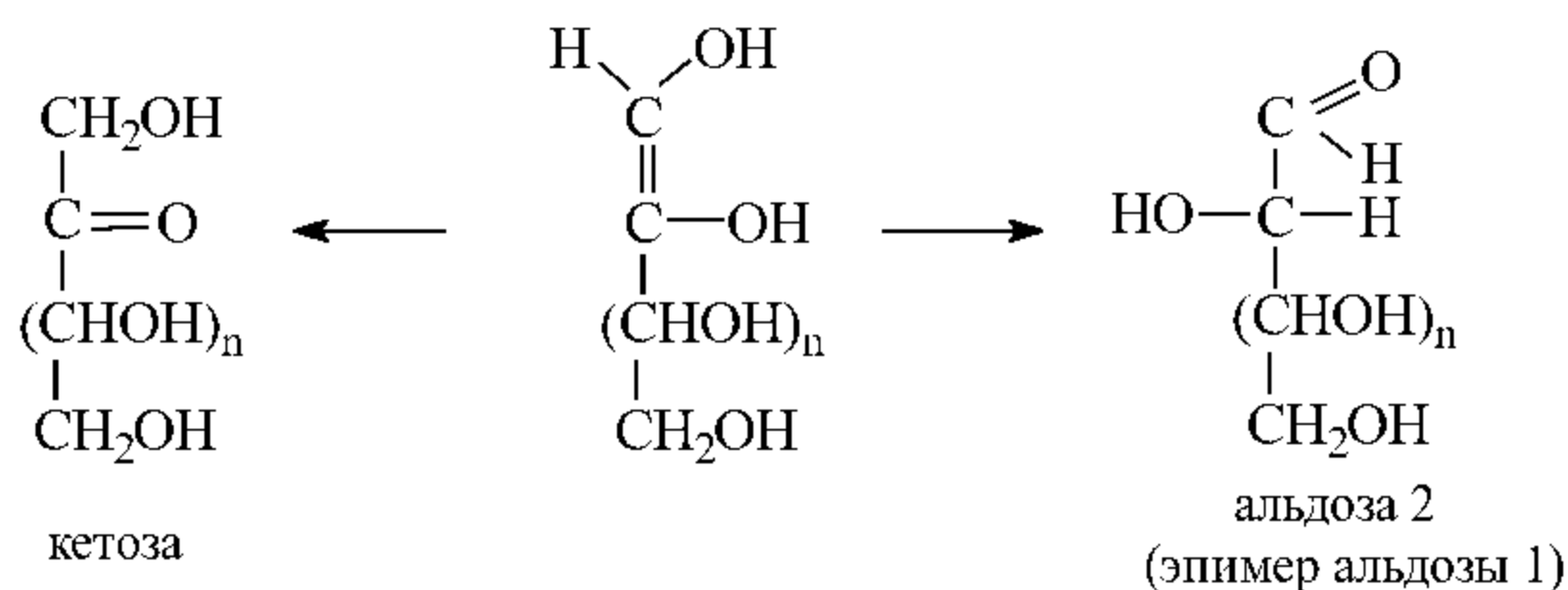


Дальнейшее направление процесса определяется характером превращений оксокарбаниона, зависящих от условий реакции (соотношение моносахаров и щелочи, температура, длительность влияния щелочной среды).

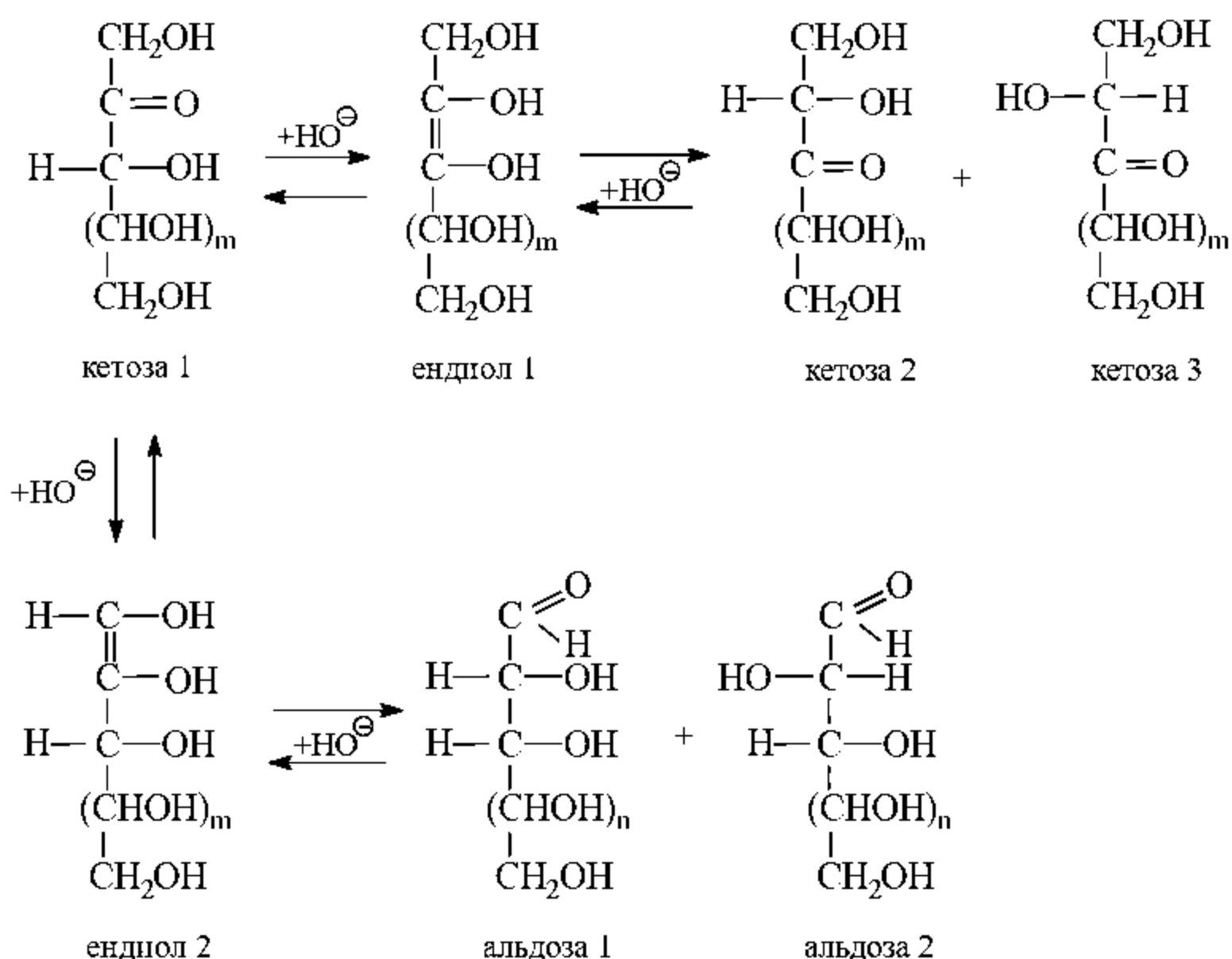
При небольшой концентрации щелочи преобладает эффект n - π -сопряжения, приводящий к образованию ендиола:



Образовавшийся ендиол изомеризуется в эпимер (эпимеризация сахаров) или в изомерную оксо-форму (взаимопревращения альдоз и кетоз):

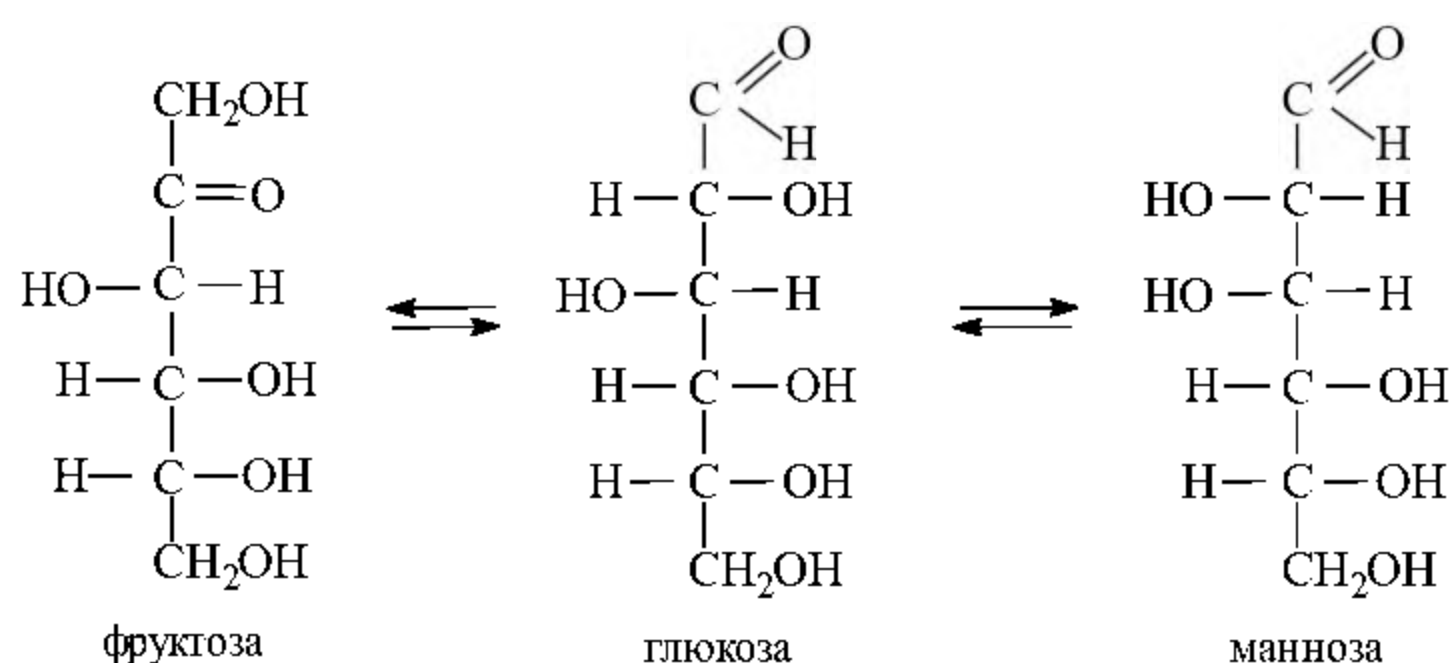


Эффект изомеризации оксо-форм в щелочной среде способствует перемещению карбонильной группы вдоль углеродной цепи моносахарида:

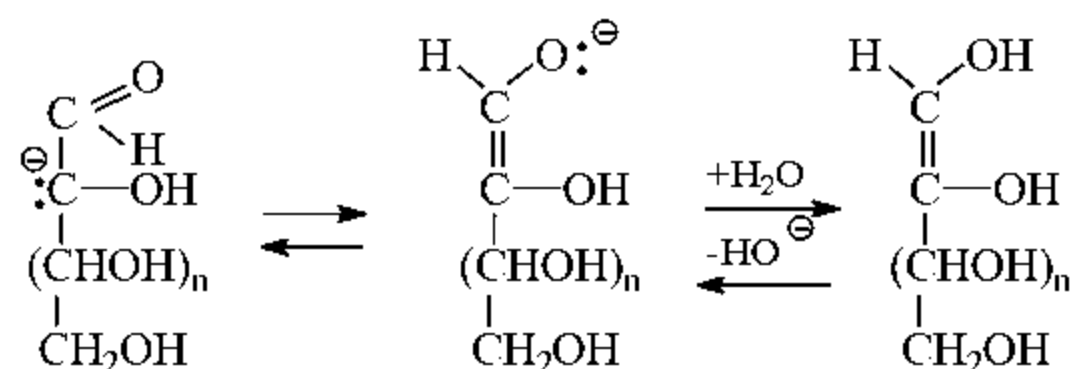


1. Эпимеризация и взаимопревращения альдоз и кетоз.

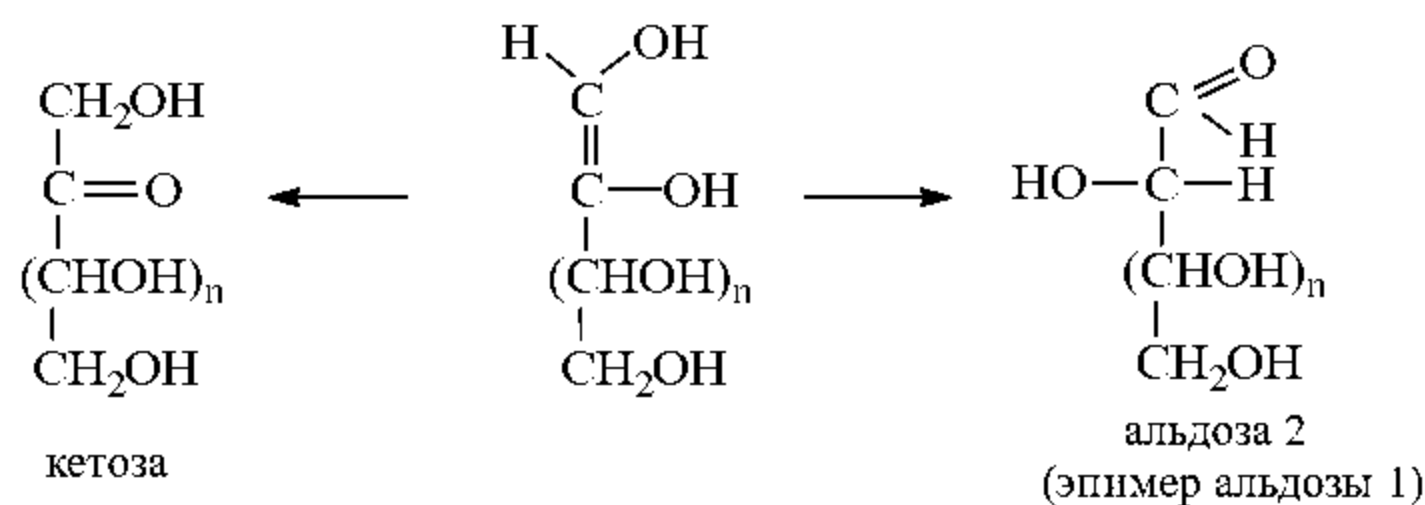
Моносахара в слабощелочной среде образуют эпимеры и изомерные оксо-формы:



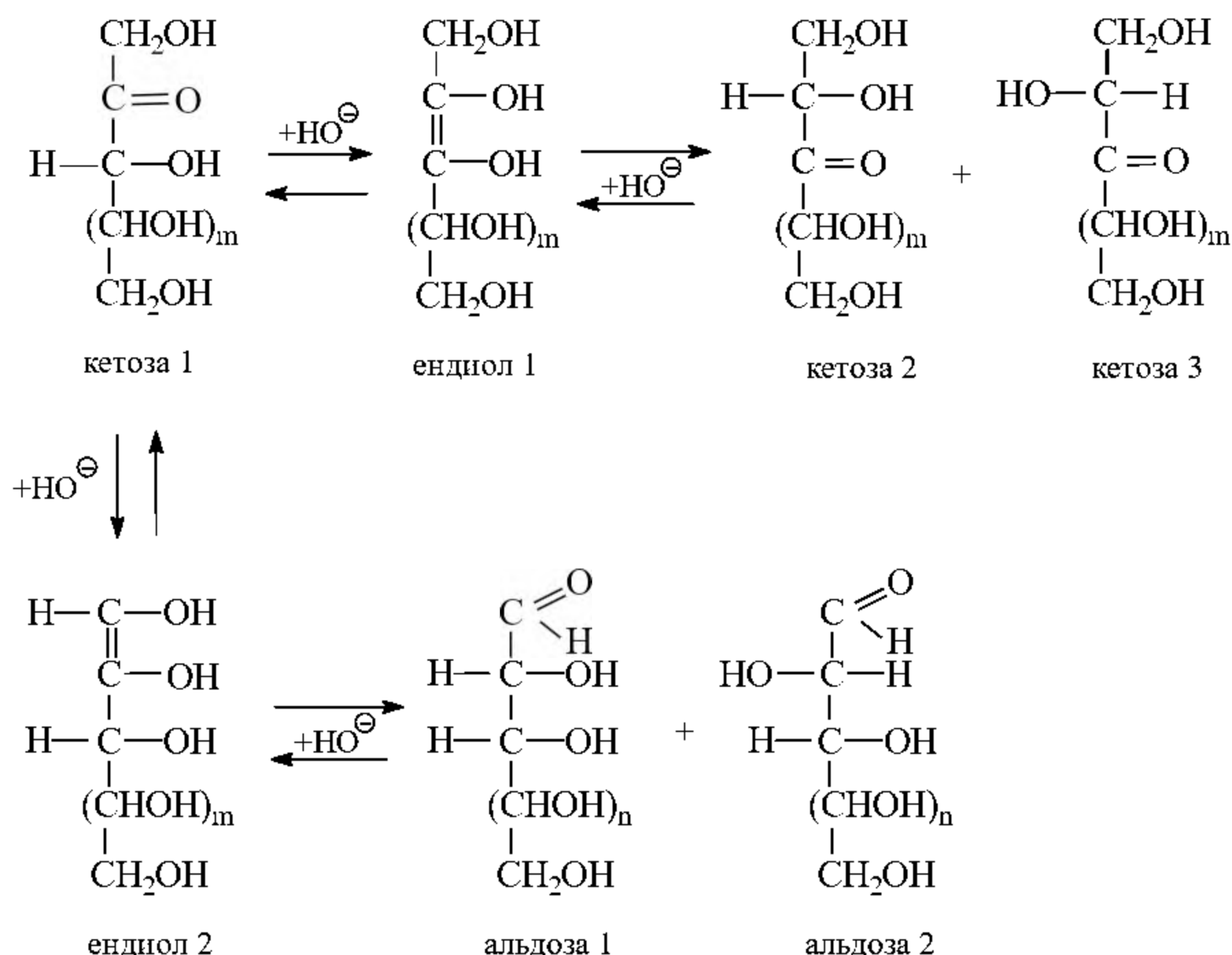
При небольшой концентрации щелочи преобладает эффект n - π -сопряжения, приводящий к образованию ендиола:



Образовавшийся ендиол изомеризуется в эпимер (эпимеризация сахаров) или в изомерную оксо-форму (взаимопревращения альдоз и кетоз):

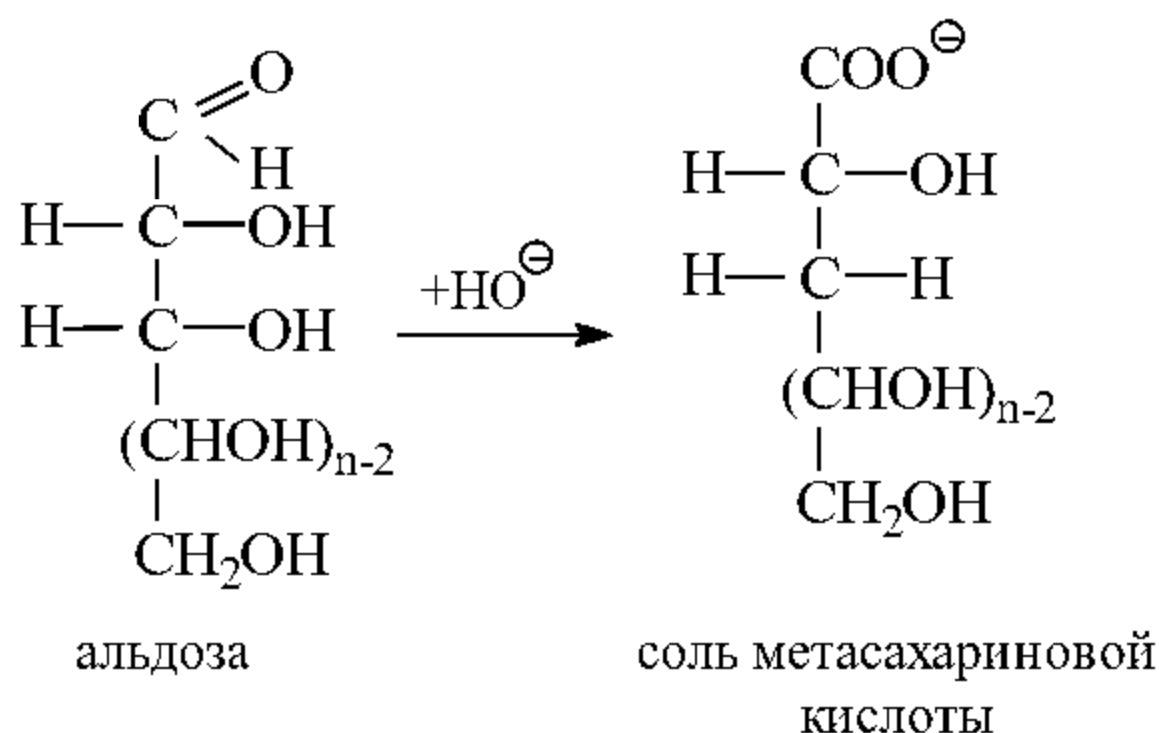


Эффект изомеризации оксо-форм в щелочной среде способствует перемещению карбонильной группы вдоль углеродной цепи моносахарида:

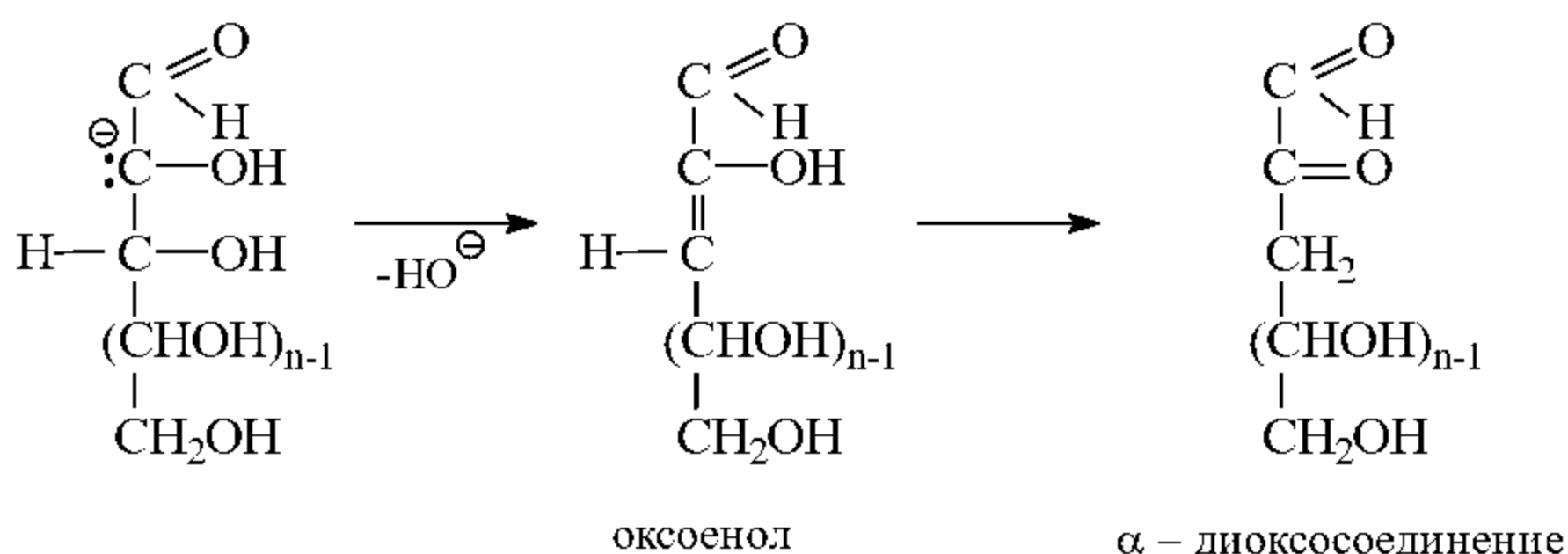


2. Образование сахариновых кислот.

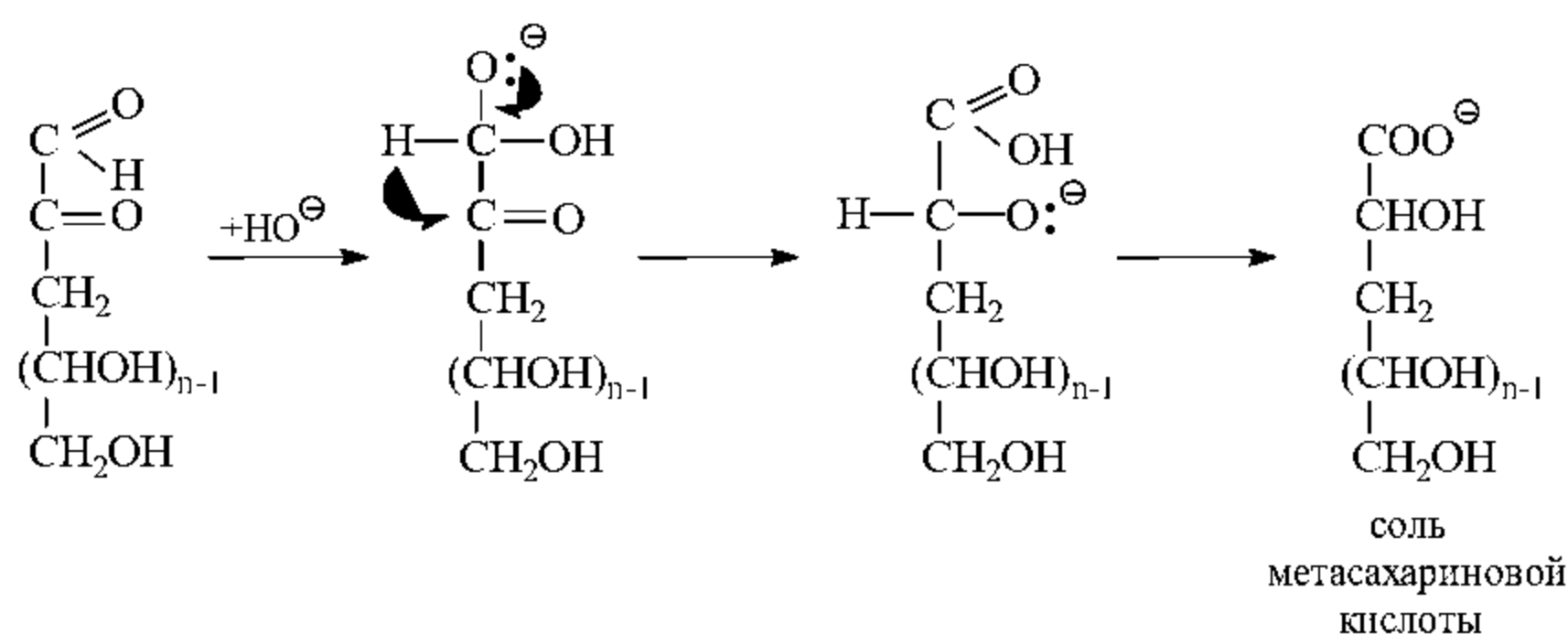
В жестких условиях (высокая температура, повышенная концентрация щелочи) моносахара изомеризуются до солей метасахариновых кислот:



Оксокарбанион образует оксоенол через гетеролитическое расщепление связи C–OH с образованием аниона гидроксила и α-диоксосоединений:

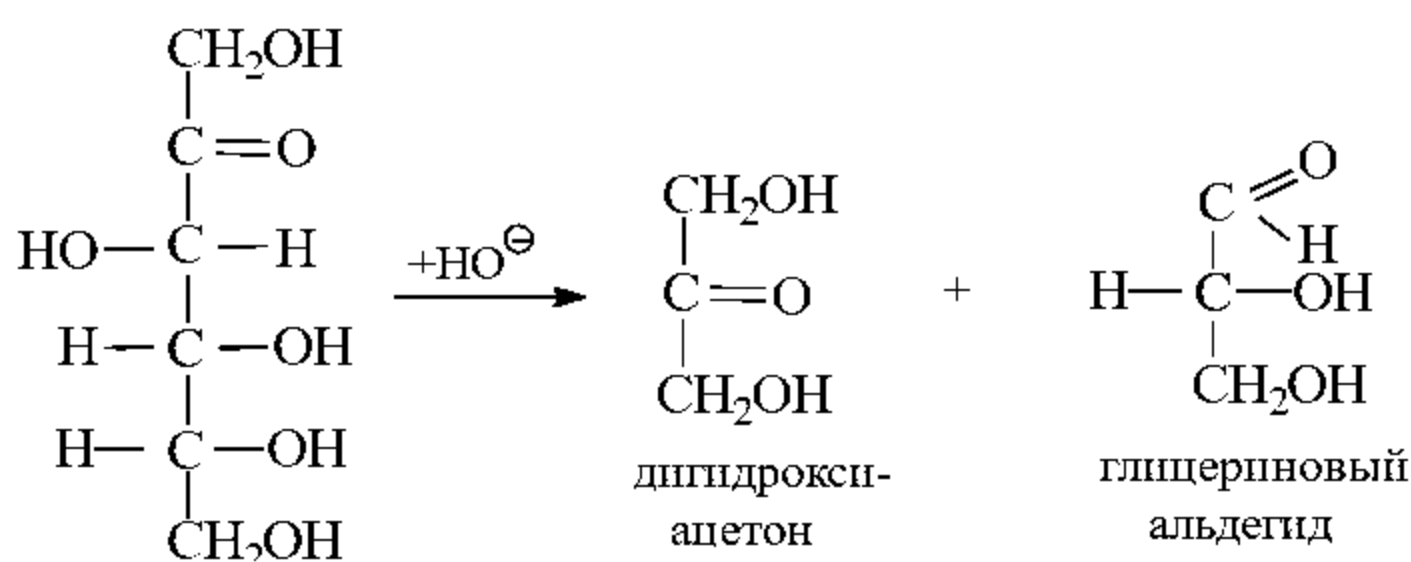


α-Диоксосоединения под действием щелочи подвергаются внутримолекулярной реакции Канниццаро с образованием солей метасахариновых кислот:

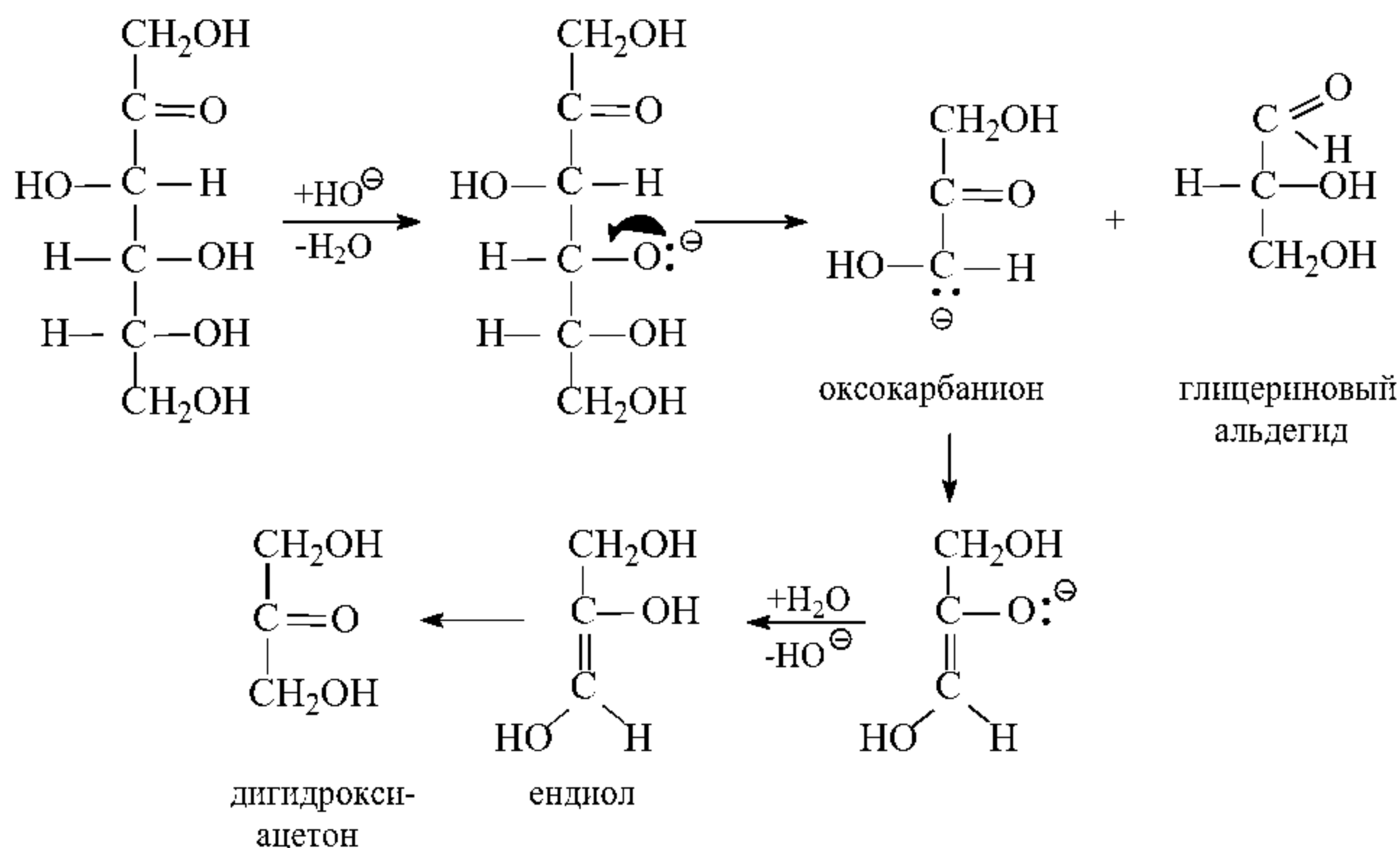


3. Ретроальдовый распад.

В более жестких условиях происходит гетеролитическое расщепление углерод-углеродных связей (реакция ретроальдового распада):



Механизм реакции:



20.2.4.4. Окисление моносахаридов

Характер процесса окисления и состав продуктов реакции определяются строением моносахарида (альдоза или кетоза), природой реагента (мягкий или жесткий окислитель) и условиями реакции (кислая или щелочная среда, температура).

Альдегидная группа моносахаридов легко окисляется под действием мягких окислителей до образования карбоксильной, поэтому альдозы окисляются в более мягких условиях, чем кетозы.

Окисление кетоз в жестких условиях приводит к разрыву углерод-углеродных связей и образованию продуктов окисления с меньшим числом атомов углерода.

Образовавшиеся одноосновные гидроксикислоты превращаются в двухосновные кислоты в более жестких условиях за счет окисления концевой гидроксильной группы из-за большей трудности окисления углеродных атомов с гидроксильными группами в середине углеродной цепи молекулы.

1. Окисление в кислой среде.

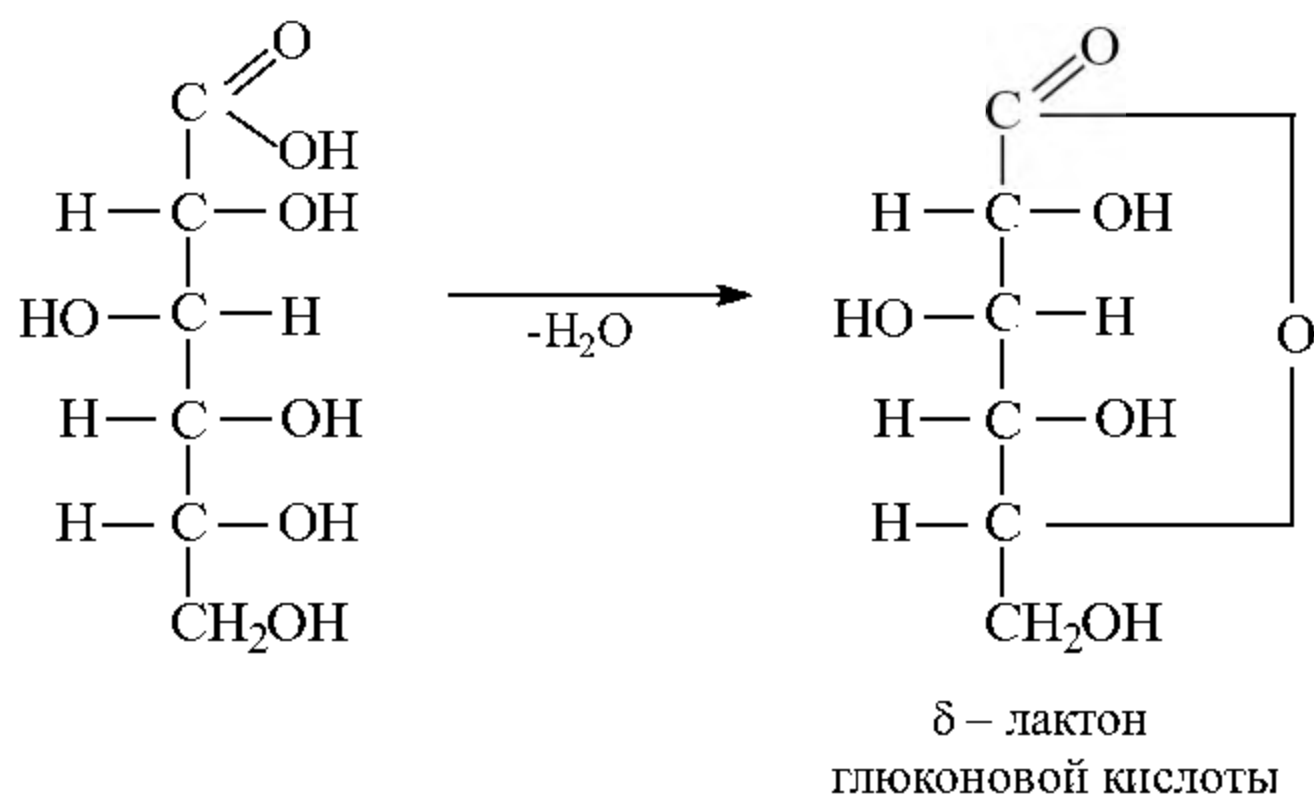
Обработка углеводов в кислой среде слабыми окислителями типа бромной воды, гипохлоритами, разбавленной азотной кислотой приводит к окислению альдегидной группы до карбоксильной с образованием одноосновных гидроксикислот (альдоновых или гликоновых):



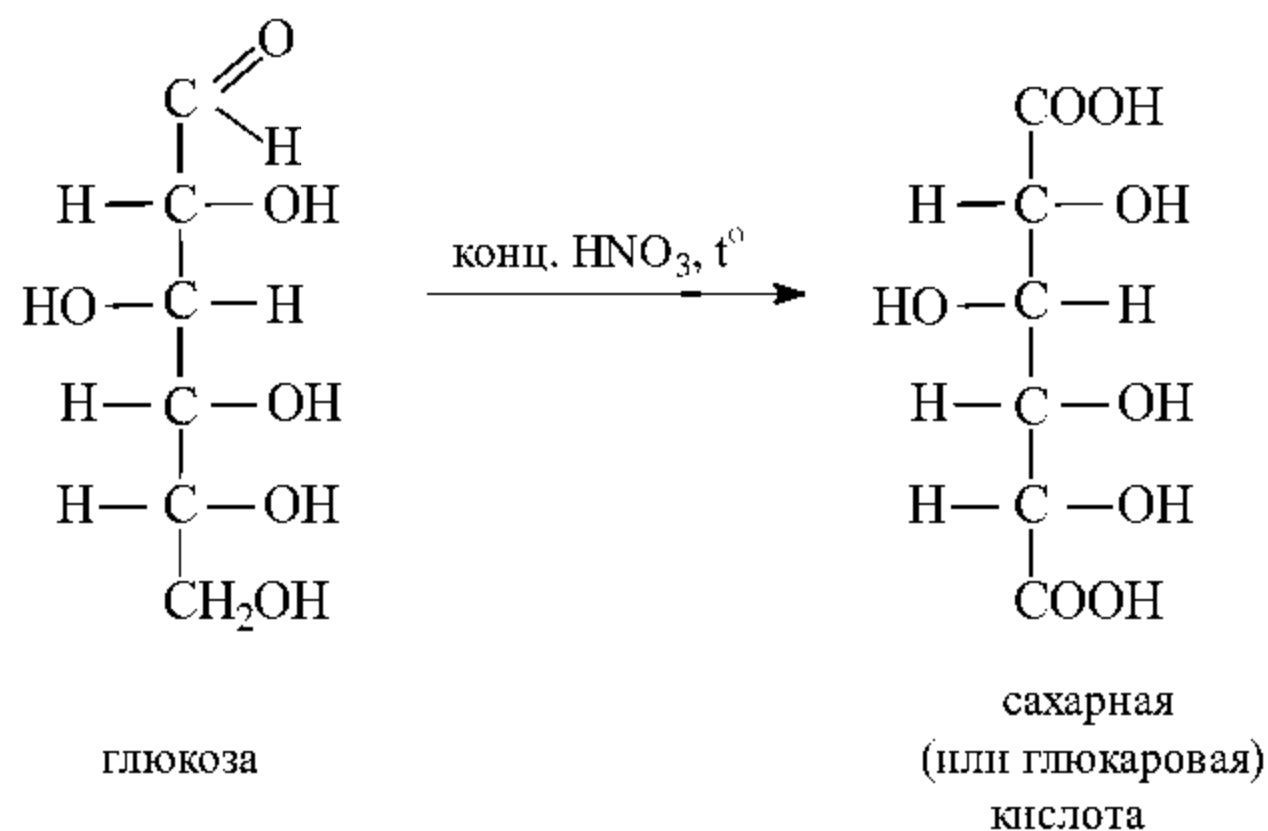
Например, глюкоза при окислении бромной водой образует глюконовую кислоту, а фруктоза в этих условиях не окисляется.

Поэтому реакцию с бромной водой можно использовать для отличия альдоз от кетоз.

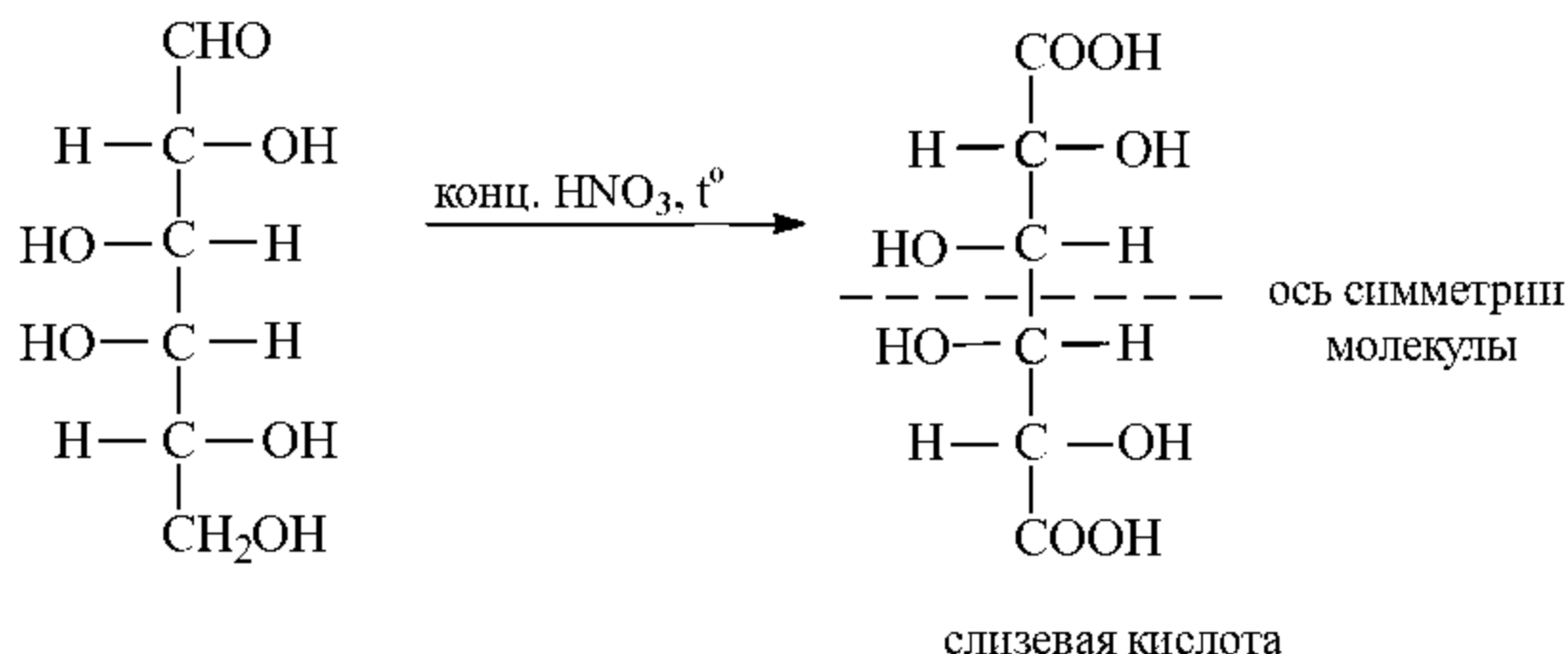
Альдоновые кислоты легко образуют лактоны — циклические сложные эфиры — за счет внутримолекулярной реакции этерификации:



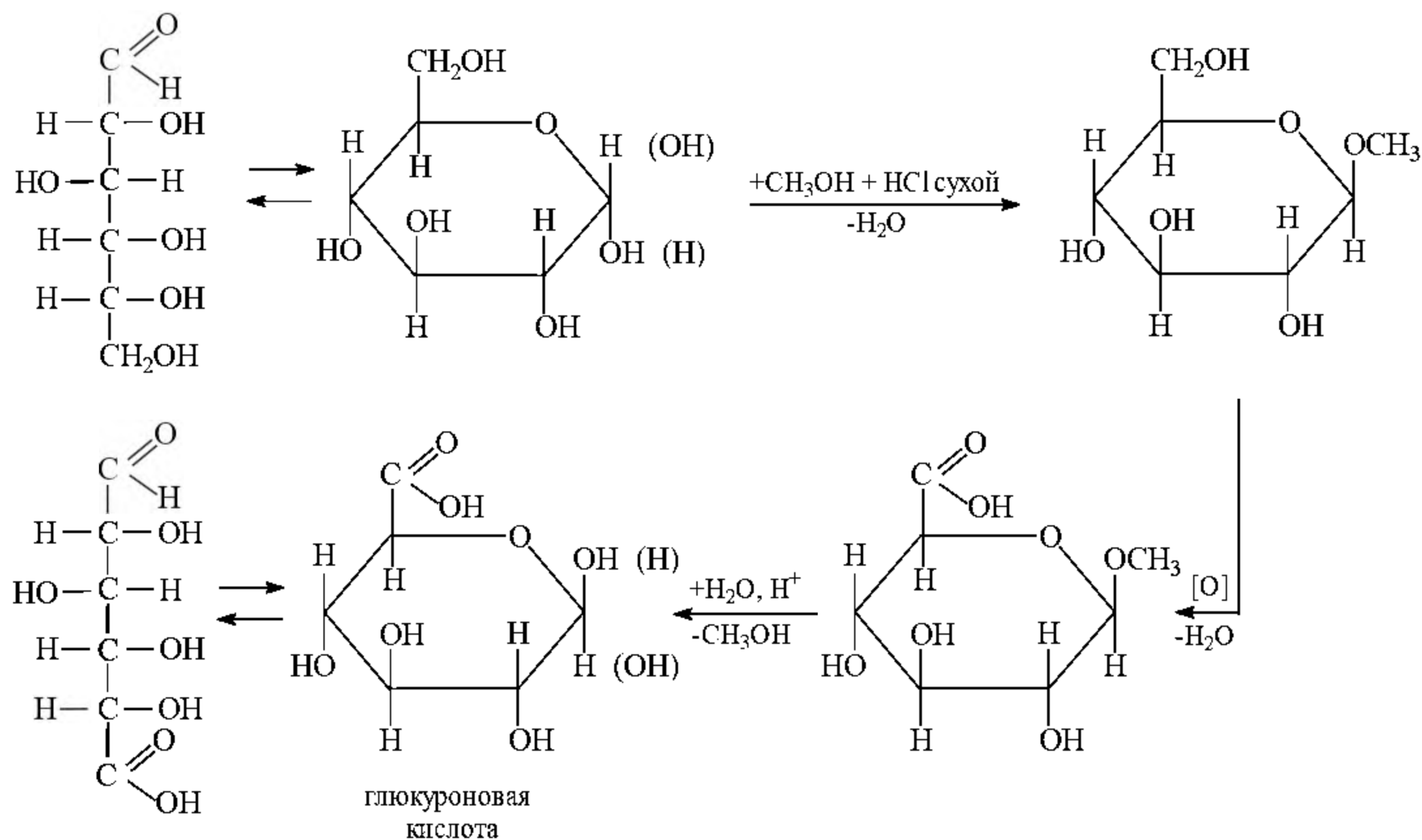
При более энергичном окислении, например концентрированной азотной кислотой, окисляется не только альдегидная, но и первичная спиртовая группа, приводя к образованию оптически активных двухосновных гидроксикислот (сахарных или гликаровых, для глюкозы — глюкаровой):



При окислении в этих же условиях галактозы образуется оптически неактивная (из-за внутренней симметрии молекулы) слизевая кислота:



Если предварительно защитить альдегидную группу (например, превращением альдозы в гликозид), то становится возможным избирательное окисление первичной спиртовой группы с образованием уроновых кислот, которые из-за наличия в составе альдегидной группы (как и моносахара) образуют таутомерные циклические и открытую формы:



2. Окисление в щелочной среде.

Отличительной особенностью процесса окисления моносахаров в щелочной среде является одновременное протекание реакции изомеризации углеводов из-за присутствия в растворе анионов гидроксид-иона.

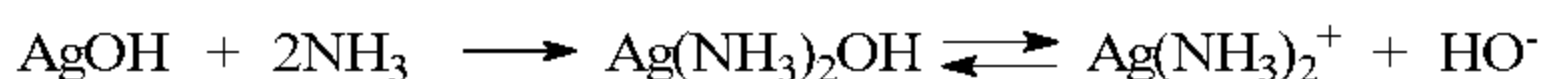
2.1. Реакция серебряного зеркала.

Альдозы легко окисляются до альдоновых кислот таким мягким окислителем, как реактив Толленса (аммиачный раствор гидроксида серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$).

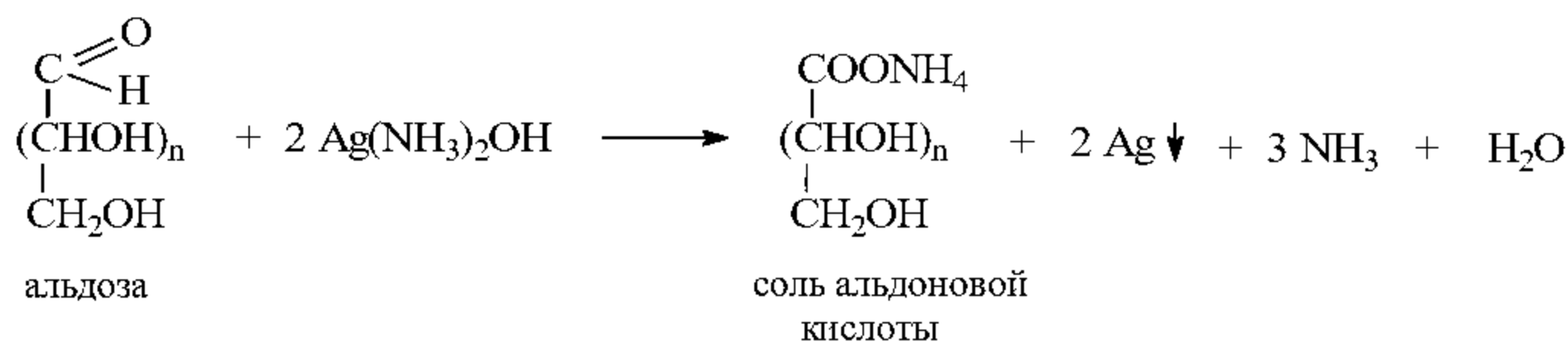
Реактив Толленса готовят, смешивая растворы едкого натрия и нитрата серебра, в результате чего выпадает в осадок гидроксид серебра:



При осторожном добавлении водного раствора аммиака осадок растворяется с образованием аммиачного комплекса катиона серебра:



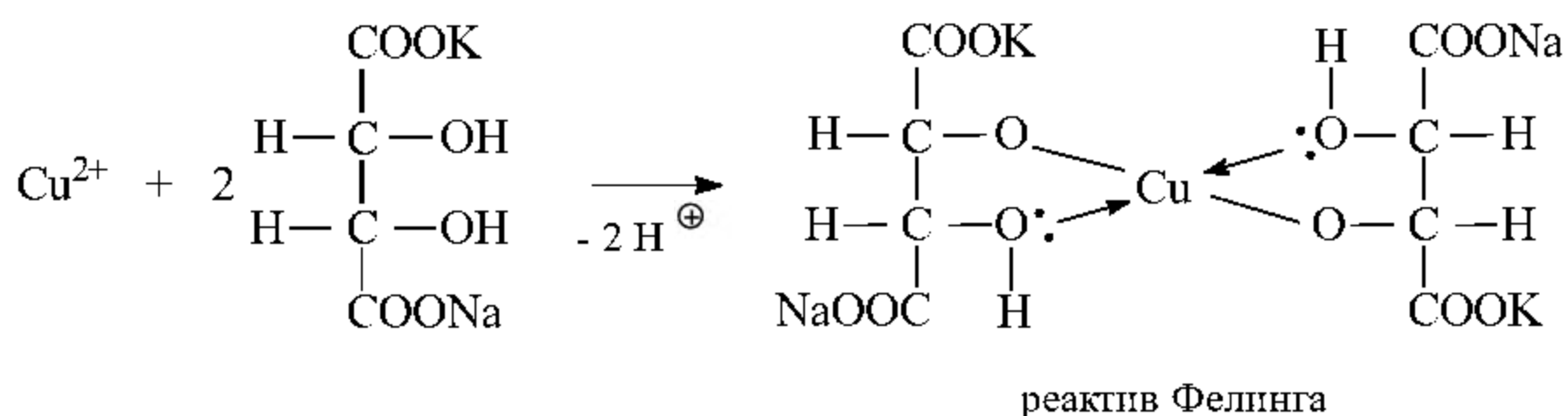
При добавлении реактива Толленса к альдозе осаждается металлическое серебро с образованием «серебряного зеркала» на стеклянной поверхности пробирки:



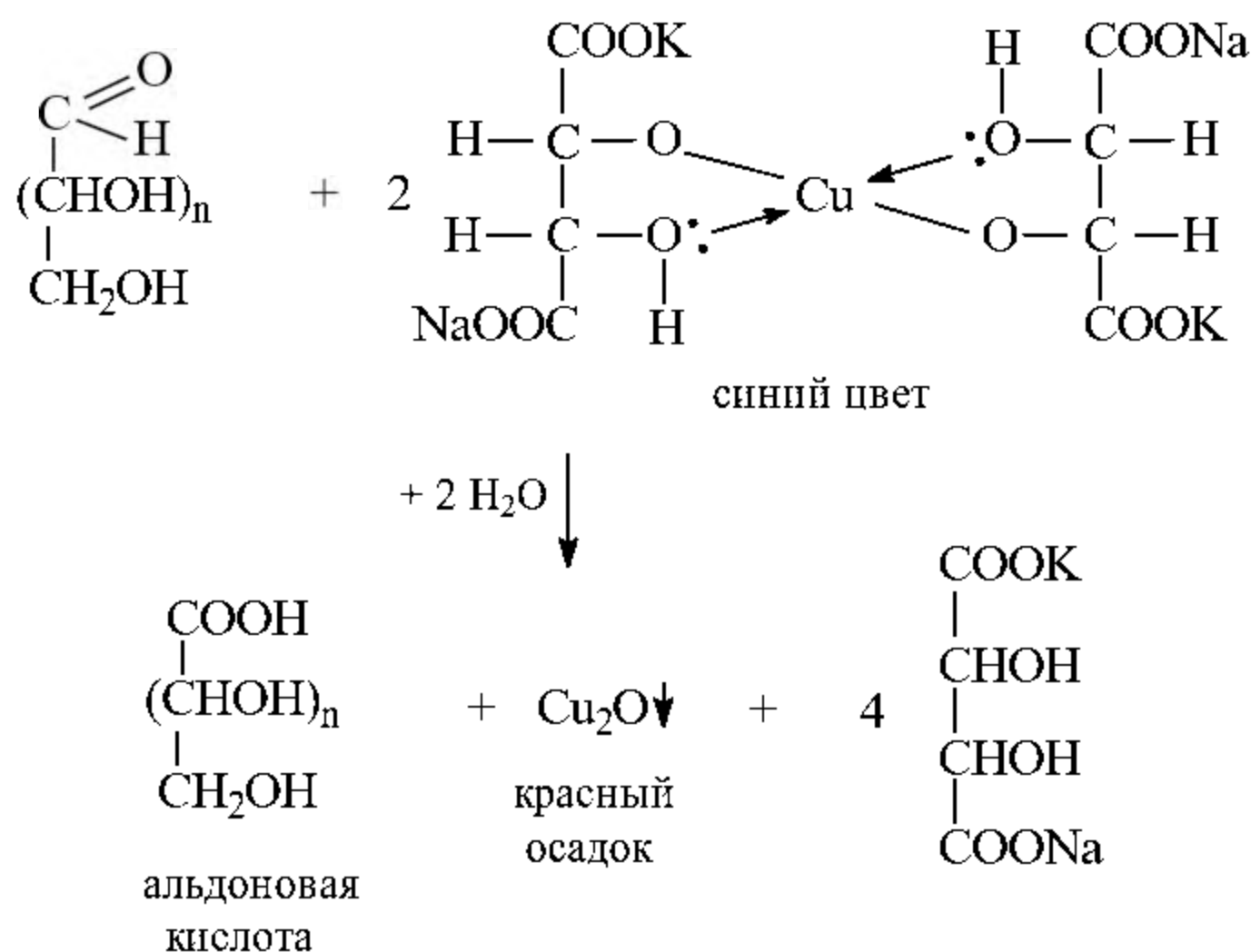
Кетозы также дают положительную реакцию с этим реактивом из-за изомеризации в альдозу под действием щелочной среды (аммиак).

2.2. Реакция с фелинговой жидкостью.

Реактив Фелинга (фелингова жидкость) готовят, смешивая равные объемы водного раствора сульфата меди и раствора калий-натриевой соли винной кислоты для получения тартратного комплекса меди, имеющего окислительный потенциал, близкий к восстановительному потенциалу альдоз:



При нагревании раствора альдозы с реактивом Фелинга синяя окраска смеси исчезает с выпадением красного осадка одновалентной меди:



Аналогичная реакция наблюдается при взаимодействии альдоз с раствором Бенедикта (раствор катиона меди в комплексе с цитрат-анионом).

Из-за щелочных свойств реактива Фелинга и раствора Бенедикта кетозы изомеризуются в альдозы с последующим окислением до альдоновых кислот.

20.2.4.5. Брожение гексоз

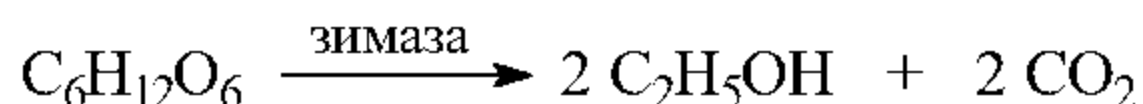
Под влиянием некоторых микроорганизмов моносахариды подвергаются брожению — анаэробному или аэробному ферментативному окислительно-восстановительному процессу превращения гексоз в спирты, карбоновые кислоты, ацетон и другие органиче-

ские вещества, сопровождающемуся выделением таких газообразных продуктов, как CO_2 , H_2 и др.

В соответствии с основными продуктами, образующимися при брожении, различают спиртовое, молочнокислое, маслянокислое и другие виды брожения.

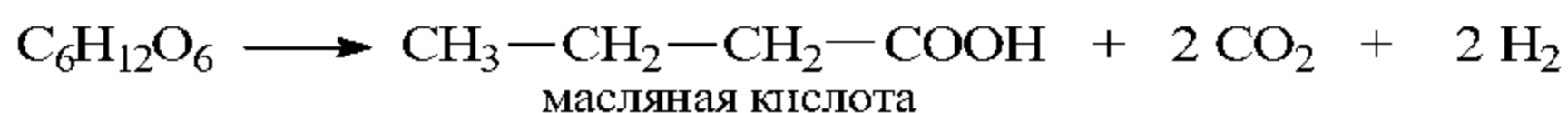
1. Спиртовое брожение.

Под действием дрожжевых грибов вырабатывается сложная смесь из более 10 ферментов — зимаза, которая вызывает длительный и сложный процесс превращения гексоз в этиловый спирт и двуокись углерода:

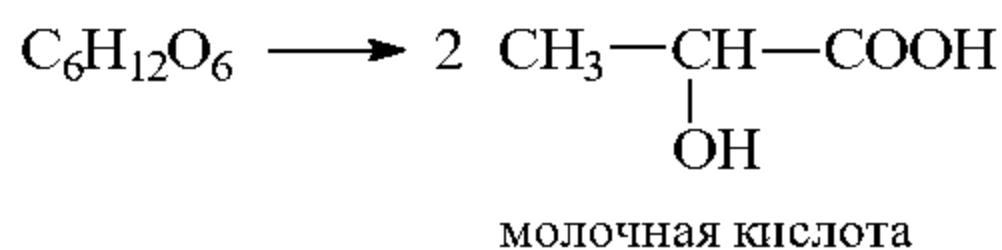


Следует отметить, что брожению под действием дрожжевых грибов подвергаются только D-глюкоза, D-манноза и D-фруктоза.

2. Маслянокислое брожение.

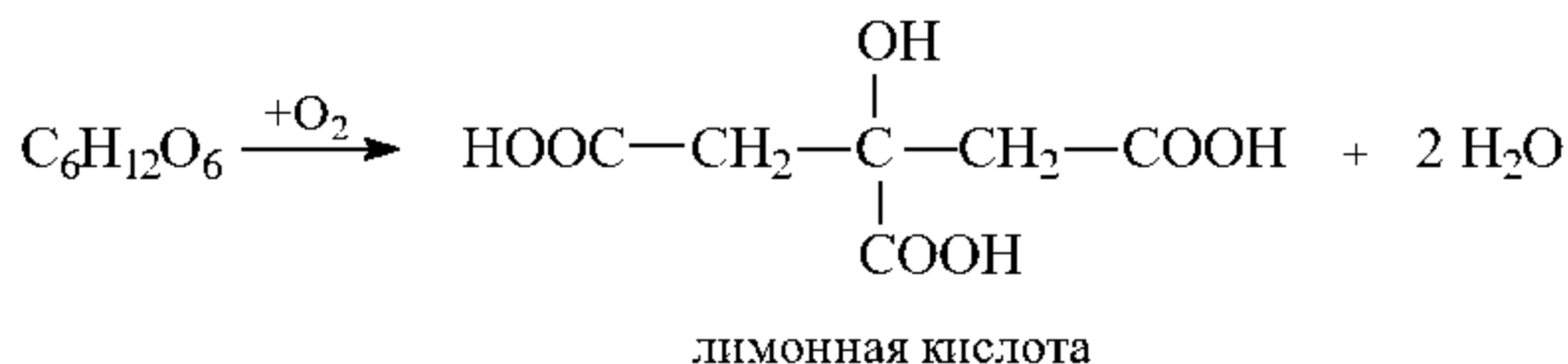


3. Молочнокислое брожение.



Молочная кислота получается в виде смеси стереоизомеров со слабым левым или правым вращением.

4. Лимоннокислое брожение (аэробное).



Существуют и другие виды брожения.

Процессы брожения широко используются в промышленности: спиртовое — для получения этанола, в виноделии, пивоварении, хлебопекарной промышленности; молочнокислое — для получения кисломолочных продуктов и молочной кислоты, а также при силосовании кормов; пропионовокислое — в сыроделии; они играют важную роль в круговороте веществ в природе (благодаря брожению происходит анаэробное расщепление органических веществ — например, целлюлозы).

В организмах высших животных непрерывно протекают процессы биохимического расщепления и синтеза моносахаридов.

При мышечном сокращении в результате расщепления углеводов образуется молочная кислота. Этот процесс называется гликолизом.

20.2.5. Отдельные представители.

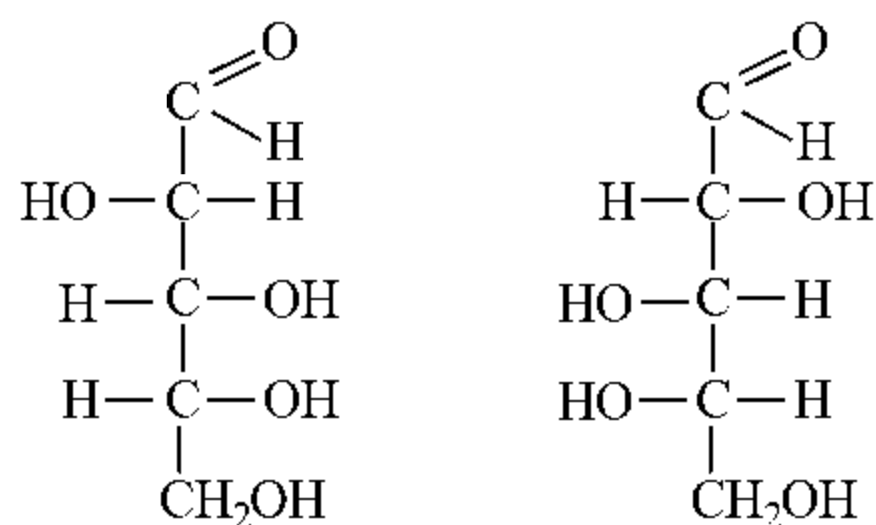
Распространение в природе и применение

20.2.5.1. Пентозы

В природе пентозы входят в состав полисахаридов — пентозанов, содержащихся в древесине, соломе, шелухе подсолнечника, вишневом клее и др.

Некоторые пентозы являются углеводными фрагментами молекул биологически активных соединений (например, рибонуклеиновые кислоты — РНК).

1. Арабиноза.



D(-) - арабиноза

L(+) - арабиноза

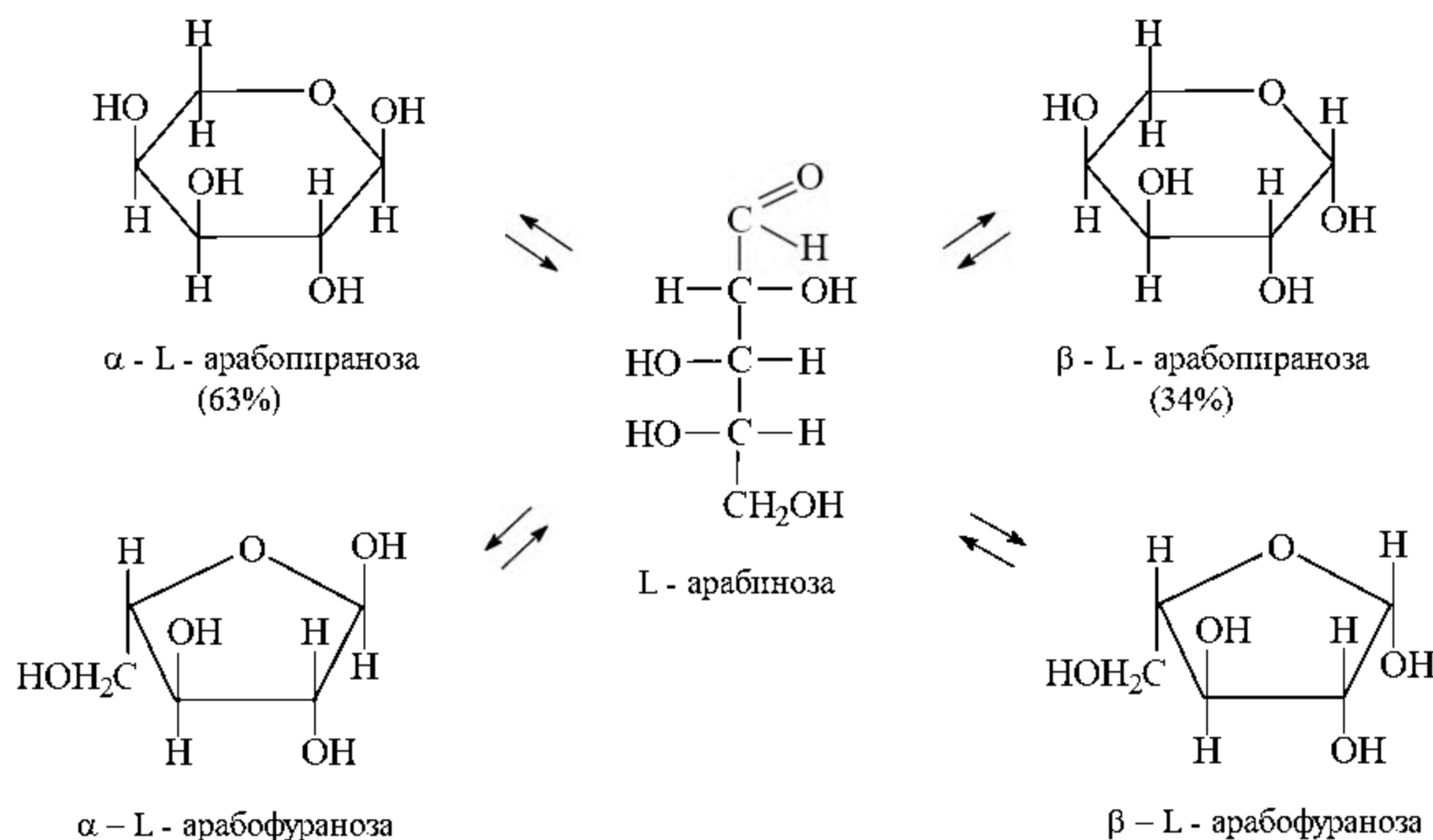
В природе преимущественно встречается L(+)-арабиноза.

В свободном виде имеет сладкий вкус и содержится в древесине деревьев хвойных пород, входит в состав гемицеллюлоз сахарной свеклы, вишневого клея, аравийской камеди (гуммиарабика).

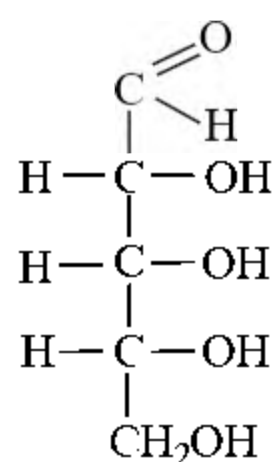
Получают арабинозу кислотным гидролизом полисахаридов (гуммиарабика, вишневого клея) или гемицеллюлоз свеклы вместе с глюкозой, которую удаляют брожением.

В растворе арабиноза присутствует в пяти таутомерных формах с преимущественным содержанием пиранозных структур: β -L(+)-арабопириноза имеет $t_{\text{пл}} 160^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} +190^\circ$, равновесное $[\alpha]_{\text{D}} +105^\circ$, хорошо растворяется в воде, хуже — в спирте.

При восстановлении арабинозы получают многоатомный спирт арабит (встречается в лишайнике), при окислении — арабоновую кислоту.



2. Рибоза.



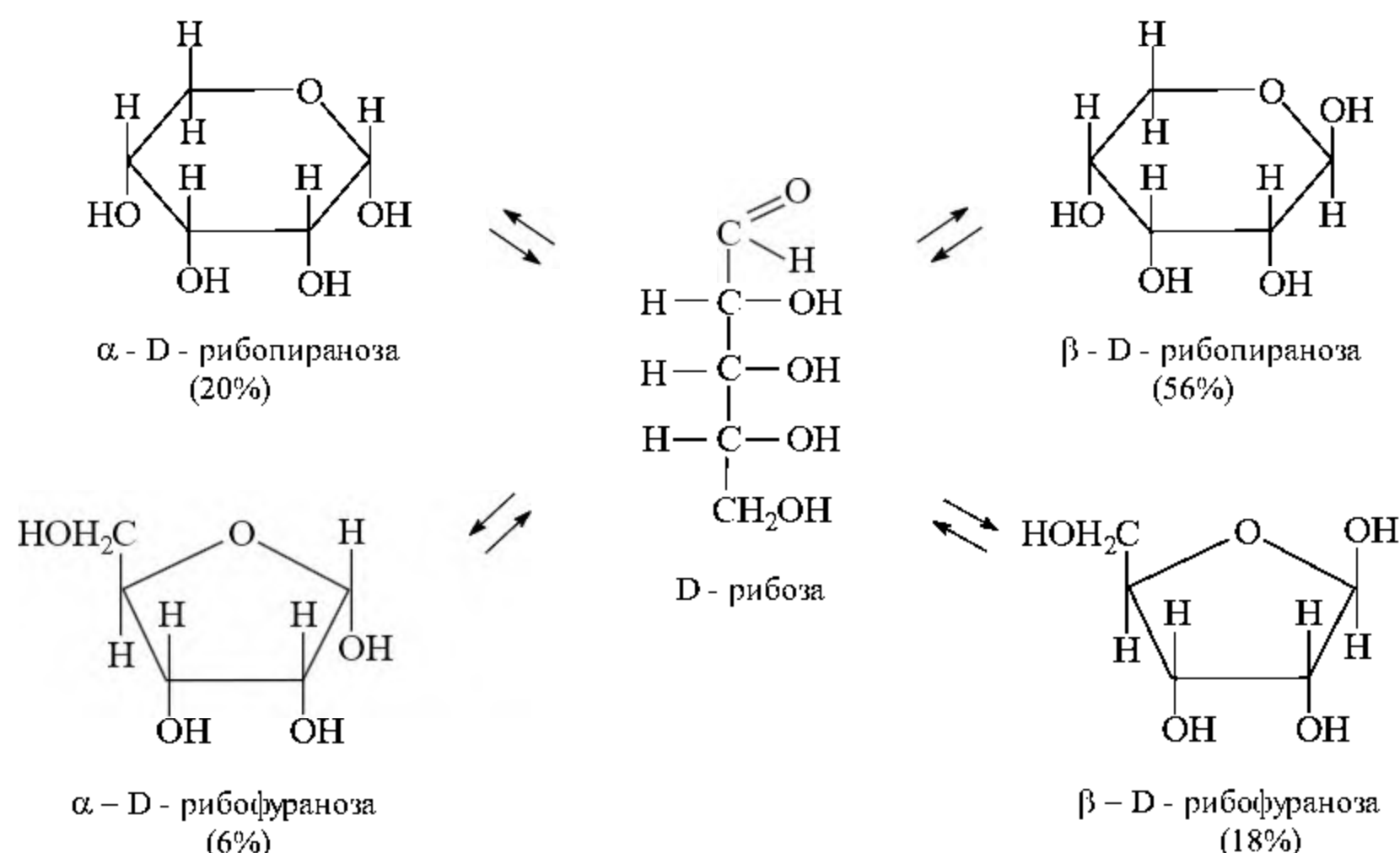
D(-) - рибоза

В природе встречается D(-)-рибоза.

В виде фуранозной формы входит в состав рибонуклеиновых кислот, содержится в некоторых коферментах, гликозидах и антибиотиках.

Получают рибозу эпимеризацией арабинозы.

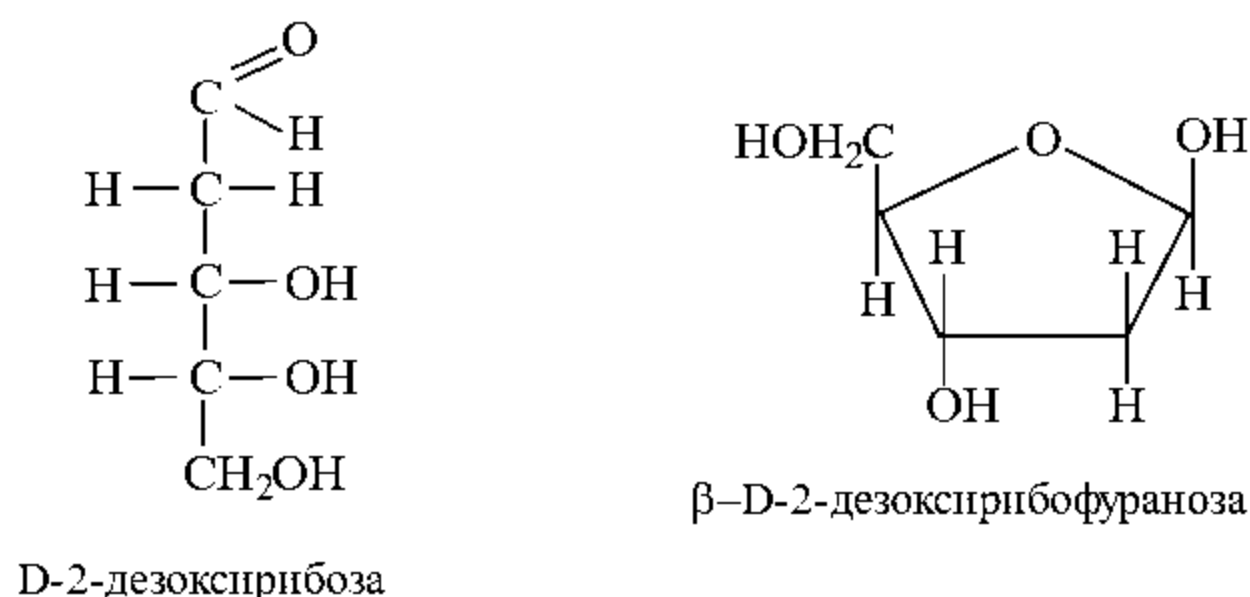
В растворе рибоза присутствует в пяти таутомерных формах со значительным содержанием пиранозных структур:



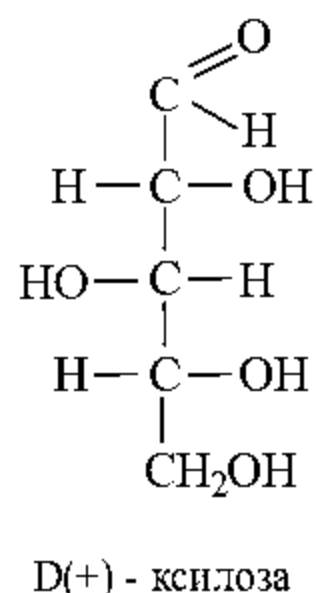
В кристаллическом состоянии находится в виде β -D(-)-рибофуранозы с $t_{пл} = 87^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D -23,1^\circ$, равновесное $[\alpha]_D -27,3^\circ$, хорошо растворяется в воде, хуже — в спирте.

При восстановлении рибозы образуется спирт рибит, при окислении — рибоновая кислота.

В состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) в качестве углеводного фрагмента молекулы входит 2-дезоксирибоза в виде фуранозной формы:



3. Ксилоза.

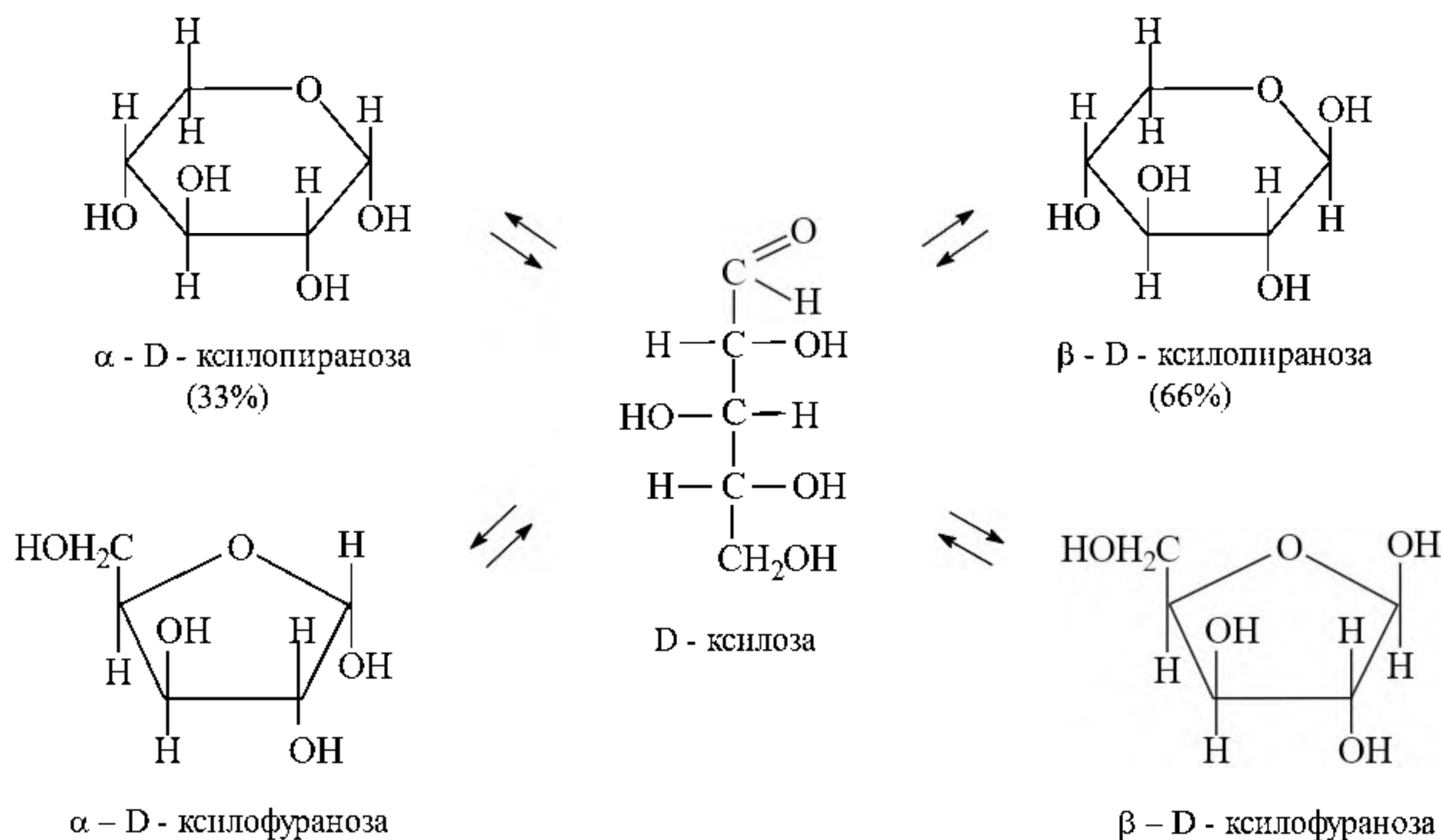


В природе распространена D(+)-ксилоза (древесный сахар), имеющая весьма сладкий вкус.

Пиранозная форма ксилозы является структурным фрагментом полисахаридов (ксиланов), присутствует в древесине деревьев лиственных пород, шелухе семян и соломе зерновых, шелухе подсолнечника, в кукурузных кочерыжках.

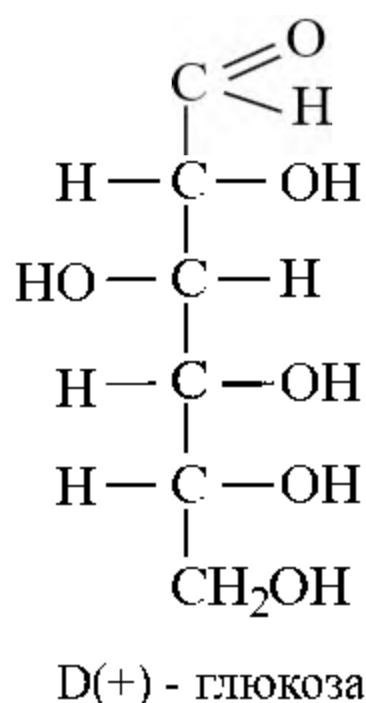
Получают гидролизом ксиланов вместе с глюкозой, которую сбрасывают для отделения от ксилозы.

В растворе ксилоза присутствует преимущественно в виде пиранозных форм с незначительным содержанием (~1%) фуранозных структур:



20.2.5.2. Гексозы

1. Глюкоза.



D(+)-Глюкоза (виноградный сахар, декстроза) очень широко распространена в природе, имеет сладкий вкус (сладость составляет 2/3 от сахарозы).

Глюкоза способна сбраживаться; в свободном виде содержится в соке винограда и других плодов.

Являясь источником энергии жизнедеятельности организмов, глюкоза в небольших количествах присутствует в крови человека и животных.

Она входит в состав таких важных для человека дисахаридов, как свекольный или тростниковый сахар, молочный сахар, солодовый сахар.

Основные высокомолекулярные полисахариды — крахмал, гликоген или животный крахмал, клетчатка или целлюлоза — полностью построены в виде фрагментов молекулы.

Глюкоза в виде глюкозидных остатков входит в состав многих природных биологически активных соединений, обеспечивая растворимость в воде агликоновых фрагментов молекул.

Главным способом промышленного получения глюкозы является ферментативный или кислотный гидролиз крахмала или целлюлозы.

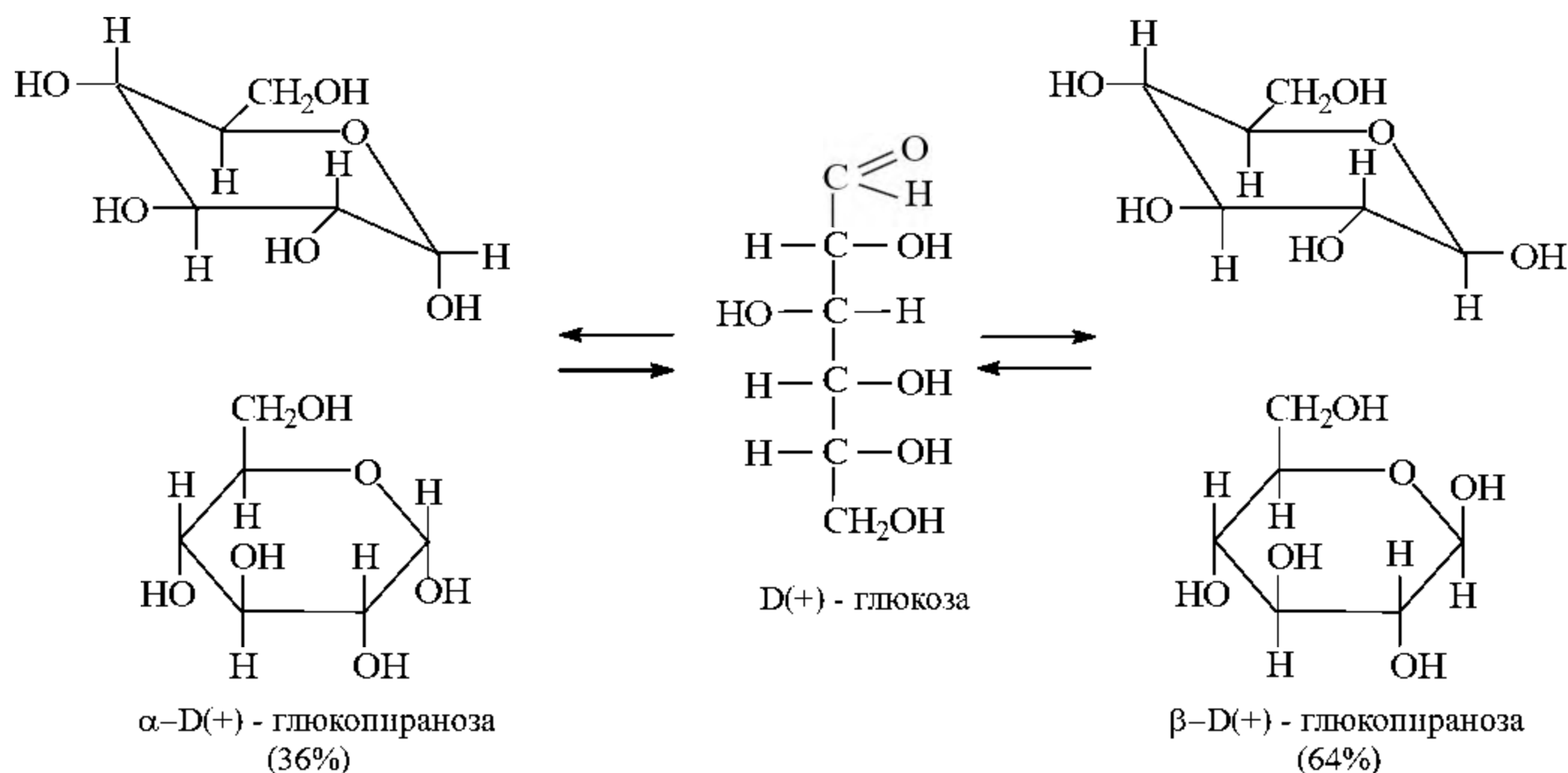
Гидролиз крахмала с применением разбавленных минеральных кислот проводят в автоклавах при температуре 150°C и повышенном давлении. В зависимости от продолжительности процесса гидролиза образуется патока (содержит 32–40% глюкозы) или техническая глюкоза (содержание основного продукта 65–99%).

Глюкозу для медицинских целей получают из технической глюкозы путем ее очистки перекристаллизацией из водных или водно-спиртовых растворов.

При кристаллизации из воды глюкоза выделяется в виде α -D(+)-глюкопиранозы с $t_{пл} = 83^\circ\text{C}$ (моногидрат), для безводной глюкозы $t_{пл} = 146^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +112,2^\circ$.

При кристаллизации из пиридина или уксусной кислоты глюкоза выделяется в виде β -D(+)-глюкопиранозы с $t_{пл} = 148-150^\circ\text{C}$ и $[\alpha]_D +18,9^\circ$.

В свежеприготовленном растворе глюкозы наблюдается мутаротация из-за образования таутомерных пиранозных структур с удельным углом вращения плоскости поляризации поляризованной равновесной смеси $[\alpha]_D +52,5^\circ$:



В водном растворе фуранозные формы глюкозы не образуются.

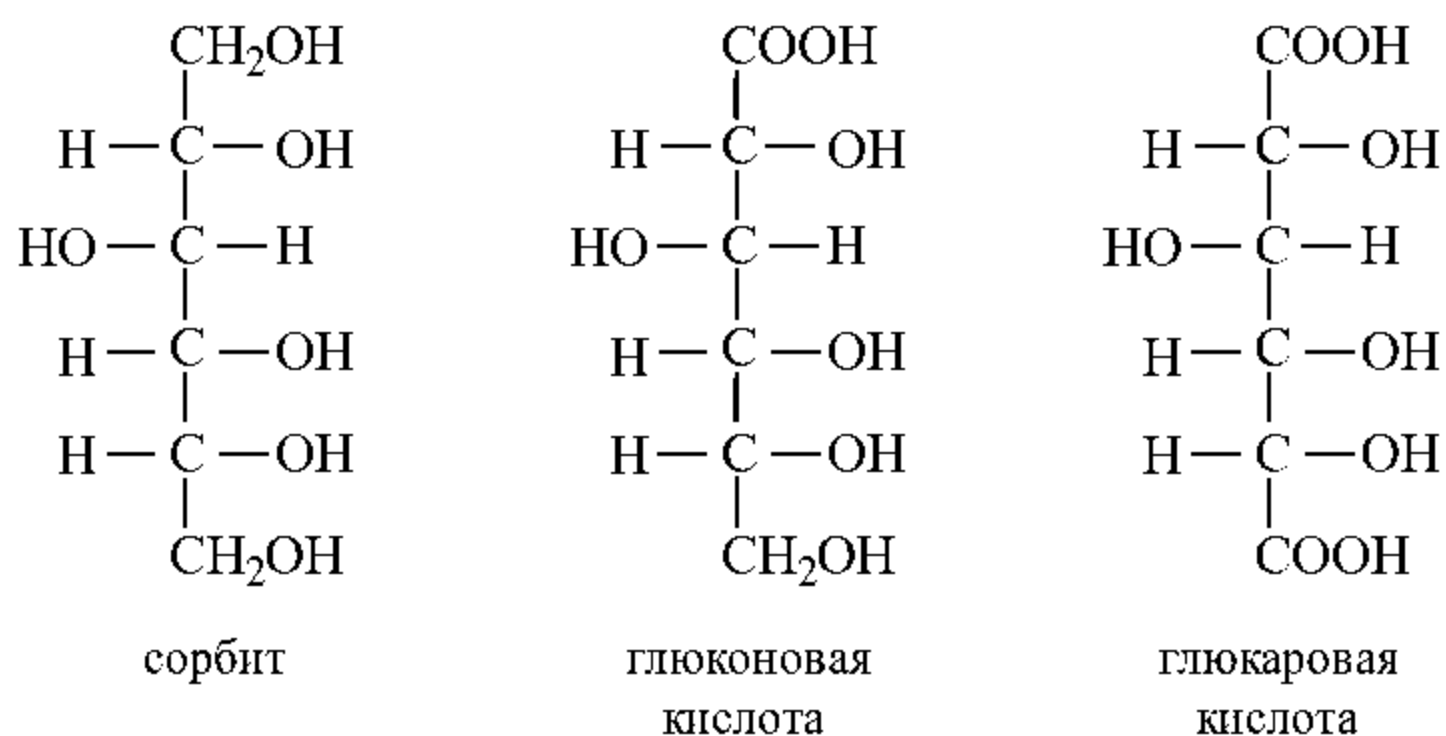
Применяется глюкоза в пищевой промышленности в качестве сладкого вещества, в том числе и заменителя сахара.

В медицине глюкоза используется как питательное вещество и как компонент кровезаменителей.

В качестве восстановителя глюкоза применяется в текстильном и некоторых других производствах.

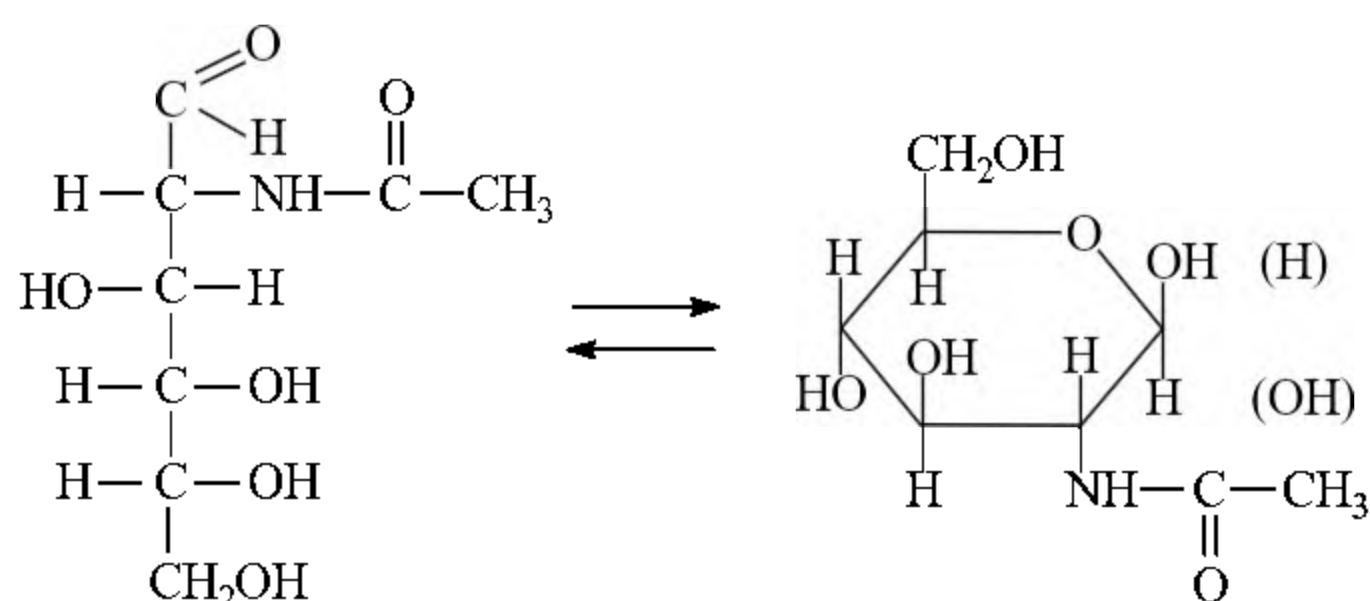
В больших количествах глюкоза используется для производства L-аскорбиновой кислоты (витамина С) и кальцийсодержащего препарата — глюконата кальция (кальциевой соли глюконовой кислоты).

При гидрировании глюкозы получают многоатомный спирт — сорбит или глюцит, используемый в пищевой промышленности как заменитель сахара для больных диабетом, а в медицине — как диуретическое средство.



В природе распространена 2-аминоглюкоза — моносахарид, относящийся к аминасахарам (углеводам, в которых гидроксильная группа замещена на аминогруппу).

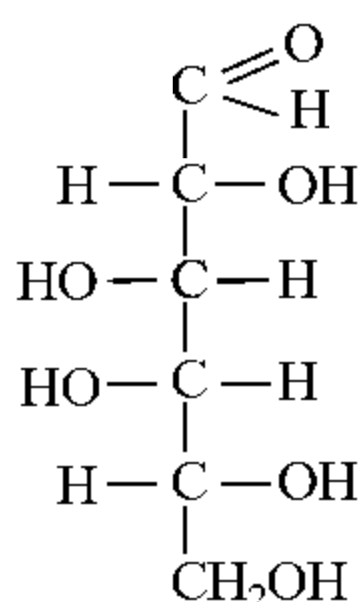
Например, N-ацетил-2-аминоглюкоза является основным моносахаридным фрагментом полисахарида хитина, из которого построены панцири крабов, других ракообразных и насекомых:



Аминоглюкоза входит в состав и других полисахаридов (например, гепарина).

2. Галактоза.

Галактоза практически не встречается в природе в свободном состоянии, но в виде D-галактозы входит в состав дисахаридов (лактоза или молочный сахар), трисахаридов (раффиноза), тетрасахаридов (стахиоза), полисахаридов (агар-агар, гуммиарабик), гликозидов и сфингогликолипидов.



D(+) - галактоза

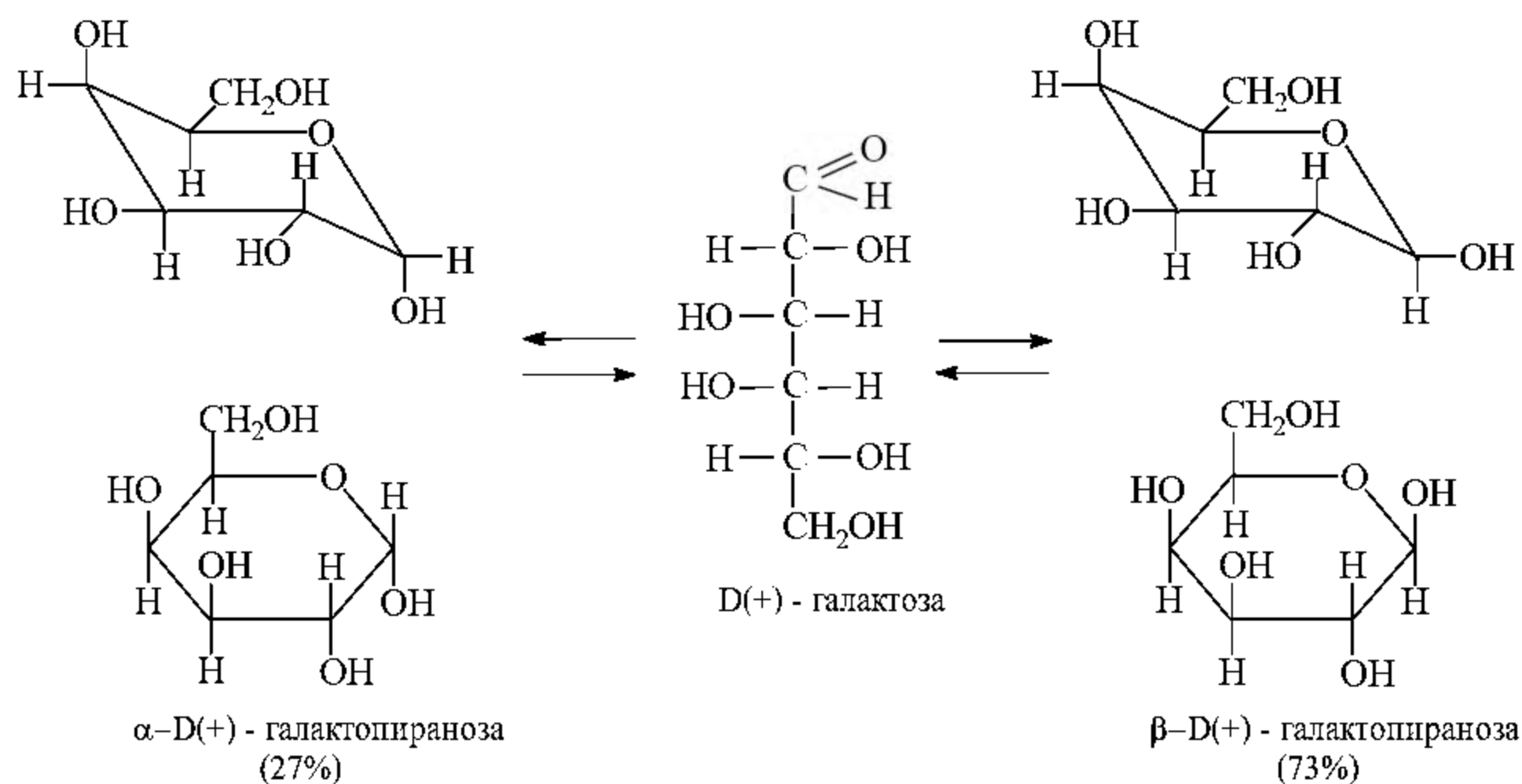
L-галактоза является фрагментом макромолекул полисахаридов водорослей.

В молекулах некоторых полисахаридов D- и L-галактозы присутствуют одновременно.

D-Галактозу получают гидролизом лактозы, но можно получать гидролизом и других растительных полисахаридов и гликозидов.

Галактоза кристаллизуется легче глюкозы, а сбраживается гораздо труднее глюкозы и маннозы.

Равновесный раствор D-галактозы содержит только пиранозные формы моносахарида:



α -D(+)-Галактопираноза представляет собой кристаллическое вещество с $t_{пл} = 167^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D +150,7^{\circ}$; β -D(+)-галактопираноза — $t_{пл} = 154^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D +54,4^{\circ}$.

Равновесная смесь имеет угол удельного вращения поляризованного света $[\alpha]_D +81,1^{\circ}$.

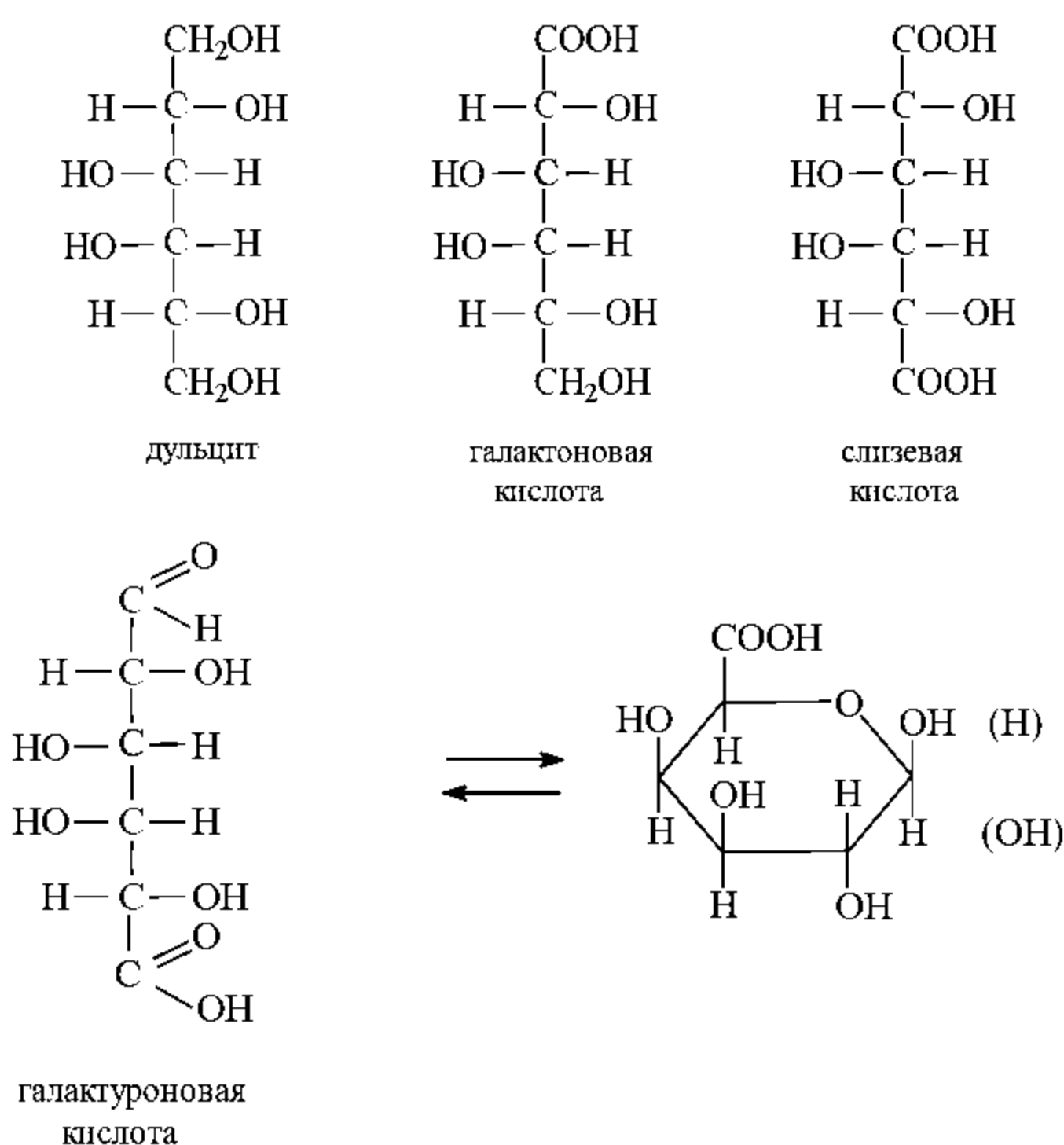
Фуранозные формы в водном растворе практически не образуются.

Как и глюкоза, галактоза в природе присутствует и в виде аминосахара — 2-аминогалактозы.

При восстановлении галактоза дает многоатомный спирт — дульцит, а при окислении образуются галактоновая, слизевая и галактуроновая кислоты.

Из-за внутренней симметрии молекулы дульцит и слизевая кислота не обладают оптической активностью.

Галактуроновая кислота имеет в составе молекулы альдегидную и гидроксильные группы, а поэтому может быть в открытой или циклической таутомерной формех.

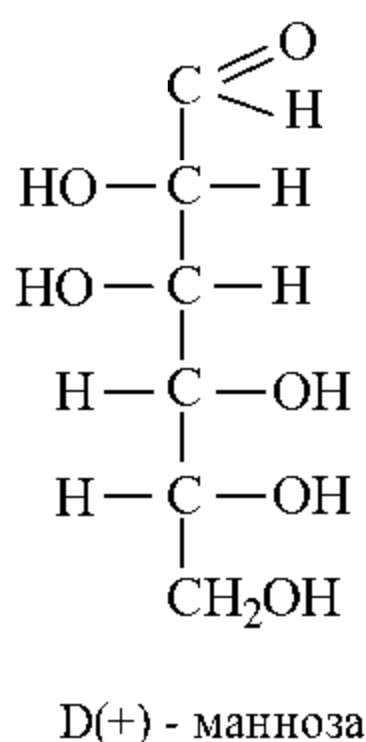


3. Манноза.

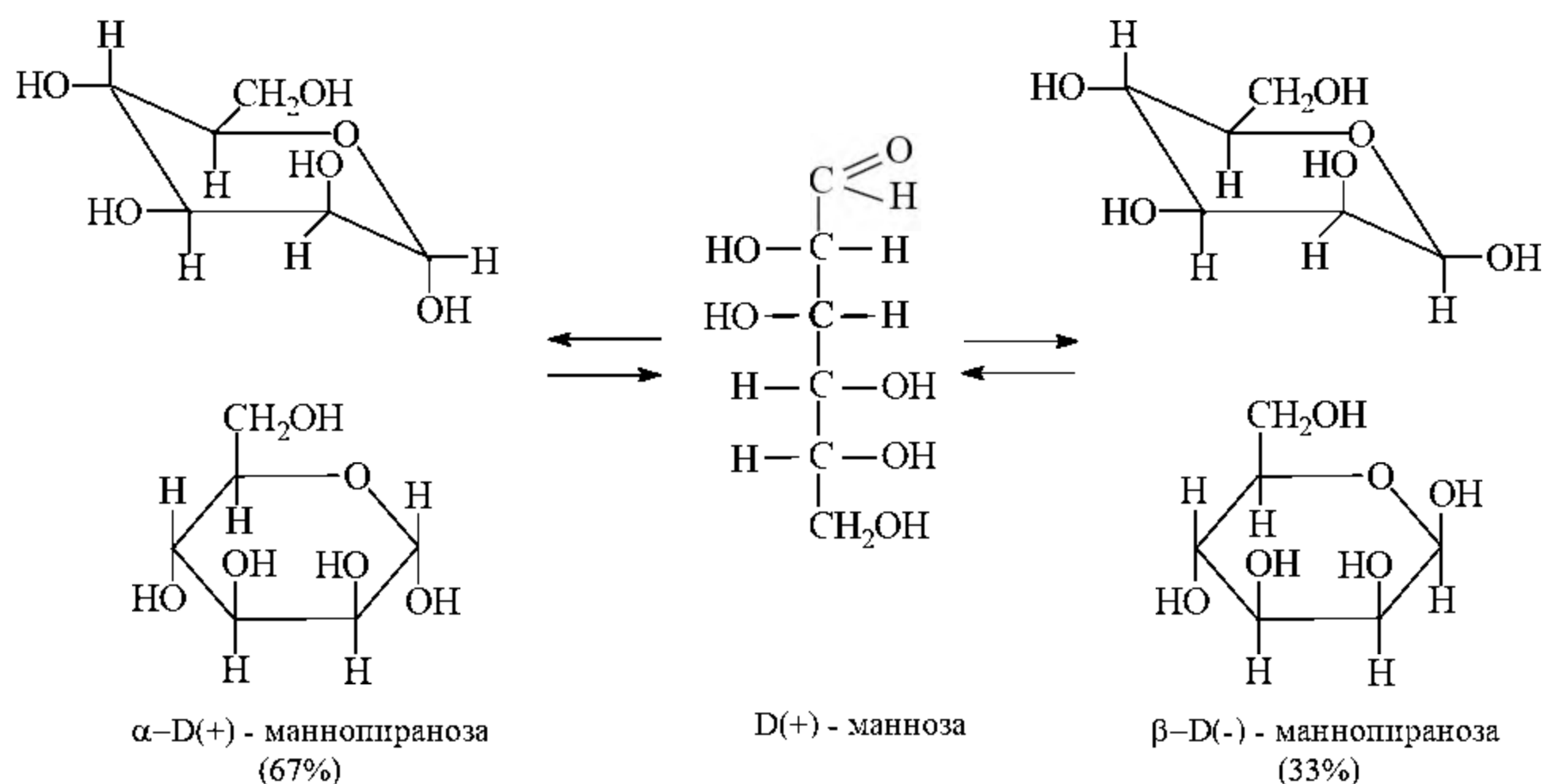
В природе D-манноза в свободном виде мало распространена; она содержится в ячмене, кожуре апельсинов.

Получают ее гидролизом полисахарида маннана, содержащегося в грибах и некоторых дрожжах.

Имеет сладкий вкус и способна сбраживаться.

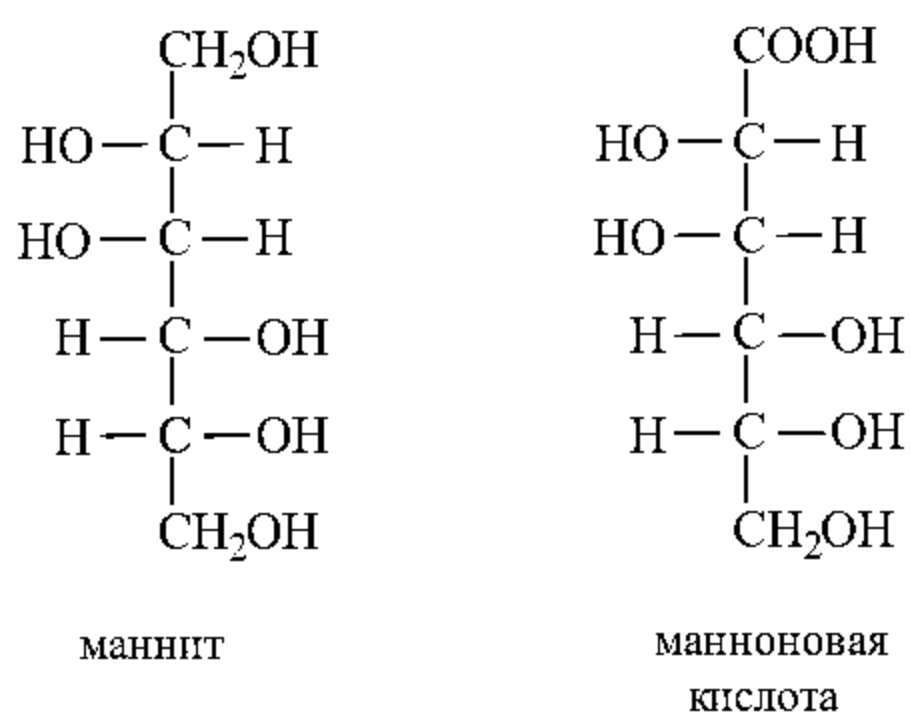


В растворе манноза присутствует в виде пиранозных форм:

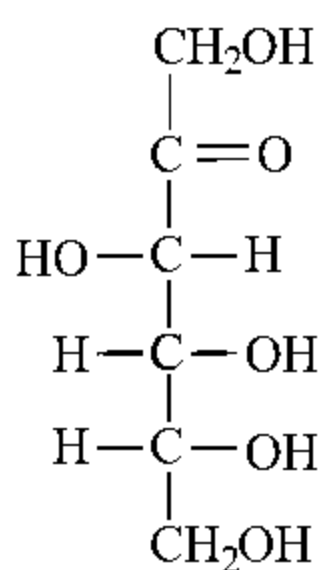


α -D(+)-Маннопираноза представляет собой кристаллическое вещество с $t_{\text{пл}} = 133^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} +29,3^{\circ}$; β -D(-)-маннопираноза имеет $t_{\text{пл}} = 132^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} -17^{\circ}$; равновесное $[\alpha]_{\text{D}} +14^{\circ}$.

При восстановлении маннозы образуется спирт — маннит (содержится в грибах, маслинах, жасмине), при окислении — манноновая кислота:



4. Фруктоза.



D(-)-фруктоза

В природе D(-)-фруктоза (плодовый или фруктовый сахар, левулеза) является широко распространенным моносахаридом сладкого вкуса (слаще сахарозы в 1,5 раза).

В свободном состоянии содержится в меде и спелых фруктах.

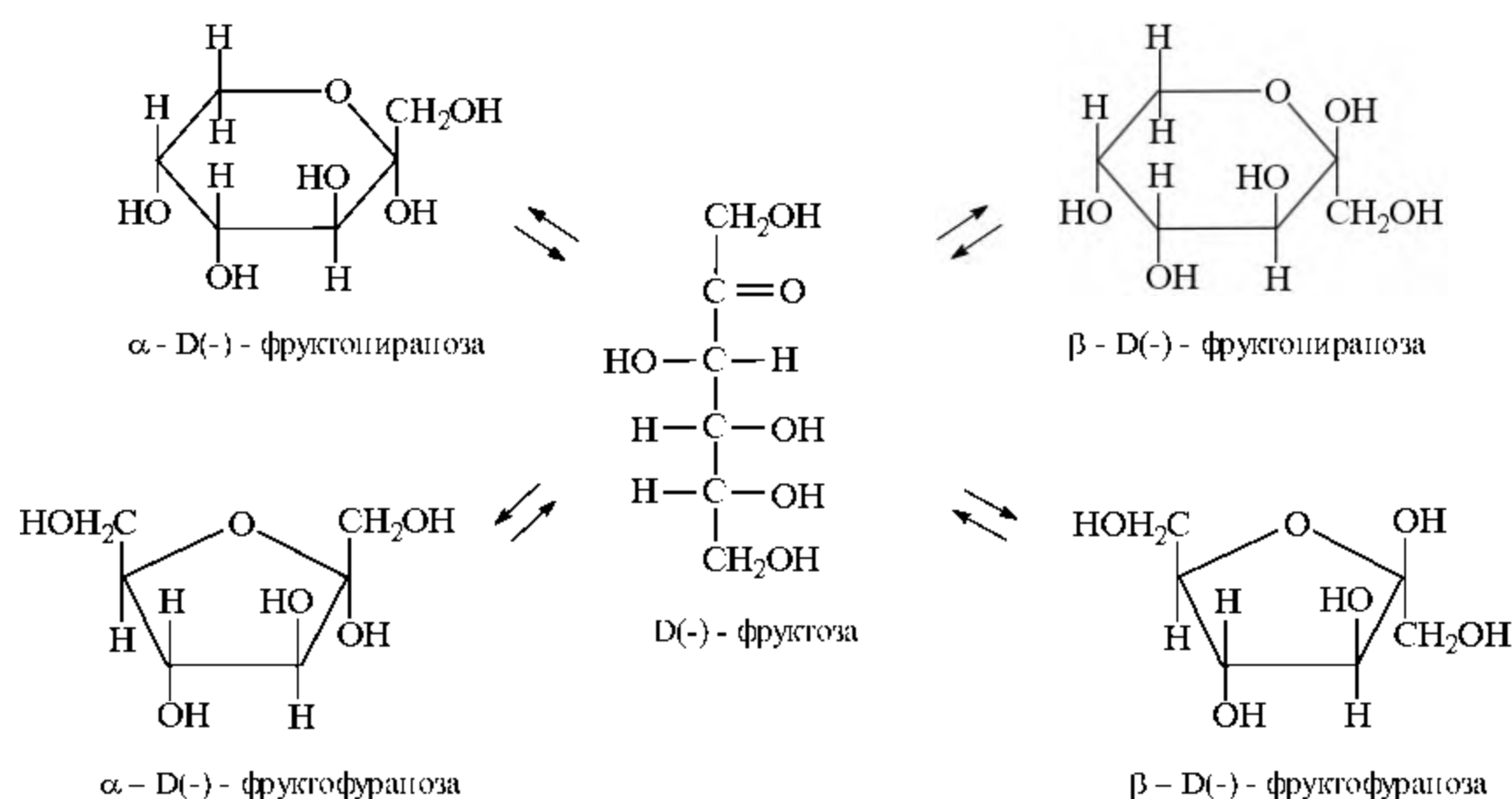
Фруктоза — структурный фрагмент олигосахаридов (сахарозы, раффинозы).

Фосфаты фруктозы являются промежуточными соединениями в энергетическом обмене углеводов.

Получают фруктозу мягким кислотным или ферментативным гидролизом сахарозы или инулина.

D-Фруктозу можно получать из D-глюкозы при ее обработке щелочью.

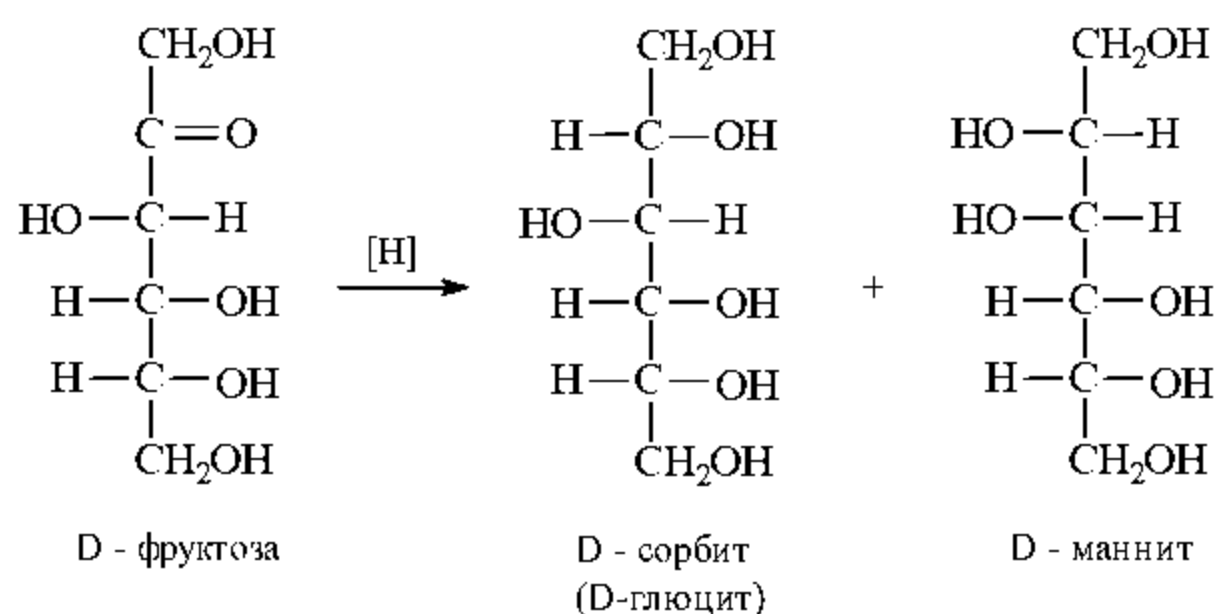
В растворе фруктозы присутствует в пяти таутомерных формах:



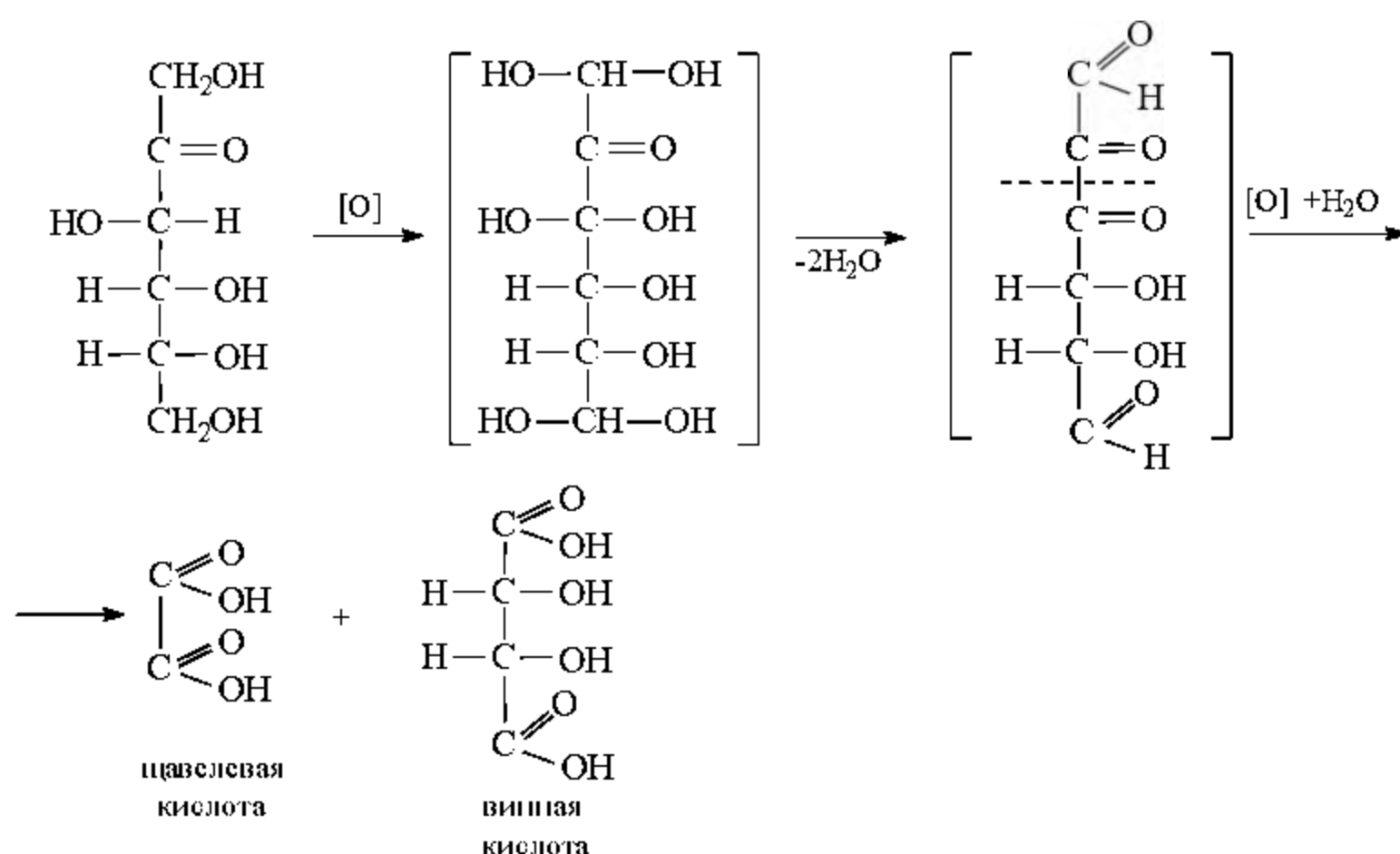
В составе природных соединений D-фруктоза чаще всего присутствует в виде фуранозной формы (олиго- и полисахариды), а в свободном кристаллическом состоянии полностью находится в виде пиранозной структуры (Г. А. Тейлор) с $t_{пл} = 102-104^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D -132^{\circ}$, равновесное $[\alpha]_D -93^{\circ}$ (именно из-за сильного левого вращения поляризованного света фруктозу называют левулезой).

Из-за наличия в молекуле фруктозы карбонильной группы в виде кетонной некоторые химические реакции протекают иначе по сравнению с альдозами и дают иной состав продуктов.

При восстановлении фруктозы образуется дополнительный асимметрический атом углерода, приводящий к получению двух диастереомерных многоатомных спиртов:



Окисление фруктозы происходит под действием сильных окислителей по атомам углерода с первичными гидроксильными группами с последующим разрывом углерод-углеродных связей и образованием двухосновных кислот с меньшим числом атомов углерода:



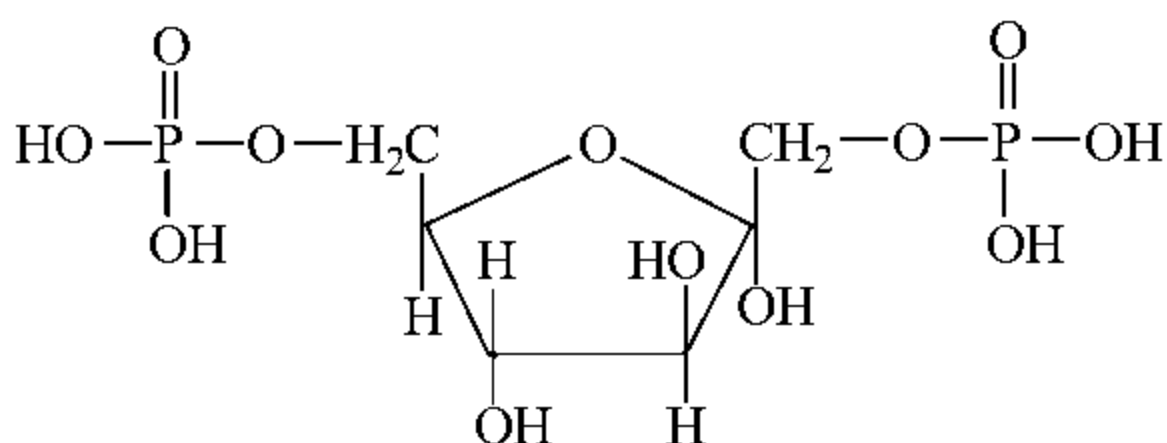
В пищевой промышленности фруктоза применяется в качестве сладкого вещества для замены сахарозы и глюкозы, особенно для больных диабетом из-за лучшего усвоения по сравнению с глюкозой.

20.2.5.3. Фосфорные эфиры моносахаридов и природные гликозиды

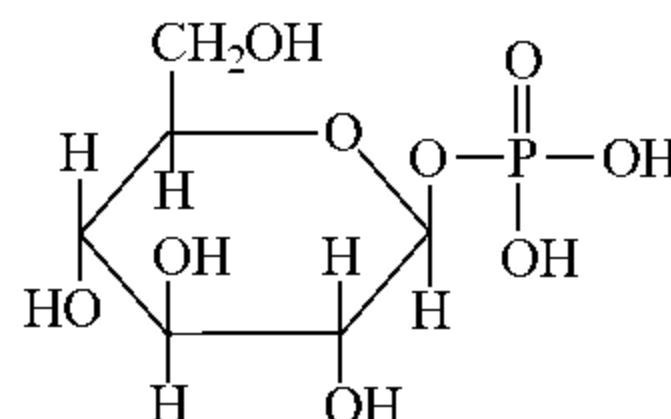
1. Фосфорные эфиры.

В фотосинтезе, процессах биохимических превращений организмов, при ферментативном брожении углеводов в качестве промежуточных соединений образуются эфиры ортофосфорной кислоты с углеводными фрагментами молекул — фосфаты.

Среди фосфатов большое значение имеют 1,6-дифосфат фруктозы и 1-фосфат глюкозы:



1,6-дифосфат-α-D-фруктофуранозы



1-фосфат-β-D-глюкопиранозы

2. Природные гликозиды.

В природе углеводы (моно-, ди-, иногда и трисахариды) присутствуют в виде гликозидов.

При кислотном или ферментативном гидролизе гликозиды расщепляются с образованием сахара и неуглеводного остатка — агликона.

Агликоны часто представляют собой гидроксисоединения жирного и ароматического рядов с высокой неполярностью (гидрофобностью) молекул.

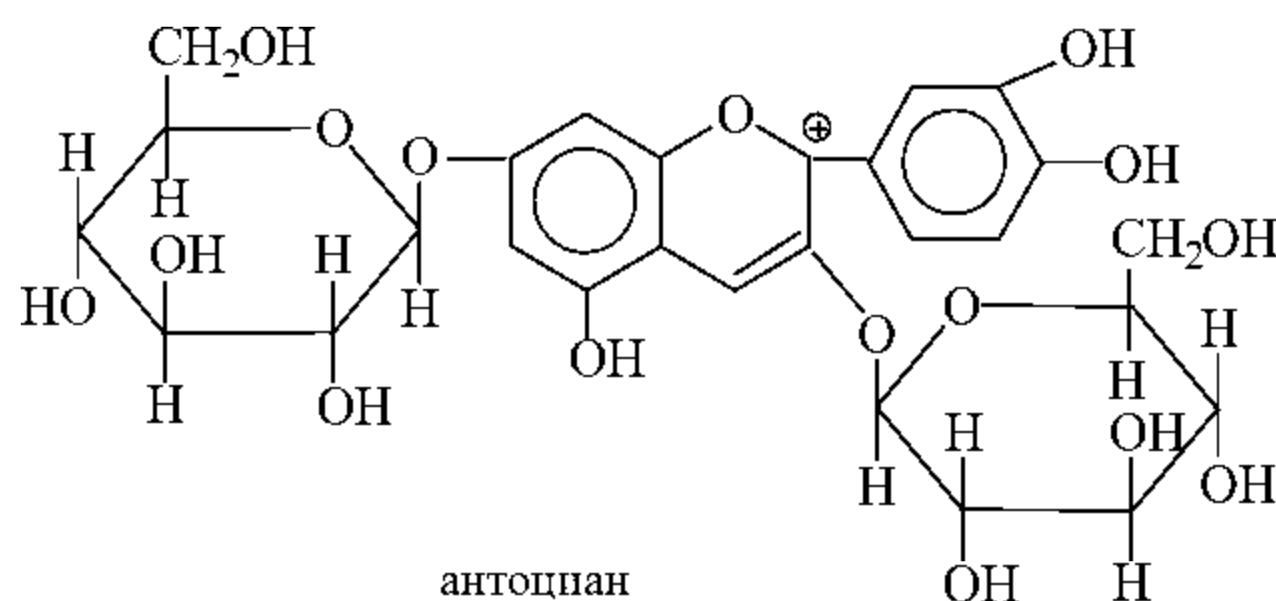
Присоединение полярных углеводных фрагментов к гидрофобной молекуле повышает гидрофильные свойства агликона и обеспечивает растворимость в воде (основном природном растворителе) для участия в биохимических превращениях.

Большинство природных гликозидов обладают свойствами биологически активных соединений.

Некоторые из них активизируют работу сердца (сердечные гликозиды), другие обладают витаминной и антиоксидантной активностью (флавоноиды), часть гликозидов даже в небольших количествах являются ядом для человека.

Многие гликозиды входят в состав растений, а поэтому попадают в продукты питания с растительной пищей или в качестве пищевых добавок.

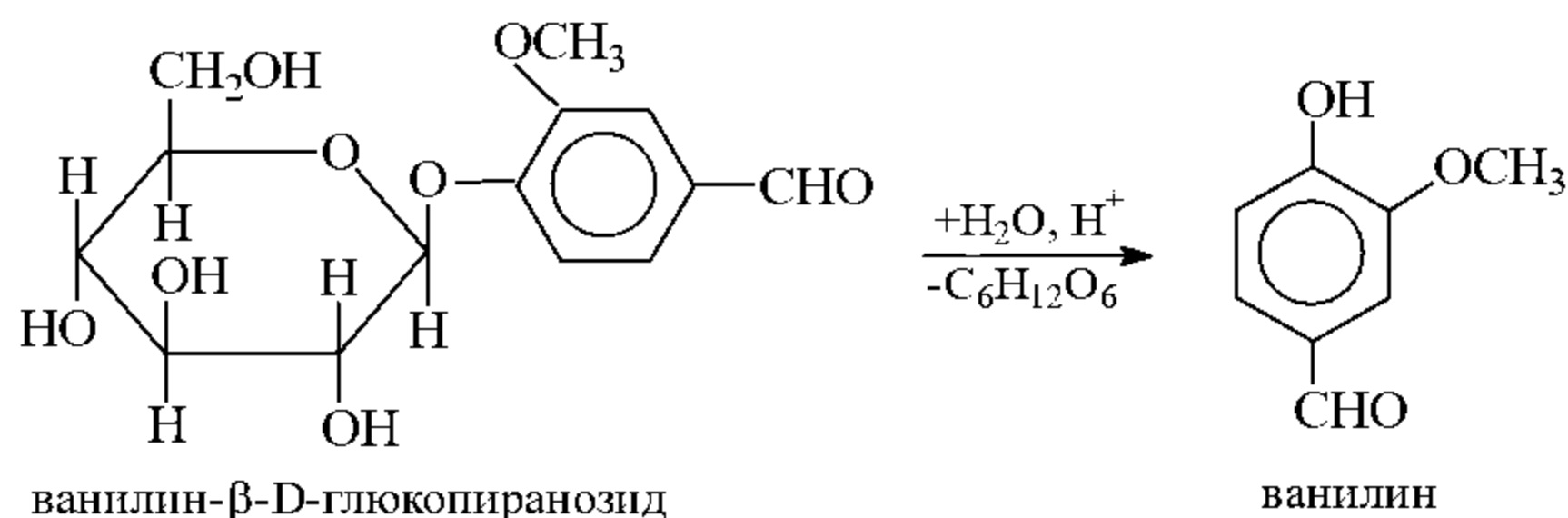
Красный цвет плодов и ягод (темные сорта винограда, вишня, малина, клубника, черная смородина, кожица красных плодов яблок и др.) и вырабатываемых из них продуктов питания (сок, вино) обусловлен гликозидами антоцианидинов:



антоциан

Антоцианы могут использоваться и в качестве натуральных пищевых красителей (пищевая добавка E163).

Из содержащегося в стручках ванили гликозида ванилина вырабатывают пищевую добавку — ванилин, используемый в качестве вкусоароматического вещества:



20.2.5.4. Витамин С

Большое значение для человека имеет витамин С, или L-аскорбиновая кислота, являющаяся противогинготным фактором.

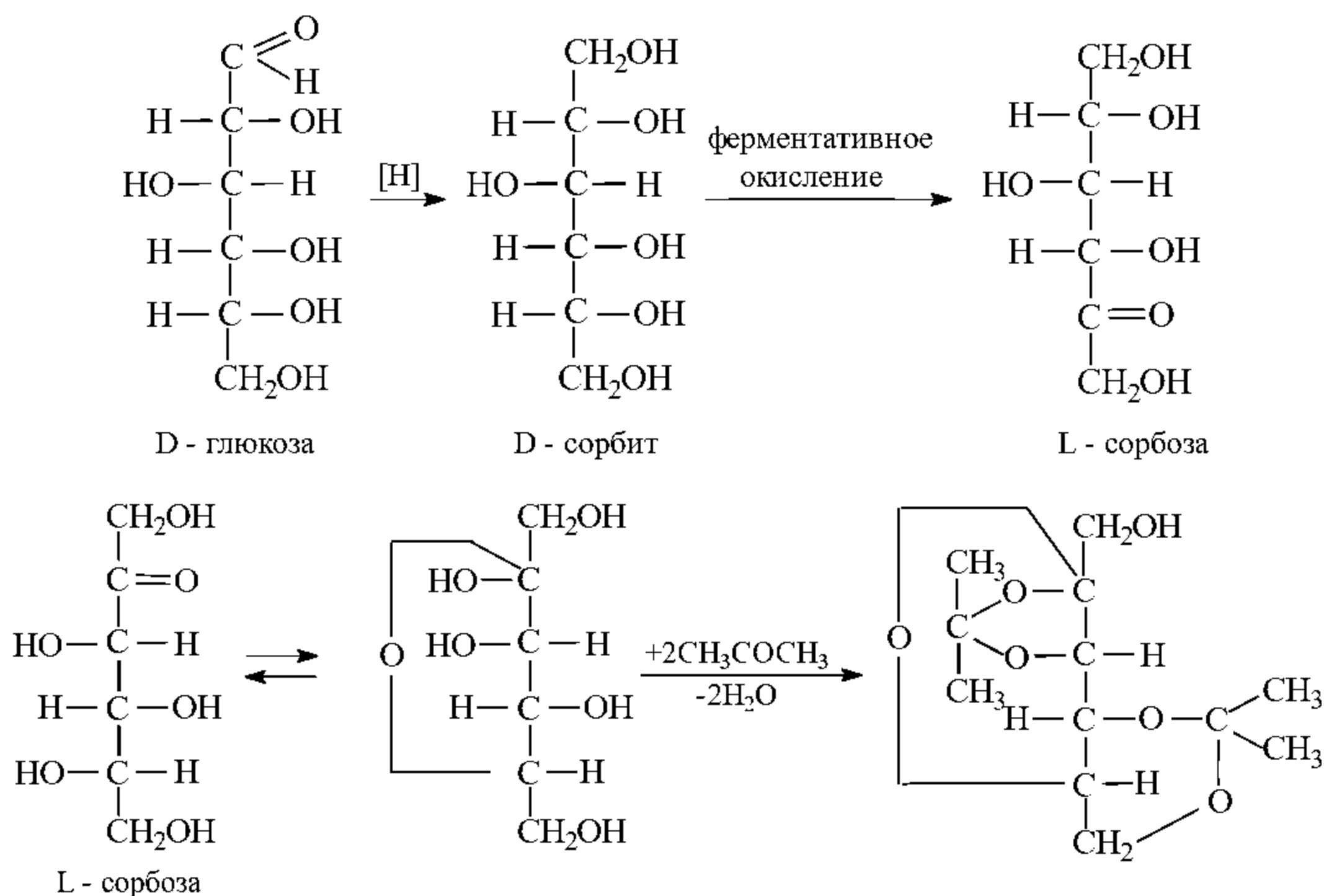
Витамин С широко распространен в природе; он содержится в лимонах, апельсинах, черной смородине, свежей капусте, плодах шиповника, луке, картофеле, красном перце и т. д.

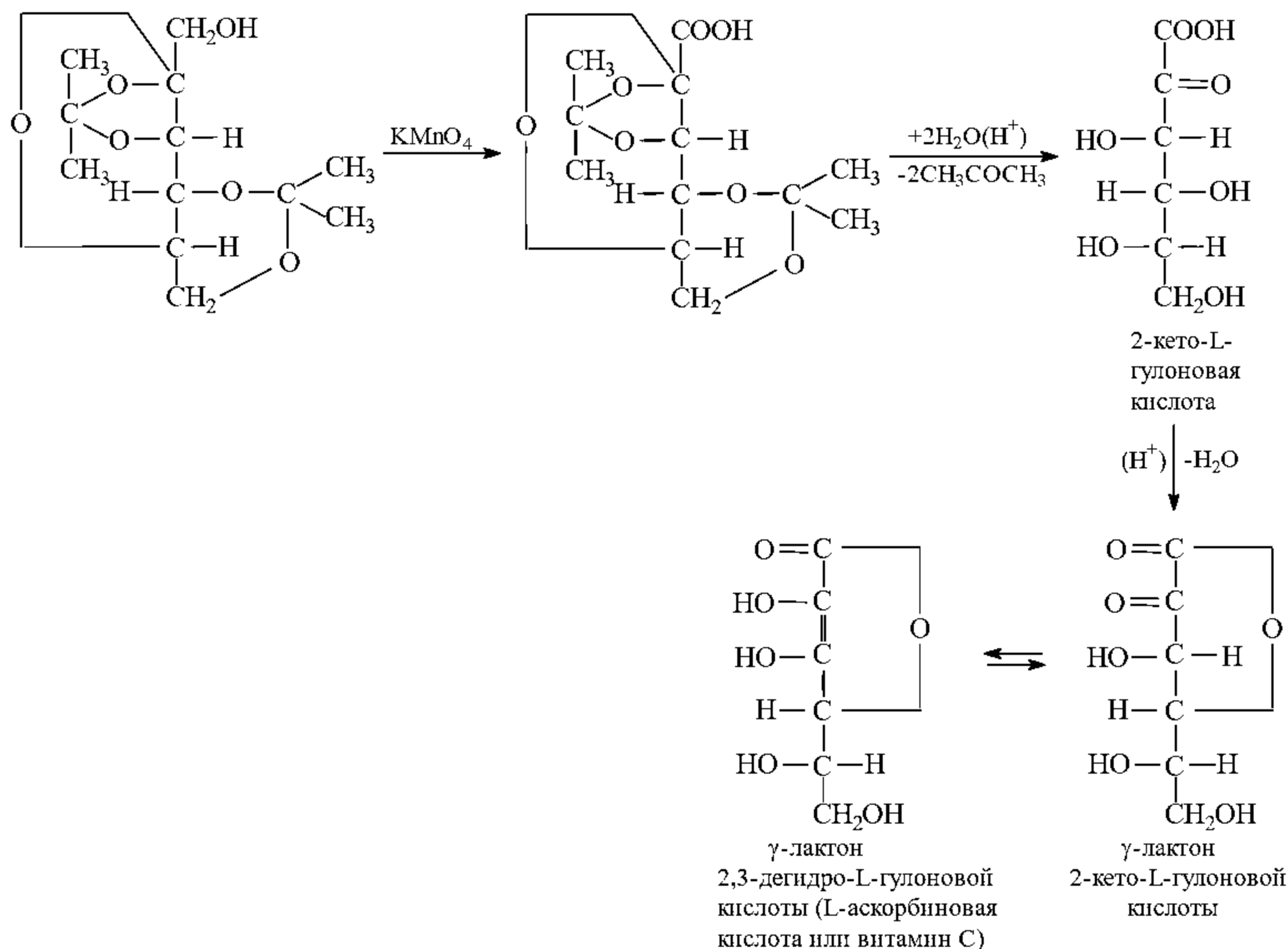
Суточная потребность взрослого человека в витамине С больше, чем в других витаминах, и составляет около 100 мг.

Недостаточность в пище витамина С вызывает цингу (скорбут), кровотечение десен, выпадение зубов, а также повышенную восприимчивость к инфекционным заболеваниям.

В настоящее время витамин С производят в больших количествах в промышленных масштабах.

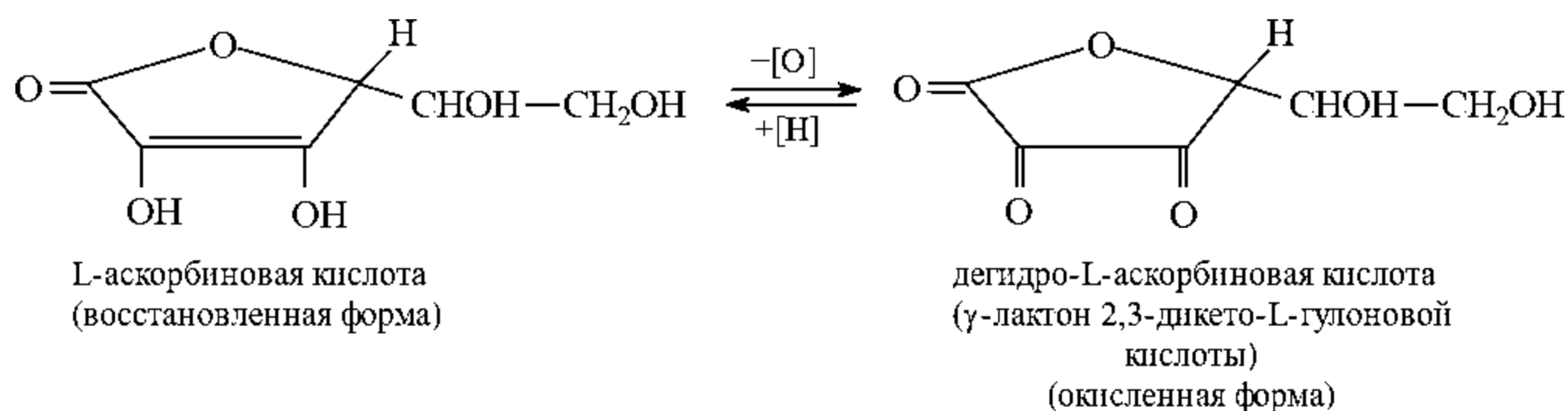
Сырьем для производства служит глюкоза, которую сначала восстанавливают в D-сорбит. Ферментативно окисляя D-сорбит, получают L-сорбозу, которую после ацетонирования с целью защиты соответствующих гидроксильных групп окисляют перманганатом калия в 2-кето-L-гулоновую кислоту. В присутствии разбавленных кислот происходит лактонизация и енолизация с образованием L-аскорбиновой кислоты:





Молекула L-аскорбиновой кислоты содержит две енольные гидроксильные группы, придающие ей кислотные и сильные восстановительные свойства.

В присутствии слабого окислителя L-аскорбиновая кислота окисляется до дегидро-L-аскорбиновой кислоты, которая в присутствии восстановителя вновь превращается в исходную L-аскорбиновую кислоту:



Процесс окисления-восстановления L-аскорбиновой кислоты происходит в организме человека.

При взаимодействии L-аскорбиновой кислоты с сильными окислителями она окисляется с разрушением структуры молекулы из-за разрыва C—C-связей.

20.3. Олигосахариды. Дисахариды

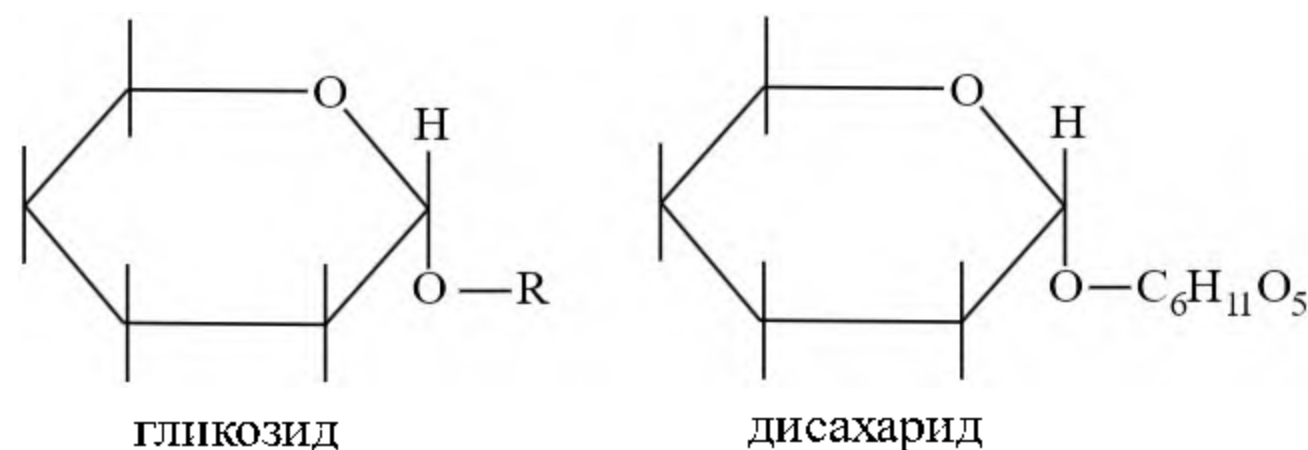
В зависимости от числа молекул моносахаридов, образующихся при гидролизе молекулы олигосахарида, различают: дисахариды (гидролизуются на две молекулы монозы), трисахариды (гидролизуются на три молекулы монозы) и т. д.

К олигосахаридам относят углеводы, гидролизующиеся до небольшого числа молекул моносахаридов (от *греч.* ὀλίγος — немного).

Среди олигосахаров наибольшее значение имеют дисахариды.

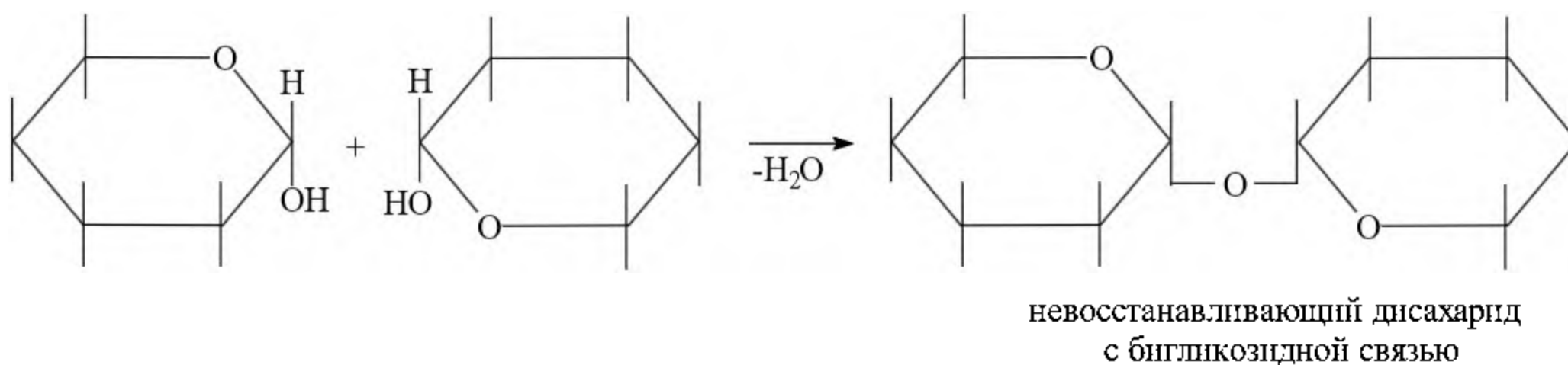
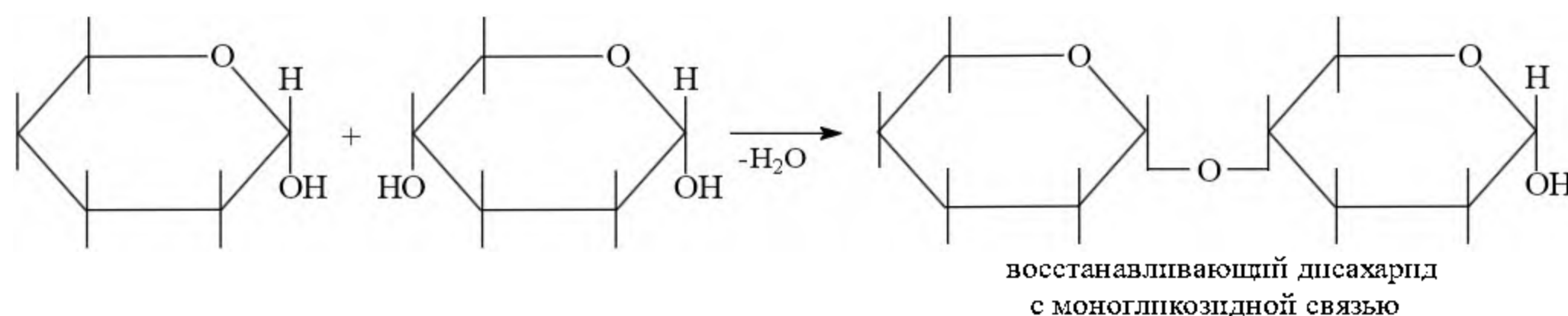
20.3.1. Строение дисахаридов

Все дисахариды являются гликозидами и построены из циклической формы моносахарида с замещением атома водорода гликозидного гидроксила остатком другой молекулы моносахарида, что видно из сравнения общих формул гликозида и дисахарид:

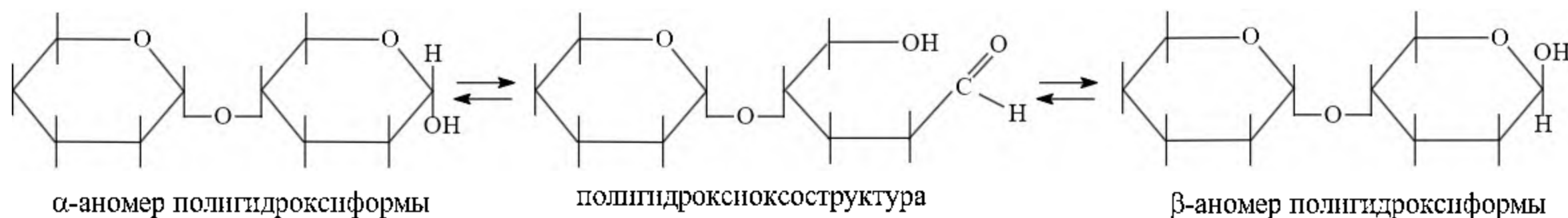


Остатки двух молекул моносахаридов в дисахариде могут быть одинаковыми или разными.

Дисахариды образуются за счет возникновения эфирной связи при отнятии воды всегда гликозидного (полуацетального) гидроксила одного моносахарида и спиртового или гликозидного гидроксила второго моносахарида:



Дисахариды с моногликозидной связью называют восстанавливающими, поскольку они имеют в составе молекулы свободный гликозидный гидроксил, вызывающий разрыв полуацетального цикла в растворе с образованием открытой полигидроксикоструктуры с восстановительными свойствами:



Дисахариды с бигликозидной связью не содержат свободного гликозидного гидроксила, поэтому полуацетальные циклы обоих моносахаридов в растворе не разрываются и восстановительными свойствами молекула не обладает.

Свойства гликозидов и их производных в виде олиго- и полисахаридов существенно зависят от пространственного расположения гликозидной связи, определяемой полуацетальным гидроксильным аномером.

Если в образовании моногликозидной связи участвует α -аномер, то такая эфирная связь называется α -гликозидной; для β -аномера — β -гликозидной.

Природа гликозидной связи влияет на пространственное расположение моносахаридных фрагментов молекул по отношению друг к другу, а следовательно, и на свойства углевода.

Свойства олиго- и полисахаров зависят также от места расположения спиртового гидроксила, участвующего в образовании эфирной связи. Чаще всего в реакции участвует гидроксил у С-4, реже — у С-6, а иногда и гидроксил у С-2.

Дисахариды с α -гликозидной связью гидролизуются под действием фермента мальтазы, а с β -гликозидной связью — эмульсина.

Пространственное строение и свойства невосстанавливающих дисахаридов определяются типами обоих аномерных форм, образующих α - α -, β - β - или α - β -бигликозидные связи.

20.3.2. Номенклатура

Дисахариды и другие олигосахара чаще всего называют по тривиальной номенклатуре.

По заместительной номенклатуре ИЮПАК один из углеводных фрагментов рассматривается в качестве главной цепи, а второй считается радикалом и называется с заменой окончания -оза моносахарида на -озил.

При этом отнесение моноз к главной цепи дисахарида или к радикалу определяется наибольшей легкостью (простотой) построения названия.

Главная цепь молекулы углевода называется как соответствующий моносахарид с окончанием -оза для восстанавливающих дисахаров и -озид для невосстанавливающих дисахаров.

Нумерация атомов углерода главной цепи аналогична незамещенному моносахариду.

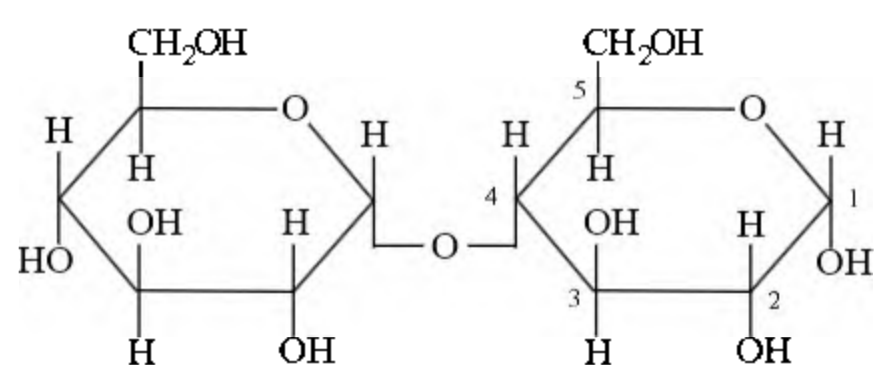
В наименовании радикала указывается название моносахарида в соответствующей циклической форме и тип аномера.

Полное название дисахарида записывается в следующей последовательности:

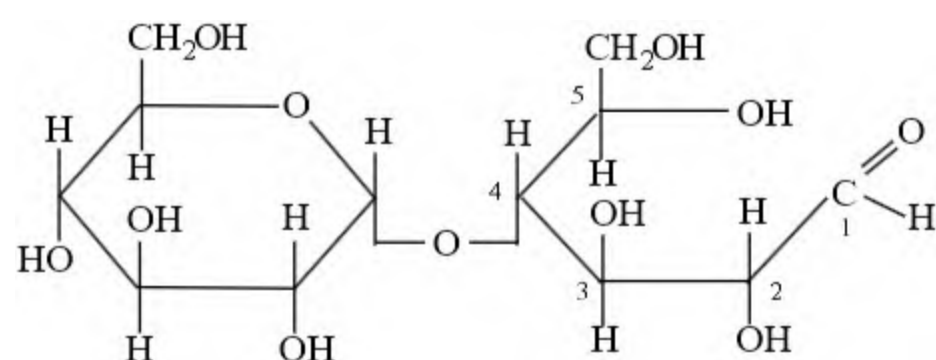
1) отмечается место присоединения заместителя к главной цепи с записью арабской цифрой соответствующего атома углерода главной цепи и далее через дефис указывается атом кислорода, если заместитель соединен с углеродом через кислород;

2) указывается название заместителя и главной цепи.

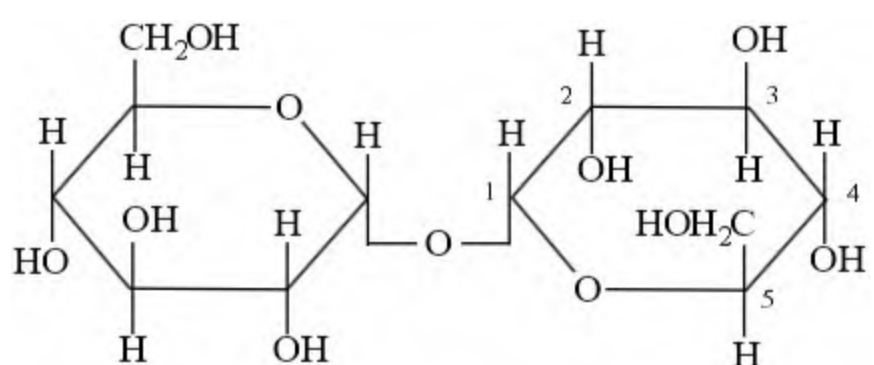
Примеры построения названий дисахаридов:



4-О- α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопираноза



4-О- α -D-глюкопиранозил-D-глюкоза



1-О- α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопиранозид
(для невосстанавливающих дисахаридов номер атома углерода главной цепи с гликозидным гидроксилом можно не указывать)

20.3.3. Физические свойства дисахаридов

Дисахариды представляют собой твердые бесцветные вещества (в порошке имеют белый цвет), хорошо растворяются в воде с образованием трудно кристаллизующихся

сиропов из-за большого количества водородных связей гидроксильных групп углевода с молекулами растворителя.

Как аморфные, так и кристаллические дисахариды обычно плавятся с разложением.

20.3.4. Химические свойства дисахаридов

Химическое поведение дисахаридов обусловлено наличием в составе молекулы спиртовых гидроксильных групп, полуацетального гидроксила и оксогруппы для восстанавливающих сахаров, а также гликозидной связи.

Из-за наличия гликозидной связи дисахариды легко гидролизуются в кислой среде и сравнительно устойчивы к щелочному гидролизу.

Восстанавливающие дисахариды проявляют реакции, характерные для карбонильной группы: восстанавливаются до многоатомных спиртов, восстанавливают фелингову жидкость и реактив Толленса, окисляются до альдоновых кислот, образуют озоны, присоединяют гидроксиламин и синильную кислоту.

Из-за наличия в молекуле свободного гликозидного гидроксила восстанавливающие дисахара мутаротируют и вступают в реакцию алкилирования со спиртами.

Спиртовые гидроксильные группы подвергаются реакциям алкилирования с галогеналкилами или другими высокореакционными алкилирующими реагентами и образуют сложноэфирные связи с ацилирующими соединениями.

20.3.5. Отдельные представители и распространение дисахаридов в природе

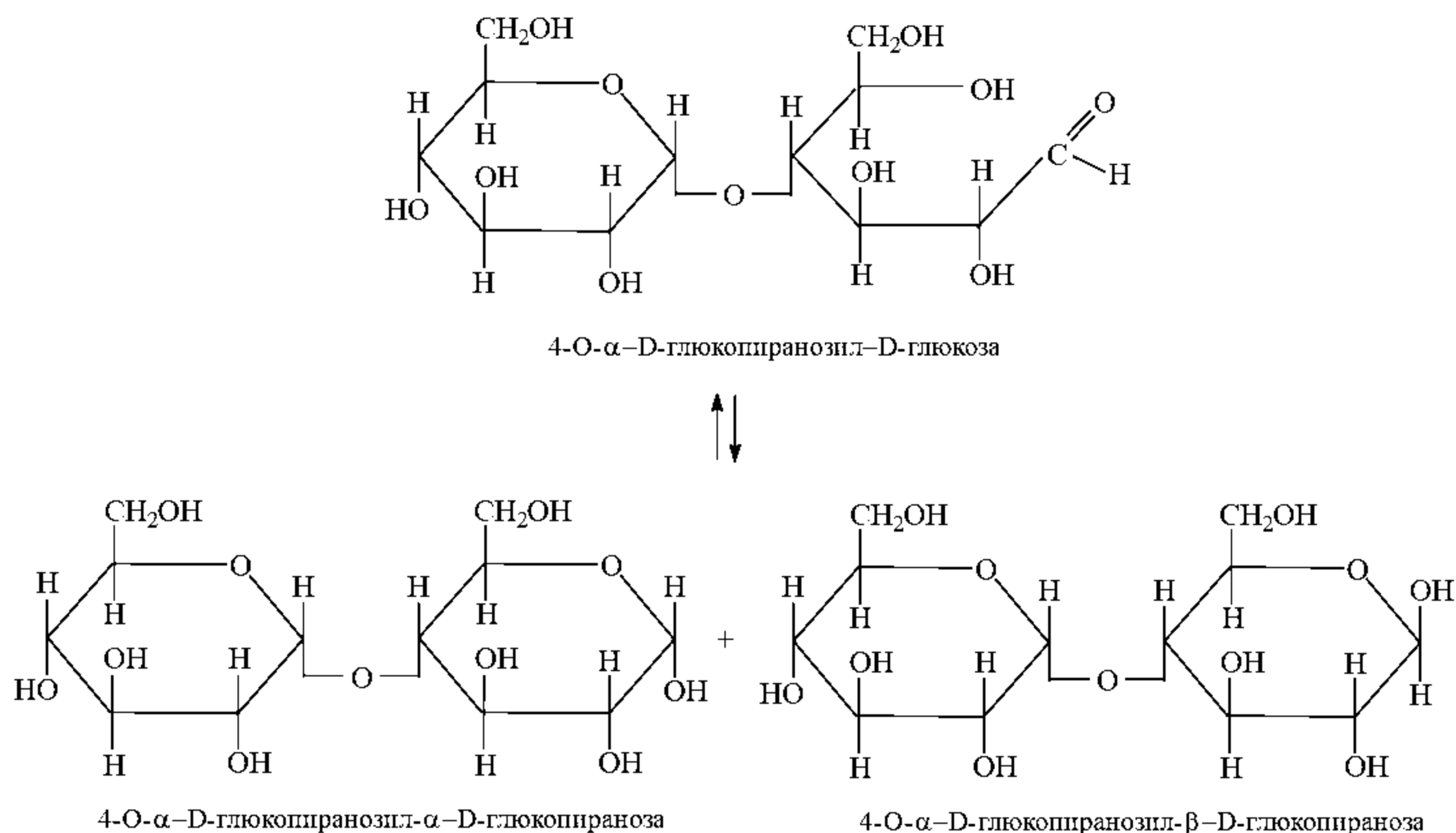
20.3.5.1. Восстанавливающие дисахариды

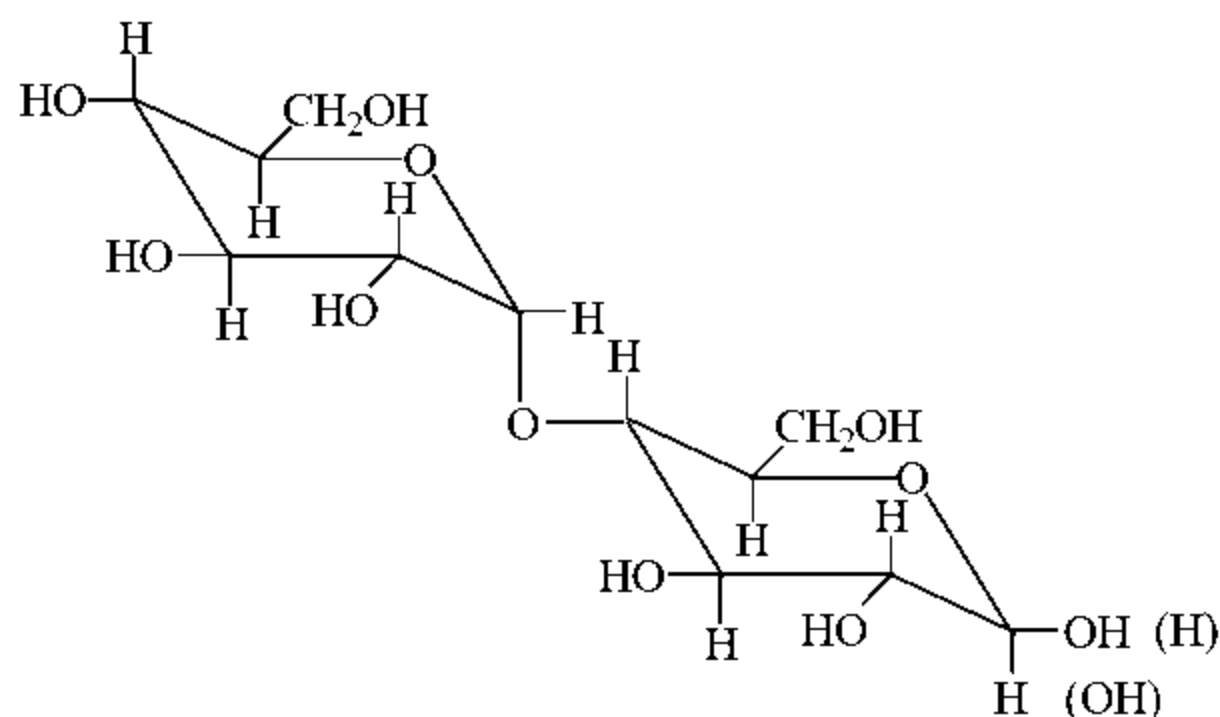
1. Мальтоза.

Мальтоза (солодовый сахар, 4-О- α -D-глюкопиранозил-D-глюкоза) является восстанавливающим дисахаридом и содержит две молекулы D-глюкозы, соединенных α -1,4-моногозидной связью.

Название возникло в связи со способом получения мальтозы из крахмала при действии солода (от лат. *maltum*).

Из-за наличия в молекуле свободного гликозидного гидроксила свежеприготовленный раствор мутаротирует с образованием равновесных структур:





Мальтоза кристаллизуется из водных и водно-спиртовых растворов в виде гидрата с одной молекулой воды.

Кристаллогидрат β -формы имеет $t_{\text{пл}} = 102\text{--}103^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} +112^\circ$. Для безводной β -формы $t_{\text{пл}} = 108^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} +173^\circ$, равновесное $[\alpha]_{\text{D}} +137^\circ$.

Очень хорошо растворяется в воде, не растворяется в спирте и эфире.

Мальтоза входит в состав крахмала, откуда ее и получают ферментативным гидролизом под действием амилаз.

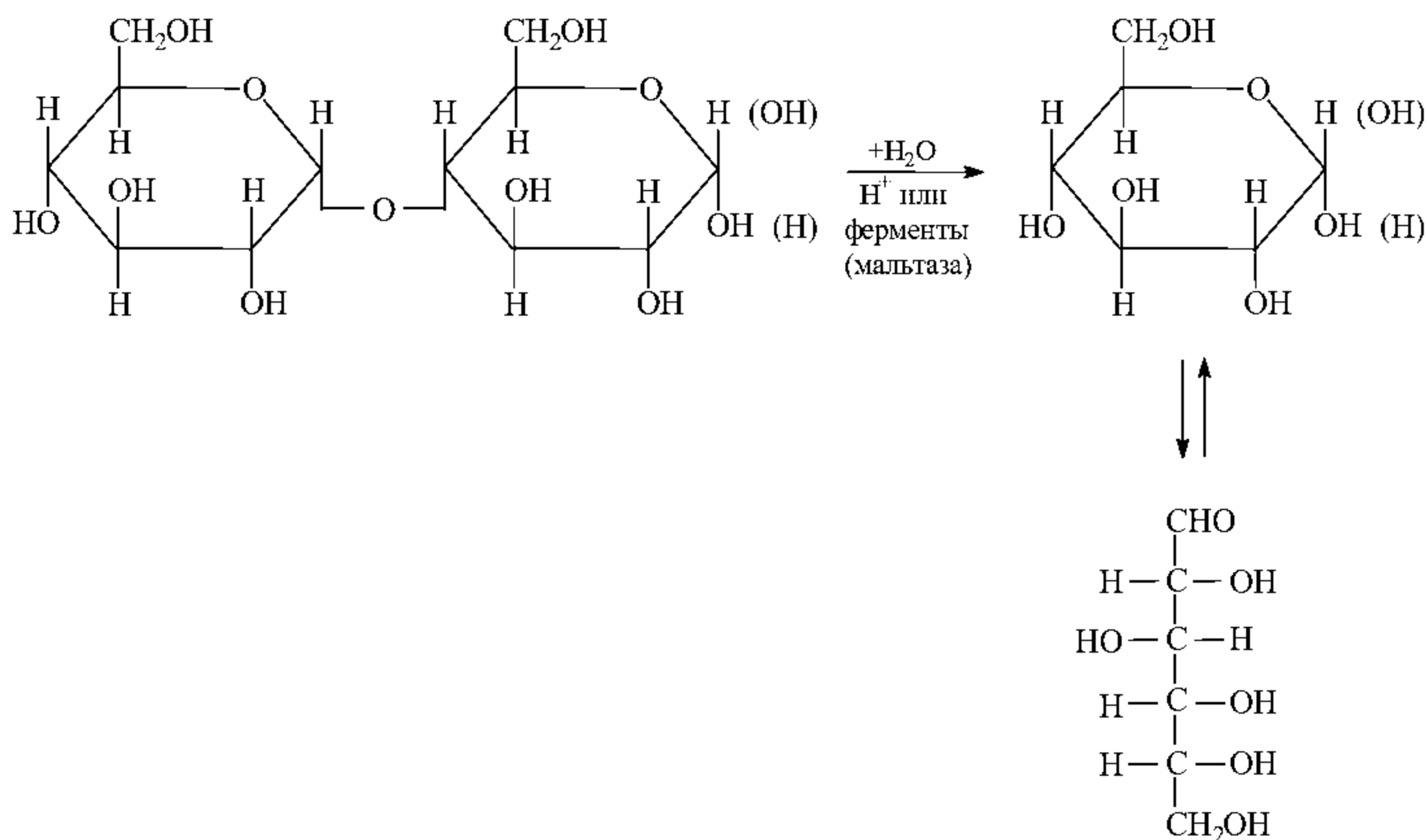
В свободном виде содержится во многих растениях, особенно ею богат прорастающий ячмень (солод).

Мальтоза значительно менее сладкая, чем сахароза (60%).

Как восстанавливающий дисахарид мальтоза вступает в реакции гидролиза, карбонильной и гидроксильных групп:

1.1. Гидролиз.

При кислотном и ферментативном гидролизе образуется D-глюкоза:

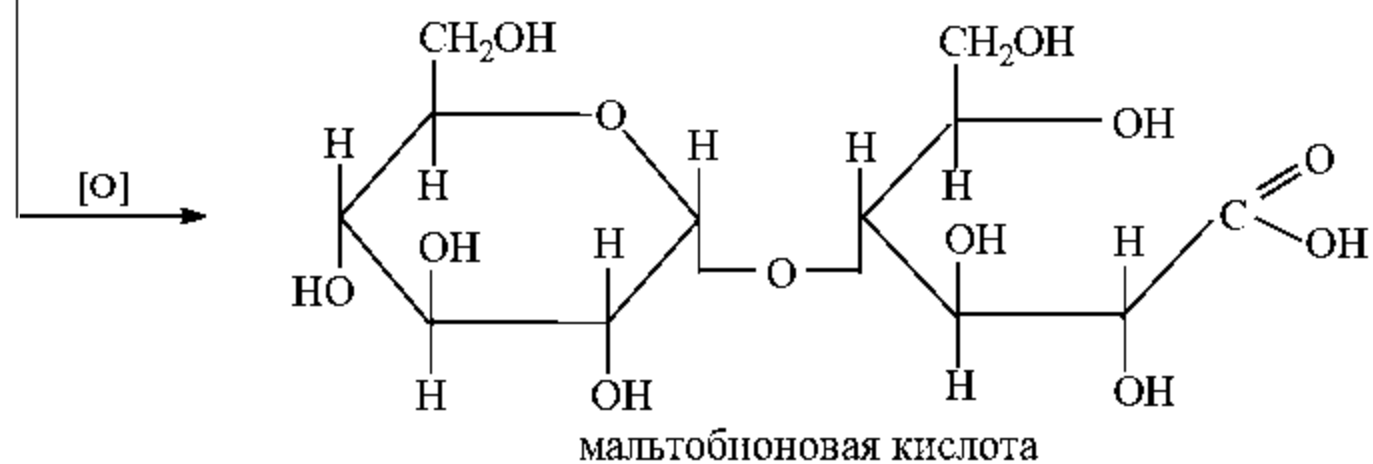
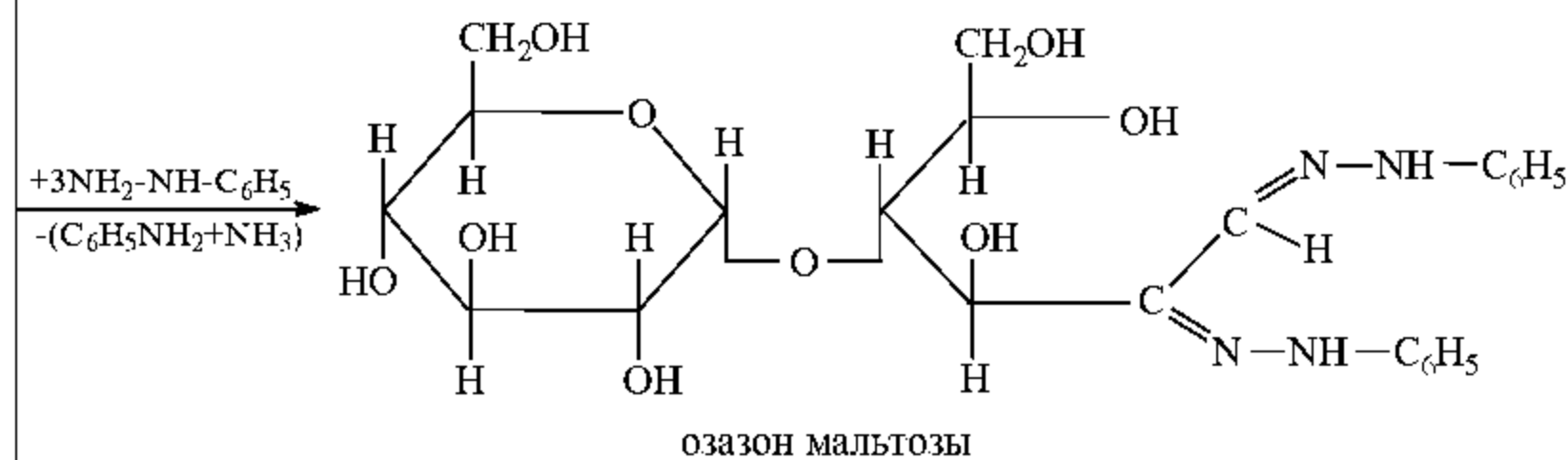
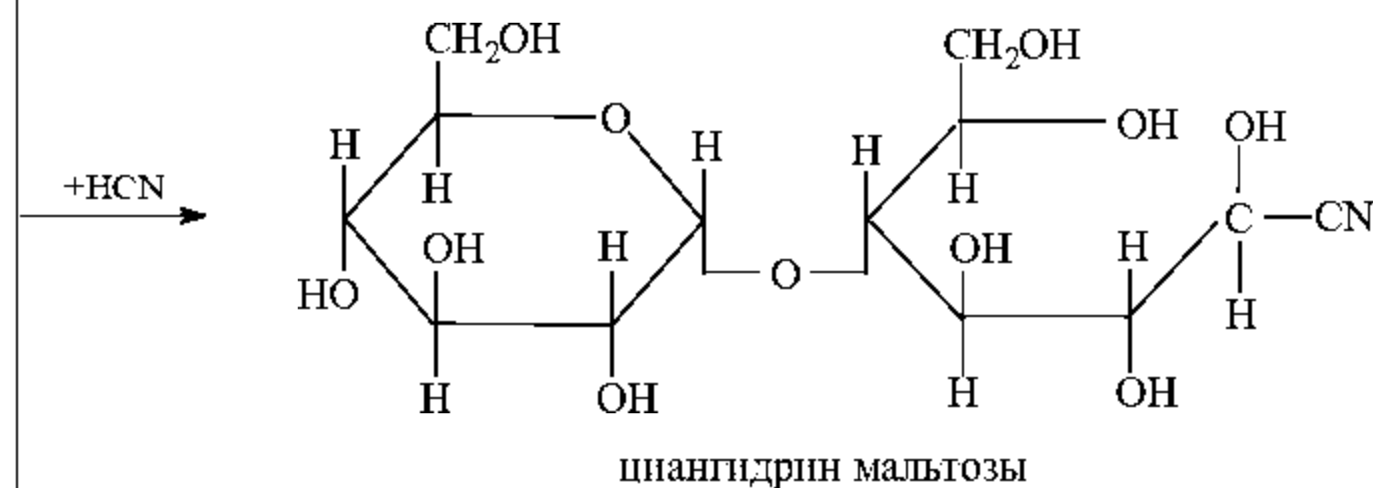
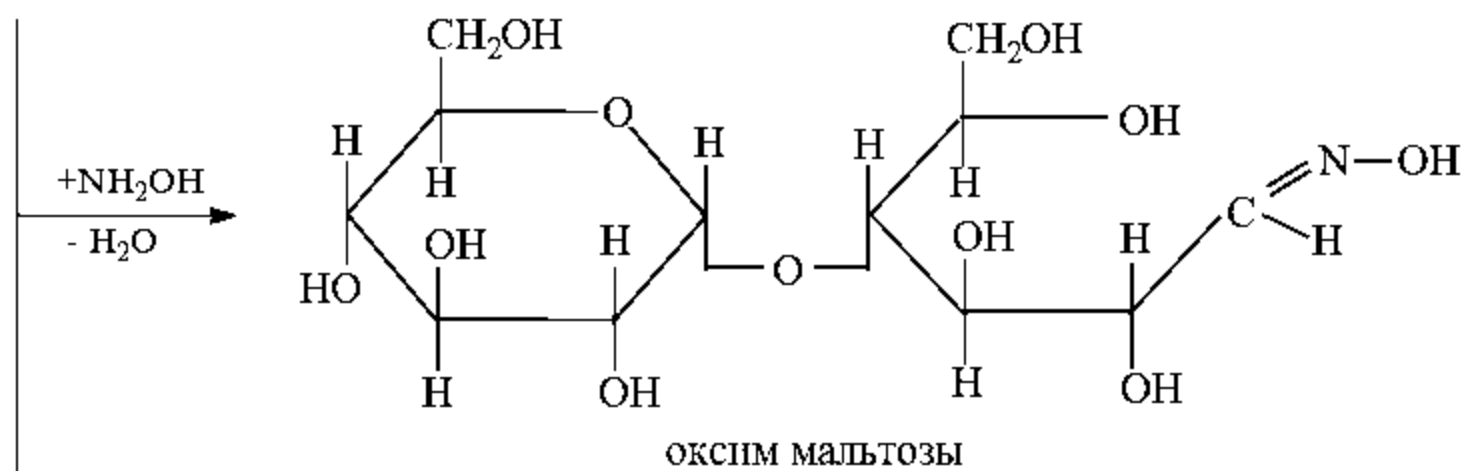
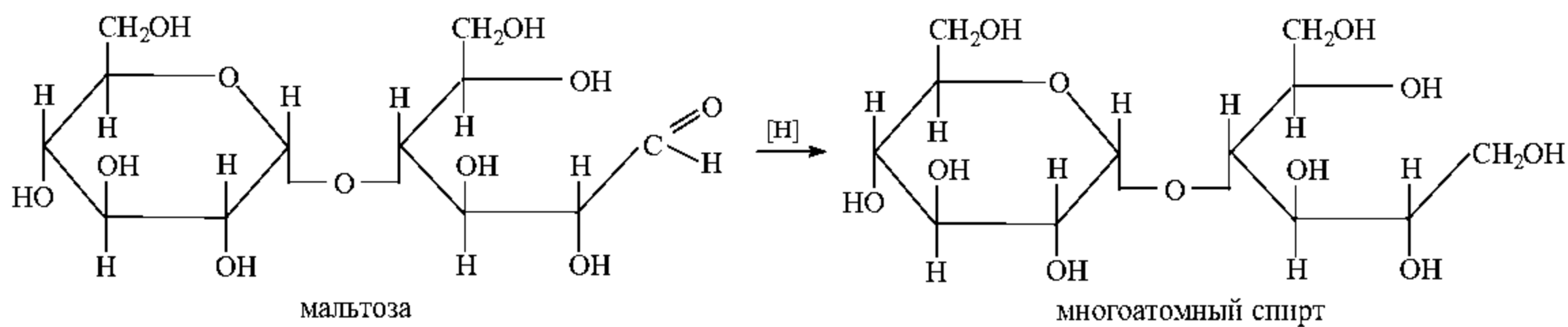


Ферментативный гидролиз мальтозы происходит и в организме человека.

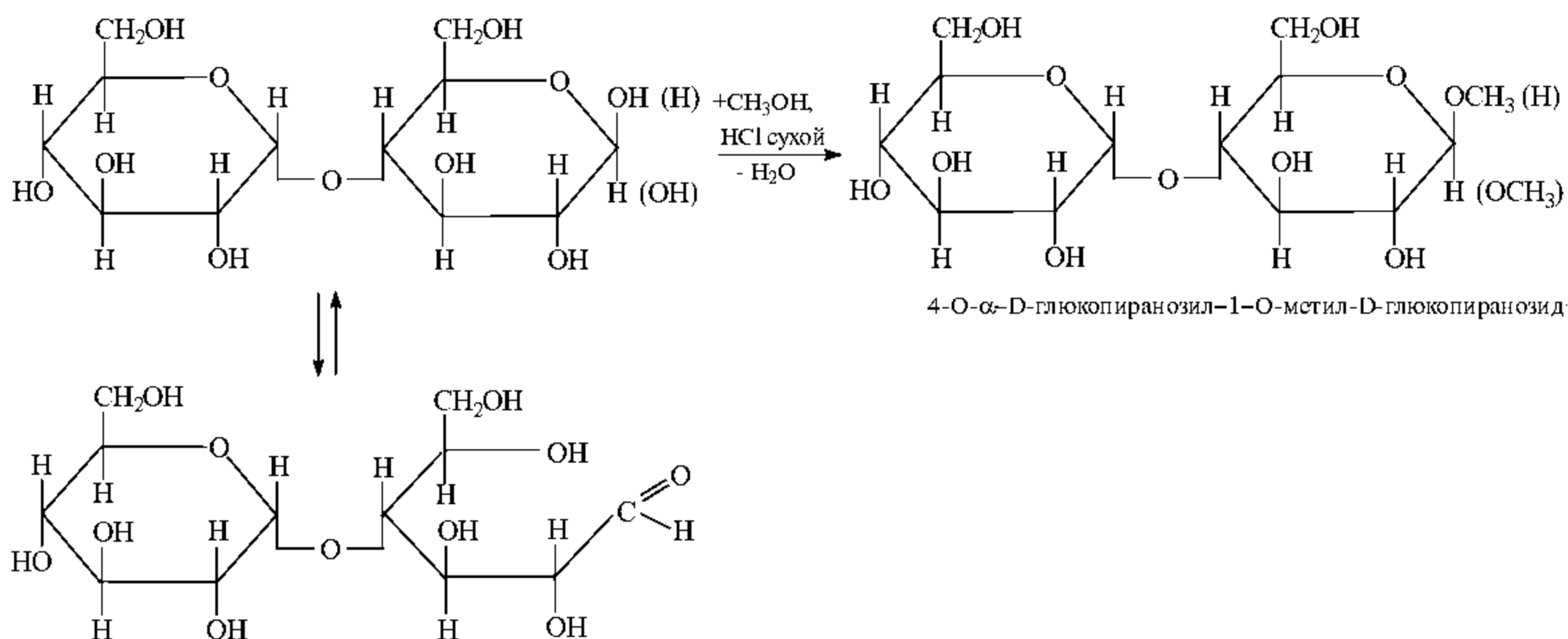
Образующийся циклический изомер глюкозы изомеризуется в оксо-форму и далее в другой аномер до установления динамического равновесия.

1.2. Реакции карбонильной группы.

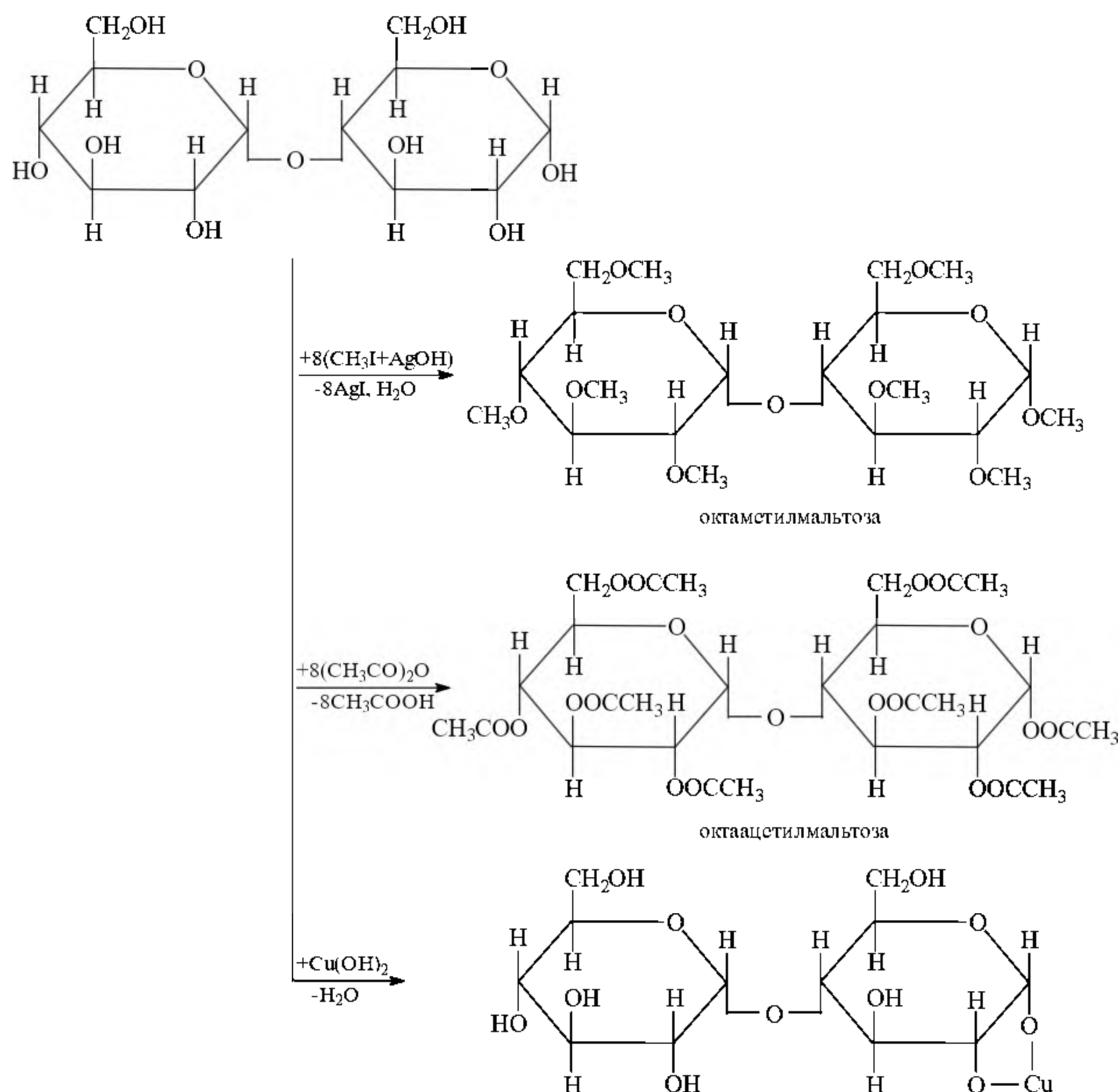
Карбонильная группа за счет восстановительных свойств и наличия в структуре ненасыщенной поляризованной двойной связи вступает в реакции восстановления и окисления, реагирует с гидроксиламином, фенилгидразином и синильной кислотой:



1.3. Реакции гликозидного гидроксила.



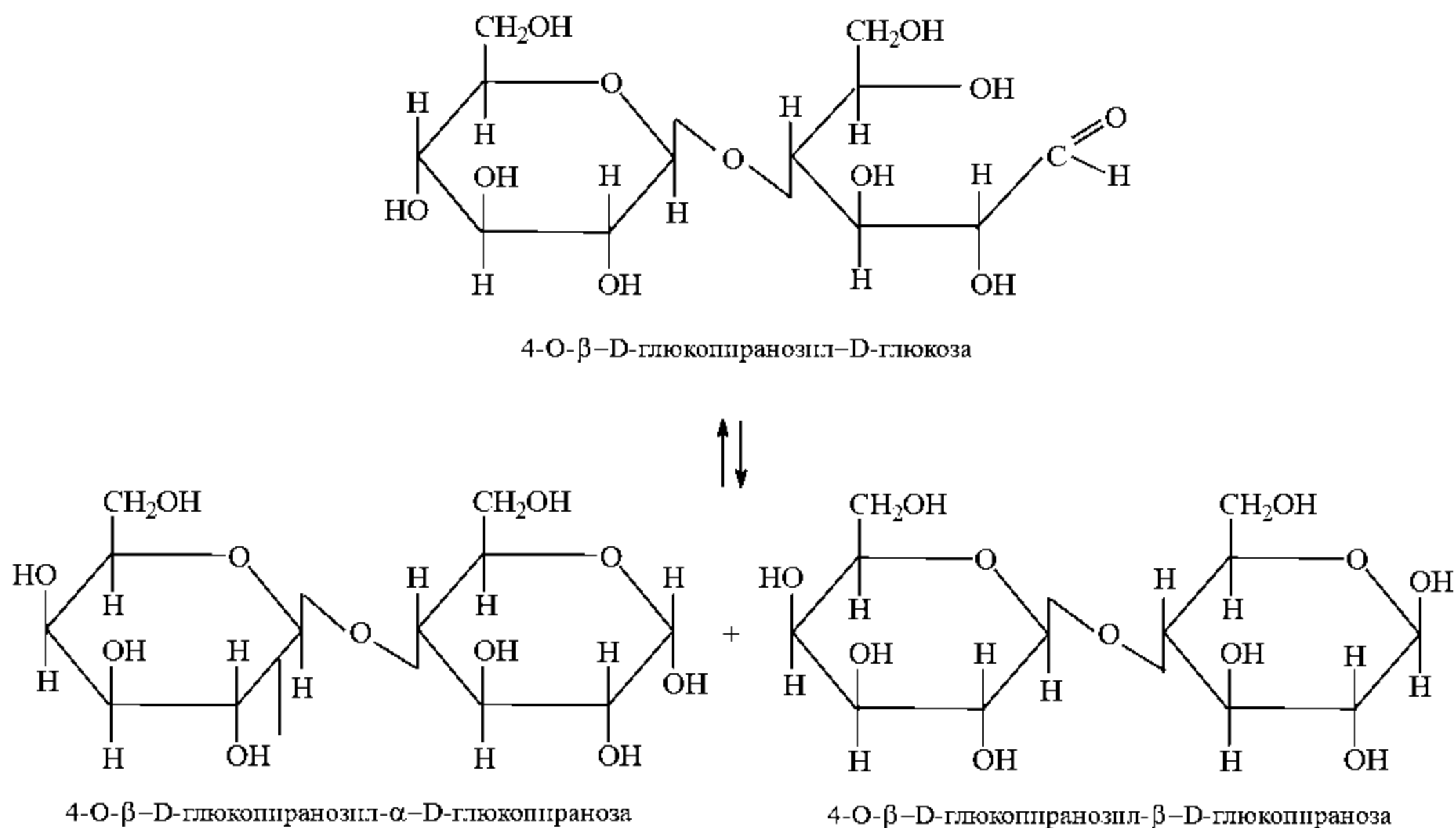
1.4. Реакции спиртовых гидроксильных групп.

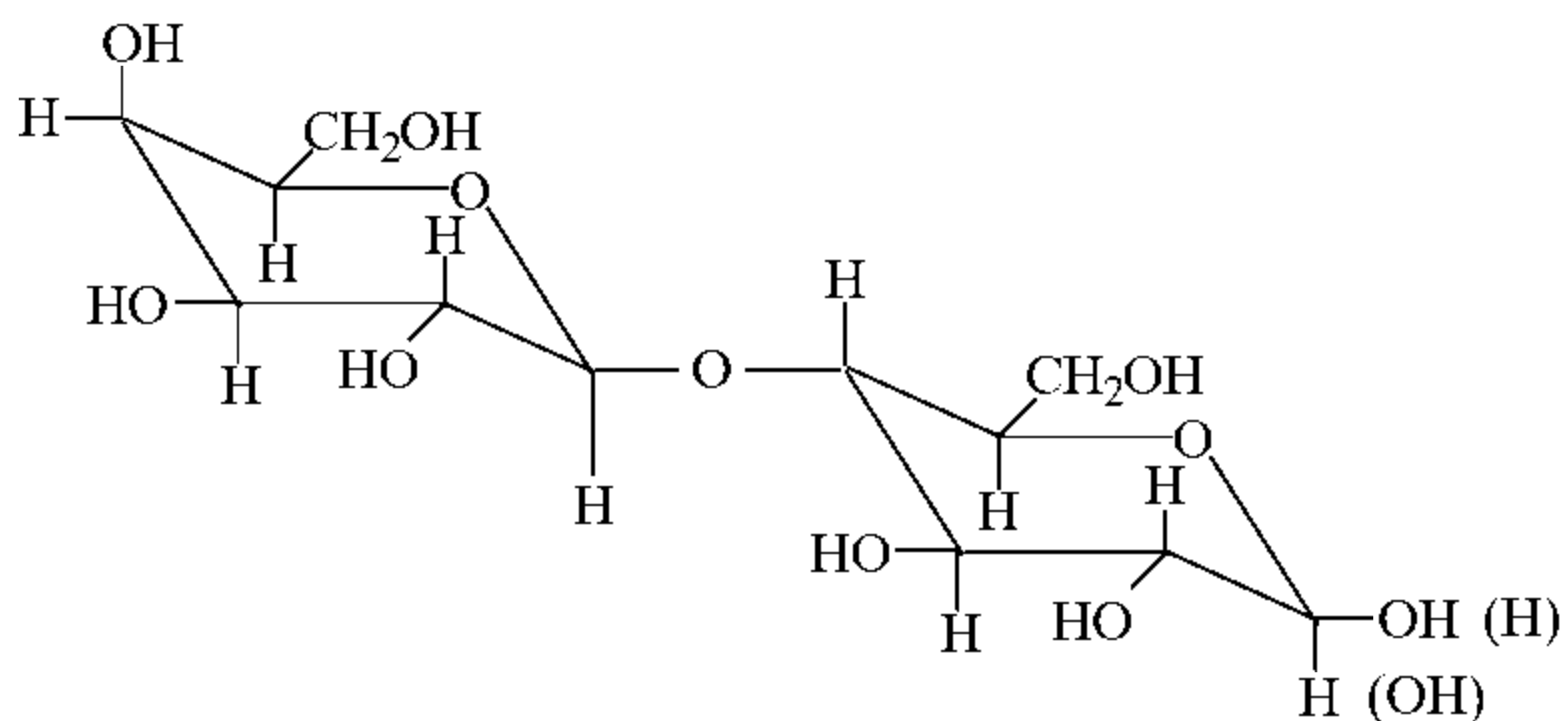


2. Целлобиоза.

Целлобиоза (4-О-β-D-глюкопиранозил-D-глюкоза) является восстанавливающим дисахаридом и построена из двух молекул D-глюкозы, соединенных β-1,4-моноголикозидной связью.

Свежеприготовленный раствор мутаротирует с образованием равновесных структур:





Целлобиоза представляет собой кристаллическое соединение, растворимое в воде и плохо — в спирте.

Для β -аномера $t_{пл} = 225^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +14^\circ$, равновесное $[\alpha]_D +35^\circ$.

Целлобиоза вырабатывается из целлюлозы с использованием в качестве расщепляющего реагента смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Образующаяся ацетилцеллобиоза далее регенерируется до целлобиозы переэтерификацией.

Целлобиоза (как и мальтоза) гидролизуется и вступает во все реакции восстанавливающих сахаридов.

Однако, в отличие от мальтозы, целлобиоза содержит β -гликозидную связь и не гидролизуется под действием мальтазы.

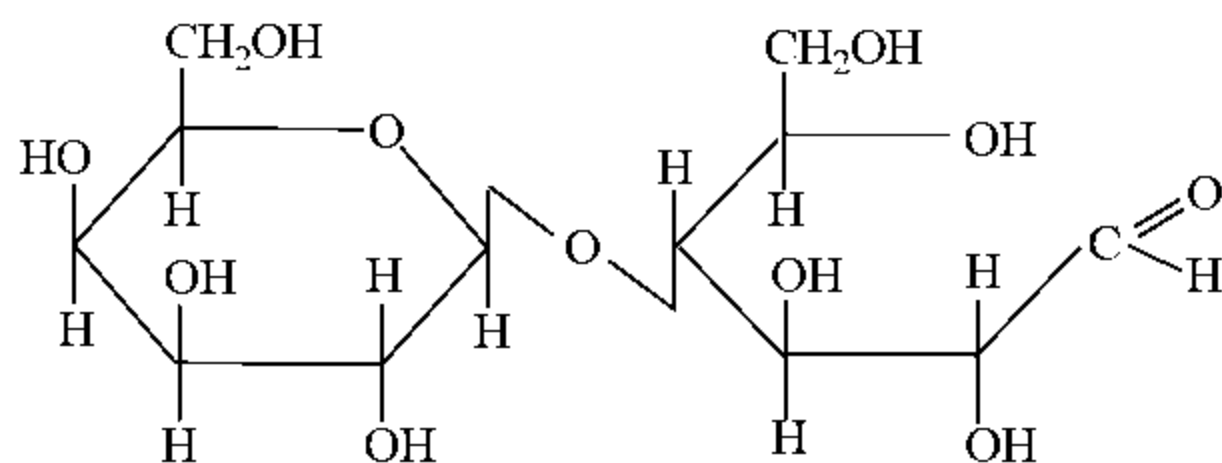
Целлобиоза гидролизуется до глюкозы под действием кислот или ферментов — эмульсина, целлюлазы, которых нет в организме человека, а поэтому целлобиоза не может использоваться в качестве продукта питания.

3. Лактоза.

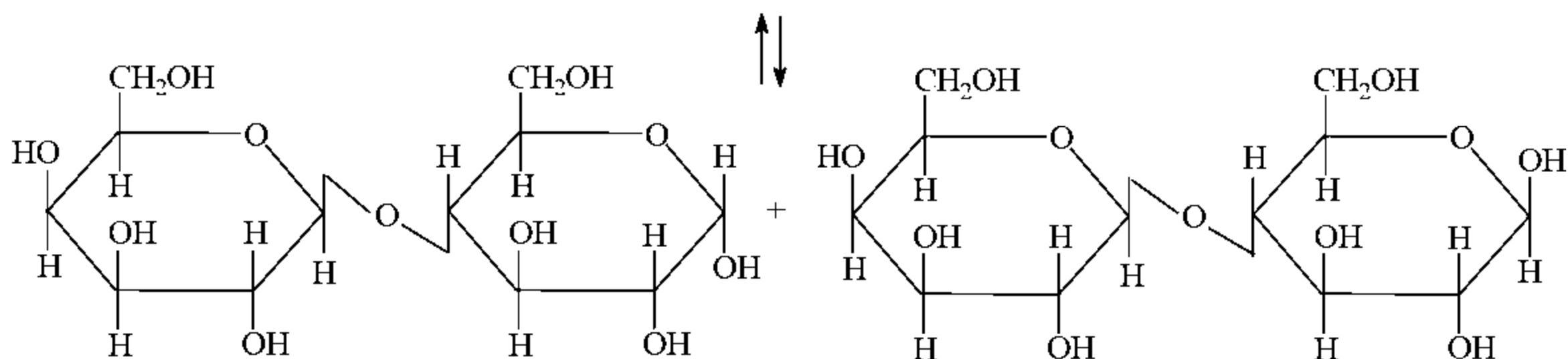
Лактоза (молочный сахар, 4-О- β -D-галактопиранозил-D-глюкоза) содержит молекулы галактозы и глюкозы, соединенных β -1,4-моноголикозидной связью.

Название возникло в связи с получением лактозы из молока (от *лат.* lactum).

Лактоза содержит свободный гликозидный гидроксил в составе глюкозы и в воде образует таутомерные формы:

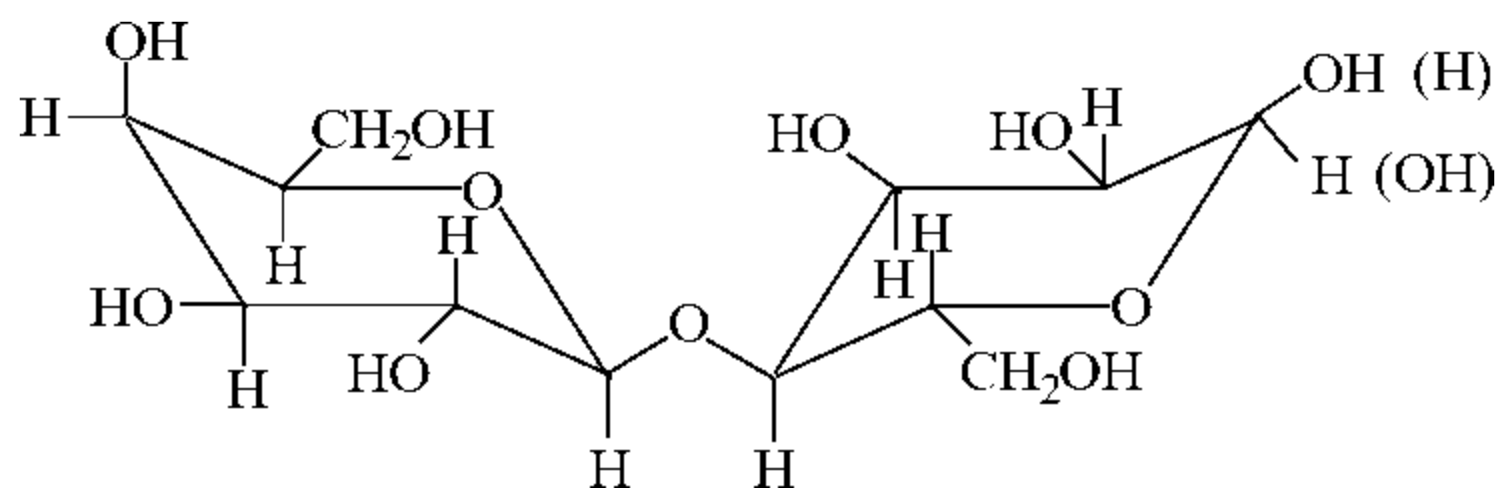


4-О- β -D-галактопиранозил-D-глюкоза



4-О- β -D-галактопиранозил- α -D-глюкопираноза

4-О- β -D-галактопиранозил- β -D-глюкопираноза



α -Аномер лактозы имеет $t_{\text{пл}} = 202^\circ\text{C}$ (гидрат) и $[\alpha]_{\text{D}} +86^\circ$; β -аномер — $t_{\text{пл}} = 252^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} +35^\circ$, равновесное $[\alpha]_{\text{D}} +55^\circ$.

Растворяется в воде хуже, чем другие дисахариды (причем α -форма растворяется хуже, чем β -изомер); не растворяется в абсолютном этаноле, метаноле, эфире.

В природе лактоза содержится в молоке (женском 5,5–8,4%, коровьем 4–5,5%), обуславливая его сладкий вкус.

Однако лактоза примерно в 5 раз менее сладкая, чем свекловичный сахар.

В отличие от других сахаров, лактоза не гигроскопична и по этой причине применяется в фармацевтической промышленности в качестве наполнителя.

Лактоза используется для питания детей грудного возраста.

Как восстанавливающий дисахарид она проявляет все химические свойства мальтозы, а при кислотном или ферментативном гидролизе образует D-галактозу и D-глюкозу.

20.3.5.2. Невосстанавливающие дисахариды

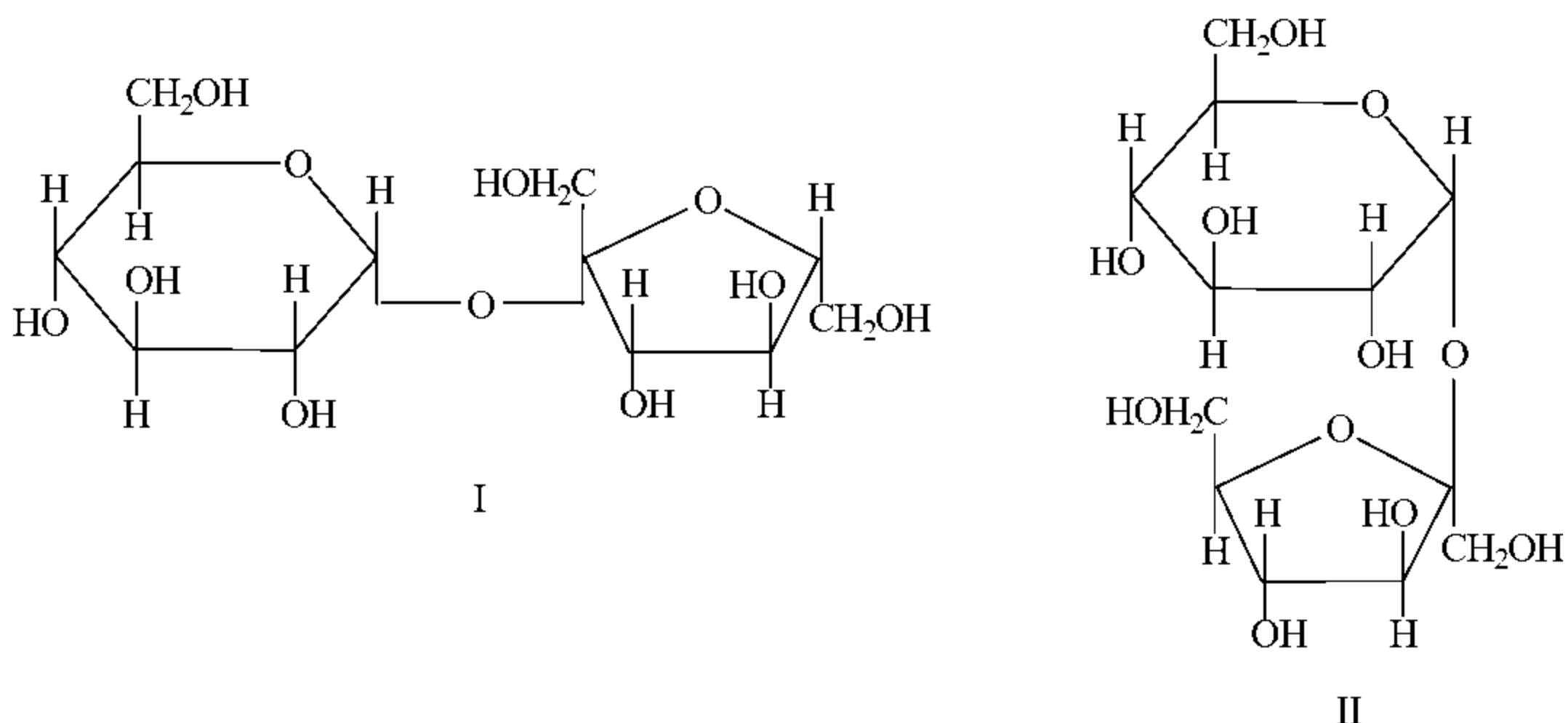
1. Сахароза.

Сахароза (свекловичный или тростниковый сахар, 2-O- α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид) состоит из молекул D-глюкозы и D-фруктозы, соединенных 1,2- α , β -бигликозидной связью.

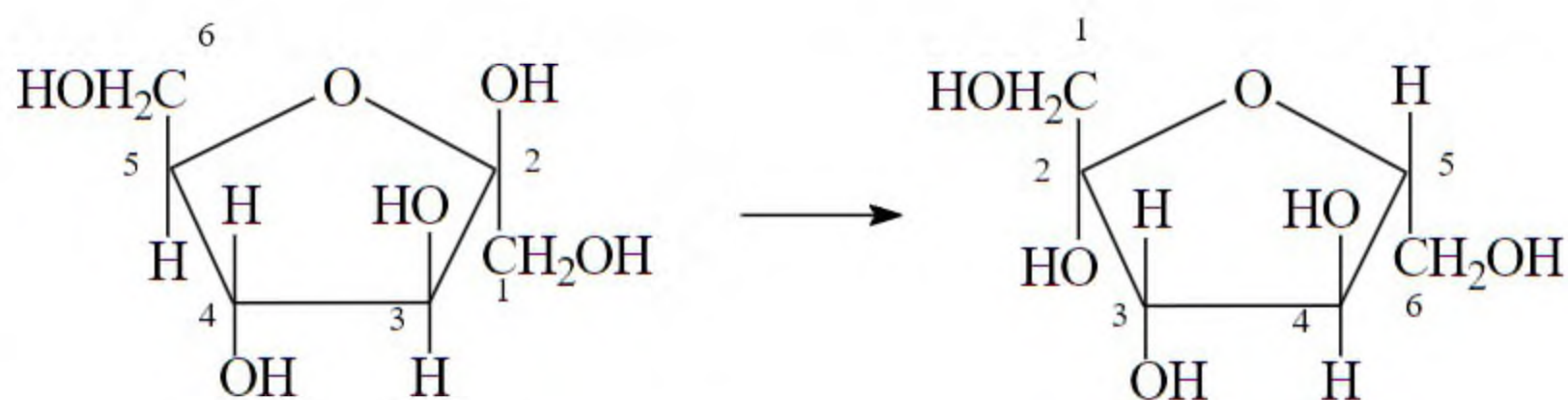
Названия возникли в связи с ее получением из сахарной свеклы или из сахарного тростника.

Сахароза — кристаллическое бесцветное соединение (в порошке — белого цвета) с $t_{\text{пл}} = 184\text{--}185^\circ\text{C}$, имеет сладкий вкус, $[\alpha]_{\text{D}} +66,5^\circ$; хорошо растворяется в воде (с повышением температуры растворимость увеличивается от 179 г при 0°C до 487 г при 100°C в 100 мл), плохо — в спирте.

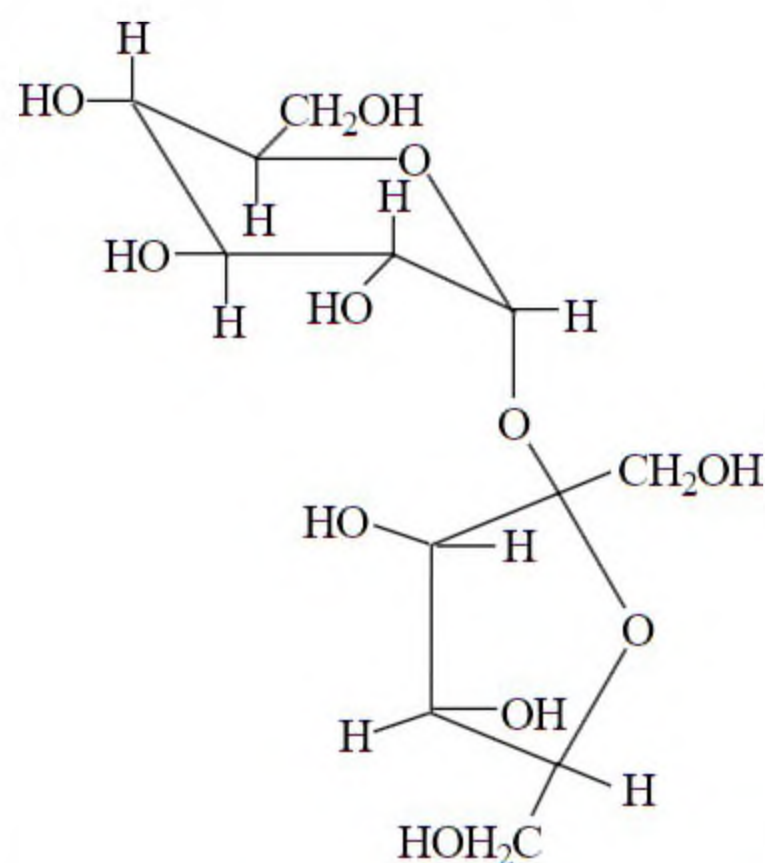
С использованием формул Хеурса с плоскими циклами сахароза может быть представлена двумя структурами:



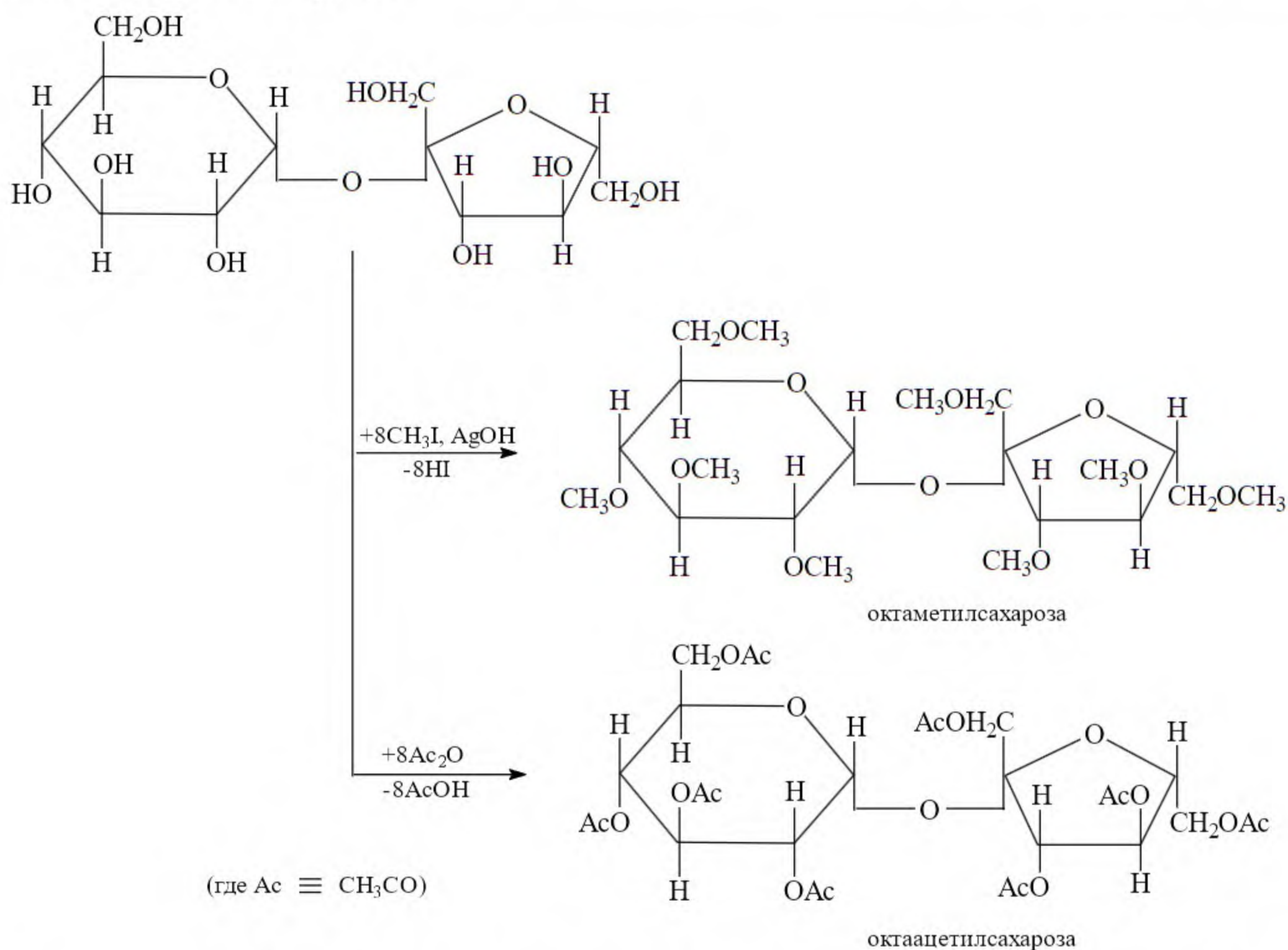
Чаще всего в литературе используется формула I, но для ее написания необходимо β -фруктофуранозу повернуть по часовой стрелке:



С использованием конформационных формул Хеуорса структура сахарозы имеет вид:



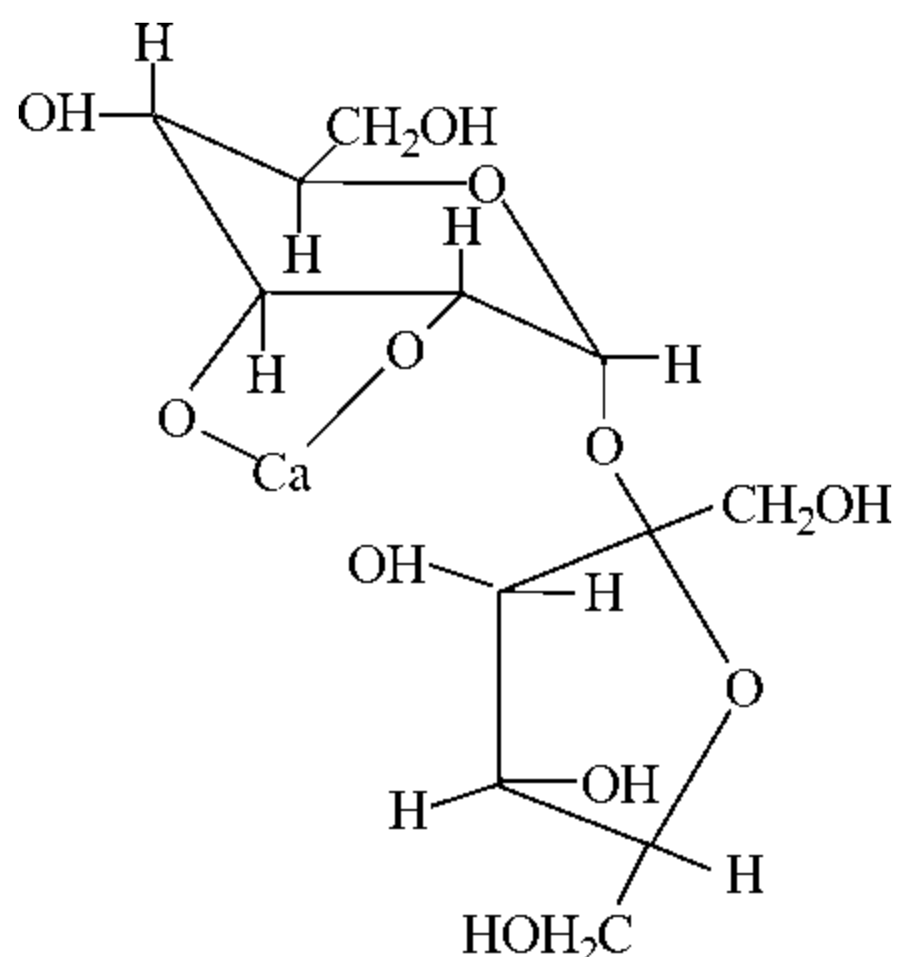
Как невосстанавливающий дисахарид сахароза вступает в реакции гидролиза по бигликозидной связи в кислой среде, а также алкилирования и ацилирования за счет гидроксильных спиртовых групп:



Гидроксильные группы сахарозы (как и других углеводов) обладают более кислыми свойствами по сравнению с одноатомными спиртами и способны образовывать сахараты с катионами щелочно-земельных металлов в щелочной среде (во внутримолекулярную реакцию вступают близко расположенные гидроксильные группы).

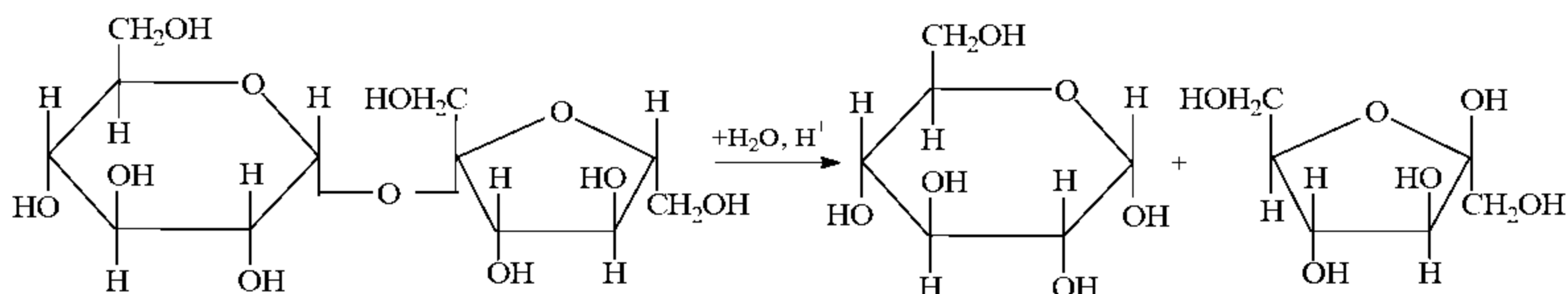
В зависимости от мольного соотношения сахарозы к металлу (1:1, 2:1, 3:1) образуются моно- ди- и трисахараты кальция.

Одна из возможных структур моносахарата кальция имеет следующее строение:



Сахараты разлагаются даже такими слабыми кислотами, как угольная (кислота должна обладать более сильными кислотными свойствами по отношению к углеводам) с образованием сахарозы и соли кальция.

При гидролизе в кислой среде или в присутствии соответствующих ферментов сахароза превращается в равномолекулярную смесь глюкозы и фруктозы, называемую инвертным сахаром:



Образующиеся молекулы глюкозы и фруктозы из-за наличия в их составе гликозидных гидроксильных групп образуют соответствующие таутомерные формы.

Следует отметить, что если до гидролиза раствор сахарозы имел правое вращение плоскости поляризации плоскополяризованного света ($[\alpha]_D +66,5^\circ$), то инвертный сахар имеет левое вращение (инверсия — обращение) из-за более высоких оптических свойств фруктозы (равновесное $[\alpha]_D -93^\circ$) по сравнению с глюкозой (равновесное $[\alpha]_D +52,5^\circ$).

Инвертный сахар обладает более сладким вкусом, чем сахароза, благодаря присутствию в нем фруктозы.

Природным инвертным сахаром является мед, состоящий не только из глюкозы, фруктозы и некоторых других углеводов, но и органических кислот (яблочная, лимонная и др.), солей калия, натрия и других металлов, ферментов (амилаза, каталаза и др.), витаминов (С, РР, В₂, В₆, Е и др.), красящих веществ и других биологически активных соединений.

Сахароза широко распространена в растительном мире: ее содержат листья и семена растений, плоды абрикоса, персика, груши, ананаса, кукурузы, пальмовый и кленовый сок и др.

Сахароза находит наибольшее практическое применение в жизнедеятельности человека, в пищевой промышленности — не только в качестве подсластителя и консерванта, но и для производства неионогенных поверхностно-активных веществ (эфиры сахарозы и высших жирных кислот), эмульгаторов при производстве маргарина (эфиры са-

харозы и пищевых кислот жирного ряда), добавок к пластмассам (октаметилсахароза, октаацетат сахарозы и другие эфиры), многоатомных спиртов (маннита и сорбита), образующихся при гидрогенолизе сахарозы.

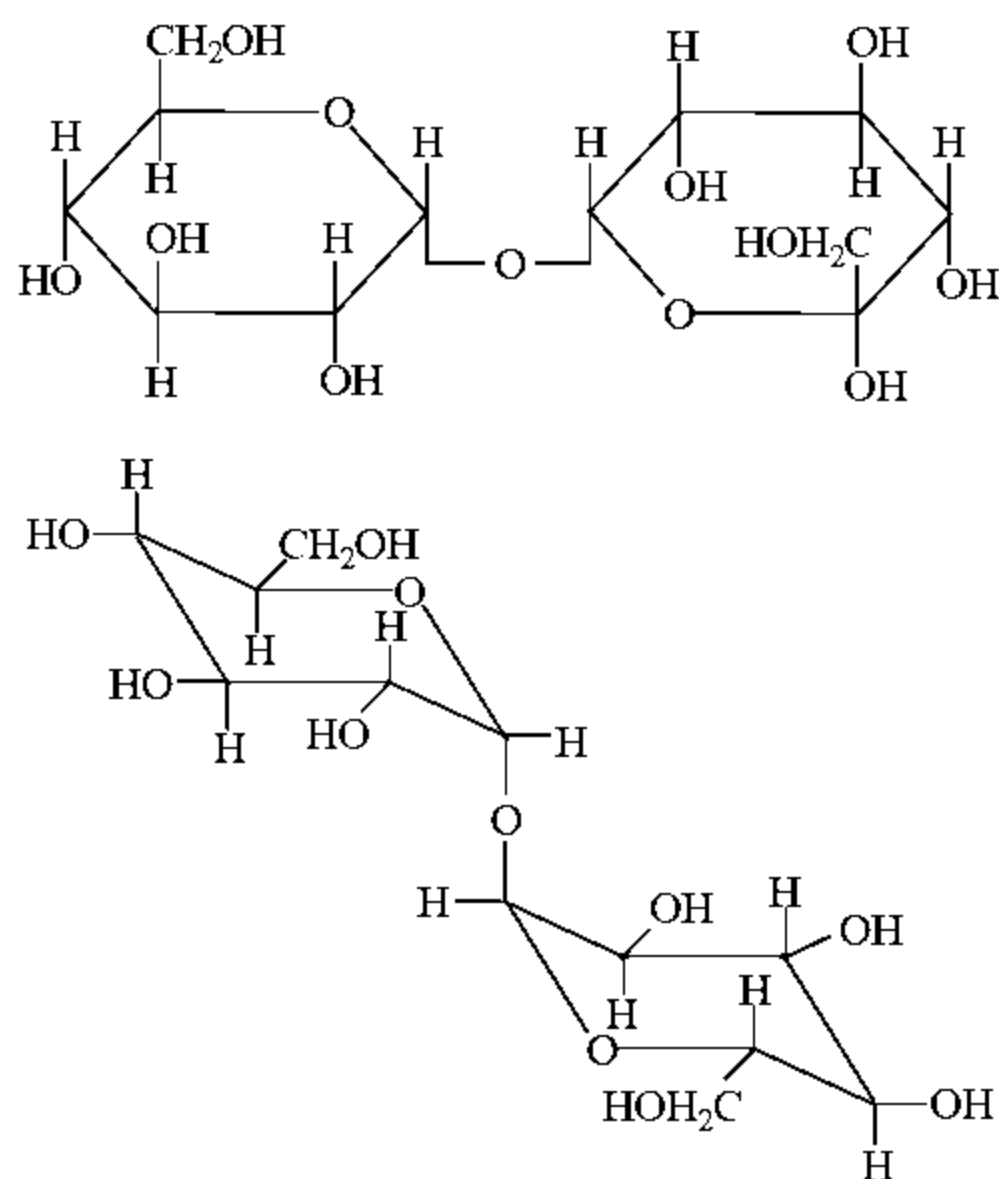
В нашей стране ее получают из сахарной свеклы, которая содержит 16–20% сахарозы (сахарный тростник содержит 14–26% сахарозы).

2. Трегалоза.

Трегалоза (грибной сахар, 1-O- α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопиранозид) является невосстанавливающим дисахаридом и содержит две молекулы D-глюкозы, соединенных α,α -бигликозидной связью.

Название «грибной сахар» возникло из-за присутствия трегалозы в грибах, но она содержится также и в водорослях, лишайниках, дрожжах и некоторых беспозвоночных (черви, моллюски, насекомые) для создания запаса углеводов.

В природе трегалоза бывает в виде дигидрата с $t_{пл} = 97^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +178^\circ$ и безводной формы с $t_{пл} = 203^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +97^\circ$.



Химические свойства трегалозы (как и сахарозы) определяются наличием в составе молекулы бигликозидной связи, способной гидролизоваться в кислой среде с присутствием спиртовых гидроксильных групп.

Поэтому трегалоза способна гидролизоваться и взаимодействовать с алкилирующими или ацилирующими реагентами с образованием октаалкил- или октаацил-производных.

20.4. Полисахариды

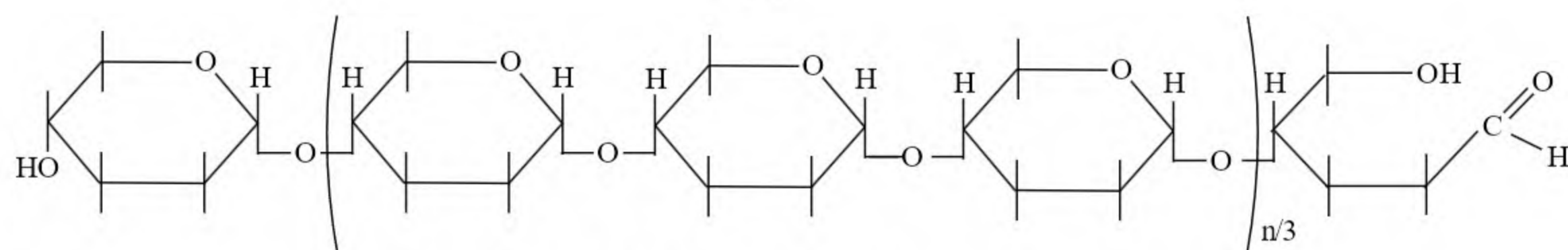
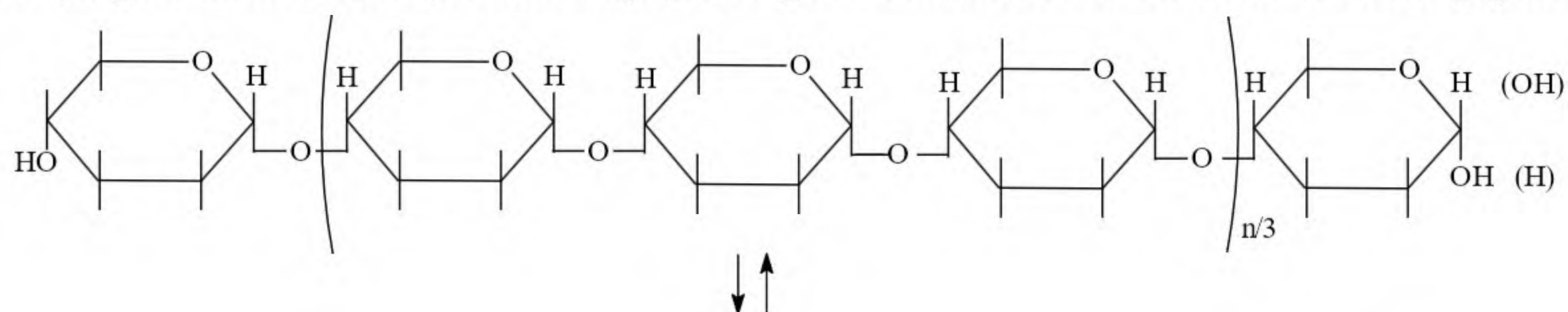
Полисахариды являются природными полимерными соединениями, содержащими сотни и тысячи остатков молекул моносахаридов, связанных между собой кислородными эфирными мостиками.

Кислородные мостики образованы за счет межмолекулярной дегидратации гликозидного гидроксила предыдущей молекулы моносахарида со спиртовым гидроксидом последующего.

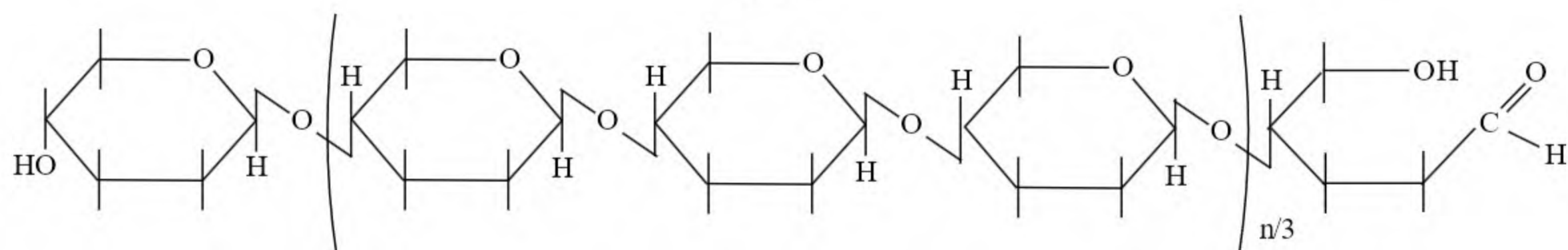
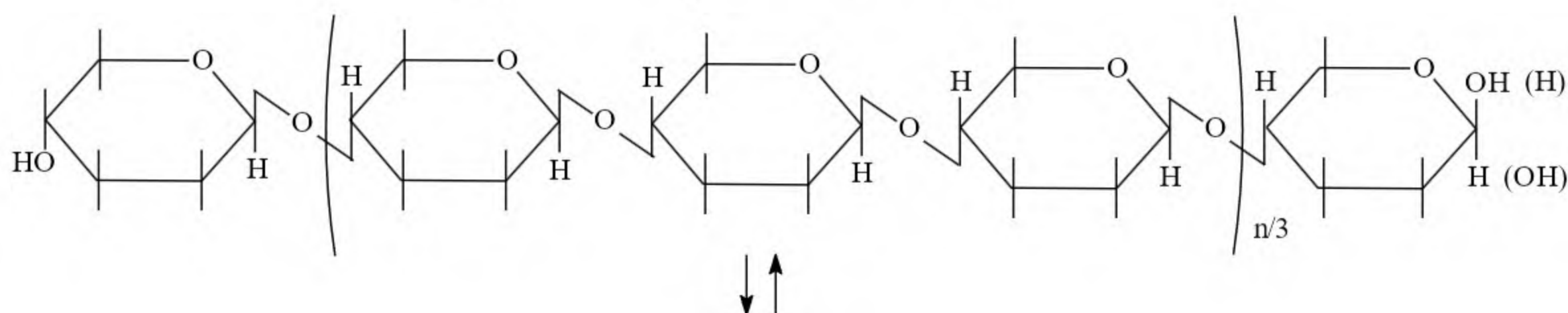
Количество молекул моносахаридов, участвующих в образовании макромолекулы полисахарида, определяет длину цепи и молекулярную массу полимера.

Обычно образование макромолекулы линейного строения происходит за счет взаимодействия α - или β -аномерных гликозидных гидроксидов у C–1 (у фруктозы C–2) и спиртовых гидроксидов у C–4 с образованием α -1,4- или β -1,4-моногликозидных связей.

При этом следует иметь в виду, что по концам макромолекулы полисахарида остаются свободными спиртовый гидроксил у С-4 и полуацетальный гидроксил, вызывающий размыкание кольца моносахарида с образованием восстанавливающей оксо-формы:



полисахарид линейного строения с α -1,4-гликозидной связью

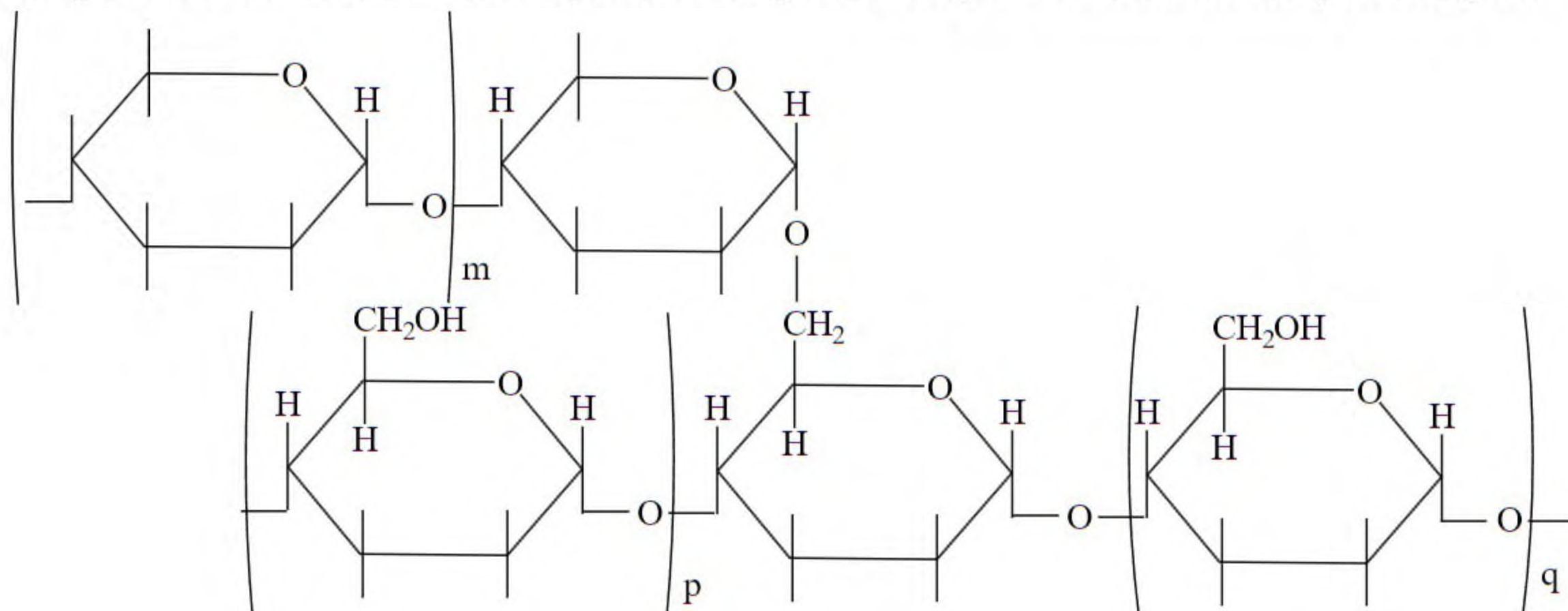


полисахарид линейного строения с β -1,4-гликозидной связью

где: n - степень поликонденсации

Из-за низкой доли фрагмента молекулы моносахарида в оксо-форме по отношению ко всей макромолекуле полимера восстановительные свойства для полисахаров практически не проявляются при действии обычных окислителей.

Некоторые полисахара имеют разветвленное строение макромолекул: разветвление проявляется за счет дополнительного участия в дегидратации гликозидного гидроксидила разветвляющей цепи со спиртовым гидроксидилом у С-6 линейной макромолекулы:



В основе полимерной цепи полисахарида может быть только один моносахарид (гомополисахарид) или различные (гетерополисахариды).

Химические свойства полисахаридов напоминают свойства невосстанавливающих дисахаридов и обусловлены наличием в структуре макромолекулы углевода полигликозидных α - или β -связей и спиртовых гидроксильных групп.

Важнейшими гомополисахаридами, состоящими из остатков D-глюкозы, являются крахмал, гликоген и клетчатка (целлюлоза).

20.4.1. Крахмал

Крахмал является основным резервным углеводом растений, образуется в зеленых листьях в процессе фотосинтеза и скапливается в подземных клубнях или зернах злаков.

Наибольшее содержание крахмала в зернах следующих культур (%): рис — 62–82, кукуруза — 65–75, пшеница — 37–75, в клубнях картофеля — 12–24.

20.4.1.1. Состав, строение и свойства крахмала

Крахмал неоднороден по своему составу и состоит из молекул глюкозы, образующих линейный полисахарид амилозу с α -1,4-гликозидными связями (содержание в крахмале 20–30%) и разветвленный амилопектин с α -1,4- и α -1,6-гликозидными связями (содержание 80–70%).

По внешнему виду крахмал представляет собой белый аморфный порошок, похожий на муку (отсюда и название «картофельная мука»).

Крахмал всегда содержит 10–20% воды, удалить которую можно только медленным нагреванием до температуры 100–110°C, так как в иных условиях макромолекулы гидролизуются на более короткие полисахариды.

Высушенный крахмал очень гигроскопичен.

Из крахмала можно приготовить коллоидный водный раствор — крахмальный клейстер, для чего суспензию крахмала в небольшом количестве воды необходимо постепенно и при хорошем перемешивании выливать в кипящую воду.

Настаивание крахмала с горячей водой вызывает набухание крахмальных зерен, причем небольшая часть полисахаридов переходит в раствор.

Растворы крахмала вращают плоскость поляризации плоскополяризованного света вправо: $[\alpha]_D +195^\circ$.

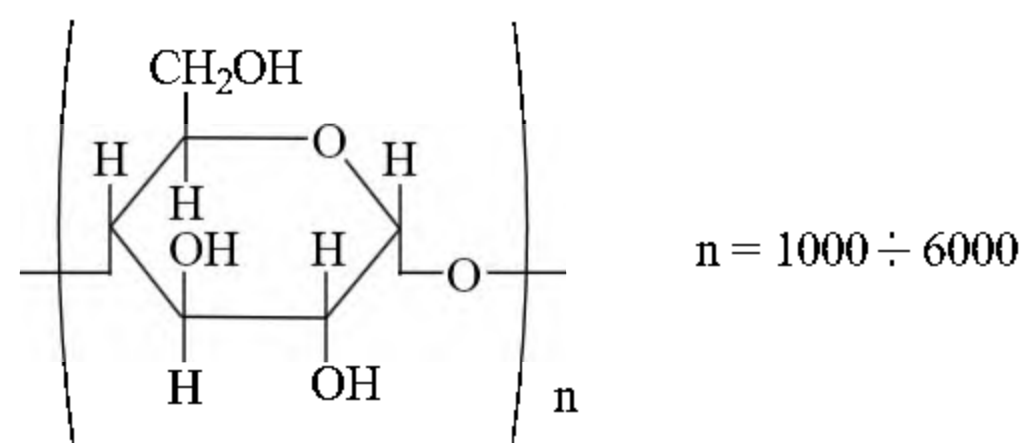
Раствор йода с йодистым калием вызывает синее окрашивание растворов крахмала, которое исчезает при кипячении и вновь появляется при охлаждении.

Йодкрахмальная реакция применяется для открытия как крахмала, так и йода. На ней основано применение крахмала в качестве индикатора в йодометрии — одном из методов аналитической химии.

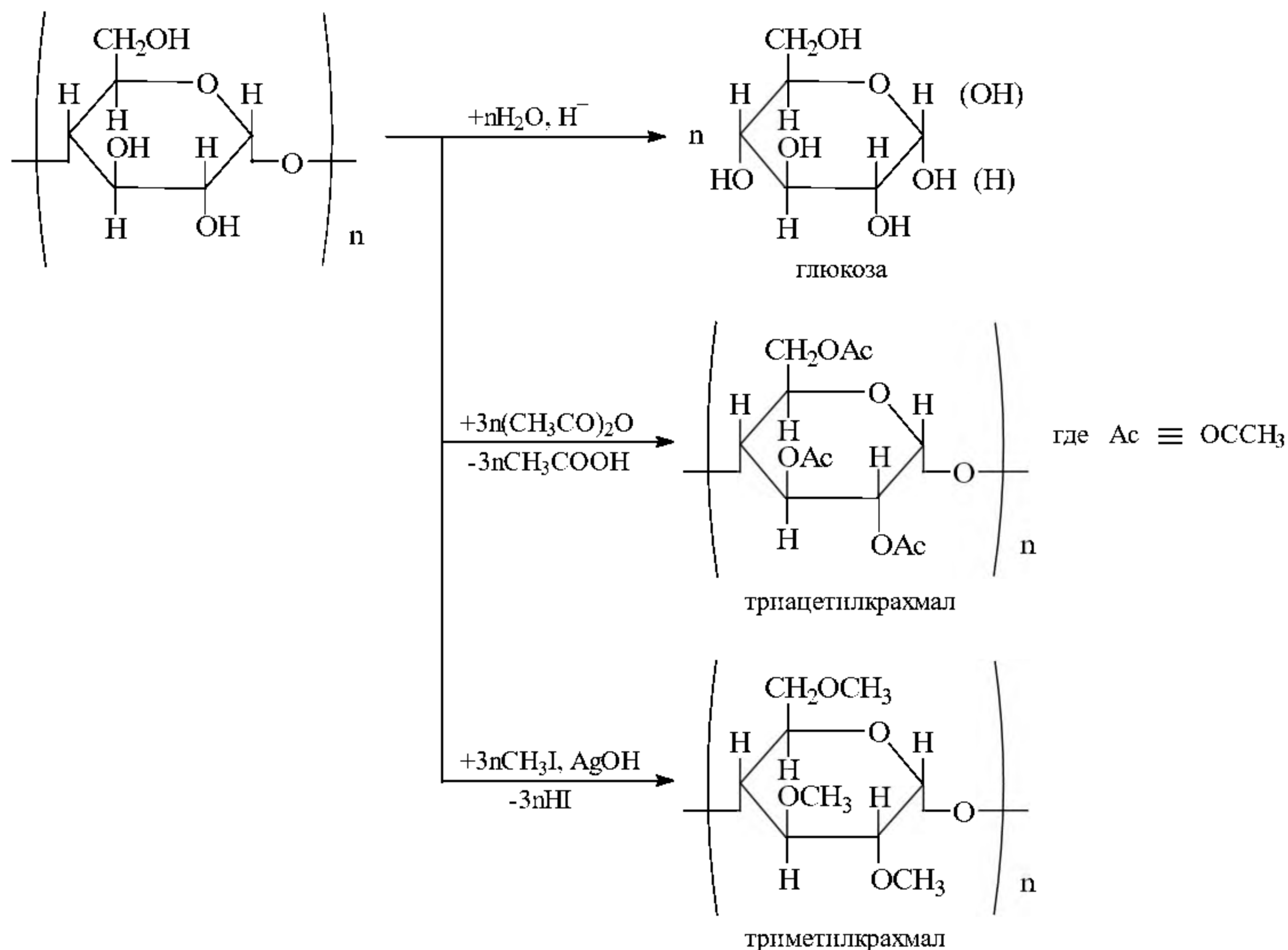
Крахмал практически не обладает восстанавливающей способностью: он не восстанавливает фелингову жидкость и аммиачный раствор гидроксида серебра. Однако более чувствительные окисляющие реактивы (динитросалициловая кислота) позволяют обнаружить в крахмале ничтожное количество свободных альдегидных групп на концах макромолекул полисахарида: одну на тысячи глюкозных остатков. Использование таких реактивов лежит в основе химического метода определения степени поликонденсации и молекулярной массы полисахаридов крахмала.

Открыть в крахмале свободные спиртовые гидроксильные группы при помощи $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (как в случае дисахаридов) не удастся, так как сам крахмал дает лишь коллоидные растворы, поэтому «растворения» $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием комплекса не происходит.

Использование реакций исчерпывающего метилирования и ацилирования показывает, что крахмал содержит в среднем три свободные гидроксильные группы на каждый остаток глюкозы и элементарное звено макромолекул полисахарида имеет вид:



Таким образом, крахмал вступает в следующие химические реакции: гидролиз, алкилирование и ацилирование:



Необходимо отметить, что процесс гидролиза крахмала и состав образующихся продуктов реакции во многом зависят от условий его проведения.

При быстром нагревании крахмала его макромолекулы расщепляются под действием содержащейся сорбционной воды на более мелкие полисахариды — декстрины.

Еще быстрее декстринизация идет в присутствии кислот.

Декстрины окрашиваются йодом в сине-фиолетовый, фиолетовый, красно-фиолетовый, оранжевый и желтый цвета из-за образования комплекса между полисахаридом и йодом.

Чем меньше макромолекула декстрина, тем больше окраска комплекса смещена в сторону желтого участка спектра.

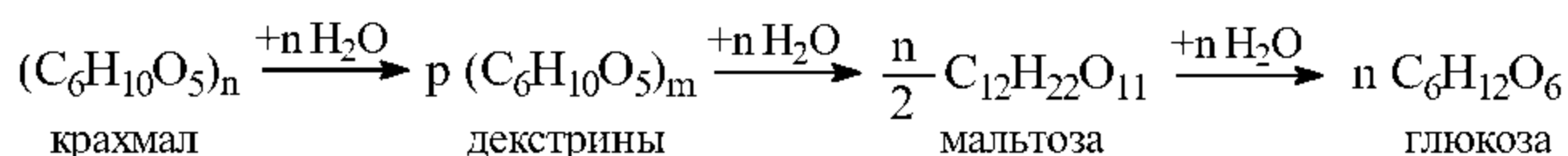
Слегка декстринизированный крахмал, все еще окрашивающийся йодом в синий цвет, но лучше растворяющийся в воде, чем обычный крахмал, называется растворимым крахмалом.

Декстрины можно получить при расщеплении крахмала с использованием фермента α -амилазы.

Как при ферментативном, так и при кислотном расщеплении крахмала гидролиз обычно не заканчивается образованием декстринов, хотя и существуют ферменты, расщепляющие крахмал только до декстринов.

Обычно ферменты пищеварительных соков при температуре жизнедеятельности организма гидролизуют крахмал до конца, т. е. до глюкозы; так же действуют кислоты при длительном кипячении.

Схема постепенно идущего гидролиза крахмала под действием кислот или ферментов имеет вид:



где m, n — степень поликонденсации ($n > m$).

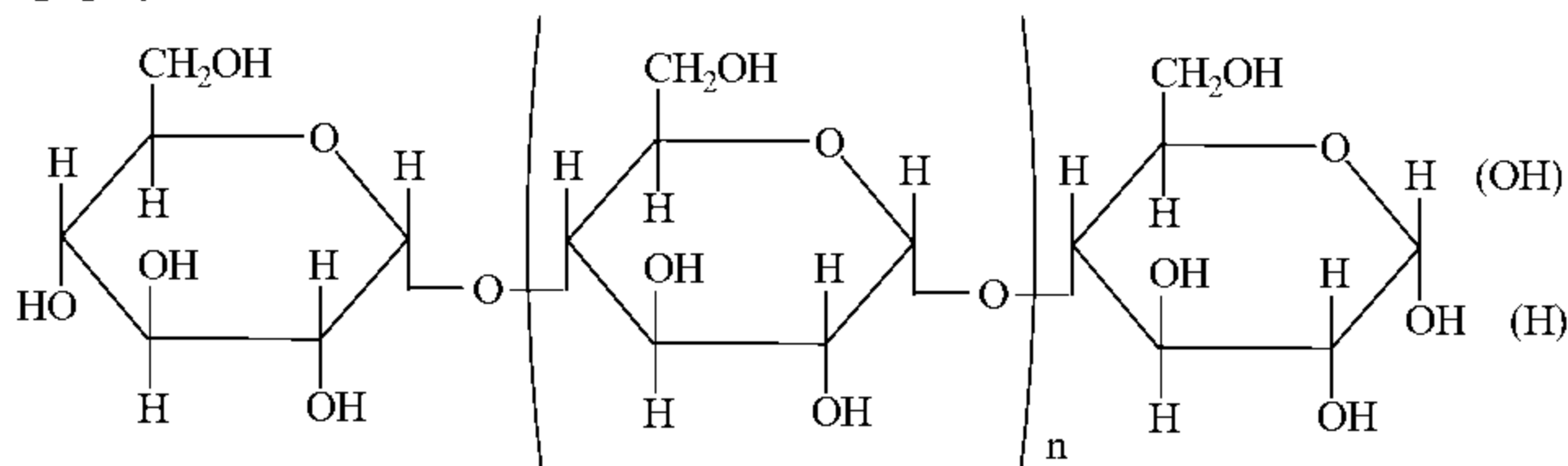
При хлебопечении крахмал муки частично превращается в декстрины, которые больше растворимы в воде и поэтому легче перевариваются и усваиваются.

20.4.1.2. Фракции крахмала: строение и свойства

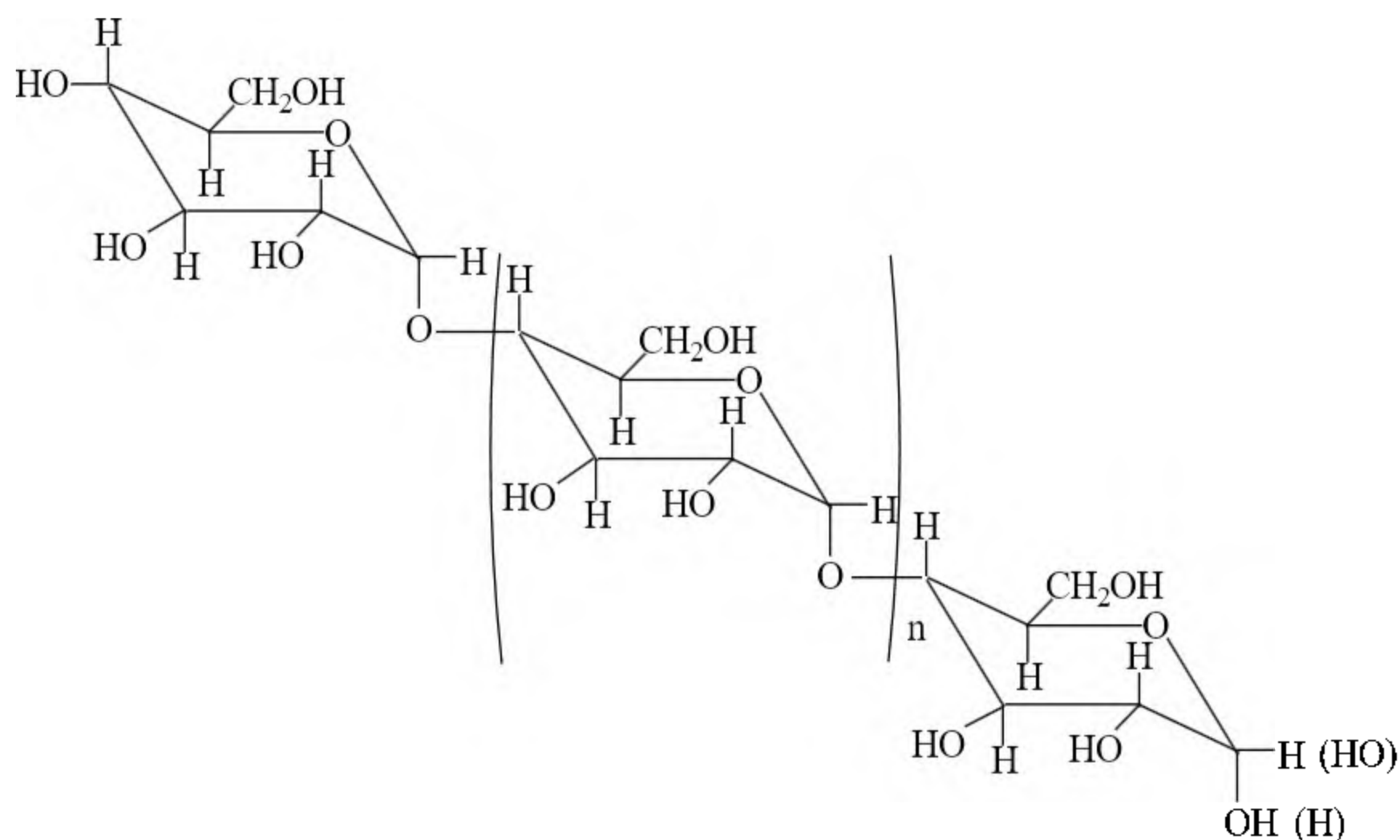
1. Амилоза.

Амилоза является меньшей частью крахмала и представляет собой глюкополисахарид линейного строения с α -1,4-гликозидными связями.

Макромолекула амилозы с использованием плоскостных формул Хеуорса изображается формулой



Пространственное строение амилозы имеет вид:



Как видно из формулы, подавляющее большинство остатков глюкозы содержит три свободные гидроксильные группы у С-2, С-3 и С-6.

Свободный гликозидный гидроксил в молекуле амилозы находится лишь у одного из глюкозных остатков в самом «начале» цепи. В связи с этим восстанавливающая способность амилозы ничтожна.

Предпоследним продуктом гидролиза амилозы является дисахарид мальтоза, имеющий также α -1,4-гликозидную связь.

Строение амилозы было доказано методом исчерпывающего метилирования.

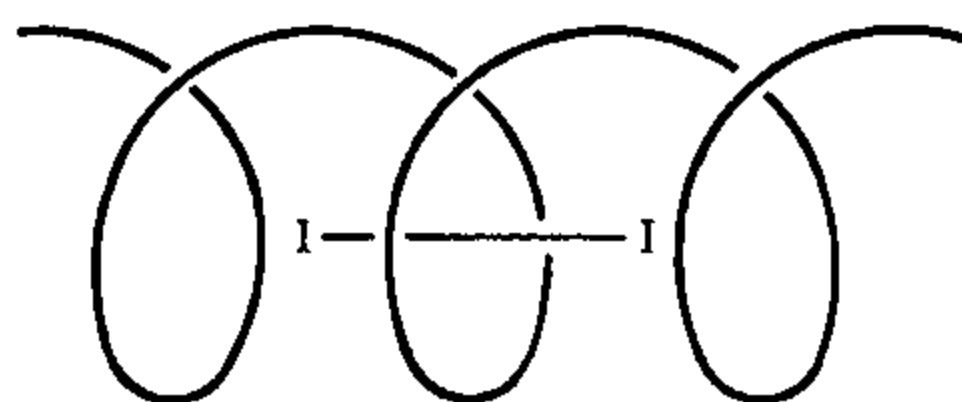
Амилоза выделяется из крахмала растворением в горячей (80°C) воде с последующим концентрированием экстракта упариванием или осаждением спиртом, в котором амилоза не растворяется.

Водные растворы амилозы очень нестойки. Через некоторое время амилоза выпадает в виде нерастворимого осадка (ретроградация).

По данным рентгеноструктурного анализа, макромолекула амилозы свернута в спираль, а каждый виток спирали содержит около шести глюкозных остатков. Внутри спиралевидной макромолекулы остается канал диаметром около 5 нм, в котором могут располагаться подходящие по размеру молекулы, образуя особого типа комплексы — «соединения включения».

Одним из таких «соединений включения» является комплекс амилозы с йодом, имеющий чистый синий цвет.

Следует отметить, что молекула йода внутри спирали амилозы образует донорно-акцепторные связи с гидроксильными группами полисахарида:



При нагревании раствора амилозы с йодом комплекс разрушается и цвет исчезает, при охлаждении вновь образуется комплекс синего цвета.

Длина спирали определяется степенью поликонденсации макромолекулы и в значительной степени зависит от природы сырьевого источника, в среднем $n = 300 \div 3000$, что соответствует молекулярной массе $50\,000 \div 500\,000$.

Средняя молекулярная масса амилозы картофеля около 400 000 ($n = 2500$), кукурузной и рисовой — между 100 000 и 200 000 ($n = 600 \div 1200$).

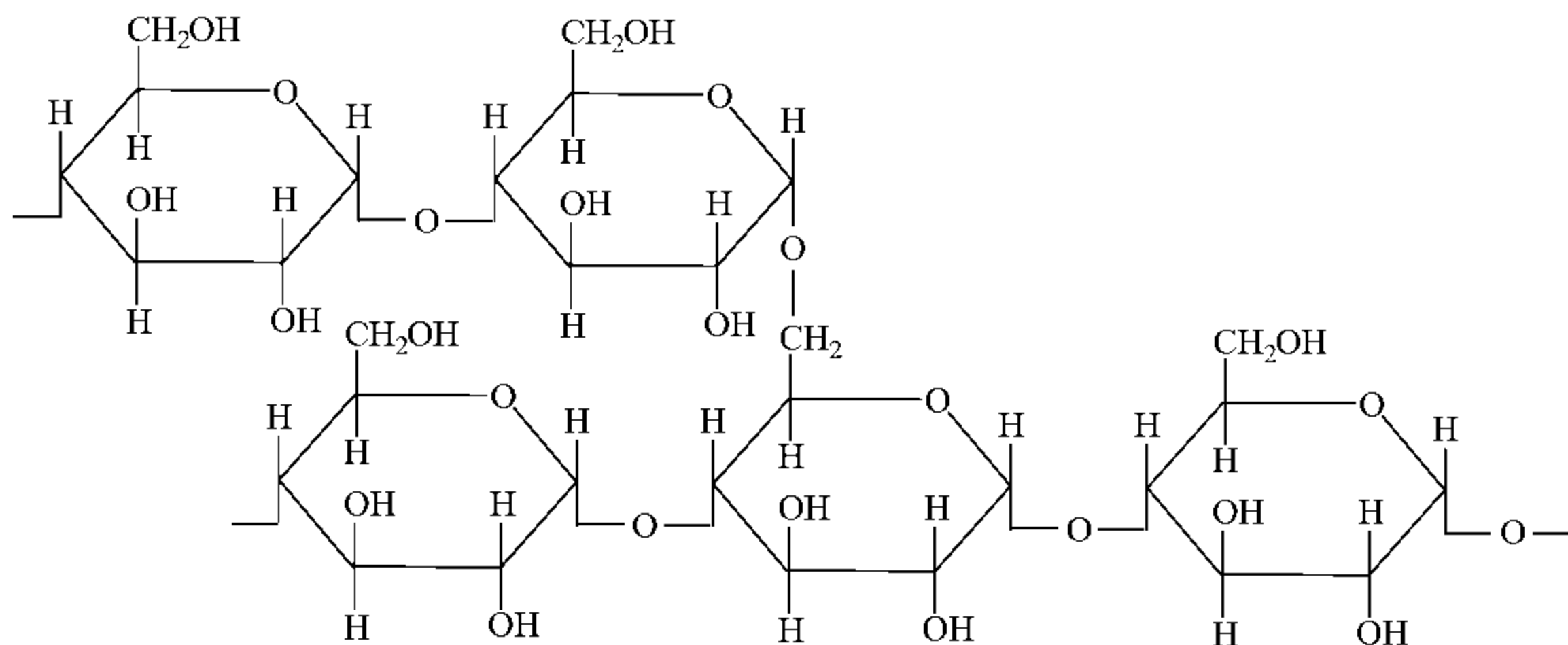
2. Амилопектин.

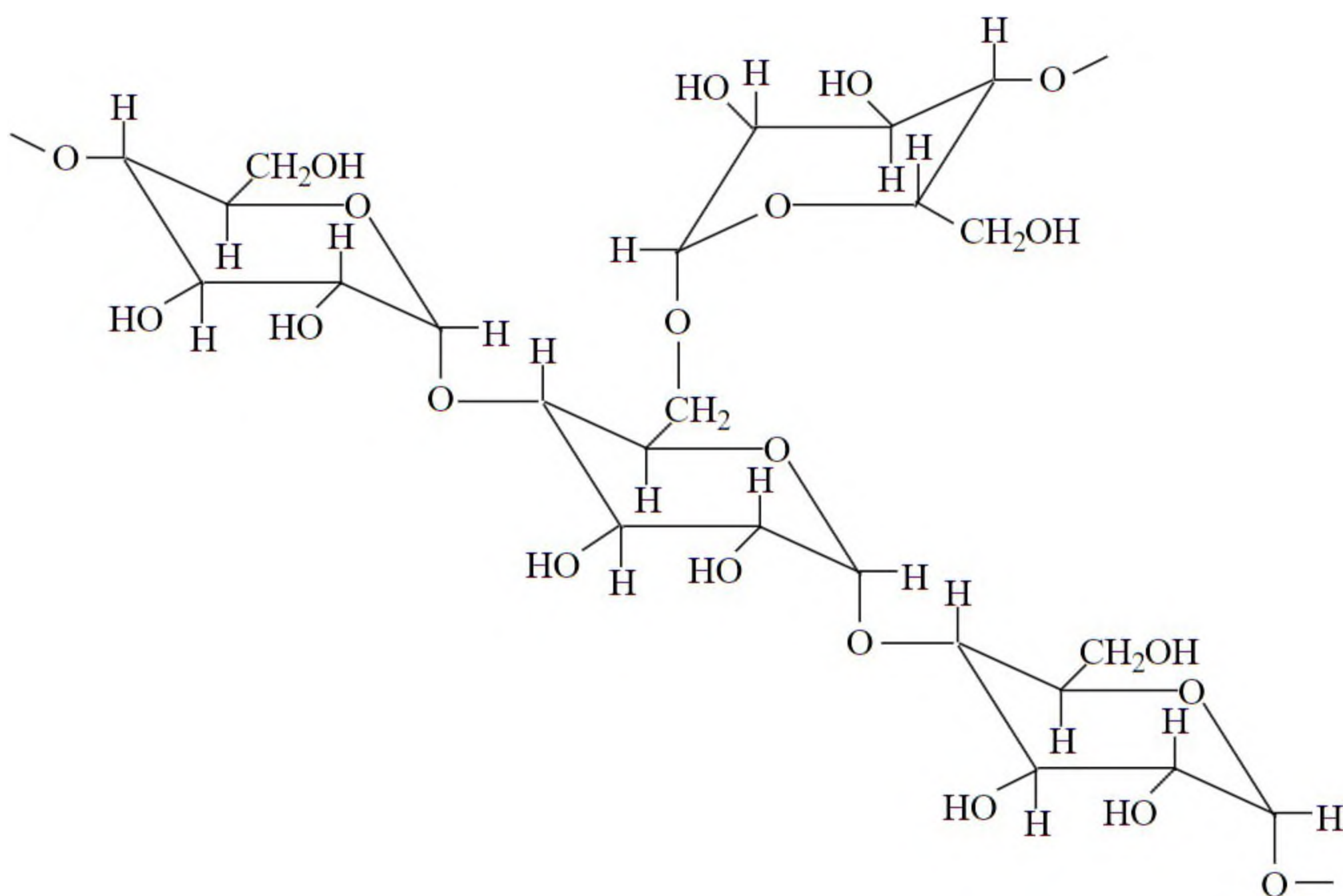
Амилопектин является главной составной частью крахмала и представляет собой глюкополисахарид разветвленного строения.

Большинство глюкозидных остатков имеют α -1,4-гликозидные связи, а в точках ветвлений присутствует α -1,6-гликозидная связь.

Между точками ответвления в основной цепи располагаются 20–25 глюкозных остатков.

Фрагмент макромолекулы амилопектина имеет вид:





Цепи из глюкозных остатков в молекуле амилопектина многократно ветвятся.

«Ветвистая» структура амилопектина подтверждается данными ферментативного расщепления этого полисахарида.

Физико-химические методы исследования амилопектина свидетельствуют о сферической форме его макромолекул.

Степень поликонденсации макромолекул амилопектина больше, чем в амилозе, и в среднем составляет от 3000 до 6000.

Большинство глюкозных остатков в амилопектине (как и в амилозе) имеют по три свободные спиртовые гидроксильные группы у C-2, C-3 и C-6.

Доля свободных альдегидных групп в амилопектине ничтожна, поэтому он (как и амилоза) практически не обладает восстанавливающей способностью.

С йодом амилопектин образует комплекс фиолетового цвета.

20.4.1.3. Применение крахмала

Крахмал является одним из основных компонентов пищевых продуктов. Мука, хлеб, картофель, крупы относятся к главным источникам углеводов в нашем питании.

Очищенный крахмал применяют в производстве кондитерских и кулинарных изделий, колбас.

В текстильной промышленности он используется для производства шихты, загустителей к краскам.

Крахмал применяется в спичечной, бумажной, полиграфической, косметической промышленности, в переплетном деле.

В медицине и фармакологии крахмал идет на приготовление присыпок, паст (густых мазей), а также необходим в производстве таблеток и т. д.

Подвергая крахмал кислотному гидролизу, можно получить глюкозу в виде чистого кристаллического препарата или в виде патоки — окрашенного некристаллизующегося сиропа. Патока широко используется в кондитерской промышленности.

В последние годы появилось производство так называемых модифицированных крахмалов, подвергшихся специальной обработке или содержащих улучшающие их свойства добавки. Модифицированные крахмалы широко применяются в различных отраслях промышленности.

20.4.2. Гликоген

Гликоген, или животный крахмал, является запасным полисахаридом человека и животных.

Он образуется из избыточной глюкозы и откладывается в основном в печени (10–20%) и мышцах (до 40%). Гликоген обеспечивает организм глюкозой при ее недостатке, особенно в период напряженной деятельности.

Гликоген в организме образуется в ограниченном количестве (50–60 г на 1 кг веса), а избыток глюкозы далее превращается в жир, приводя к заболеванию ожирением.

Гликоген содержится также в некоторых низших растениях, например в дрожжах и грибах.

Макромолекулы гликогена (как и амилопектина) построены из глюкозы с образованием α -1,4- и α -1,6-гликозидных связей.

От амилопектина гликоген отличается лишь тем, что у него больше боковых ветвей (разветвления повторяются через каждые 8–16 остатков глюкозы), вследствие чего макромолекула гликогена более плотная.

Общее число остатков глюкозы в макромолекуле гликогена выше, чем в амилопектине.

Молекулярная масса гликогена исчисляется миллионами, а степень поликонденсации составляет 2500–25 000.

Гликоген представляет собой белый аморфный порошок, хорошо растворяющийся даже в холодной воде с образованием опалесцирующих растворов. Растворы гликогена имеют правое вращение; удельное вращение их очень близко вращению крахмала $[\alpha]_D +196^\circ$.

Гликоген легко гидролизуется кислотами и ферментами, образуя в качестве промежуточных продуктов декстрины и мальтозу, а при полном гидролизе — глюкозу.

С йодом растворы гликогена дают окрашивание от винно-красного до красноватого в зависимости от происхождения гликогена, вида животного и других условий.

Окрашивание йодом исчезает при кипячении и вновь появляется при охлаждении.

20.4.3. Целлюлоза

Целлюлоза, или клетчатка, является высокомолекулярным полисахаридом клеточных оболочек растений.

Целлюлоза обуславливает прочность растительной ткани и выполняет роль опорного полисахарида.

Оба названия полисахарида — клетчатка и целлюлоза (от *лат.* cellula — клеточка) — отражают значимость этого соединения для растительного мира.

В различных видах древесины содержание целлюлозы колеблется от 50 до 70%.

Важнейшими сопутствующими ей веществами являются лигнин (полимер разветвленного строения, макромолекулы которого построены из остатков замещенных фенолоспиртов), гемицеллюлозы (смесь пентозановых или гексозановых полисахаридов, образующих при гидролизе пентозы и гексозы), пектины (частично метилированная полигалактуроновая кислота) и некоторые другие вещества.

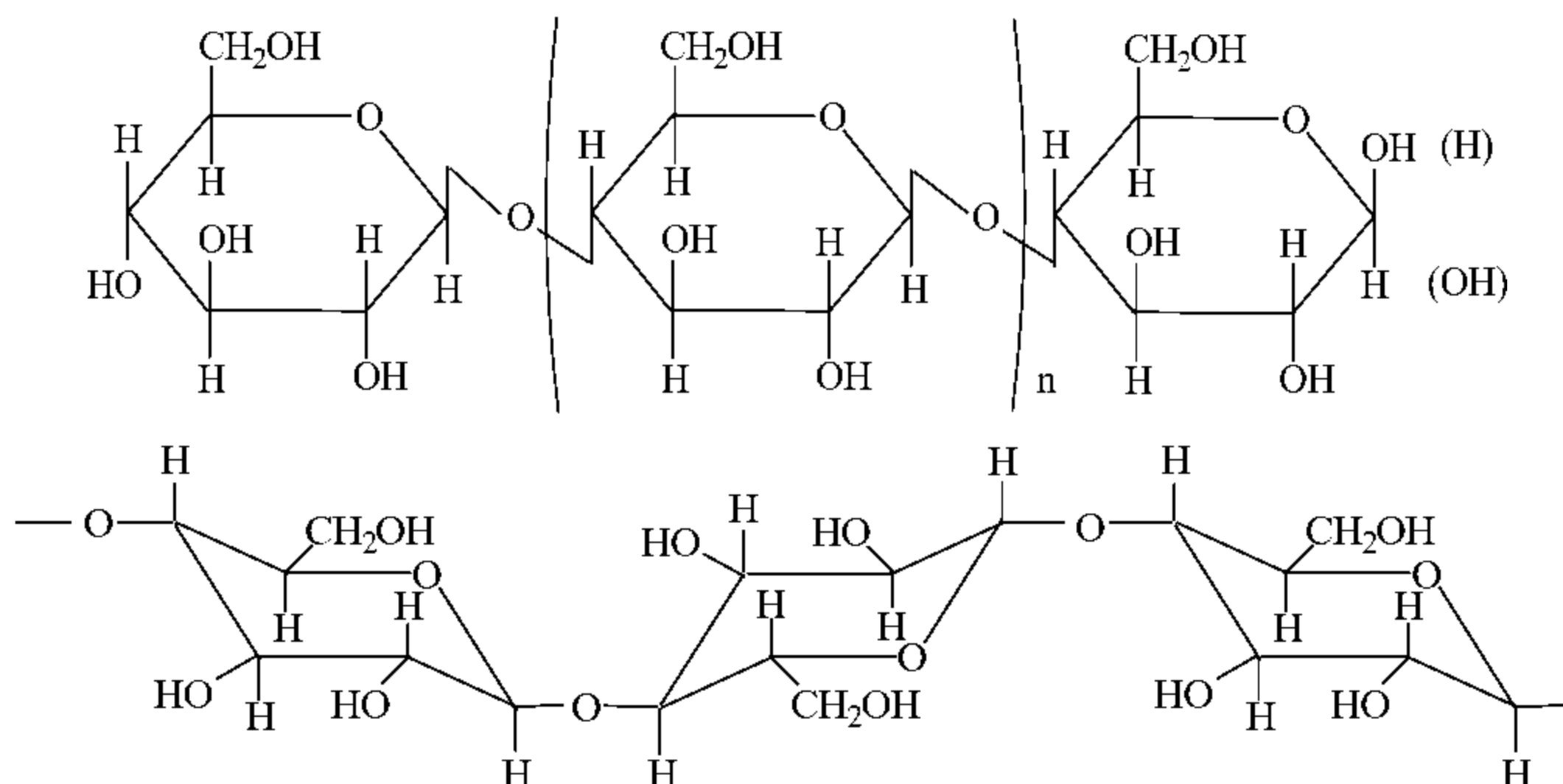
Волокна хлопка и льна состоят преимущественно из целлюлозы, макромолекулы которой имеют вид длинных цепочек, удобных для превращения в нити и ткань.

В древесине макромолекулы целлюлозы перепутаны, свернуты в клубок, и поэтому древесную целлюлозу без предварительной обработки нельзя использовать для изготовления одежды.

Вата и фильтровальная бумага являются примерами чистой целлюлозы.

20.4.3.1. Структура целлюлозы

Целлюлоза — гомополисахарид, построенный из остатков глюкозы, соединенных между собой β -1,4-моноголикозидными связями:

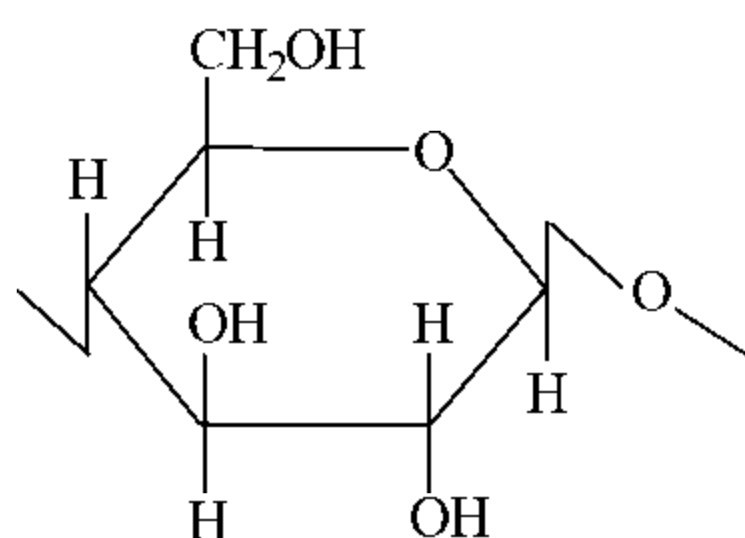


Подтверждением приведенного строения целлюлозы является тот факт, что при гидролизе в качестве предпоследнего промежуточного продукта образуется дисахарид целлобиоза, также имеющий β -1,4-гликозидную связь.

Степень поликонденсации n целлюлозы в среднем составляет от 6000 до 12 000, что соответствует молекулярной массе 1 000 000÷2 000 000.

Образцы очищенной целлюлозы имеют молекулярную массу 50 000÷150 000.

Большинство фрагментов глюкозы в целлюлозе содержат три гидроксильные группы у С-2, С-3 и С-6:



20.4.3.2. Получение целлюлозы

Целлюлозу выделяют из природных растительных материалов в условиях сохранения макромолекул полисахарида и разрушения или растворения сопутствующих соединений.

Учитывая, что полисахара наиболее стабильны в присутствии воды в щелочных условиях, целлюлозосодержащее сырье обрабатывают водой при $t = 105\text{--}180^\circ\text{C}$ и повышенном давлении в присутствии NaOH и Na_2S (сульфатный способ) или бисульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (сульфитный способ).

Вырабатываемая по сульфатному способу целлюлоза не гидролизует, является более прочной и идет на изготовление мешков, оберточной бумаги.

В условиях сульфитного способа получения целлюлоза частично гидролизует (из-за слабой кислотности процесса производства) и отличается меньшей прочностью и более низким молекулярным весом. Указанная целлюлоза идет на изготовление бумаги, искусственного волокна, производство пластмасс и взрывчатых веществ (пороха).

20.4.3.3. Физические свойства целлюлозы

Целлюлоза — бесцветное или белое волокнистое вещество с длиной волокон до 4–5 см; плотность — 1,52–1,54 г/см³; не растворяется в воде и органических растворителях.

Низкая растворимость целлюлозы обусловлена образованием прочных ассоциатов линейно вытянутых макромолекул полисахарида за счет водородных связей гидроксильных групп.

Волокнистое строение целлюлозы обеспечивает ей не только низкую растворимость, но и высокую механическую прочность.

Повысить растворимость целлюлозы можно за счет уменьшения количества межмолекулярных водородных связей путем замены атомов водорода гидроксильных групп углеводородными радикалами и уменьшения длины цепи макромолекулы.

Целлюлоза растворима в ограниченном числе реактивов за счет их химического взаимодействия с гидроксильными группами.

Примерами таких растворителей являются:

- реактив Швейцера — раствор гидроокиси меди в концентрированном аммиаке («медноаммиачный комплекс»);
- солянокислые растворы хлорида цинка и некоторых других солей;
- концентрированные минеральные кислоты: соляная (с массовой долей HCl 41–42%), серная (выше 72%) и ортофосфорная.

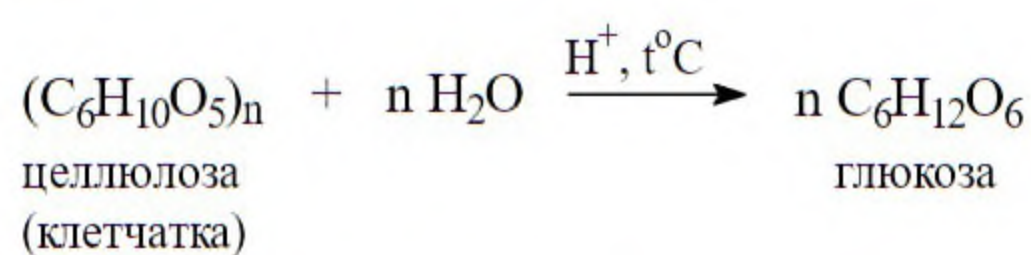
Целлюлоза обладает слабой оптической активностью: $[\alpha]_D -3,21^\circ$ (в реактиве Швейцера).

20.4.3.4. Химические свойства целлюлозы

Химические свойства целлюлозы обусловлены наличием β -1,4-моногликозидных связей и спиртовых гидроксильных групп у C–2, C–3 и C–6.

Присутствие в целлюлозе гликозидных связей обуславливает возможность гидролиза полисахарида в кислой среде (в щелочной среде гидролиз целлюлозы, как и других полисахаров, не протекает).

Для проведения полного гидролиза клетчатки до глюкозы ее сначала растворяют в серной кислоте (с массовой долей H₂SO₄ выше 72%), разбавляют раствор водой и кипятят продолжительное время:



Кислотный гидролиз клетчатки имеет большое техническое значение, так как служит основой производства этилового спирта (гидролизный спирт), получаемого сбраживанием глюкозы, вырабатываемой гидролизом отходов древесины.

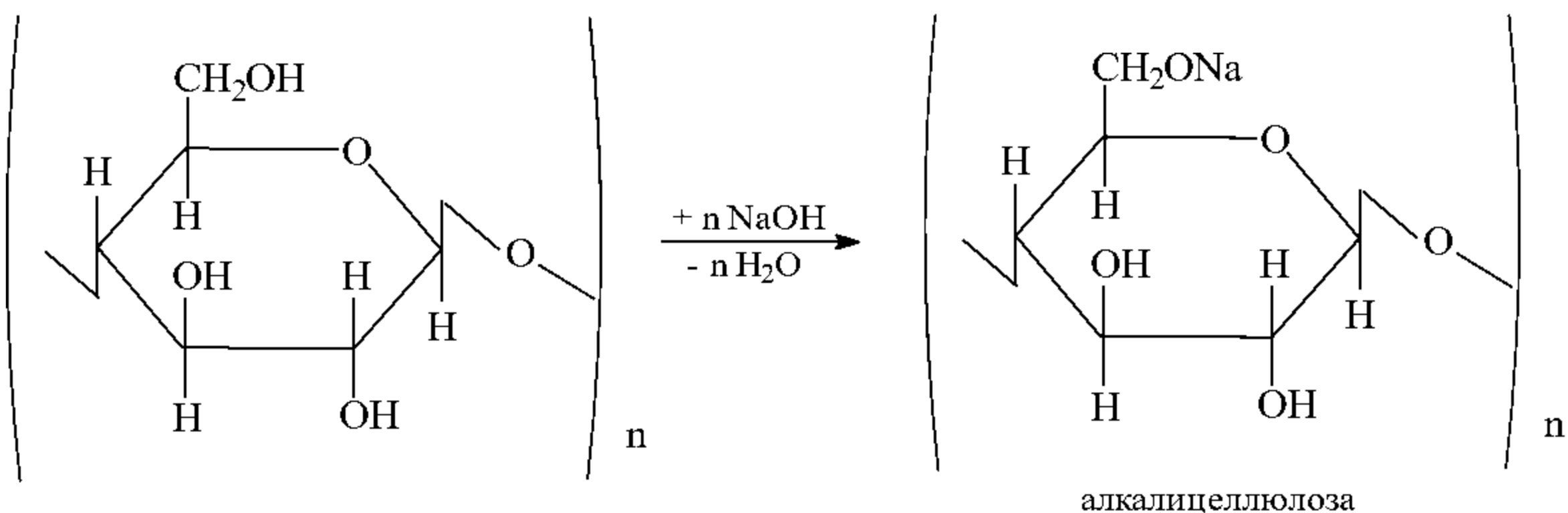
Как и другие высшие полисахариды, целлюлоза не обладает восстанавливающими свойствами.

При действии окислителей (озон, перекись водорода, хлорноватистая кислота и ее соли, разбавленная азотная кислота, перманганат калия и др.) получаются сложные смеси продуктов окисления, носящие название оксигидролизатов.

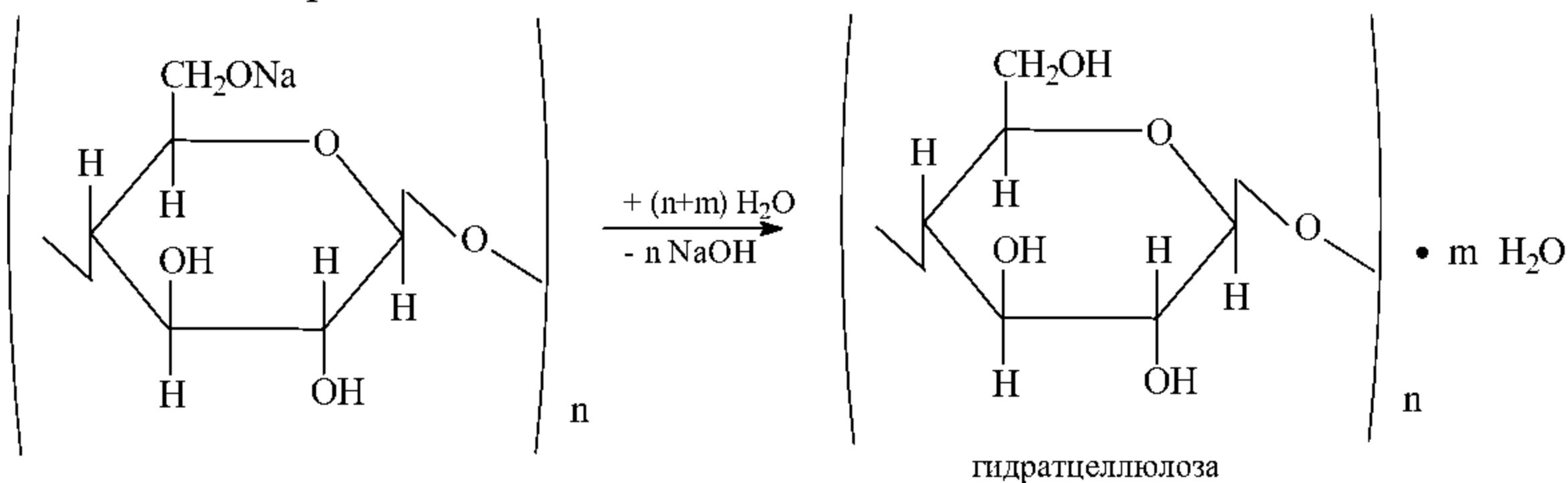
Гидроксильные группы целлюлозы придают ей химические свойства многоатомных спиртов: образование алкоголятов, простых и сложных эфиров.

Действуя металлическим натрием, можно получить тринатрийалкоголят целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONa})_3]_n$.

При обработке целлюлозы концентрированной щелочью (NaOH) первичные гидроксильные группы превращаются в алкоголяты с образованием щелочной целлюлозы (алкалицеллюлоза):



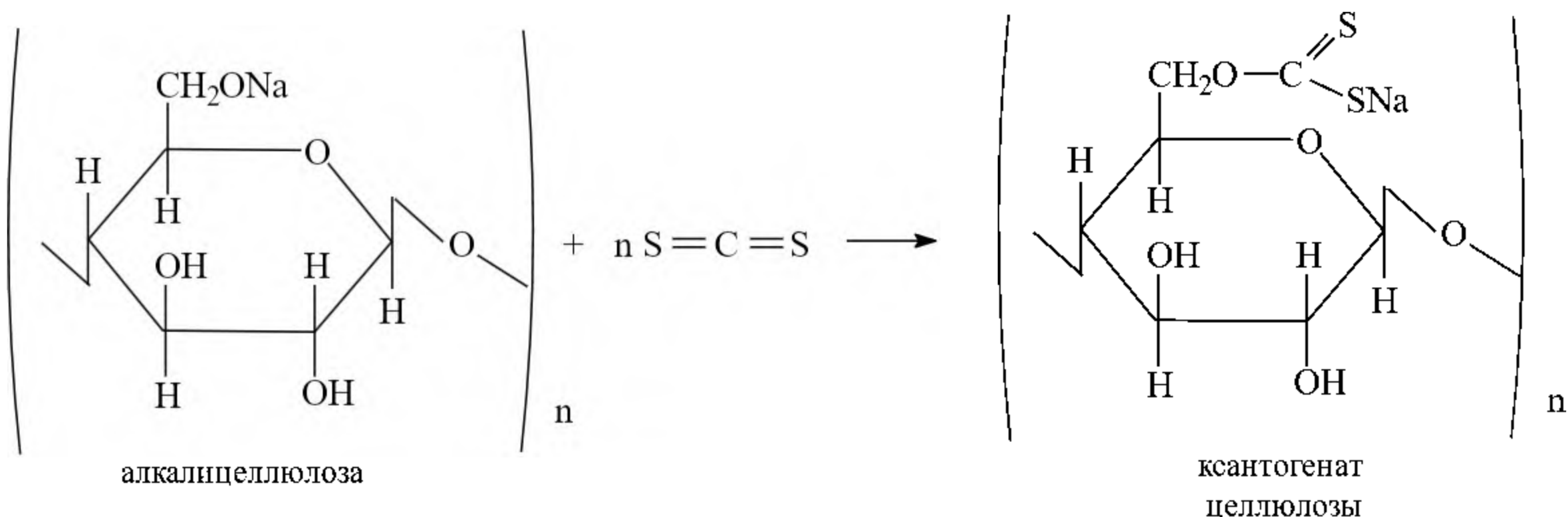
Обработка алкалицеллюлозы водой (как слабой кислоты) разрушает алкоголяты и регенерирует целлюлозу, но с измененной вторичной структурой и повышенным содержанием воды (гидратцеллюлоза):



При этом происходит набухание волокна и повышается его восприимчивость к красителям. Процесс называется мерсеризацией и широко используется в текстильной промышленности для улучшения окрашиваемости тканей.

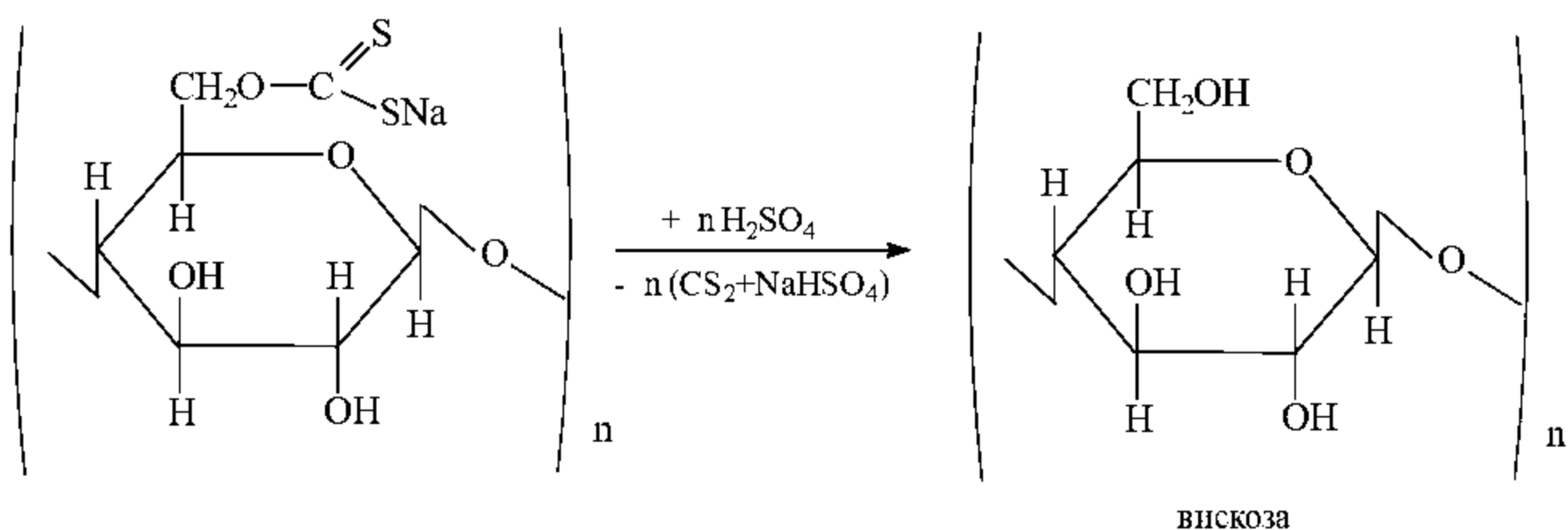
Щелочная целлюлоза применяется и при производстве вискозного волокна.

При действии сероуглерода (CS_2) на щелочную целлюлозу, получаемую из отходов переработки древесины, образуется соль ксантогената целлюлозы:



Соль ксантогената натрия целлюлозы растворяется в воде с образованием вязкого раствора (с чем и связано название «вискоза»), и этот раствор пропускается через маленькие отверстия (фильтры) в кислотную ванну, содержащую разбавленную серную кислоту.

Поскольку ксантогенат целлюлозы представляет собой натриевую соль сложного эфира дитиоугольной кислоты (обладающей слабокислотными свойствами), то в условиях процесса ксантогенат разрушается с отщеплением сероуглерода и регенерацией целлюлозы в виде гладких тонких нитей, которые растягивают, наматывая на бобины:



Вискозное волокно имеет тот же химический состав, что и целлюлоза, но более плотную упаковку макромолекул полисахарида с минимальным содержанием микропор.

Вискозный шелк можно производить из сравнительно мало очищенной целлюлозы и с применением недорогих химических реактивов.

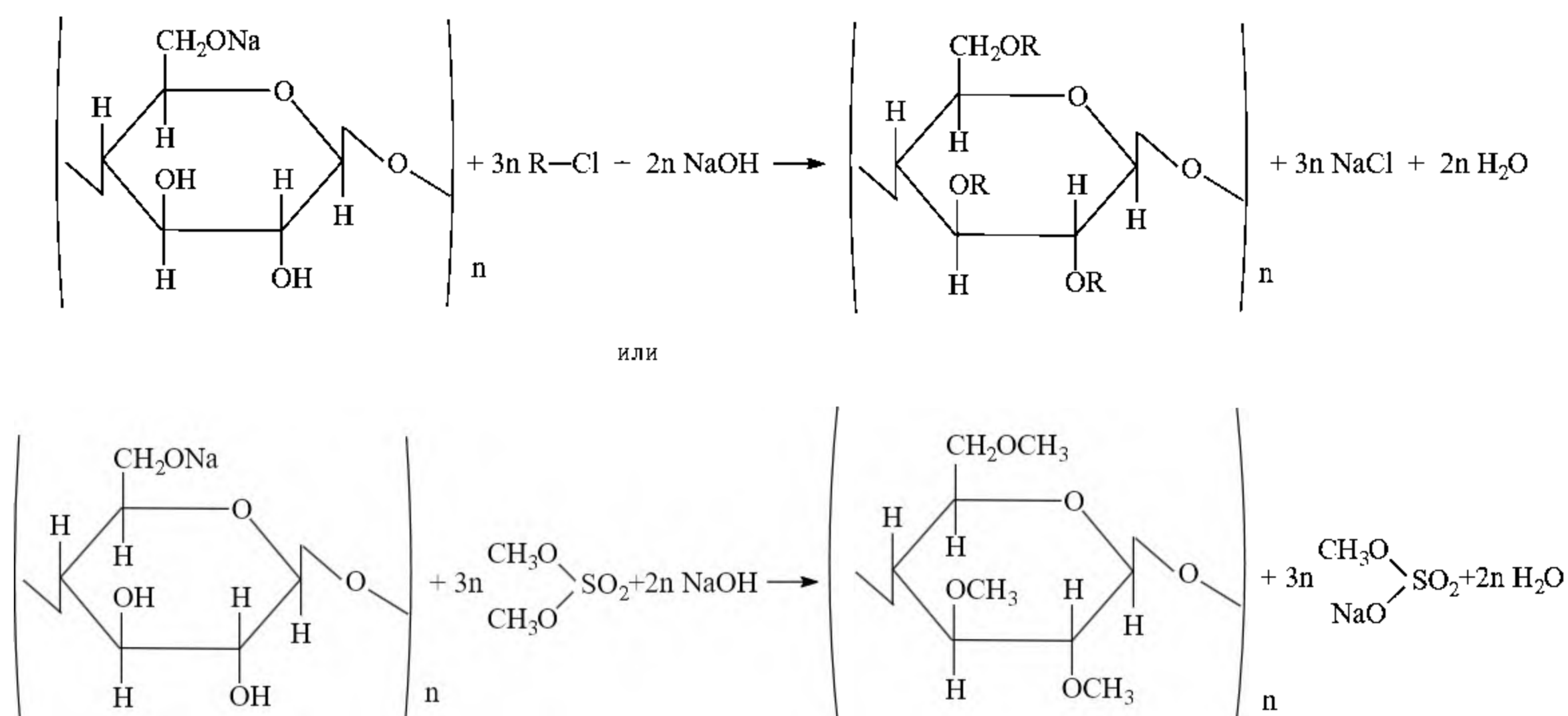
Вискозная нить, но более толстая и «нарубленная» на мелкие куски представляет собой штапельное волокно, из которого получают ткани, заменяющие хлопчатобумажные. Часть вискозного волокна идет на технические цели для производства шинного корда.

Если вискозу вместо фильер продавливать через узкие щели, то получается прозрачная пленка — целлофан.

Целлюлоза способна образовывать простые и сложные эфиры.

В зависимости от условий проведения реакции можно получить (в расчете на среднее звено целлюлозы в виде глюкозного остатка с тремя гидроксильными группами) производные по одной, двум или трем гидроксильным группам.

Общим способом получения простых эфиров клетчатки является взаимодействие щелочной целлюлозы (алкалицеллюлозы) с алкилгалогенидами или алкилсульфатами в избытке щелочи:



Среди простых эфиров целлюлозы наибольшее применение в технике имеют метил-, этил- и бензилцеллюлозы.

При метилировании целлюлоза приобретает некоторую растворимость в воде.

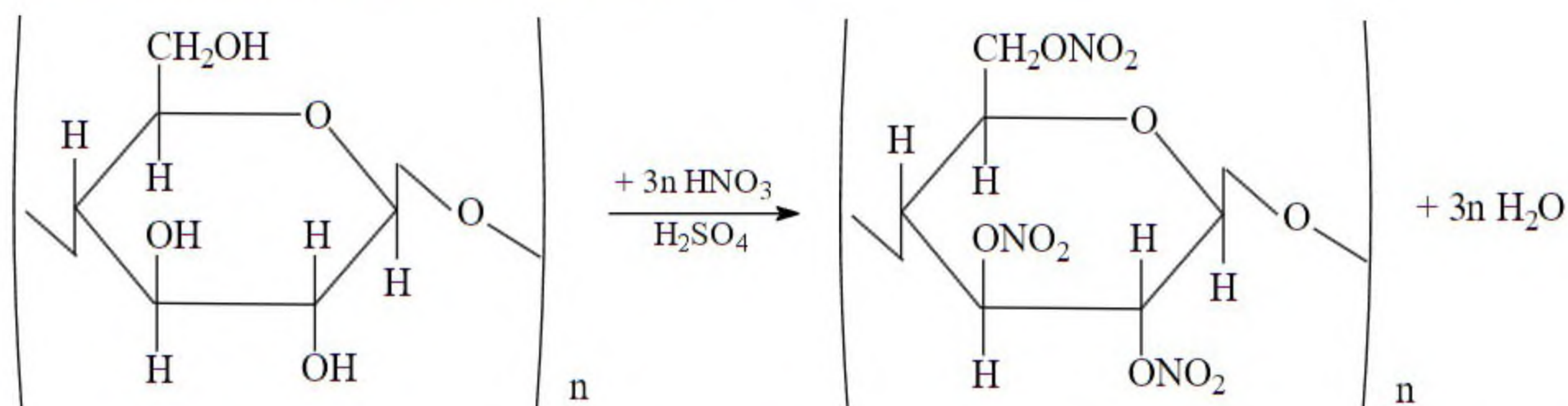
Метилцеллюлоза используется главным образом как загуститель (вместо крахмала) в текстильной, косметической и пищевой промышленности.

Этилцеллюлоза обладает высокой механической и химической прочностью, термо- и морозостойкостью. Она идет на производство пластмасс, пленок и лаков.

Из сложных эфиров целлюлозы наибольшее практическое применение находят азотнокислые и уксуснокислые эфиры.

Азотнокислые эфиры (нитраты) целлюлозы получают действием на нее смесью азотной и серной кислот. Все нитраты целлюлозы горючи, а некоторые — взрывчаты.

Максимальное число остатков азотной кислоты, которое можно ввести в клетчатку, равно трем на каждое звено глюкозы:



Продукт полной этерификации — тринитрат целлюлозы — должен содержать в соответствии с формулой 14,1% азота. На практике получают продукт с несколько меньшим содержанием азота (12,5–13,5%), известный в технике под названием «пироксилин».

Пироксилин представляет собой детонирующее взрывчатое вещество большой силы и используется в подрывных работах.

Смесь пироксилина с тринитроглицерином называется динамитом и используется в качестве взрывчатого вещества.

Продукт нитрования клетчатки, содержащий 10% азота, отвечает по составу динитрату целлюлозы и в технике известен под названием «коллоксилин».

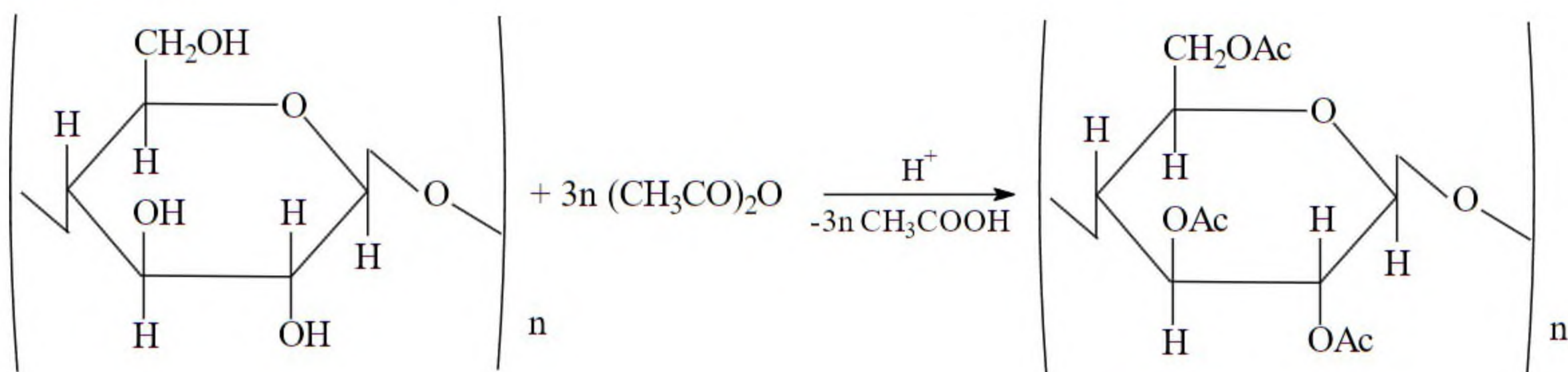
При действии на него смеси спирта и диэтилового эфира образуется вязкий раствор — коллодий — густая, клейкая жидкость, оставляющая при высыхании блестящую пленку коллоксилина.

Коллодий можно применять в медицине вместо пластыря для закрытия небольших порезов.

Если к коллодию добавить камфору и испарить растворитель, то образуется гибкая пленка — целлулоид.

Исторически целлулоид — это первый распространенный тип пластмасс, обладающий термопластичными свойствами. Он длительное время использовался для производства киноплёнки, можно применять его и для изготовления нитролаков. Серьезным недостатком этого материала является его горючесть.

При действии на целлюлозу смеси уксусного ангидрида, уксусной кислоты и серной кислоты или дихлорида цинка в качестве катализаторов образуется триацетат целлюлозы:



где: Ас - CH_3CO

Неполное ацетилирование целлюлозы или частичный гидролиз триацетилцеллюлозы приводит к образованию диацетилцеллюлозы.

Ацетилцеллюлоза идет на изготовление ацетатного шелка, негорючей киноплёнки, пластмасс, электроизоляционного материала.

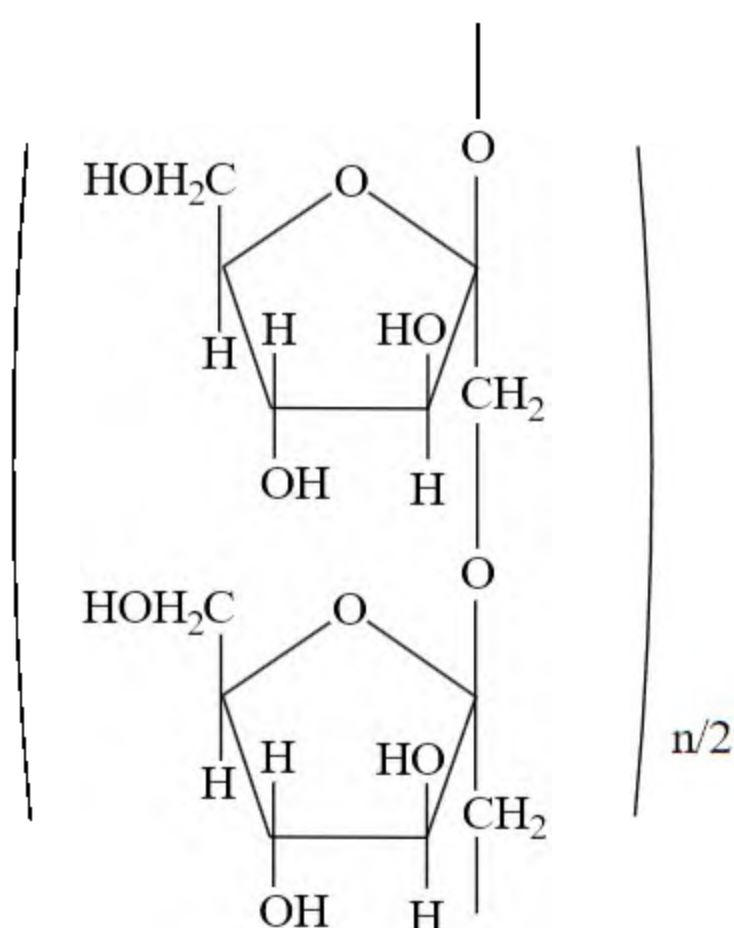
Ацетатный шелк изготавливают из смеси три- и диацетилцеллюлозы.

Триацетилцеллюлозу растворяют обычно в смеси Cu_2Cl_2 и спирта, а диацетилцеллюлозу — в ацетоне. Вязкие растворы продавливают через колпачки с тонкими отверстиями (фильеры) в ток нагретого воздуха. В этих условиях растворители испаряются, а струйки раствора превращаются в тончайшие нити из ацетилцеллюлозы. В дальнейшем из этих нитей вырабатывают ацетатный шелк.

20.4.4. Инулин

Инулин (как и крахмал) является резервным полисахаридом некоторых растений и состоит из остатков молекул D-фруктозы, связанных между собой β -2,1-моногликозидными связями.

С использованием плоскостных формул Хеуорса среднее звено макромолекулы имеет вид:



Степень поликонденсации (n) в среднем составляет 30, что соответствует молекулярной массе 5000.

Инулин представляет собой белый порошок, растворяющийся в воде с образованием коллоидного раствора, $[\alpha]_D - 40^\circ$.

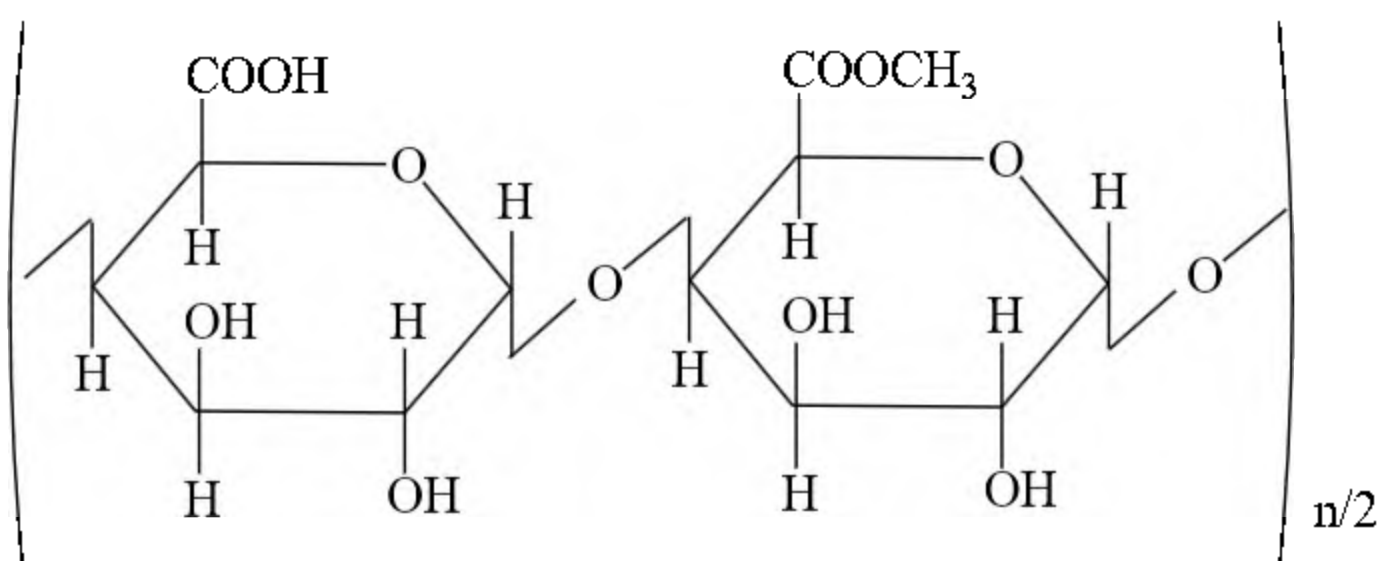
Инулин не обладает восстанавливающими свойствами, а под действием кислот или ферментов (индулаз) гидролизует до фруктозы.

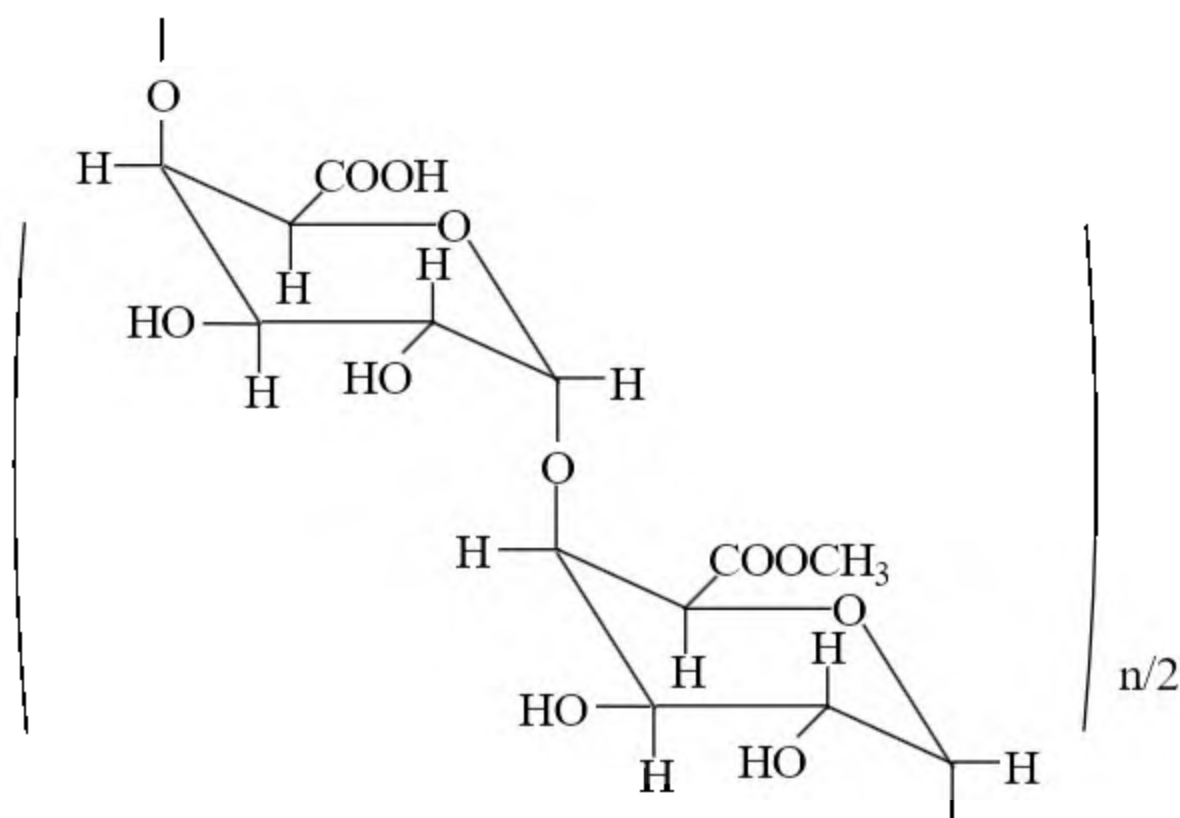
Инулин содержится в клубнях георгина, земляной груши (топинамбура) и в подземных частях некоторых других растений, откуда и извлекается экстрагированием горячей водой.

Используется инулин для получения фруктозы.

20.4.5. Пектиновые вещества

Пектиновые вещества (пектины) представляют собой полисахариды, макромолекулы которых состоят из остатков молекул α -D-галактуроновой кислоты, соединенных α -1,4-моногликозидными связями, причем часть карбоксильных групп этерифицирована метиловым спиртом:





Макромолекула пектина имеет боковые ответвления от гидроксильных групп линейно связанных пиранозных циклов α -D-галактуроновой кислоты, состоящие из остатков D-галактозы, L-арабинозы, D-ксилозы, L-рамнозы.

За счет присутствия в пектине карбоксильных групп он легко образует соли, свойства которых определяются природой катиона.

Пектин представляет собой порошок белого цвета, водные растворы которого способны образовывать прочные гели, особенно при подкислении или в присутствии сахарозы.

Пектины содержатся во всех наземных растениях и некоторых водорослях. Наибольшие его количества обнаружены в сочных плодах и корнеплодах.

Пектиновые вещества могут быть растворимыми и нерастворимыми (протопектины).

Протопектины имеют сложное строение и содержат не только пектиновые вещества, но и целлюлозу, катионы кальция и магния, фосфорную кислоту.

Протопектины содержатся в клеточных стенках и межклеточном пространстве, растворимые пектины — в клеточном соке.

Получают пектины из яблочных выжимок, лимонных корок, жома сахарной свеклы, корзинок подсолнечника.

Способность пектина проявлять желеобразующие свойства используется в консервной и кондитерской промышленности для изготовления мармелада и желе.

Пектиновые вещества нормализуют работу кишечника, а их возможность связывать катионы тяжелых металлов содержащейся в макромолекуле карбоксильной группой позволяет выводить из человеческого организма ядовитые соединения.

20.4.6. Гемицеллюлозы, растительные камеди и слизи

Гемицеллюлозы широко распространены в растительном мире.

Эти полисахариды являются промежуточным звеном между клетчаткой и крахмалом. С одной стороны, они (как и целлюлоза) выполняют роль опорных полисахаридов, обеспечивая механическую прочность каркаса растения, а с другой стороны, они (как и крахмал) являются резервными полисахарами для обеспечения углеводами жизнедеятельности растения в экстремальных периодах развития (например, прорастание).

Гемицеллюлозы содержатся в древесине, шелухе семян, соломе злаков, кукурузной кочерыжке, отрубях.

Макромолекулы гемицеллюлоз разветвлены и содержат в среднем 50–200 моносахаридных остатков, т. е. они значительно короче макромолекул целлюлозы и крахмала.

Гемицеллюлозы растворяются в растворах щелочей и гидролизуются труднее крахмала, но легче целлюлозы с образованием D-глюкозы и таких моносахаридов, как D-манноза, D-галактоза (гексозаны), L-арабиноза, D-ксилоза (пентозаны).

При гидролизе гемицеллюлоз вырабатывают фурфурол, кормовые дрожжи и другие ценные продукты.

Камеди представляют собой гетерополисахариды, содержащие в своем составе остатки молекул гексоз и пентоз и уроновые кислоты.

Чаще всего в состав камедей («вишневого клея», гуммиарабика и др.) входят D-галактоза, D-арабиноза, иногда D-ксилоза, а из уроновых кислот — D-глюкуроновая и D-галактуроновая кислоты.

Камеди выделяются из растений при повреждениях защитного слоя (механических или микробиологических — грибки, бактерии).

Из выделенной растениями аморфной массы камеди можно извлечь щелочами с последующим осаждением кислотой.

Они являются гидрофильными веществами и при растворении в воде образуют клейкие растворы.

Слизями называют полисахариды, родственные по составу и свойствам камедям, но присутствующие в неповрежденных растениях. Их источником служат кора, корни, листья, семена. Слизии являются продуктами нормального метаболизма растений и служат либо пищевым резервом, либо веществами, удерживающими влагу. Среди слизей много нейтральных гетеро- и гомополисахаридов.

ГЛАВА 21. ЛИПИДЫ

Липидами называют нерастворимые в воде (гидрофобные) органические вещества, выделяемые из объектов растительного, животного или микробиологического происхождения экстрагированием неполярными растворителями (типа бензола, бензина, диэтилового эфира, хлороформа и др.).

Состав образующихся экстрактов очень сложен и включает органические вещества различного химического строения, отличающиеся возможностью гидролиза при взаимодействии с водным раствором щелочи.

Гидролизующиеся (омыляющиеся) липиды (от *греч.* lípos — жир) являются производными высших жирных кислот и спиртов, образованных сложноэфирной, фосфоэфирной или гликозидной связями.

В неомыляемую группу липидов включают жирорастворимые (липофильные) пигменты (каротиноиды, хлорофиллы), стерины, липофильные витамины (А, Е, D, К), простые эфиры и некоторые другие соединения с гидрофобными свойствами.

21.1. Классификация и функции омыляемых липидов

По химическому составу омыляемые липиды классифицируют на две основные группы: простые и сложные липиды.

В составе молекул простых липидов нет атомов азота, фосфора и серы. Простые липиды являются производными высших жирных кислот и одно-, двух- и трехатомных спиртов: ацилглицерины (глицеролипиды — жиры), эфиры диолов, воски, эфиры холестерина, гликолипиды и другие соединения. Молекулы простых липидов не имеют ионных функциональных групп и являются электронейтральными соединениями.

Сложные липиды содержат не только высшие жирные кислоты и спирты, но и аминокислоты, фосфорную или серную кислоту, азотистые основания, аминокислоты, углеводы и ряд других соединений. В состав сложных липидов входят фосфолипиды (содержат эфиры фосфорной кислоты), сфинголипиды (содержат производные аминокислоты — сфингазина), гликолипиды (содержат остаток моно- или олигосахарида) и др.

По своим функциям в живом организме омыляемые липиды делятся на структурные и запасные.

Структурные липиды (главным образом фосфолипиды) входят в состав мембран клеток и клеточных структур, образуя сложные комплексы с белками и углеводами, участвуют в разнообразных процессах клеток. Кроме фосфолипидов, в состав структурных липидов входят глико-, сульфо- и некоторые другие липиды.

Запасные липиды — жиры (в основном ацилглицерины) являются энергетическим резервом (депо) организма и участвуют в обменных процессах. В растениях они накапливаются главным образом в плодах и семенах, у животных и рыб — в подкожных жировых тканях и тканях, окружающих внутренние органы, а также в печени, мозговой и нервной тканях. Содержание их зависит от многих факторов (вида, возраста, питания и т. д.) и в отдельных случаях составляет ~95% всех выделяемых липидов. Подкожные жировые ткани предохраняют животных и человека от охлаждения, а внутренние органы — от механических повреждений.

Особую группу по своим функциям в живом организме составляют защитные липиды растений — воски и их производные, покрывающие поверхность листьев, семян и плодов с целью защиты от влаги, высокой температуры и действия вредных микроорганизмов.

Липиды являются важным компонентом пищи, во многом определяя ее пищевую ценность и вкусовое достоинство.

21.2. Простые липиды

Простые липиды — это сложные эфиры, получаемые реакцией этерификации из спирта и высшей жирной кислоты.

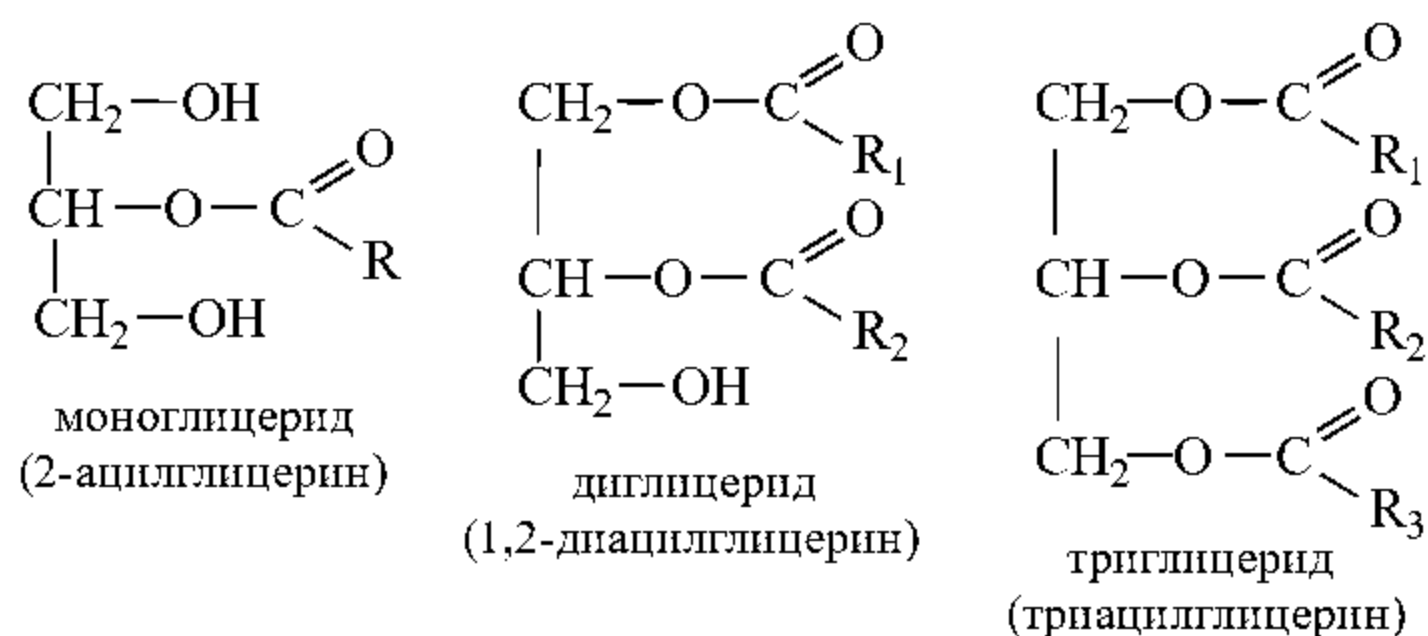
Если в качестве спирта используется глицерин, то образуются глицериды, этиленгликоль — диолы, а если спиртом является высший алифатический спирт — воски.

21.2.1. Глицериды (жиры и масла)

21.2.1.1. Строение. Карбоновые кислоты глицеридов. Изомерия

Глицеридами (ацилглицеринами или жирами) называют сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот.

В зависимости от количества ацилированных гидроксильных групп глицерина различают моно-, ди- и триглицериды:



(R, R₁, R₂, R₃ — углеводородные радикалы высших карбоновых кислот).

В состав жиров в основном входят триглицериды, но присутствуют ди- и моноглицериды.

В жирах обнаружено свыше 400 карбоновых кислот различного строения. Однако большинство из них присутствует лишь в незначительном количестве.

Наиболее распространенные в жирах кислоты (основные кислоты жиров) содержат от 12 до 18 атомов углерода (табл. 26), и эти кислоты часто называют жирными кислотами.

Таблица 26

Основные карбоновые кислоты жиров

Название кислоты	Сп	Формула	Температура плавления, °С
Лауриновая (додекановая)	12	CH ₃ —(CH ₂) ₁₀ —COOH	43,6–44,5
Миристиновая (тетрадекановая)	14	CH ₃ —(CH ₂) ₁₂ —COOH	53,5–54,4
Пальмитиновая (гексадекановая)	16	CH ₃ —(CH ₂) ₁₄ —COOH	62,5–64,0
Стеариновая (октадекановая)	18	CH ₃ —(CH ₂) ₁₆ —COOH	69,2–69,9
Арахидиновая (эйкозановая)	20	CH ₃ —(CH ₂) ₁₈ —COOH	75,3
Бегеновая (докозановая)	22	CH ₃ —(CH ₂) ₂₀ —COOH	79,9–84
Олеиновая (цис-9-октадеценовая)	18	CH ₃ —(CH ₂) ₇ —CH=CH—(CH ₂) ₇ —COOH цис-изомер	13,4; 16,3 (полиморфизм)
Элаидиновая (транс-9-октадеценовая)	18	CH ₃ —(CH ₂) ₇ —CH=CH—(CH ₂) ₇ —COOH транс-изомер	43,7–46,5

Название кислоты	Cn	Формула	Температура плавления, °C
Линолевая (цис-9-цис-12-октадекадиеновая)	18	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ $-\text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	- 5...- 5,2
Линоленовая (цис-9-цис-12-цис-15-октадекатриеновая)	18	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH})_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	- 11...- 12,8
Арахидоновая (цис-5-цис-8-цис-11-цис-14-эйкозантетраеновая)	20	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH})_4 -$ $-(\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$	-49,5
Эруковая (цис-13-докозеновая)	22	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{COOH}$	33,0-34,7
Рицинолевая (12-гидроксипцис-9-октадеценовая)	18	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH} =$ $= \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	4-5; 7,7; 16 (полиморфизм)

В состав многих жиров входят в небольшом количестве кислоты с числом атомов углерода от 2 до 10.

Кислоты с числом атомов углерода более 24 присутствуют в восках.

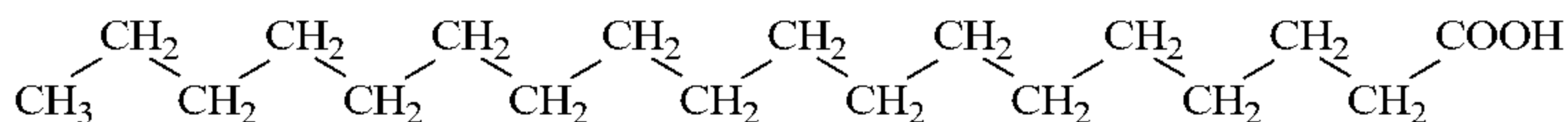
Молекулы большинства кислот, входящих в состав жиров, построены из неразветвленных углерод-углеродных цепей, содержащих четное число углеродных атомов, поскольку в организме и растениях они образуются из уксусной кислоты.

Кислоты, содержащие нечетное число атомов углерода, разветвленный углеводородный радикал или радикал с циклическим фрагментом, присутствуют в незначительных количествах.

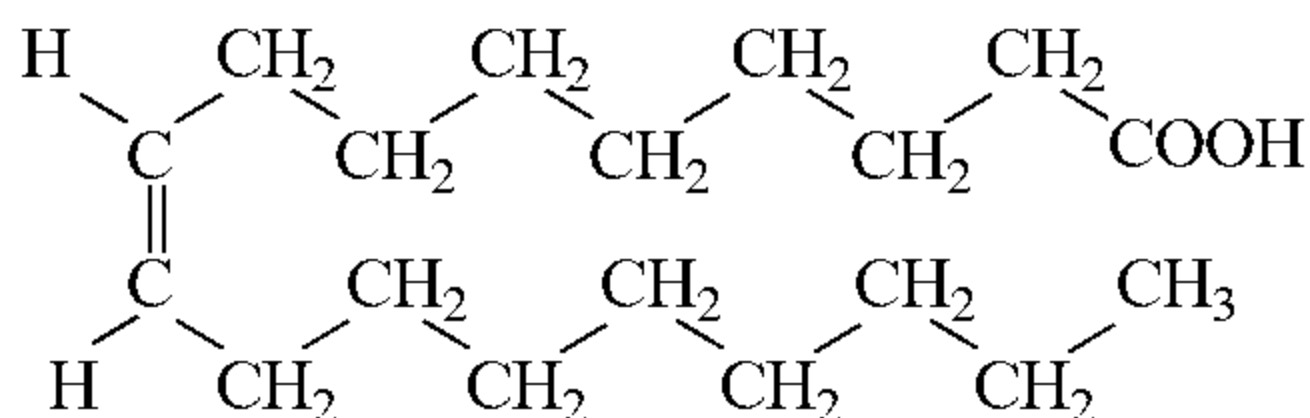
Углеводородные радикалы карбоновых кислот глицеридов могут содержать не только насыщенные, но и ненасыщенные углерод-углеродные связи.

Введение в состав алифатического радикала насыщенных высших жирных кислот двойной углерод-углеродной связи в центр молекулы придает углеродной цепи для цис-изомера пространственное U-образное строение и значительное уменьшение сил межмолекулярного притяжения.

Уменьшение сил Ван-дер-Ваальса ослабляет энергию связей между молекулами кристаллической решетки и ведет к уменьшению температур плавления ненасыщенных жирных кислот (табл. 26):



стеариновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, $t_{\text{пл}} = 69,2-69,9^\circ\text{C}$



олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (цис-изомер), $t_{\text{пл}} = 13,4-16,3^\circ\text{C}$

Для транс-изомеров ненасыщенных жирных кислот пространственная конфигурация углеводородного радикала ацильной группы приближается к конфигурации углеводородного радикала насыщенных высших жирных кислот и приводит к увеличению сил межмолекулярных взаимодействий Ван-дер-Ваальса. Температуры плавления транс-изомеров

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & \\ & / \quad \backslash & & / \quad \backslash & & / \quad \backslash & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & \backslash \quad / & & \backslash \quad / & & \backslash \quad / & \\ & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & \text{C} = \text{C} & \\ & & & & & / \quad \backslash & \\ & & & & & \text{H} \quad \text{CH}_2 & \\ & & & & & | & \\ & & & & & \text{CH}_2 & \\ & & & & & / \quad \backslash & \\ & & & & & \text{CH}_2 & \\ & & & & & / \quad \backslash & \\ & & & & & \text{CH}_2 & \\ & & & & & / \quad \backslash & \\ & & & & & \text{CH}_2 & \\ & & & & & / \quad \backslash & \\ & & & & & \text{COOH} & \end{array}$$

Наличие в структуре ацилглицеринов кислотных групп цис-изомеров ненасыщенных высших жирных кислот ослабляет межмолекулярные взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса для глицеридов, что приводит к уменьшению и температур плавления жиров.

Глицериды насыщенных высших жирных кислот в нормальных условиях находятся в твердом состоянии и называются жирами.

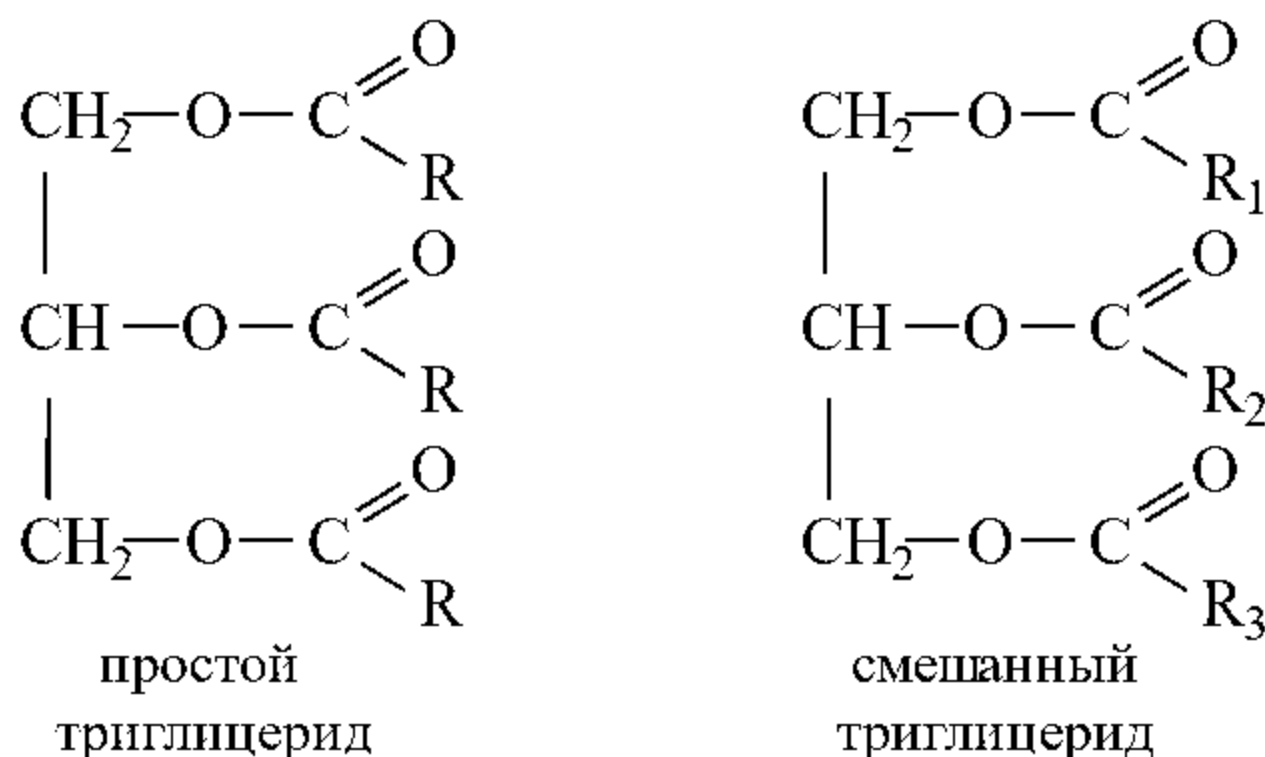
Большинство молекул ненасыщенных карбоновых кислот глицеридов содержат в своем составе от 1 до 3 двойных связей, но встречаются кислоты с 4, 5, 6 и большим числом двойных связей.

В основном ненасыщенные высшие жирные кислоты липидов имеют цис-конфигурацию при двойных связях, двойные связи являются изолированными и разделены метиленовой CH_2 -группой.

В составе ацильных групп некоторых природных жиров растительного происхождения могут присутствовать гидроксильные, кето- и эпоксигруппы.

Глицериды, содержащие кислотные остатки одинаковых кислот, называются простыми.

Если в составе молекулы присутствуют различные ацильные группы, то такие глицериды называют смешанными:



Большинство природных жиров и масел представляют собой смешанные триглицериды.

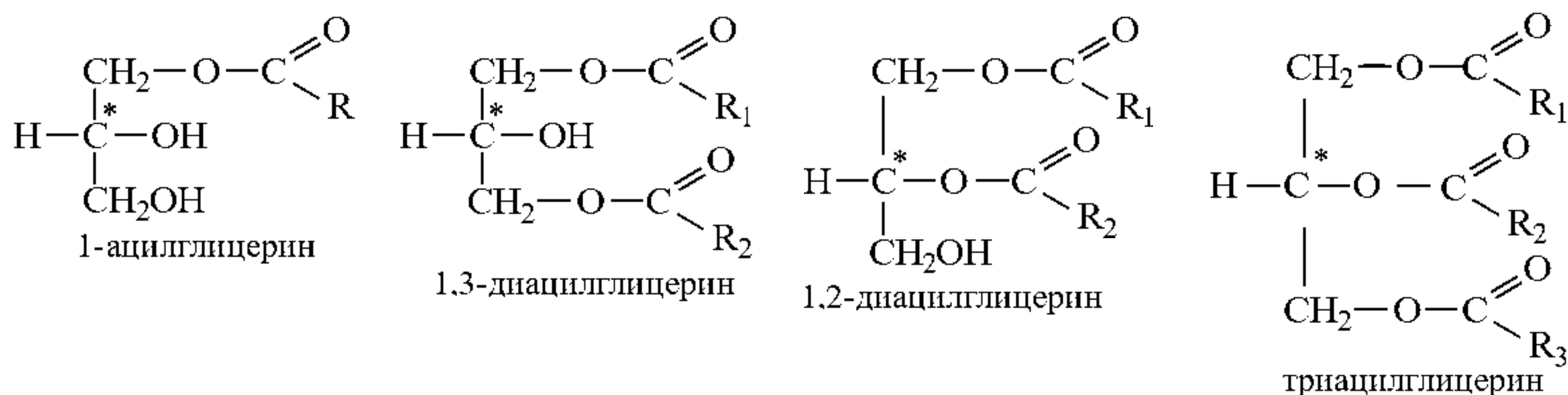
Несмотря на относительно небольшое число основных кислот (5–8), участвующих в образовании глицеридов, количество возможных триглицеридов может быть значительным (от 75 для 5 кислот до 550 для 10 кислот).

Природные триглицериды могут содержать в своем составе полностью насыщенные ацильные группы (насыщенные), одну ненасыщенную и две насыщенные ацильные группы (мононенасыщенные), две ненасыщенные и одну насыщенную ацильную группы (диненасыщенные) и полностью ненасыщенные ацильные группы (ненасыщенные).

В природных растительных триглицеридах насыщенные кислотные остатки находятся у концевых атомов углерода глицерина, а ненасыщенный кислотный остаток — у среднего атома углерода.

Структурная изомерия глицеридов обусловлена изомерией ацильных групп и их местонахождением в молекуле глицерина.

Ацилглицерины с различными кислотными группами образуют асимметрический атом углерода С-2, и поэтому такие молекулы обладают оптической активностью, что и наблюдается для свежеполученных соединений:



Однако при длительном хранении в ацилглицеринах происходят реакции обмена кислотных групп, приводящие к исчезновению асимметрического атома углерода, и поэтому большинство природных глицеридов оптической активностью не обладают.

21.2.1.2. Номенклатура

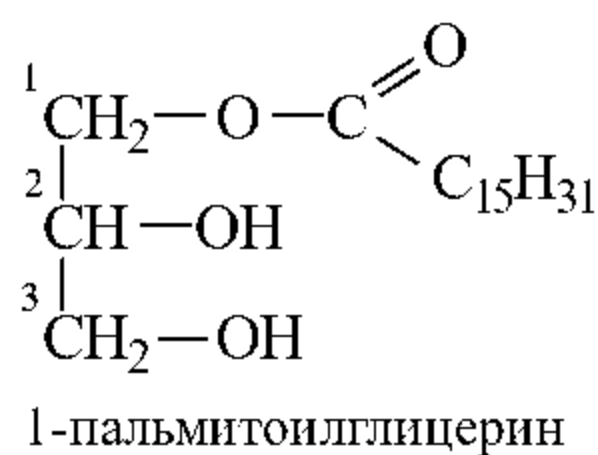
Названия ацилглицеринов образуют в виде производных глицерина, в котором один или несколько атомов водорода гидроксильных групп замещены на кислотные остатки высших карбоновых кислот.

Наименования ацильных групп указываются в виде приставок с указаниями порядкового номера атома углерода и их местонахождения в молекуле.

Нумерация атомов углерода глицерина начинается с концевой атома углерода, расположенного ближе к кислотным остаткам.

Примеры построения названий:

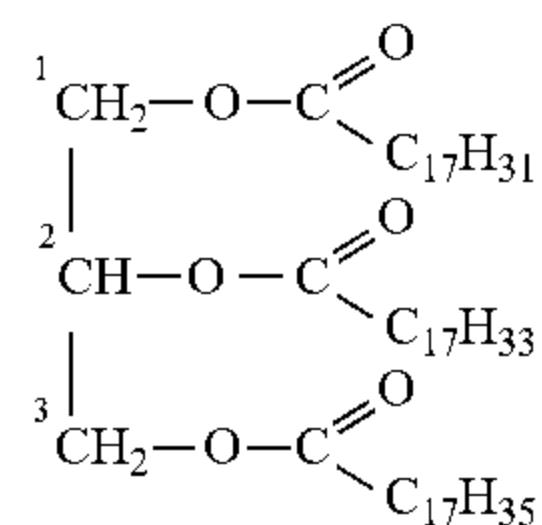
Моноглицериды (ацилглицерины)



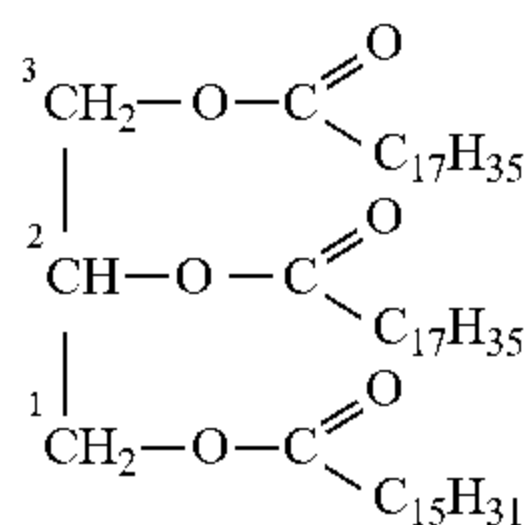
Диглицериды (диацилглицерины)



Триглицериды (триацилглицерины)



1-линолеил-2-олеил-3-стеарилглицерин



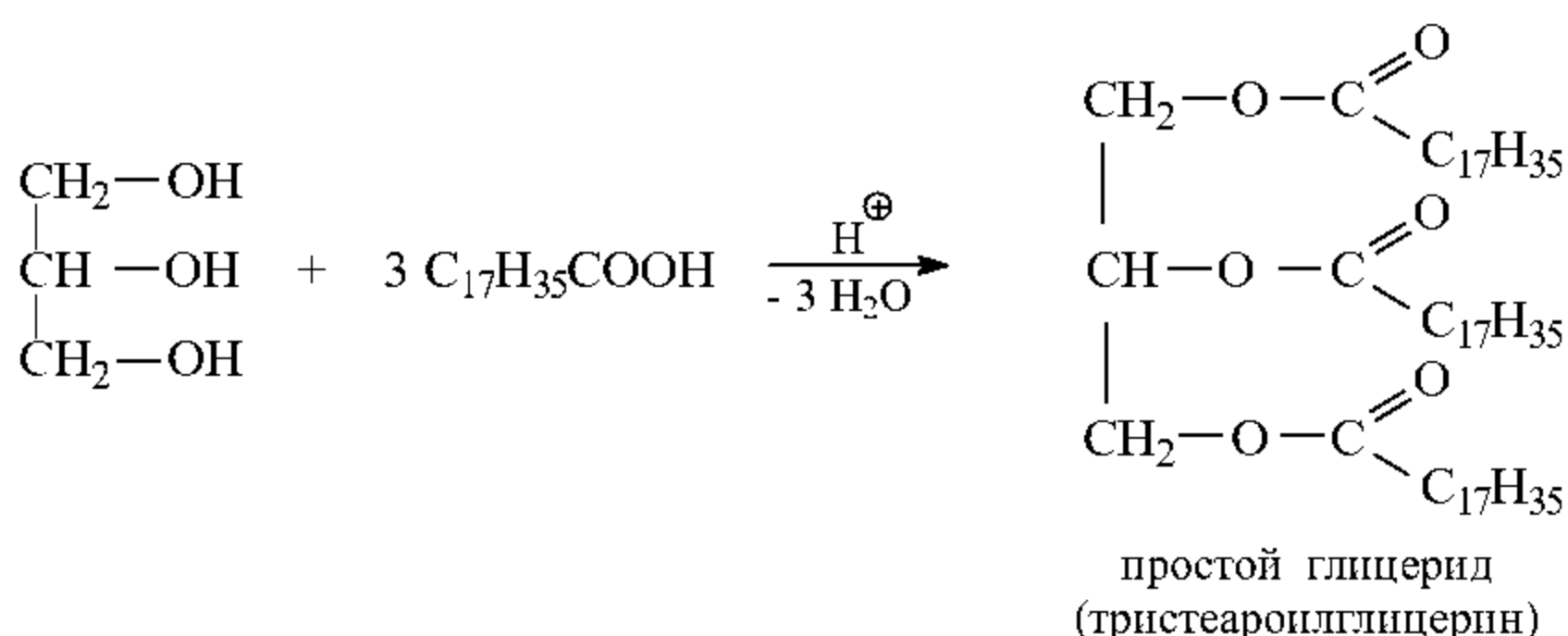
1-пальмитил-2,3-дистеарилглицерин

21.2.1.3. Способы получения глицеридов

1. Лабораторные способы получения.

1.1. Синтез Бертло.

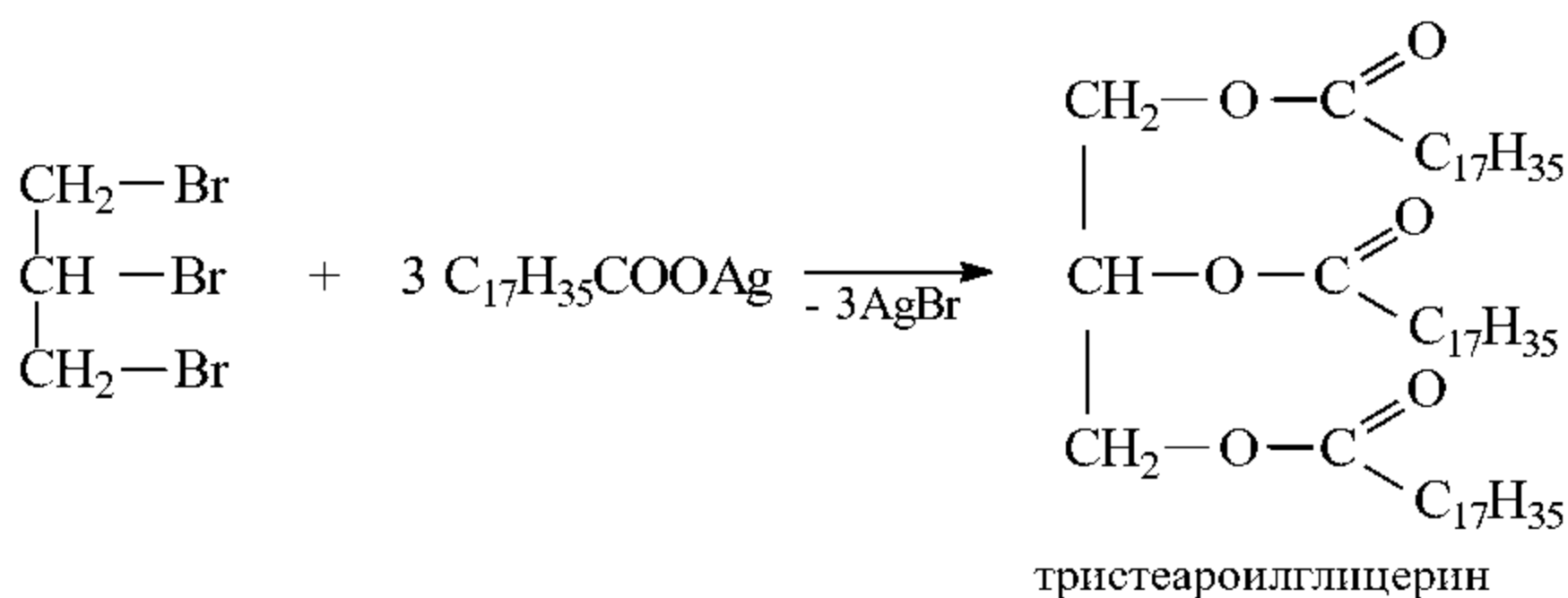
Впервые жиры были получены Бертло в 1854 г. при нагревании до температуры 200°C глицерина с высшими жирными кислотами в присутствии H_2SO_4 или H_3PO_4 :



При использовании смеси различных кислот образуются смешанные триглицериды различного строения.

1.2. Синтез Вюрца.

Вюрц получил жиры в 1859 г. при нагревании 1,2,3-трибромпропана с серебряными солями высших жирных кислот:



2. Промышленные способы получения глицеридов.

В промышленности жиры получают из природных источников животного или растительного происхождения.

Животные жиры чаще всего получают медленным нагреванием (вытапливанием) жиродержащего сырья.

Растительные жиры (масла) получают выжиманием маслосодержащего сырья или экстрагированием неполярными растворителями (обычно смесью насыщенных углеводородов C_6-C_8).

При обработке растительных масел молекулярным водородом под давлением в присутствии металлического порошка никеля получают насыщенные глицериды в твердом виде — солемас (условия реакции описаны в разделе «Химические свойства глицеридов»).

21.2.1.4. Физические свойства глицеридов

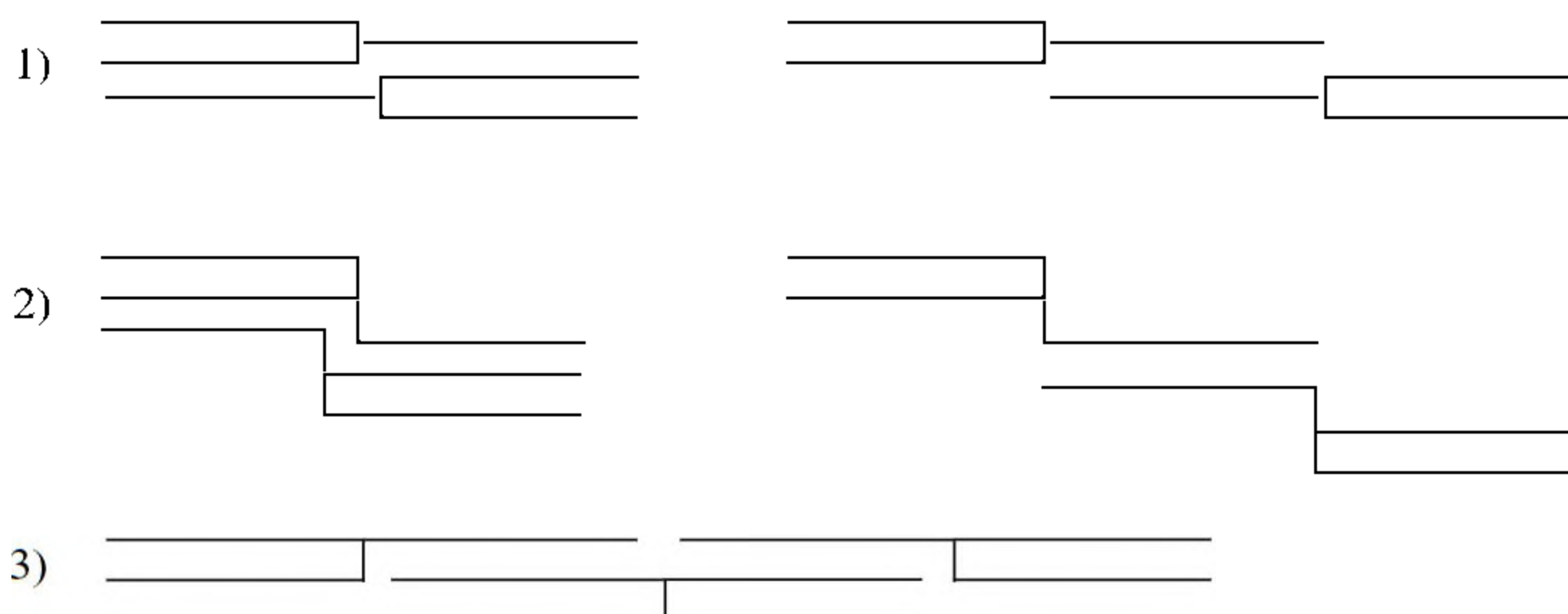
Триглицериды — жидкости или твердые вещества без цвета, вкуса и запаха.

Окраска, запах и вкус природных глицеридов определяются наличием в них специфических примесей, характерных для каждого вида жира.

Триглицериды не растворяются в воде из-за высоких гидрофобных свойств молекул, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Температуры плавления и застывания ацилглицеринов не совпадают, что обусловлено наличием нескольких кристаллических модификаций.

Молекулы триацилглицеринов в кристаллах в зависимости от ориентации ацильных групп могут иметь форму вилки (1), кресла (2) или стержня (3):



Температуры плавления насыщенных жиров больше, чем температуры плавления ненасыщенных жиров, содержащих цис-изомеры ненасыщенных кислот с одинаковой длиной углеводородного радикала.

Температуры плавления жиров, содержащих остатки транс-изомеров ненасыщенных высших кислот, выше, чем у триацилглицеринов, содержащих остатки цис-изомеров ненасыщенных кислот с тем же числом атомов углерода.

Каждое масло характеризуется специфическим показателем преломления, который тем больше, чем выше ненасыщенность высших жирных кислот, входящих в его состав, и больше молекулярная масса (табл. 26).

21.2.1.5. Химические свойства глицеридов

Химические свойства триацилглицеринов определяются наличием в структуре молекулы сложноэфирных групп, изолированных двойных углерод-углеродных связей и СН-связей аллильного типа.

Теоретические основы химических свойств этих функциональных групп и их реакции были рассмотрены ранее (см. разделы «Сложные эфиры», «Алкены», «Диеновые углеводороды»).

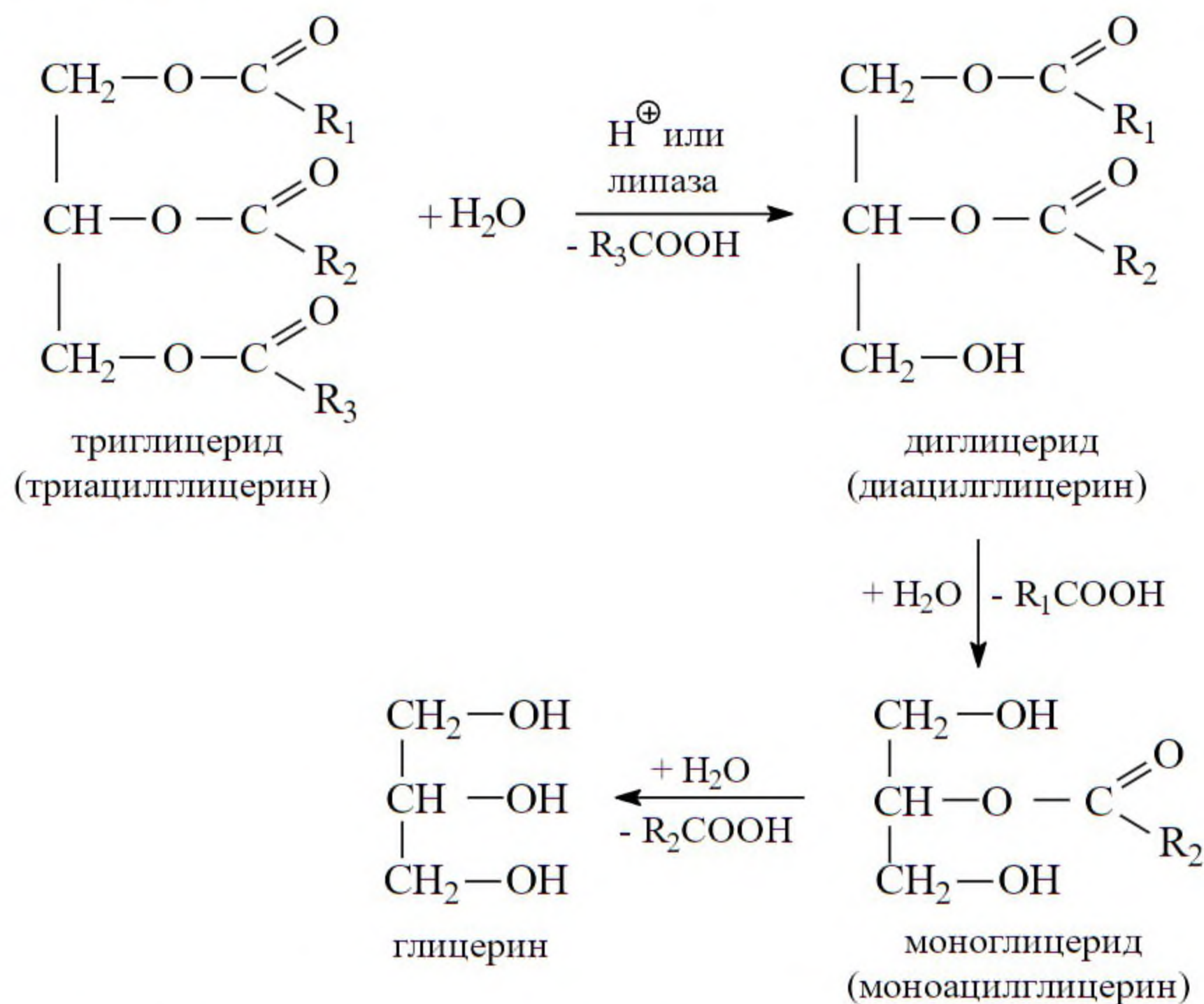
1. Свойства сложноэфирной группы.

1.1. Гидролиз. Мыла.

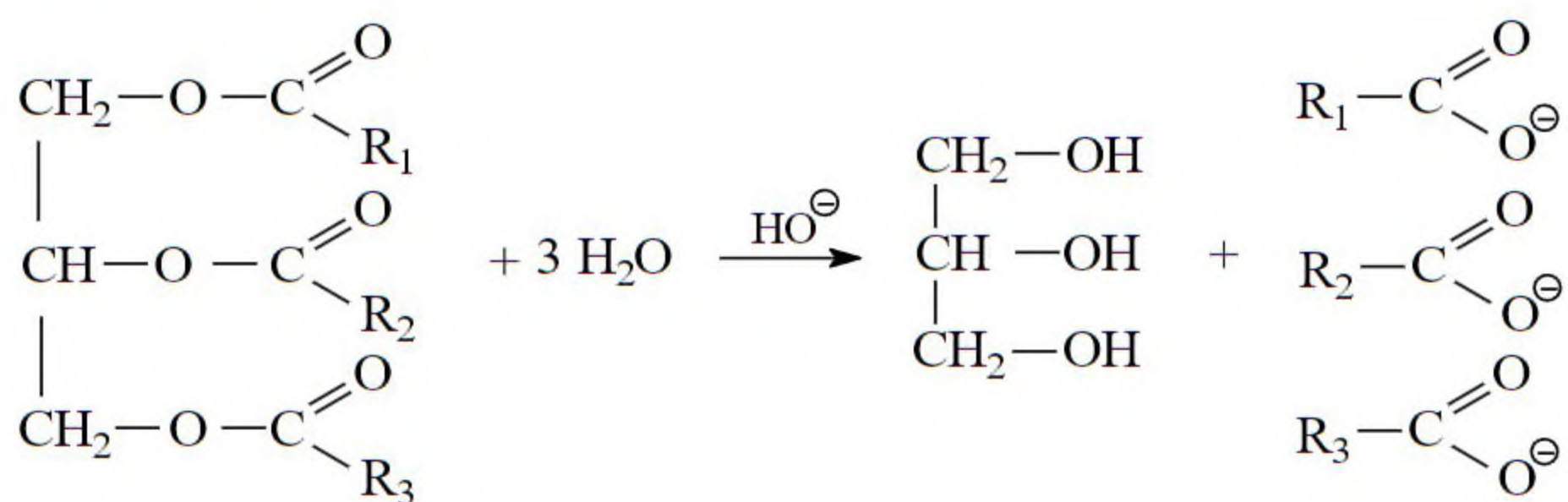
Под влиянием фермента липазы, щелочей и кислот (в том числе и сульфокислот) триглицериды гидролизуются с образованием сначала ди-, затем — моноглицеридов и в конечном итоге — жирных кислот и глицерина.

Процесс гидролиза значительно ускоряется, если его проводить при 220–260°C и давлении $(25\text{--}60) \cdot 10^5$ Па (безреактивное расщепление жиров).

В кислой и нейтральной среде продуктами гидролиза являются жирные карбоновые кислоты и глицерин:



В щелочной среде при гидролизе триацилглицеринов образуются соли карбоновых кислот и глицерин:



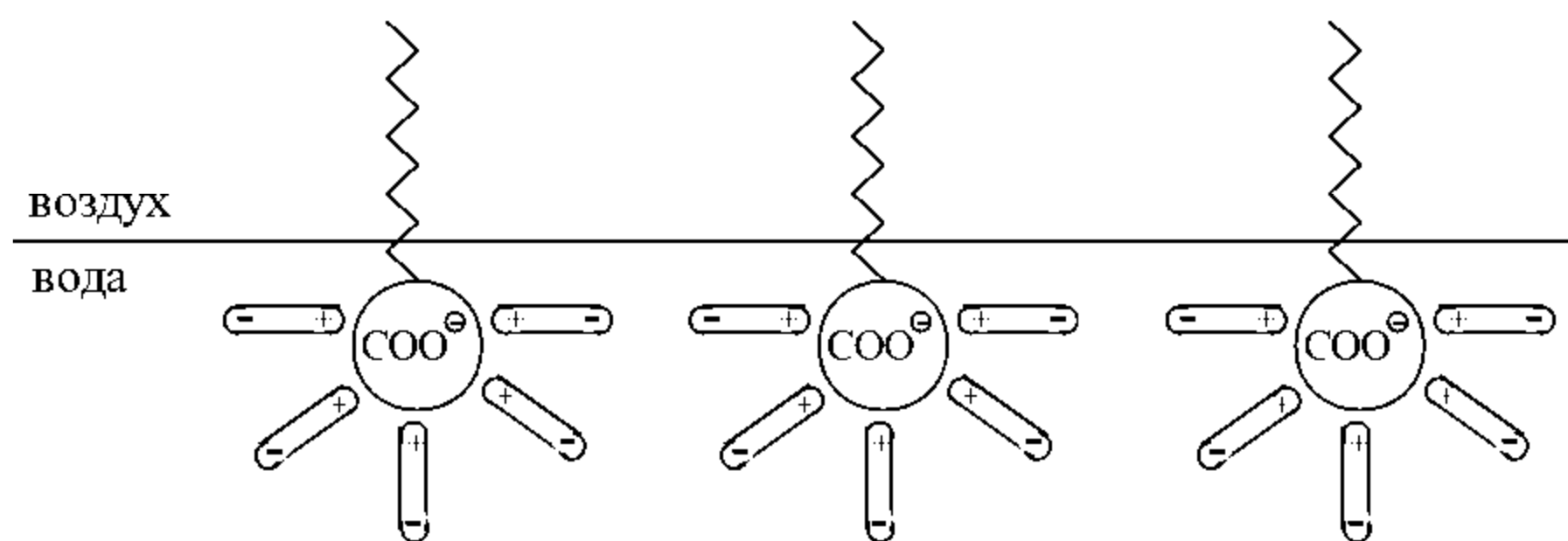
Этот тип гидролиза называют омылением, поскольку соли щелочных металлов высших жирных кислот обладают свойствами поверхностно-активных веществ (мыл) из-за присутствия в составе молекулы гидрофильного и гидрофобного фрагментов.

Натриевые соли жирных кислот умеренно растворяются в воде; их получают в твердом состоянии в виде мыла.

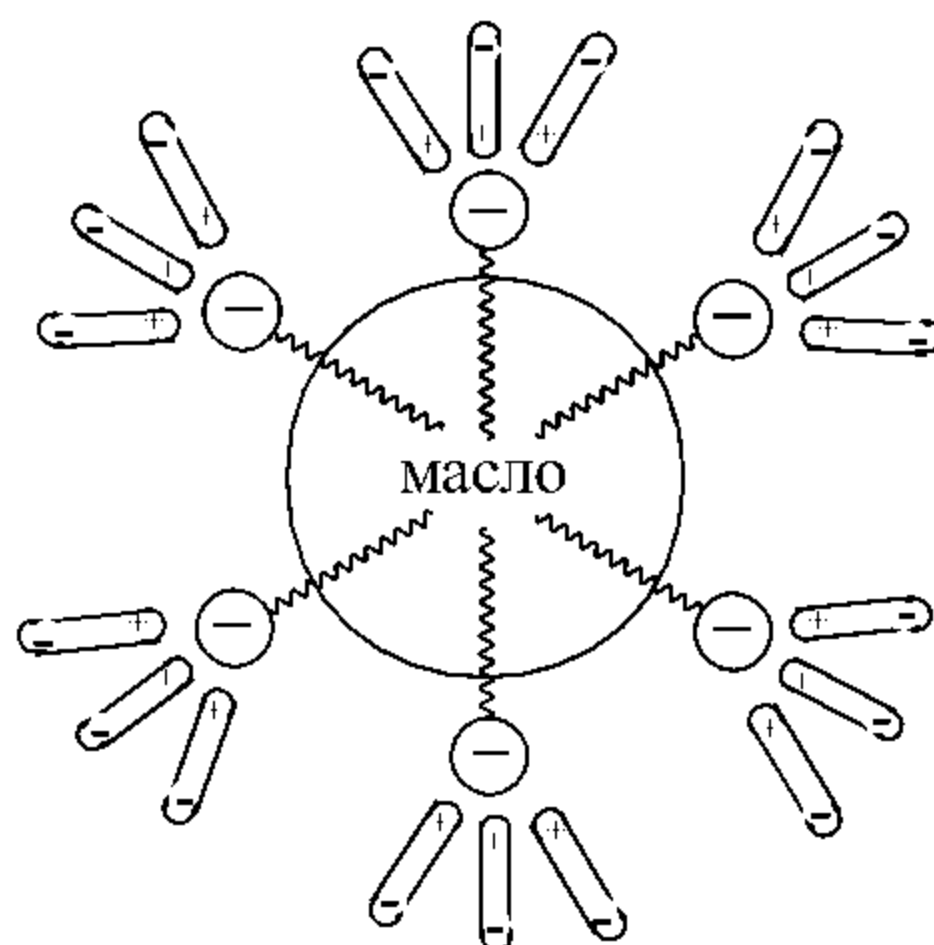
Калиевые соли жирных кислот лучше растворяются в воде с образованием гелей, и они составляют основу жидких мыл и шампуней.

Кальциевые, магниевые и железные соли жирных кислот образуют нерастворимые в воде соединения, и поэтому мыла не обладают моющим действием в присутствии солей указанных металлов.

Наличие в составе воды небольшого количества мыла значительно уменьшает ее поверхностное натяжение за счет образования на поверхности водной пленки мономолекулярного слоя мыла с расположением гидрофильного фрагмента молекулы в воде, а гидрофобного — в воздухе:



Моющее действие мыла основано на образовании мицелл — отрицательно заряженной гидратной оболочки на поверхности мелко диспергированных в воде масляных капель за счет гидрофобных взаимодействий углеводородного радикала карбоксилат-аниона с маслом:

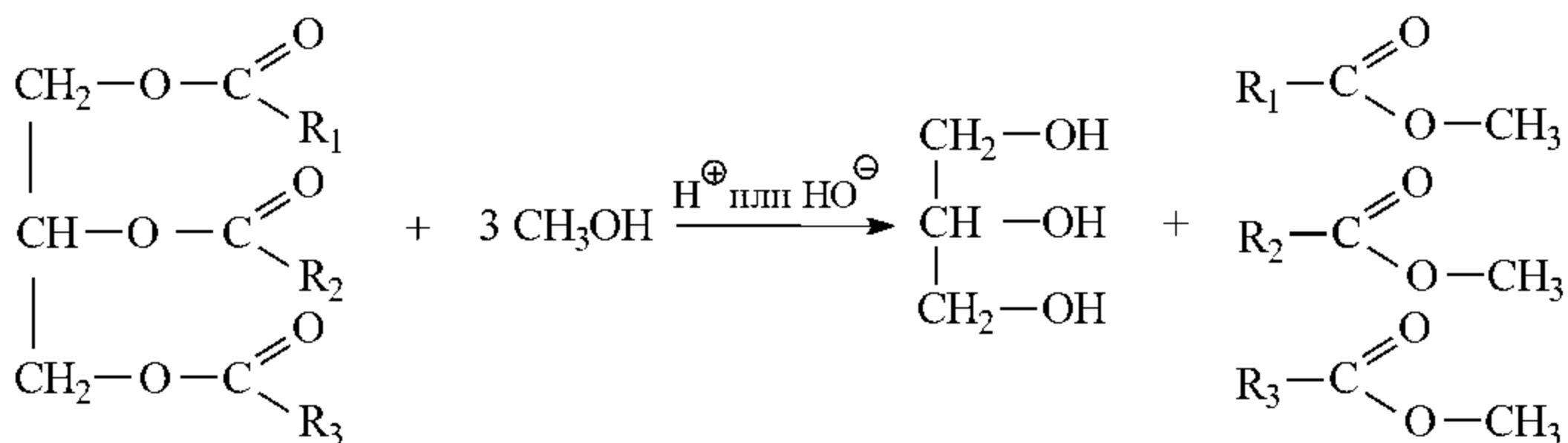


Присутствие на поверхности масляных капель гидратной оболочки с отрицательным зарядом предотвращает их слипание и образование устойчивой эмульсии, что и способствует удалению грязи.

1.2. Алкоголиз.

Глицериды при нагревании со спиртами в присутствии кислотных или щелочных катализаторов образуют соответствующие эфиры высших жирных кислот с высвобождением глицерина.

Такой обмен спиртов в сложных эфирах получил название алкоголиза:

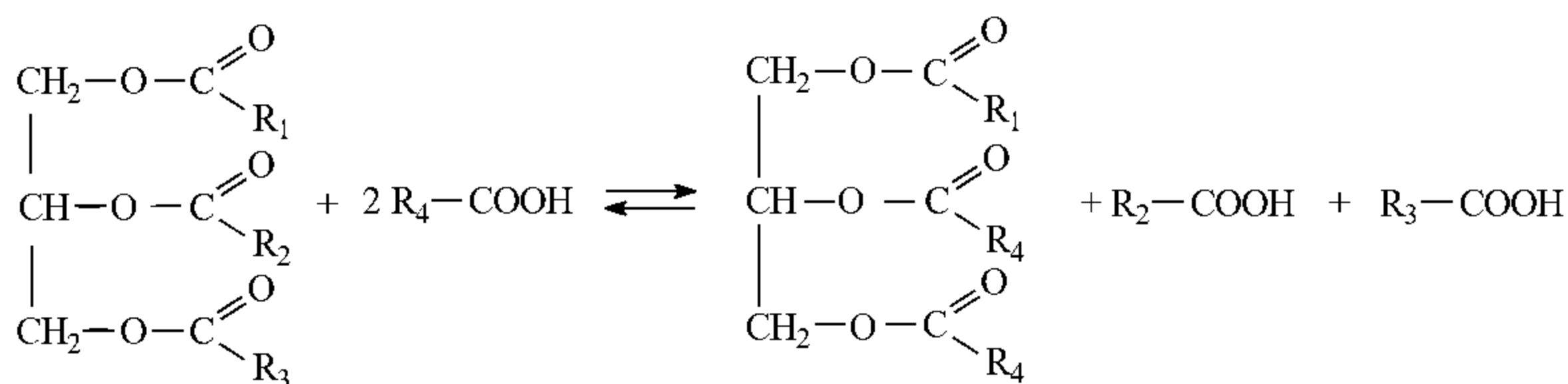


В качестве катализаторов используют серную кислоту, едкий натр, алкоголяты щелочных металлов.

Алкоголиз применяется для лабораторного и промышленного получения сложных эфиров высших жирных кислот (чаще всего в виде метиловых эфиров), моно- и диглицеридов (глицеролиз).

1.3. Ацидолиз.

При нагревании триглицеридов со свободными жирными кислотами до 250–300°C происходит обмен ацильных групп:

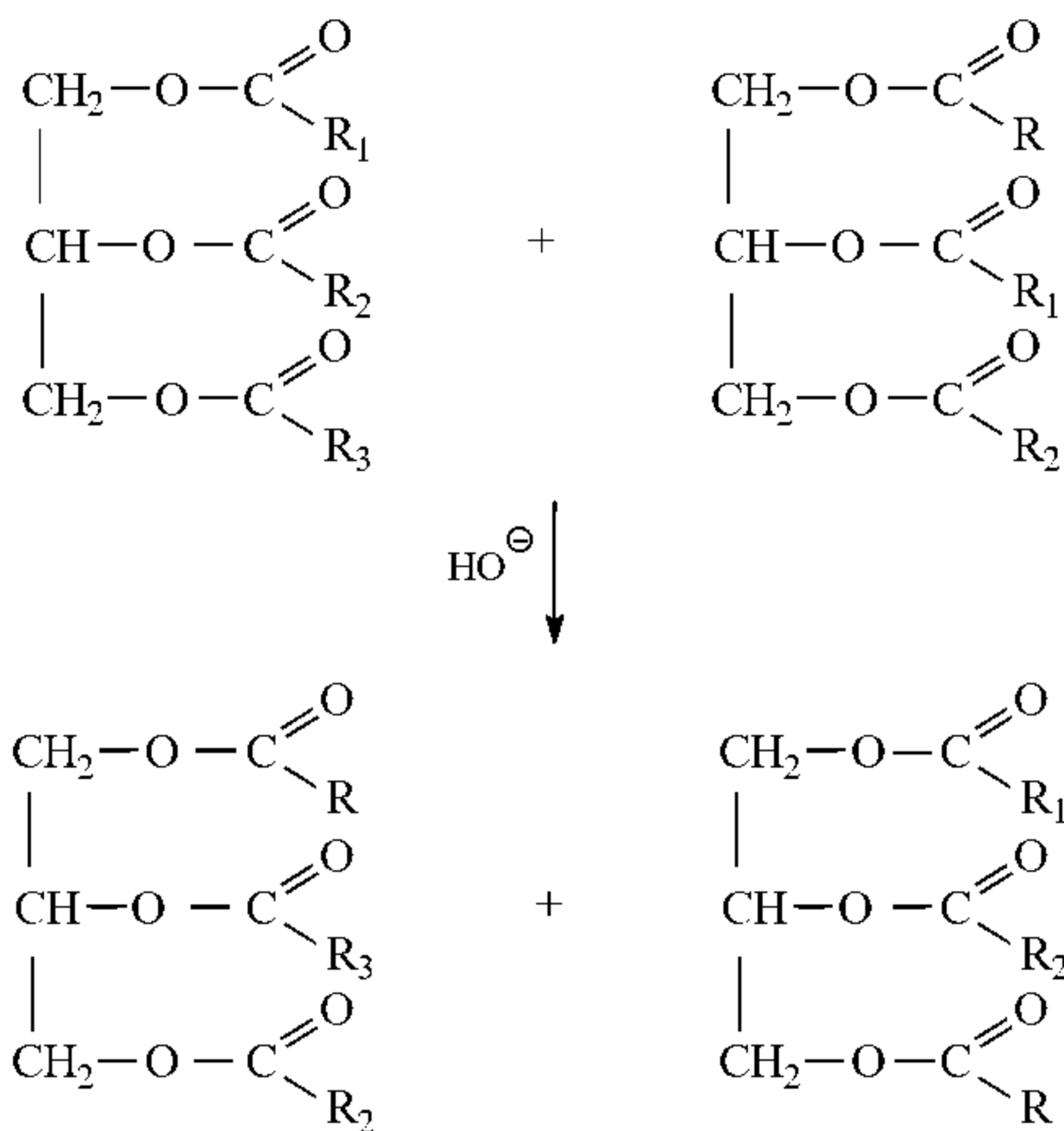


Реакция осуществляется в присутствии серной кислоты, воды или трифторида бора. Процесс ускоряется с увеличением кислотных свойств карбоновой кислоты.

1.4. Переэтерификация.

Глицериды в присутствии оснований (алкоголяты щелочных металлов, щелочи) или кислот способны обмениваться (внутри- и межмолекулярно) кислотными группами.

Эта реакция получила название переэтерификации:



Переэтерификация приводит к изменению строения молекул, а поэтому и свойств жиров и масел.

Она широко применяется в пищевой промышленности для получения жиров с заданными свойствами.

Например, смесь триацилглицеринов жидкой и твердой консистенций можно превратить в промежуточное мазеобразное состояние.

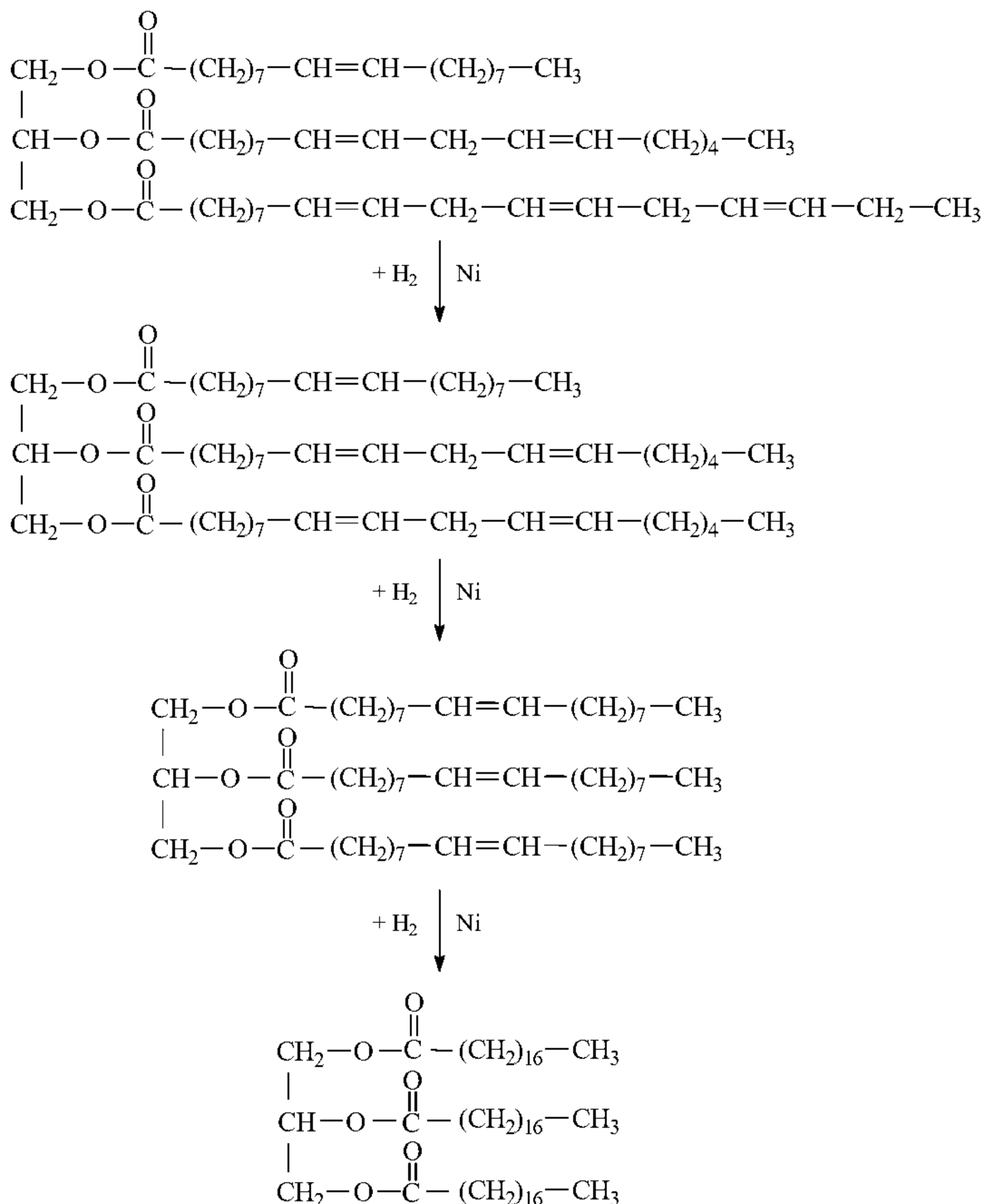
2. Свойства углеводородного радикала ацильной группы.

2.1. Гидрирование.

Гидрогенизацию глицеридов с ненасыщенными углерод-углеродными связями в углеводородных радикалах ацильных групп проводят в промышленности при температуре 180–240°C в присутствии никелевых и медно-никелевых катализаторов, как правило, при небольшом давлении.

Подбирая соответствующие условия реакции, удается осуществить этот процесс селективно (избирательно), гидрируя сначала радикал более ненасыщенной линоленовой кислоты до менее ненасыщенной линолевой, затем линолевой до олеиновой, а затем радикал олеиновой до стеариновой кислоты (если в этом есть необходимость).

Полученный продукт с заранее заданным кислотным составом и свойствами называется солomasом:

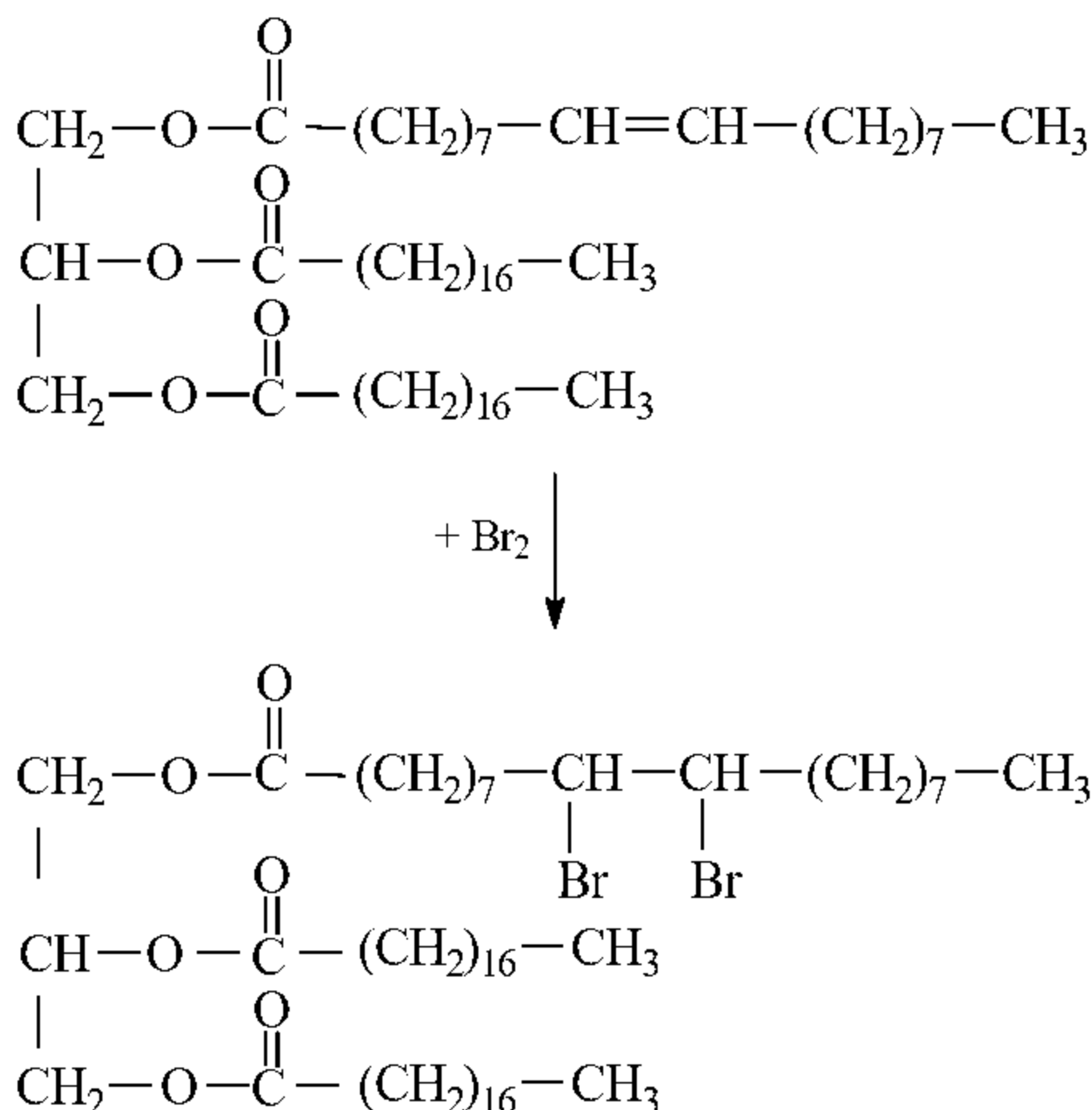


Реакцию гидрирования в промышленности применяют для превращения жидких растительных масел в твердые жиры, используемые в производстве маргарина и в мыловарении.

2.2. Галогенирование.

Ненасыщенные углеводородные радикалы ацильных групп присоединяют галогены по двойным углерод-углеродным связям.

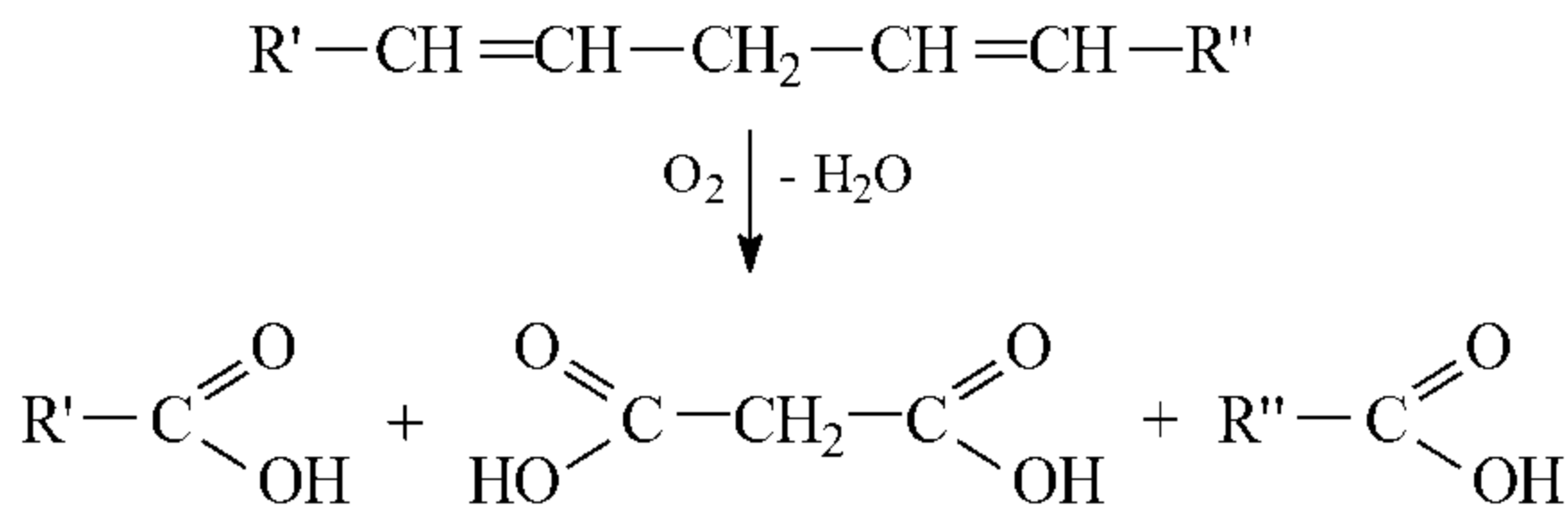
Для анализа неопределенности жирных кислот («йодное число жира») используют реакцию бромирования из-за низкой реакционной способности йода:



В дальнейшем количество прореагировавшего брома пересчитывают на йод.

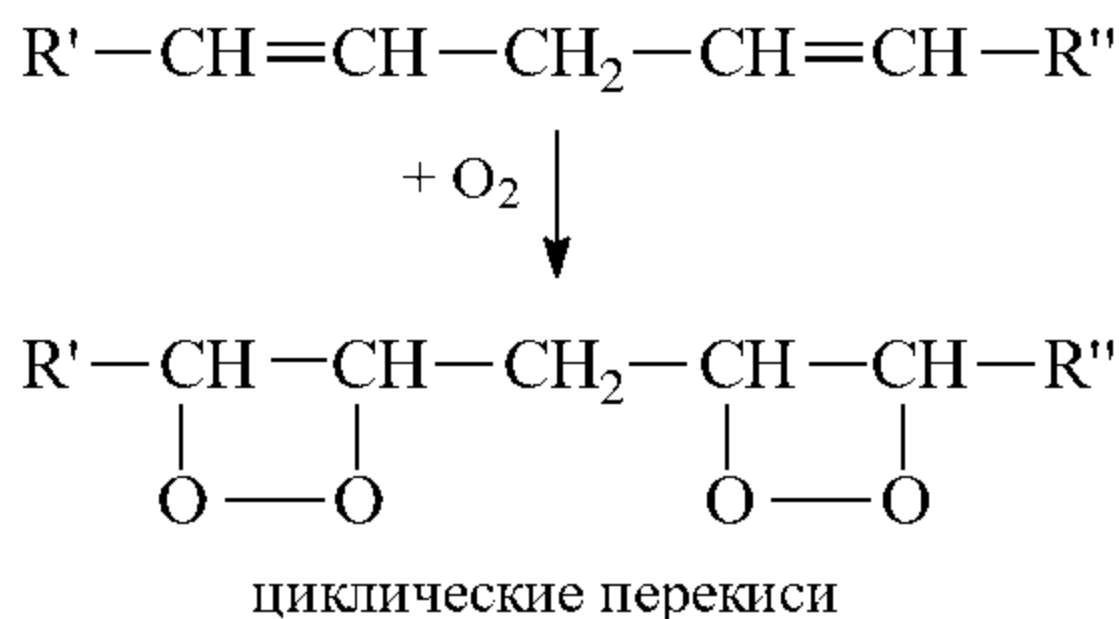
2.3. Окисление.

Кислород воздуха легко окисляет глицериды ненасыщенных высших жирных кислот с образованием карбоновых кислот меньшей молекулярной массы:

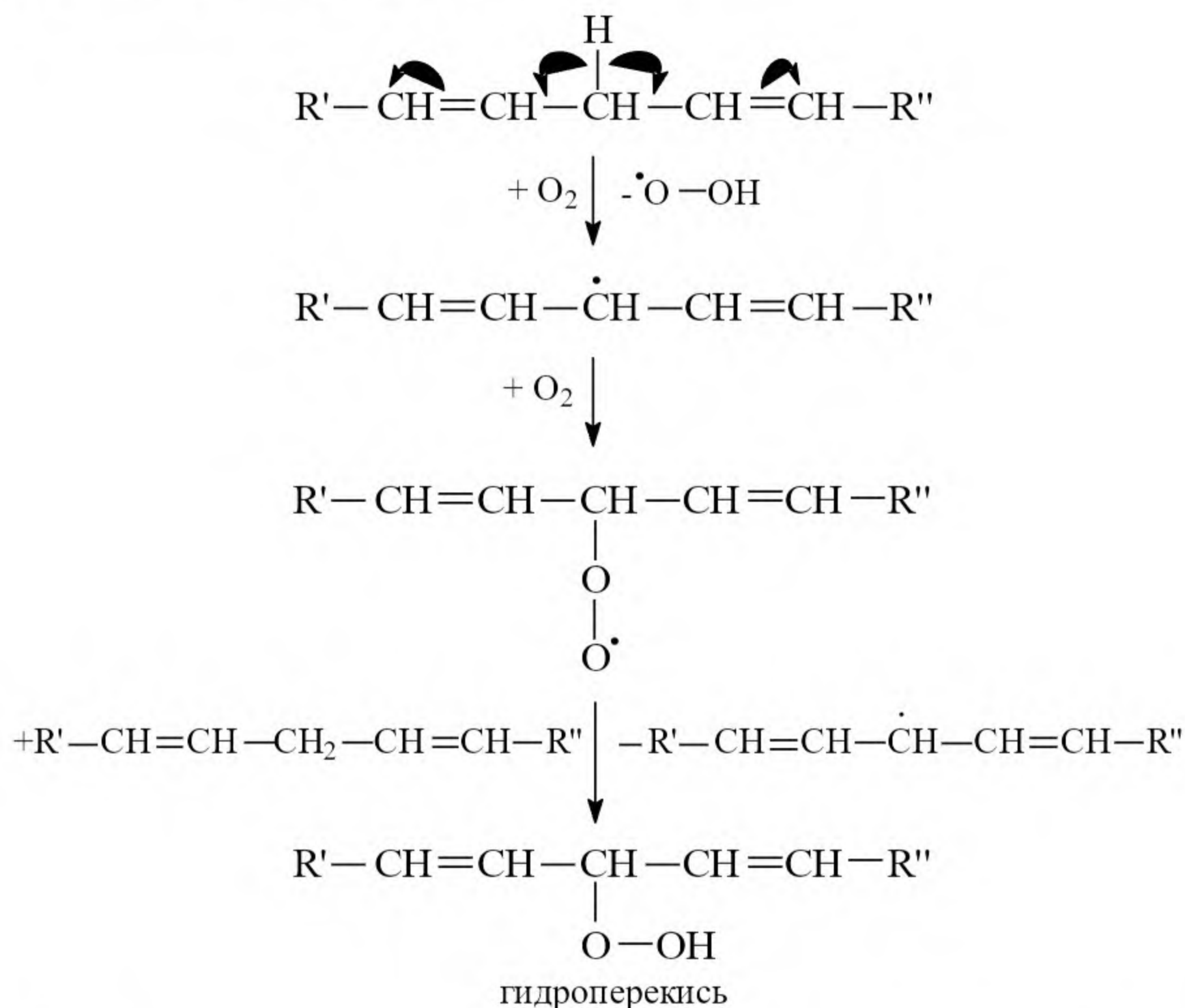


В окислительный процесс вступают наиболее реакционноспособные двойные углерод-углеродные связи с образованием циклических перекисных соединений и СН-связи аллильных фрагментов углеводородного радикала (особенно СН₂-групп, расположенных между двумя ненасыщенными углеродными связями) с образованием перекисей:

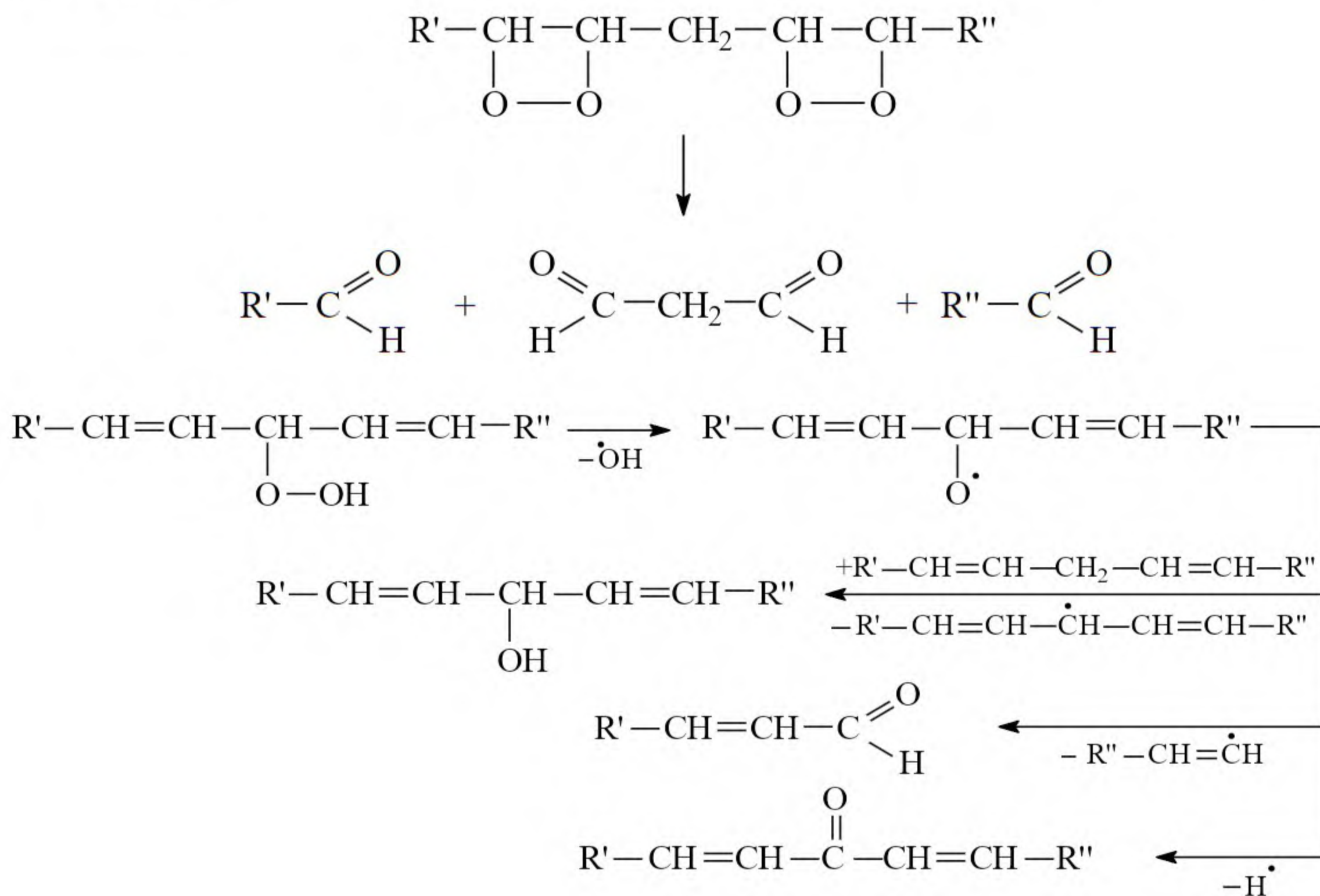
а) образование циклических перекисей



б) образование гидроперекисей



Перекисные соединения получили название первичных продуктов окисления, но они являются неустойчивыми и разлагаются с последующим образованием (в зависимости от условий реакции) спиртов, оксосоединений и карбоновых кислот меньшей молекулярной массы:



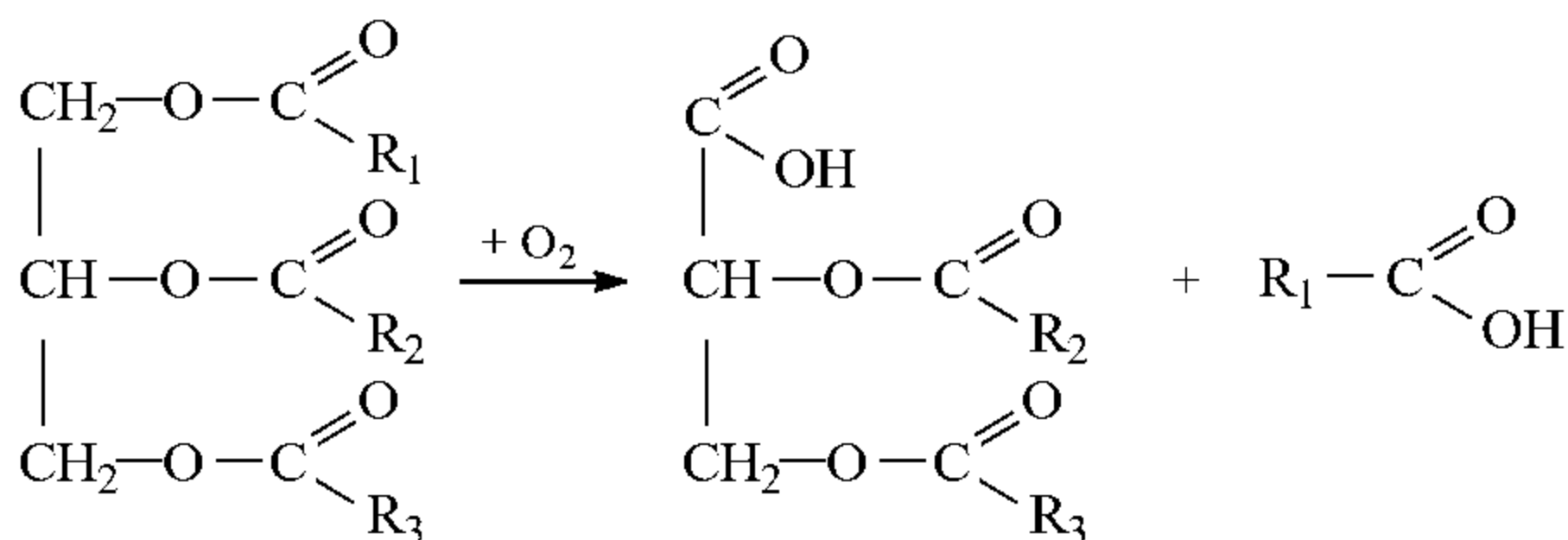
Образовавшиеся альдегиды легко окисляются до соответствующих карбоновых кислот.

Образующиеся низкомолекулярные кислоты (например, масляная и пропионовая кислоты) имеют неприятный запах, повышают кислотность и придают прогорклый вкус жиру, поэтому процесс окислительной порчи жиров называют прогорканием жиров.

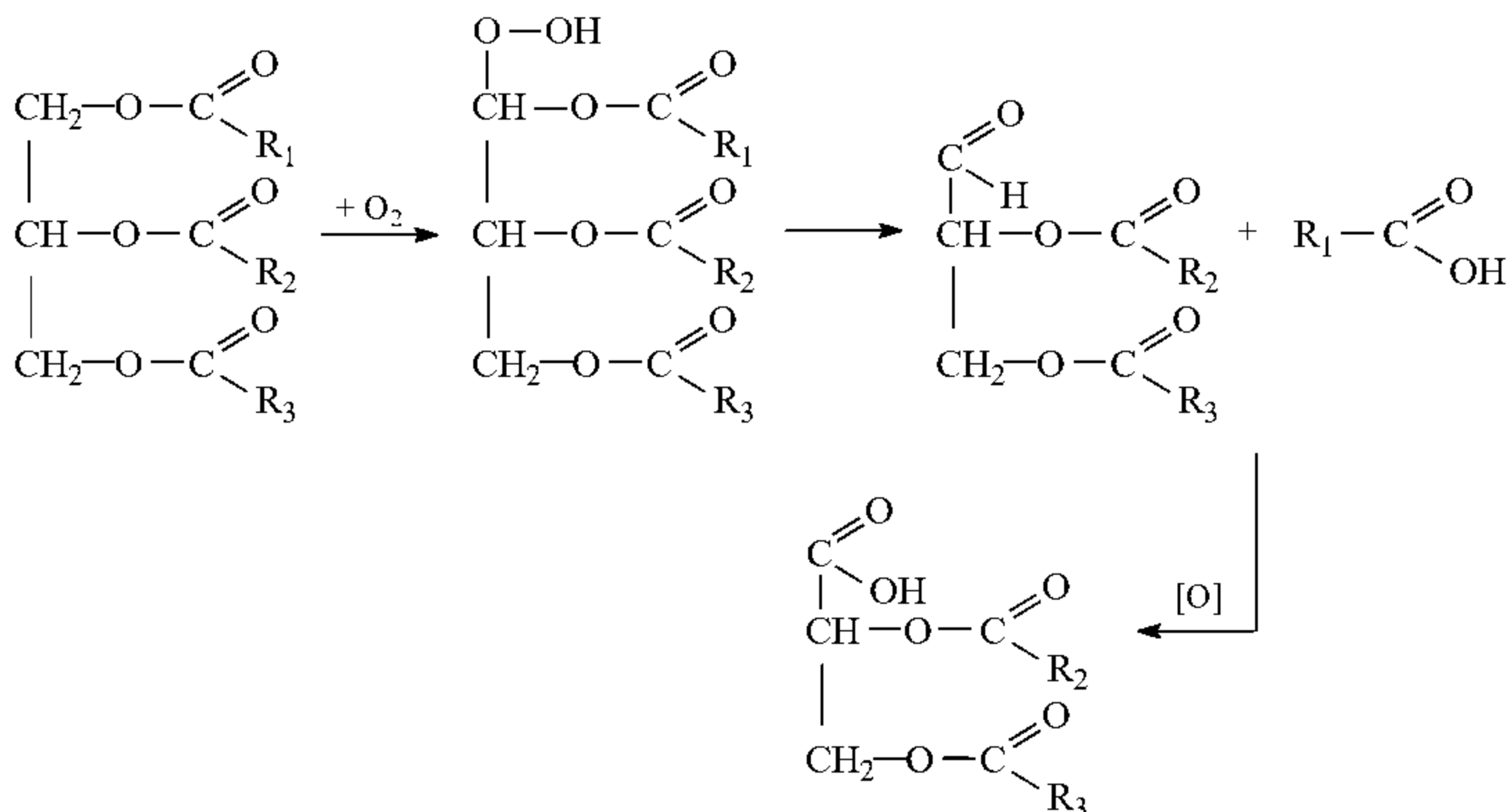
Твердые жиры с насыщенными углеводородными радикалами ацильных групп окисляются значительно медленнее.

Окислению подвергается наиболее реакционноспособная СН-связь глицеринового фрагмента молекулы жира, находящаяся рядом со сложноэфирной группой.

Один из многочисленных вариантов окисления:



В процессе окисления образуются в качестве промежуточных продуктов неустойчивые гидроперекиси и легко окисляющиеся до кислот альдегиды:



Реакциям окисления способствуют: контакт жира с кислородом воздуха, повышенная температура, солнечное и УФ-облучение, присутствие в жире перекисных соединений, наличие солей металлов переменной валентности.

Для замедления окислительной порчи жиров необходимо исключить или свести к минимуму указанные факторы.

Введение в состав жиров ингибиторов окислительных процессов (фенольных соединений и др.) значительно замедляет окислительную порчу жиров и способствует увеличению сроков хранения.

В природе растительные масла и другие жиры защищены от реакций окисления присутствием в них естественных антиоксидантов фенольного типа — токоферола (витамин Е).

2.4. Окислительная полимеризация масел.

Глицериды с двумя, тремя или большим количеством двойных углерод-углеродных связей в ацильном радикале (например, льняное масло) под действием кислорода воздуха в тонком слое полимеризуются (высыхают) с образованием сшитых между собой полимерных макромолекул в виде прочной твердой пленки, не растворяющейся в органических растворителях.

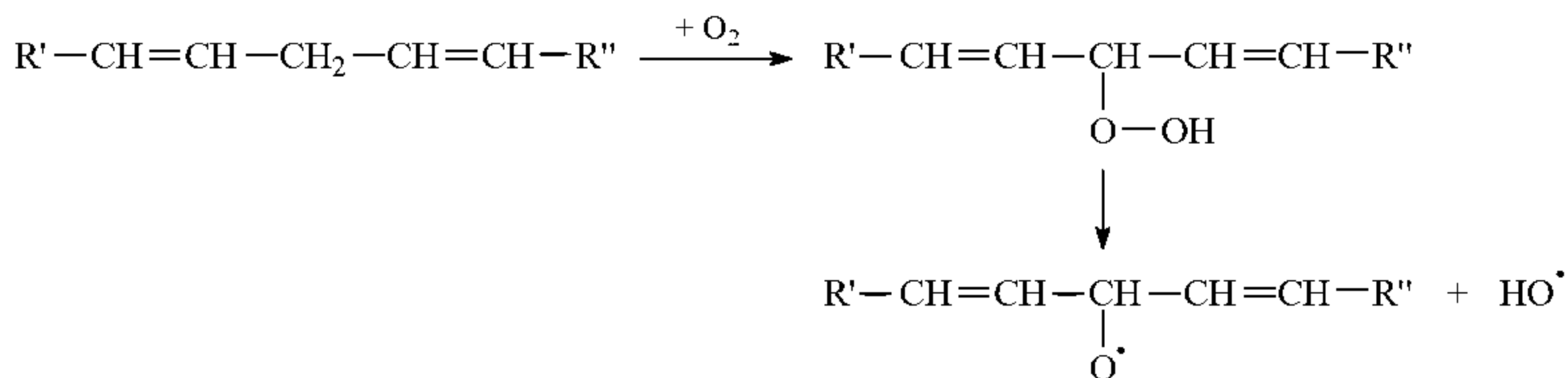
Масла, обладающие таким свойством, называют высыхающими. Они имеют йодное число более 140.

С уменьшением количества двойных связей в карбоновых кислотных остатках триглицеридов (подсолнечное, хлопковое масла) скорость окислительной полимеризации уменьшается, и такие масла называют полувсыхающими (йодное число 130–140).

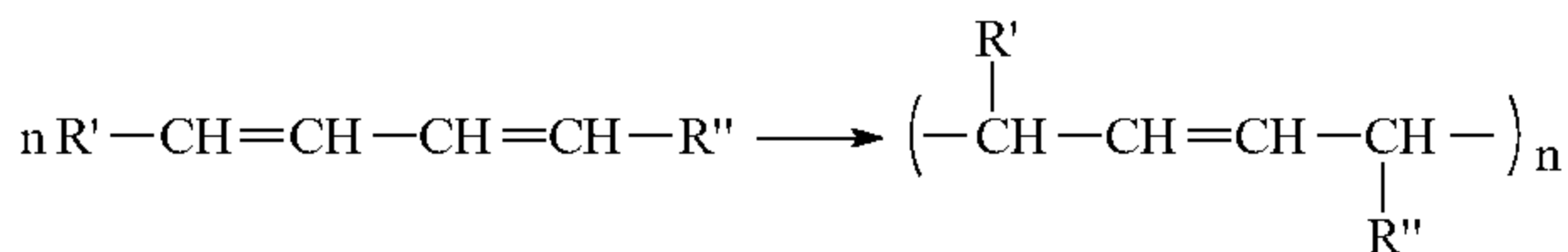
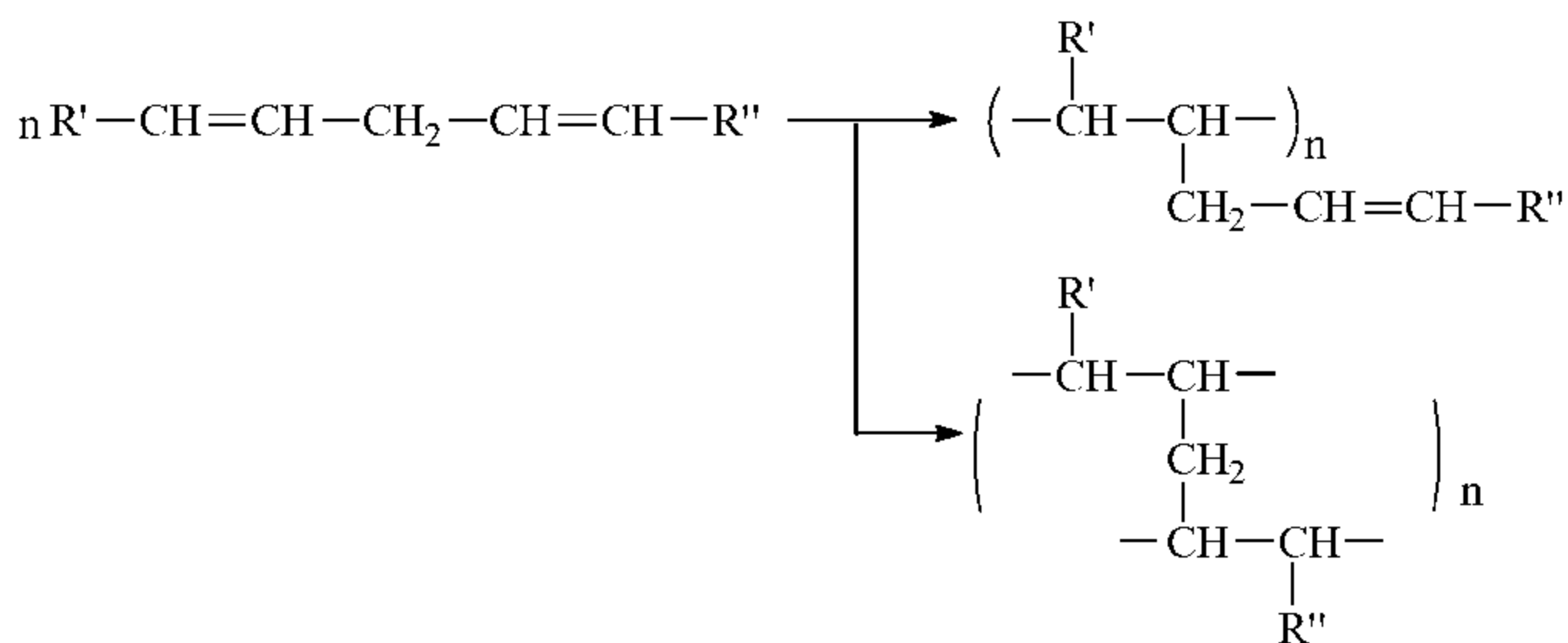
Невысыхающие масла (оливковое, миндальное) содержат мало двойных связей в ацильном радикале (йодное число меньше 90) и в реакцию окислительной полимеризации не вступают.

Окислительная полимеризация ненасыщенных масел происходит по радикальному механизму.

Процесс инициируют радикалы, образующиеся за счет распада перекисных соединений:



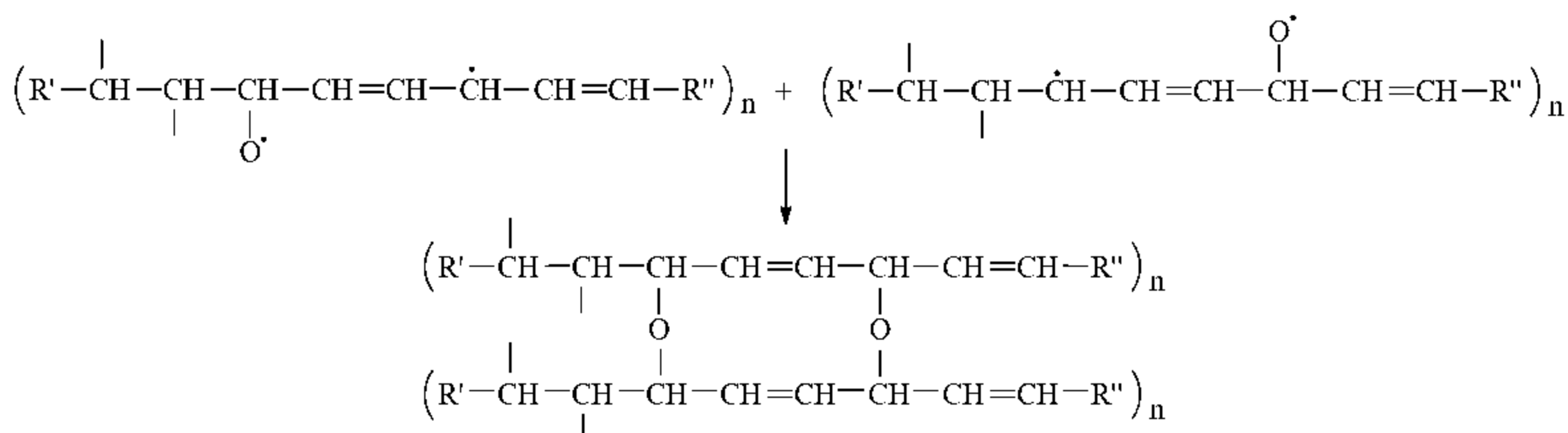
Образовавшиеся радикалы вызывают полимеризацию изолированных и сопряженных двойных связей:



полимеризация по реакции
1,4-взаимодействия

Образующиеся олигомеры продолжают реакцию полимеризации за счет ненасыщенных углерод-углеродных связей с образованием полимерной пленки.

В условиях полимеризации радикалсодержащие макромолекулы масел образуют полимеры разветвленного строения за счет поперечных ковалентных связей:



Процесс окислительной полимеризации масел идет тем быстрее, чем больше в составе глицерида сопряженных двойных связей.

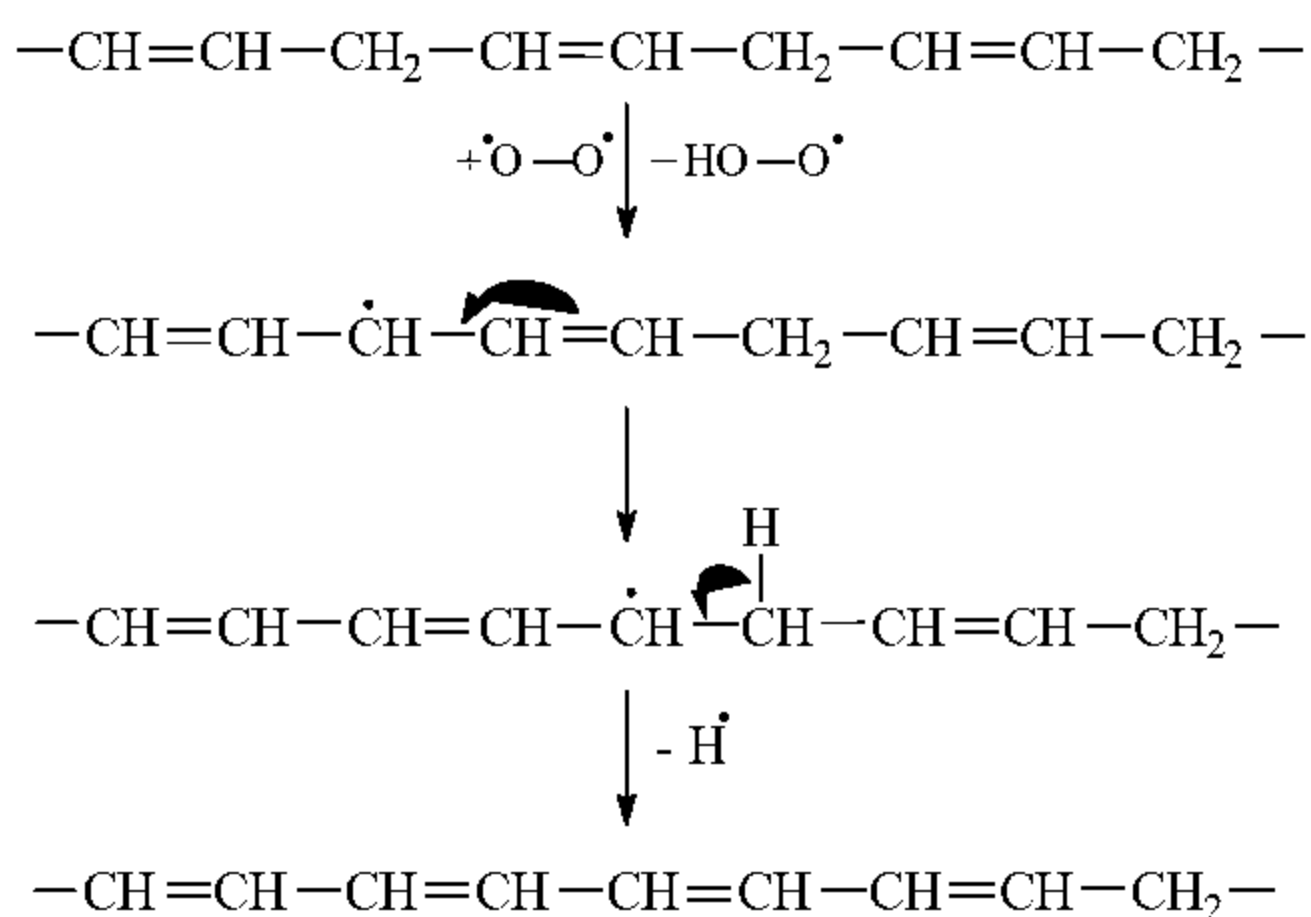
Например, тунгуновое масло (содержащее в составе глицерида 80% высоконенасыщенной олеостеариновой кислоты с тремя сопряженными двойными связями) полимеризуется под действием кислорода воздуха с большей скоростью, чем льняное масло, содержащее менее ненасыщенные линолевую (60%) и линоленовую (25%) кислоты.

С целью увеличения сопряженных двойных связей в составе ацильных групп триглицеридов высыхающие масла (например, льняное) превращают в более реакционноспособный глицерид — олифу.

Для этого льняное масло подвергают длительной термической обработке при температуре 300°C в присутствии кислорода воздуха.

Процесс проводят в присутствии катализаторов, вызывающих радикальный распад промежуточно образующихся перекисных соединений (соли карбоновых кислот металлов переменной валентности: кобальта, свинца и марганца).

Превращение изолированных двойных связей аллильного типа в сопряженные происходит за счет следующих реакций:



При добавлении в олифу пигментов получают масляные краски.

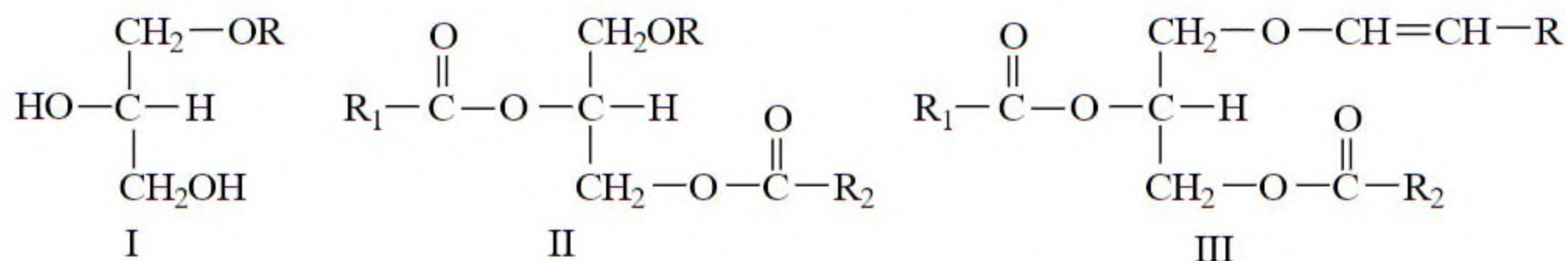
Для ускорения высыхания масляной краски перед применением в нее добавляют сиккативы — катализаторы окислительной полимеризации ненасыщенных глицеридов.

Наиболее распространенными сиккативами являются соли металлов переменной валентности (кобальта, марганца, свинца, железа) таких карбоновых кислот, как нафтен-овые, линолевая, стеариновая и др.

Сиккативы вызывают радикальный распад перекисей, что увеличивает скорость окислительной полимеризации.

21.2.2. Производные глицерина с простой эфирной связью (алкильные липиды, плазмалогены)

В группу нейтральных липидов с простой эфирной связью, содержащих в качестве структурного компонента глицерин, входят алкильные липиды — производные высших спиртов алифатического ряда (I, II) и плазмалогены (1-алкенильноэфирные липиды), являющиеся производными высших жирных альдегидов (III):



(R, R₁, R₂ — углеводородные радикалы)

Большинство алкильных липидов присутствует в природных объектах в виде диацильных производных (II).

В состав их молекул входят высокомолекулярные спирты (главным образом с неразветвленной цепочкой), содержащие четное число углеродных атомов в молекуле

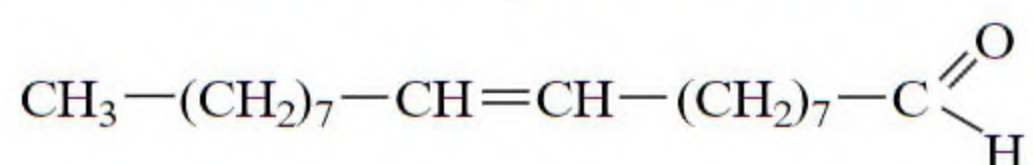
Наиболее распространены спирты алкильных липидов: гексадеканол, октадеканол, 9-октадецен-1-ол (табл. 27).

Алкильные липиды обнаружены в растениях, животных и микроорганизмах. В наибольшем количестве они содержатся в липидах морских животных.

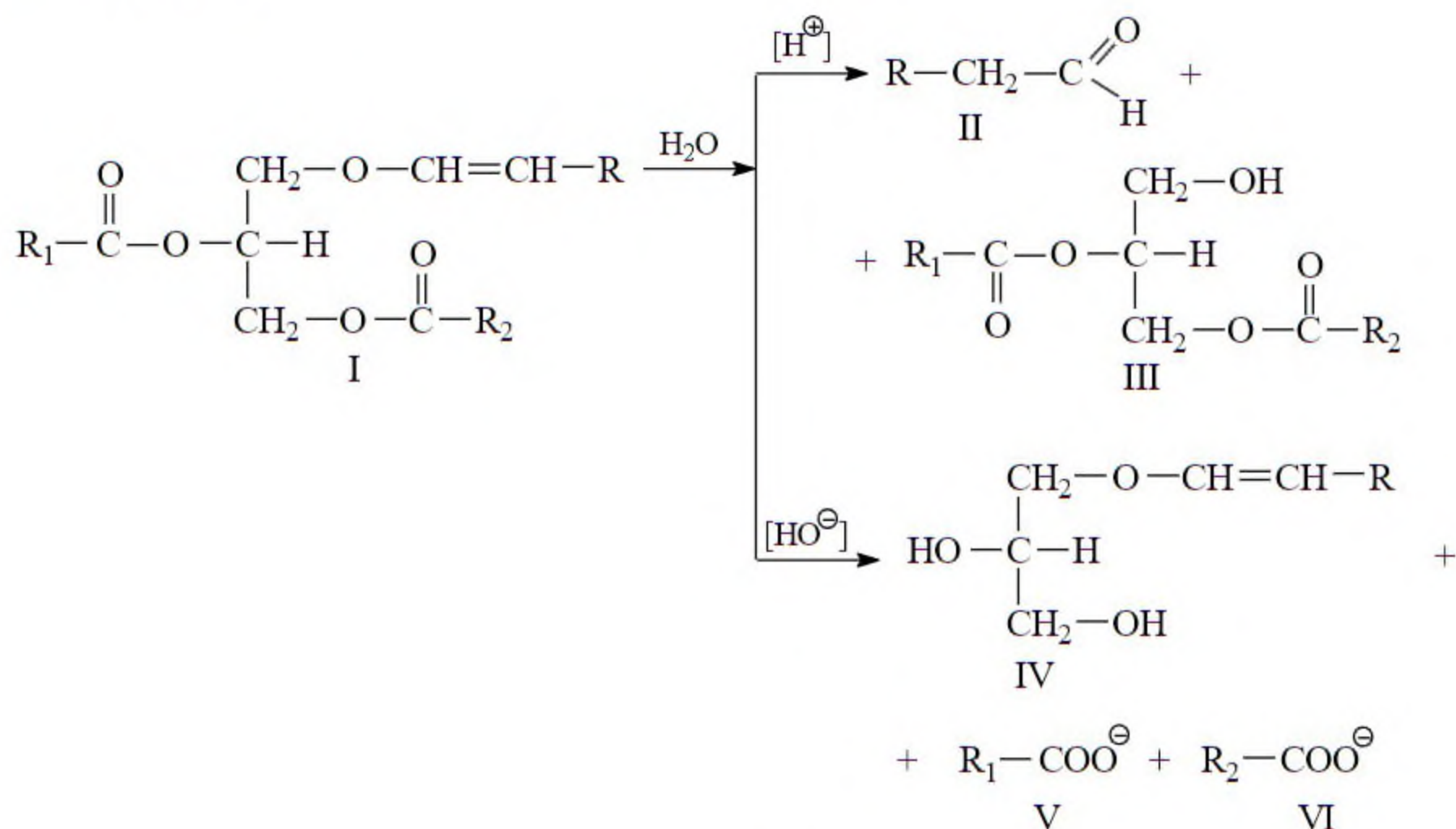
В составе нейтральных плазмалогенов (альдегидогенные липиды) присутствует винильноэфирная группировка —O—CH=CH—, поэтому при их гидролизе образуются альдегиды.

Плазмалогены обнаружены в липидах млекопитающих, молочном жире, желтке яйца, липидах морских животных.

Альдегиды, участвующие в построении плазмалогенов, содержат обычно 16–18 атомов углерода и имеют неразветвленные углеродные цепочки. Ненасыщенные альдегиды представлены моноенами; главный представитель — олеиновый альдегид:



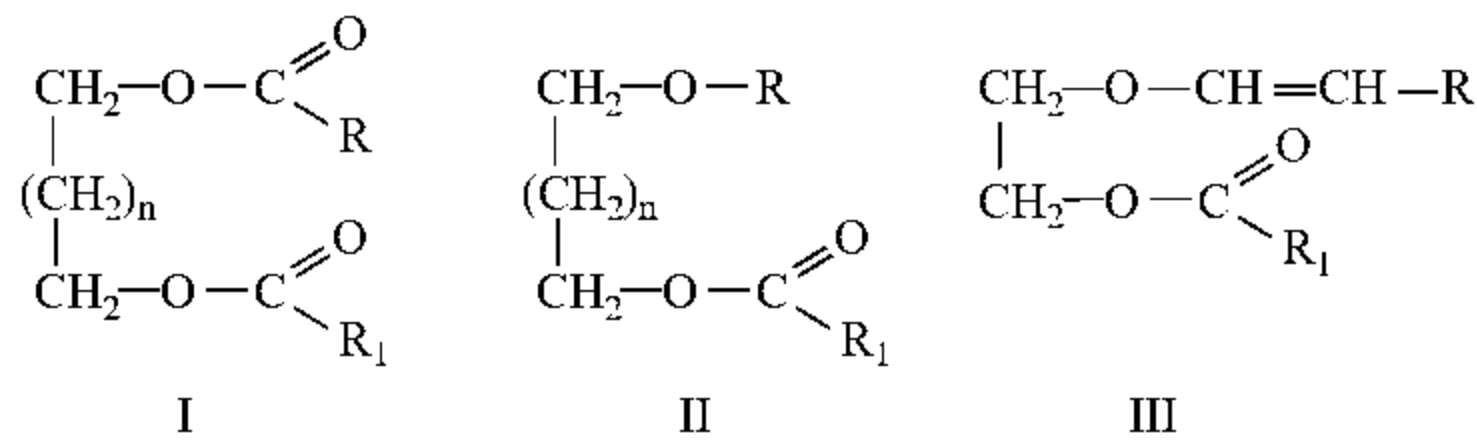
При кислотном гидролизе плазмалогенов (I) образуются альдегиды (II) и диацилглицерины (III); при щелочном — алкениловые эфиры глицерина (IV) и соли высших жирных кислот (V, VI):



Производные глицерина с простой эфирной связью не имеют промышленного применения, но играют большую роль в разнообразных процессах, протекающих в живом организме.

21.2.3. Диольные липиды

Наряду с глицеридами в состав липидов входят производные диолов, содержащих в своем составе не только сложноэфирные (I), но и простые эфирные связи с насыщенными и (или) ненасыщенными высокомолекулярными углеводородными радикалами (II) и высокомолекулярными радикалами 1-алкенильного типа (III):



(R, R₁ — углеводородные радикалы).

Из диолов чаще всего в построении липидов участвуют 1,2-этандиол (этиленгликоль), 1,2- и 1,3-пропандиолы, 1,4-бутандиол.

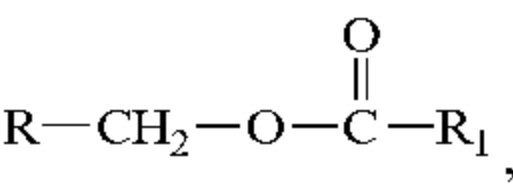
Химические свойства диольных липидов похожи на свойства аналогичных производных глицерина и определяются наличием в молекуле более реакционноспособной сложноэфирной и менее активной простой эфирной связей, а также строением углеводородного радикала.

В природе диольные липиды в значительном количестве присутствуют в липидах морских организмов.

21.2.4. Воски

21.2.4.1. Определение. Классификация. Спирты восков

Восками называются входящие в состав липидов сложные эфиры высокомолекулярных одноосновных кислот и одноатомных высокомолекулярных спиртов:



где R–CH₂–O — остаток алифатического высокомолекулярного спирта; R₁– $\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}$ — остаток карбоновой (жирной) кислоты.

В состав восков входят главным образом кислоты, содержащие 24–32 атома углерода, и спирты, углеродная цепочка которых состоит из 14–30 атомов углерода (табл. 27).

Таблица 27

Основные спирты липидов			
Историческое название	ИЮПАК	Число углеродных атомов	Формула
Миристиловый	1-Тетрадеканол	14	CH ₃ –(CH ₂) ₁₂ –CH ₂ OH
Цетиловый	1-Гексадеканол	16	CH ₃ –(CH ₂) ₁₄ –CH ₂ OH
Стеариловый	1-Октадеканол	18	CH ₃ –(CH ₂) ₁₆ –CH ₂ OH

Историческое название	ИЮПАК	Число углеродных атомов	Формула
Карнаубиловый	1-Тетракозанол	24	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_2\text{OH}$
Церпловый	1-Гексакозанол	26	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$
Мприциловый	1-Триаконтанол	30	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$
Мелпсспловый	1-Гентриаконтанол	31	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{29}-\text{CH}_2\text{OH}$
Олепловый	9-Октадецен-1-ол	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$

Выделенные из природных источников воски содержат значительное количество примесей свободных жирных кислот, спиртов, углеводов.

В зависимости от происхождения различают растительные, животные, воски, вырабатываемые насекомыми, и ископаемые.

21.2.4.2. Воски в природе. Способы получения

Воски широко распространены в природе. Они покрывают тонким слоем листья, стебли, стволы и плоды растений, предохраняя их от смачивания водой, высыхания, действия микроорганизмов.

Из растительных восков промышленное значение имеют воски, покрывающие листья пальм (карнаубский воск), воски липидов риса и подсолнечника.

Из восков животного происхождения наибольшую роль играют спермацет и спермацетовое масло, шерстяной жир; из восков насекомых — пчелиный воск.

Спермацет и спермацетовое масло выделяют из маслообразной массы, содержащейся в голове кашалота и в длинном канале, проходящем вдоль всего туловища.

Твердый кристаллический продукт белого цвета, состоящий главным образом из цетилового эфира пальмитиновой кислоты, называется спермацетом, а жидкий продукт, остающийся после его выделения, — спермацетовым маслом. Из одного кашалота получают 3–5 т спермацетового жира.

«Шерстяной жир» — жиропот овечьей шерсти, от желтого до темно-коричневого цвета, с резким неприятным запахом.

После специальной обработки из него получают слабоокрашенный мазеобразный продукт сложного химического состава — ланолин, основной компонент которого — эфиры кислот $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ и спиртов $\text{C}_{18}-\text{C}_{20}$.

В шерсти овец содержится 5–10% «шерстяного жира».

Пчелиный воск получают из пчелиных сот вытапливанием или экстрагированием после удаления меда. Он состоит главным образом из эфиров кислот $\text{C}_{26}-\text{C}_{30}$ и спиртов $\text{C}_{14}-\text{C}_{31}$ и содержит до 15% углеводов.

Ископаемые воски (горный воск, воск бурых углей) включают до 70% сложных эфиров кислот и спиртов с числом атомов углерода больше 24.

21.2.4.3. Свойства и применение восков

Большая часть восков — твердые, упругие вещества, нерастворимые в воде и при комнатной температуре довольно плохо растворимые во многих органических растворителях.

В химическом отношении воски (особенно содержащие остатки насыщенных жирных кислот) отличаются значительной стойкостью; с трудом омыляются, стойки к действию кислорода воздуха.

Свойства восков определяют и пути их использования.

Они применяются в качестве электроизоляционных покрытий, являются важным исходным продуктом для получения разнообразных моющих средств, используются в косметике при изготовлении кремов и помад.

В бытовой химии воски применяются в качестве компонентов лакирующих составов, используемых для полировки паркетов, мебели и в медицинской промышленности.

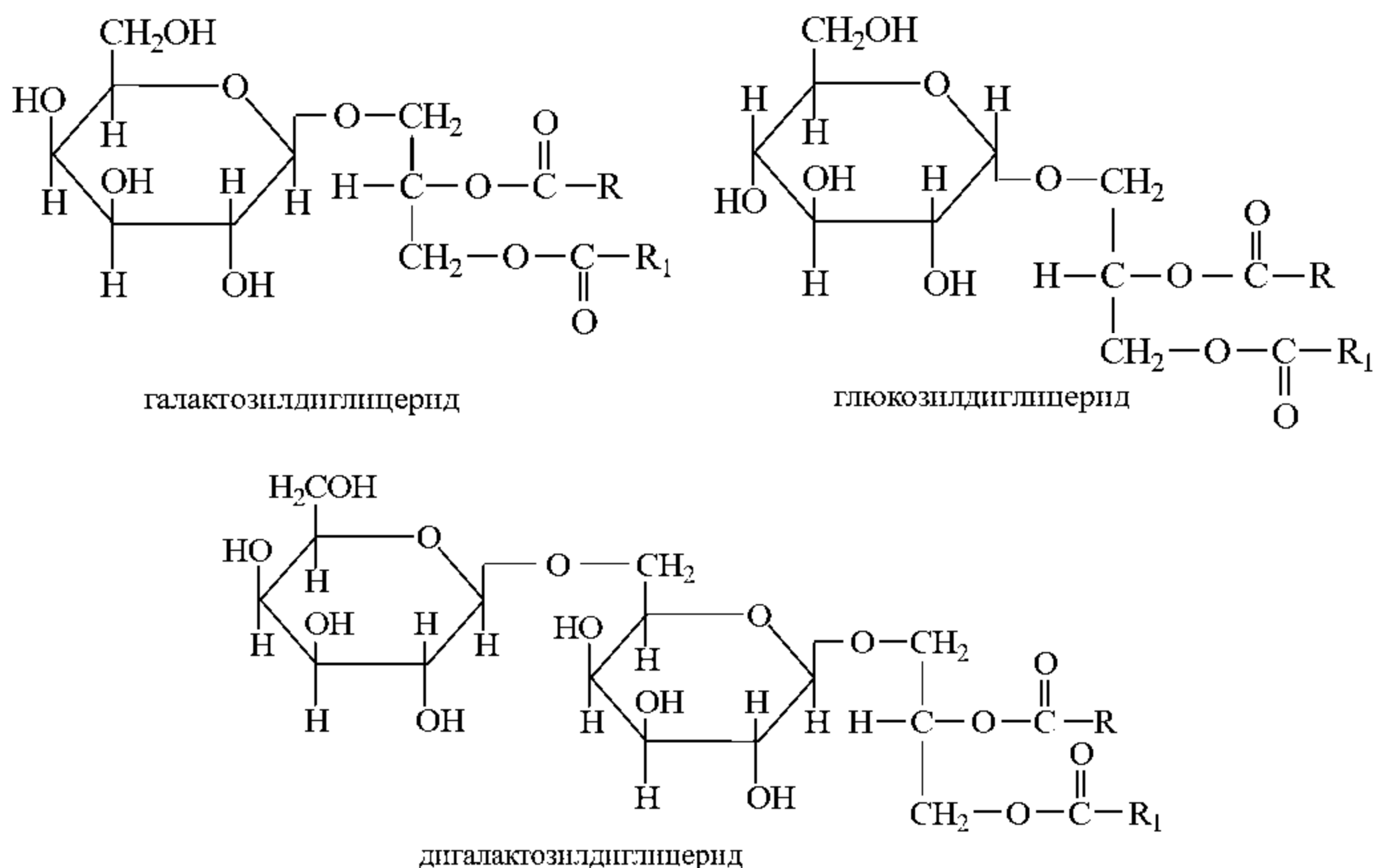
21.2.5. Гликолипиды

Гликолипидами называется большая и разнообразная группа нейтральных липидов, в состав молекулы которых входят остатки моно- и дисахаридов.

Гликолипиды широко распространены в растениях, животных и микроорганизмах.

Они выполняют функции структурных липидов, участвуя в построении мембран растений, им принадлежит важная роль в формировании клейковины пшеницы, определяющей хлебопекарное достоинство муки.

Чаще всего в построении молекулы гликолипидов участвуют D-галактоза, D-глюкоза, уроновые кислоты:



(R, R₁ — углеводородные радикалы).

21.3. Сложные липиды

21.3.1. Фосфолипиды

Фосфолипидами называется наиболее разнообразная и важная группа сложных липидов, структурными компонентами которых являются фосфорная кислота, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, альдегиды, спирты (глицерин, диолы, миоинозит, сфингозин), азотистые основания (холин, этаноламин), аминокислоты, связанные между собой сложной или простой эфирной, амидной связями.

Фосфолипиды являются обязательной составной частью растений и животных; их содержание колеблется в широких пределах.

Особенно много этих соединений в нервной и мозговой тканях (до 30%).

Среднее содержание фосфолипидов в зерне и семенах культивируемых растений составляет от 0,2 (рис) до 1,8% (соя).

Роль фосфолипидов в жизнедеятельности живого организма чрезвычайно велика.

Вместе с белками и другими соединениями они участвуют в построении мембран клеток и субклеточных структур, выполняя роль «несущих конструкций», способствуют переносу химических веществ, а также осуществляют другие функции в биохимических процессах, протекающих в живом организме.

21.3.1.1. Основные группы фосфолипидов

Фосфолипиды могут быть разделены на несколько групп в зависимости от строения «центрального» структурного фрагмента — полиола: глицерофосфолипиды, диольные фосфолипиды, сфинголипиды.

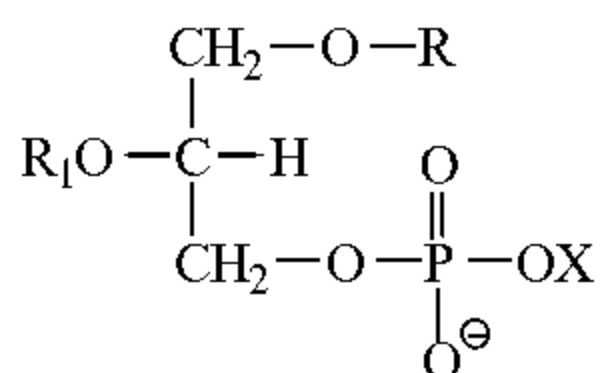
В построении молекул первой группы соединений участвует глицерин, второй группы — диолы, третьей — сфингозин.

Представители первой и третьей групп наиболее распространены и играют особо важную роль в живых организмах.

Учитывая специфичность строения сфингозина, его производные часто выделяют в самостоятельную группу сложных липидов.

1. Глицерофосфолипиды.

Общая формула глицерофосфолипидов имеет следующий вид:



(R, R₁ могут быть ацилами или алкенилами: R = -CH = CR₂, а R₁ — ацил; X = H; -CH₂-CH₂N⁺(CH₃)₃; -CH₂-CH₂NH⁺(CH₃)₂; -CH₂-CH(NH₃⁺)-COOH и другие остатки).

Следовательно, в молекуле фосфолипидов всегда имеются заместители двух типов: гидрофильные и гидрофобные.

В качестве первого выступает фосфоропроизводное, второго — высокомолекулярные ацилы или алкилы.

Условно это можно представить следующим образом (рис. 33): «голова» молекулы представляет собой остаток фосфорной кислоты с аминопроизводными, «хвост» — ацильные или алкильные радикалы.

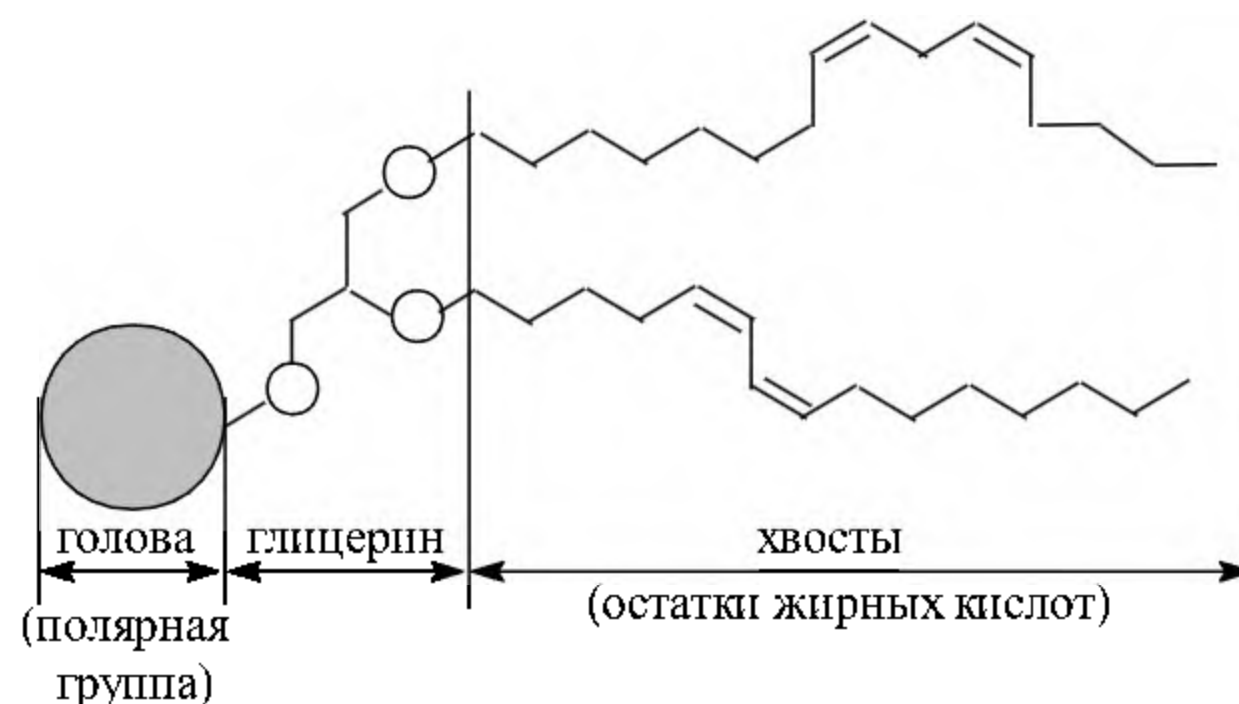


Рис. 33

Строение молекул фосфоглицеридов

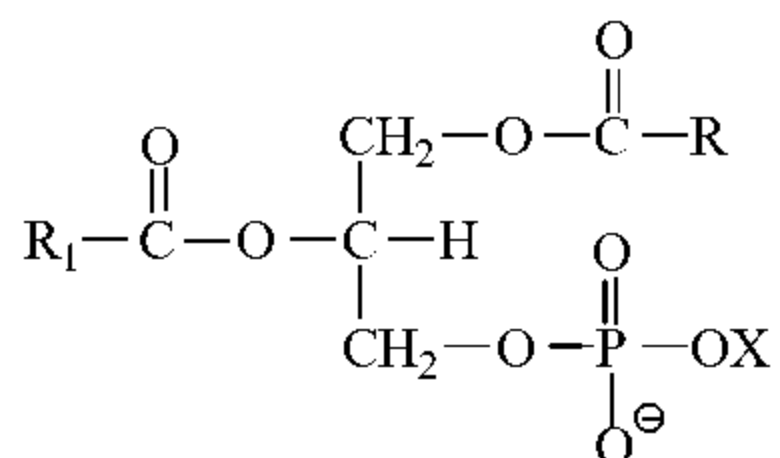
Большая часть жирных кислот фосфолипидов содержит четное число углеродных атомов, соединенных в неразветвленную цепь.

Однако содержание кислот изостроения и с нечетным числом углеродных атомов выше, чем в простых, нейтральных липидах.

Состав жирных кислот фосфолипидов растений отличается повышенным содержанием ненасыщенных кислот; животных — насыщенных.

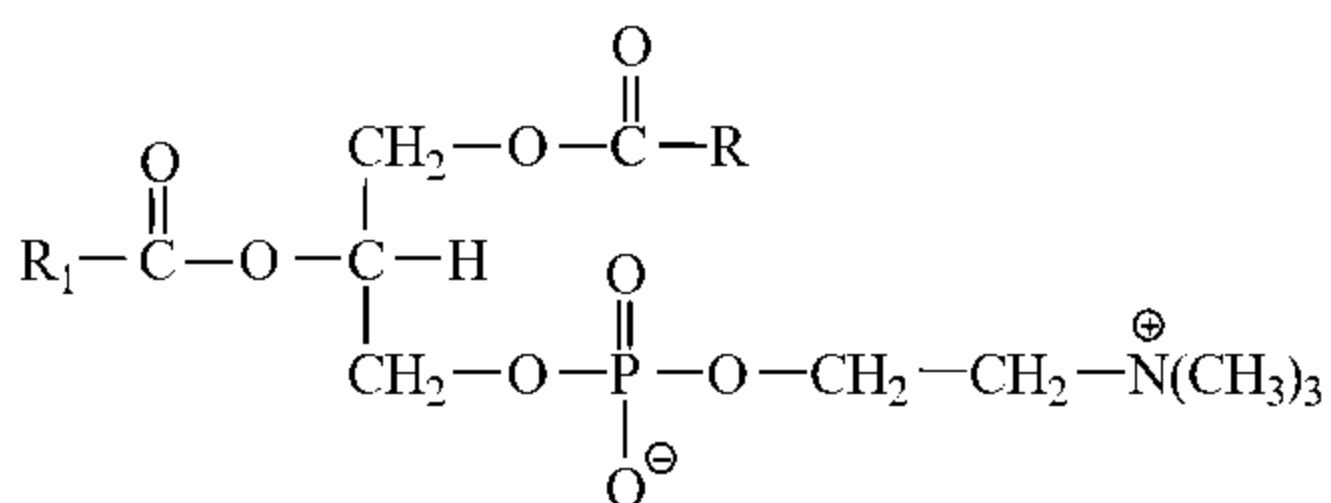
Фосфолипиды, содержащие два ацильных радикала, значительно больше распространены в природе, имеют большее народнохозяйственное и биологическое значение, чем фосфорсодержащие плазмалогены.

Широко распространенные в природе фосфатидовые кислоты входят в состав наиболее простых по строению глицерофосфолипидов:



Наиболее распространены среди фосфолипидов фосфатидилхолины и фосфатидилэтаноламины.

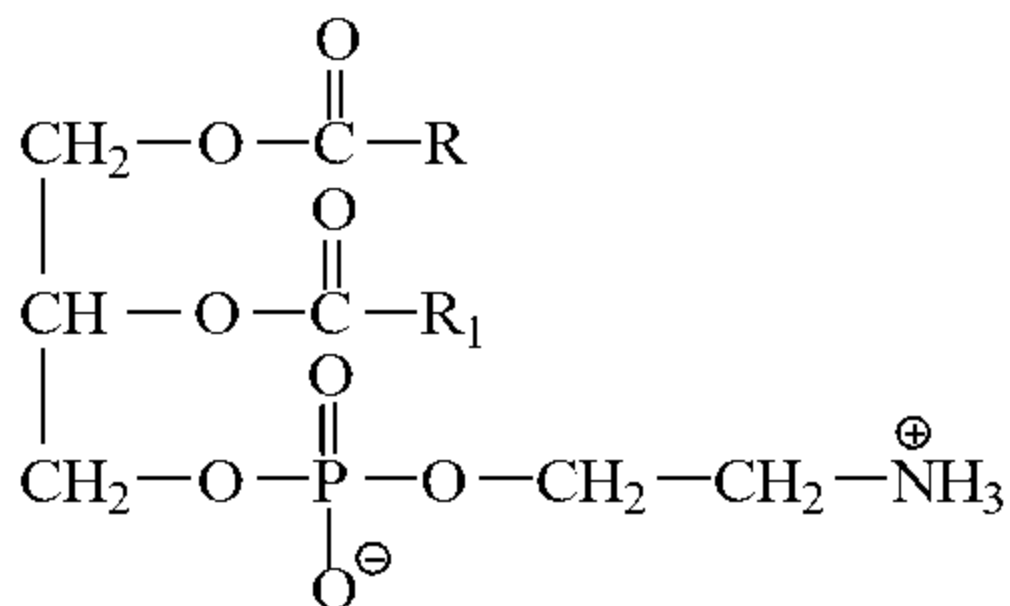
В молекуле первых X представлен остатком аминспирта — холина $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] (\text{O}^- \text{H})$:



фосфатидилхолин (лецитин)

В фосфолипидах масличных семян и животных содержание фосфатидилхолинов достигает 30–50%.

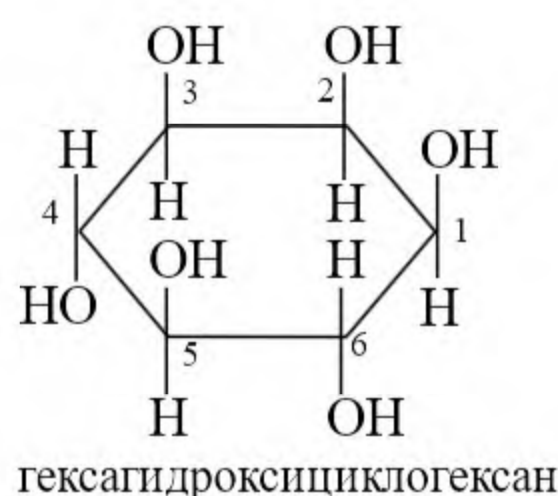
В молекуле фосфатидилэтаноламинов (их ранее называли кефалинами) содержится остаток этаноламина $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$:



фосфатидилэтаноламин

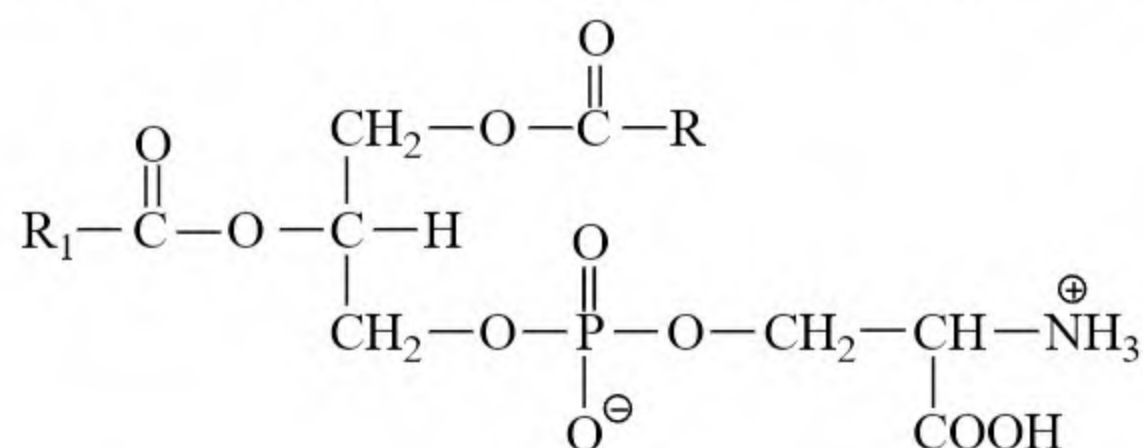
Содержание фосфатидилэтаноламинов в фосфолипидах масличных семян и животных тканях достигает 20–25%.

В фосфатидилинозитах X представлен остатком циклического спирта гексагидроксициклогексана (инозит). Из восьми его возможных изомеров в фосфатидилинозитах обнаружена только одна форма — миоинозит:

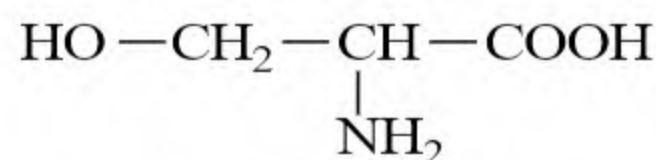


В молекулах фосфатидилинозитов может содержаться один (монофосфатидилинозит) или несколько остатков миоинозита.

В состав другой группы фосфолипидов входит фосфатидилсерин:



Среди продуктов его гидролиза обнаружена аминокислота серин:



В тканях живых организмов фосфатидилсерины присутствуют в виде солей калия, натрия и магния.

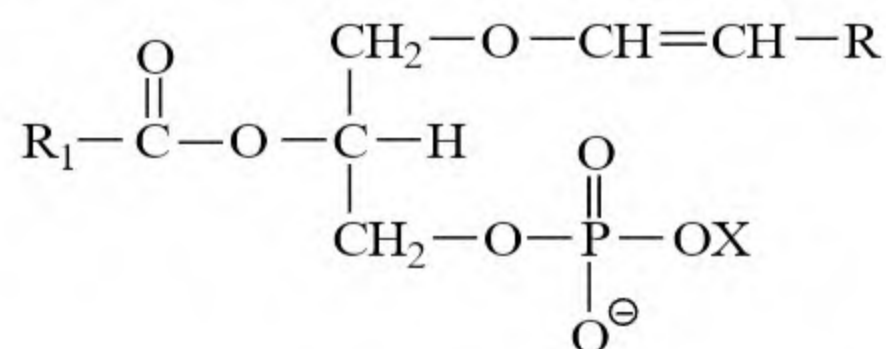
2. Фосфорсодержащие плазмалогены.

Эта группа соединений присутствует главным образом в фосфолипидах животных и человека.

На их долю приходится до 30–40% фосфолипидов мозга, сердечной мышцы.

Обнаружены они в составе растений, микроорганизмов.

Строение веществ может быть представлено следующей формулой:



(R, R₁ — углеводородные радикалы; X = —CH₂—CH₂—N⁺(CH₃)₃; —CH₂—CH₂—N⁺H₃)

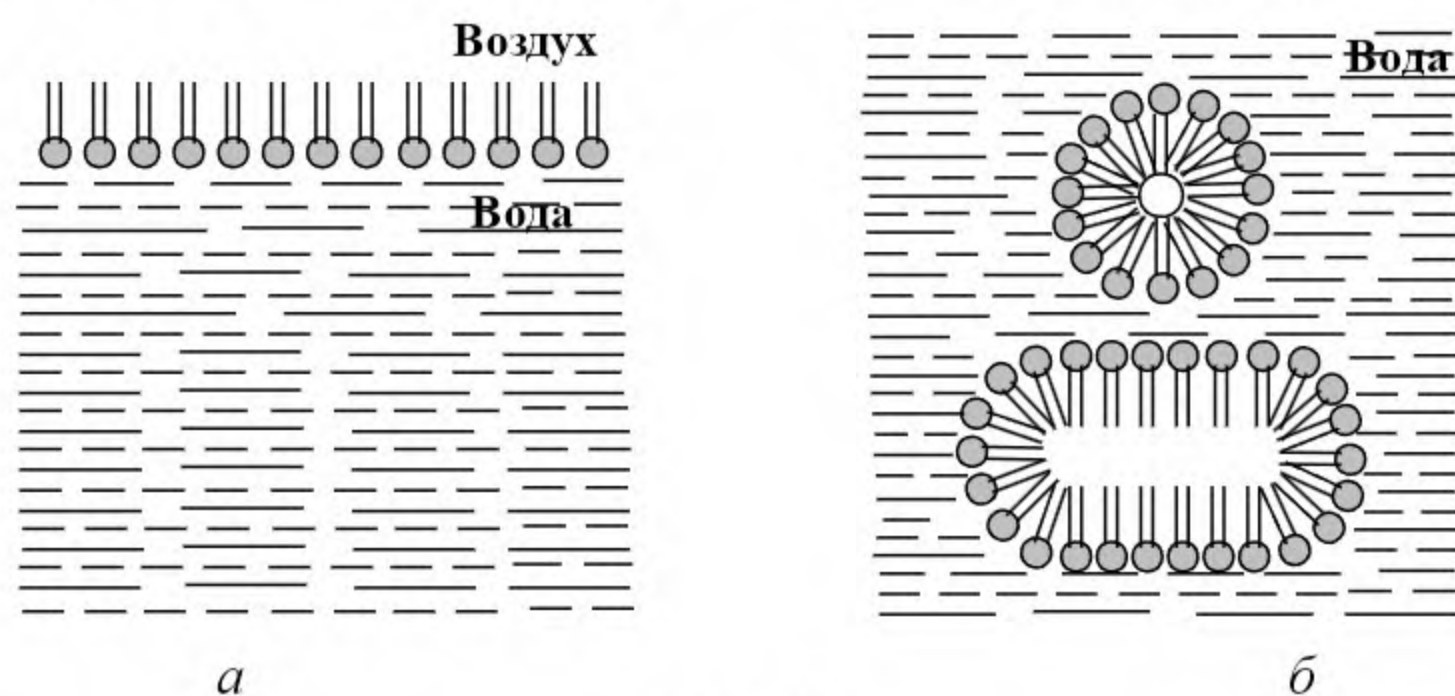


Рис. 34

Устойчивые системы «фосфолипид — вода»:

a — на границе «вода — воздух»; *б* — в воде.

21.3.1.2. Свойства, получение и применение фосфолипидов

Фосфолипиды — бесцветные вещества без запаха, хорошо растворимы в диэтиловом эфире, хлороформе, плохо — в ацетоне.

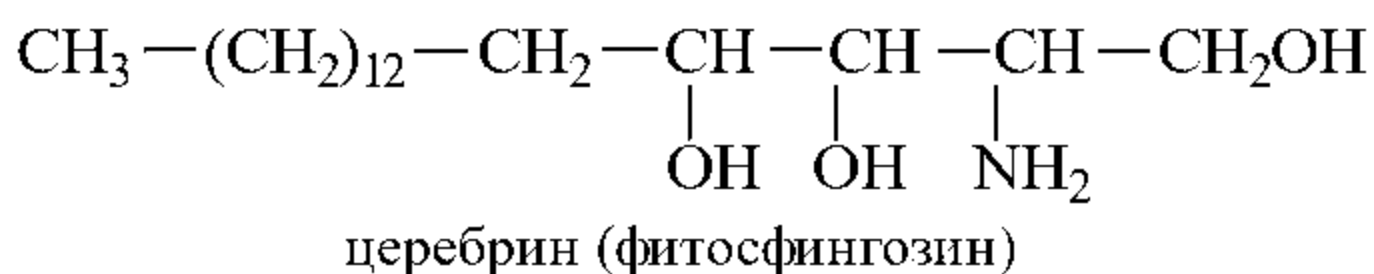
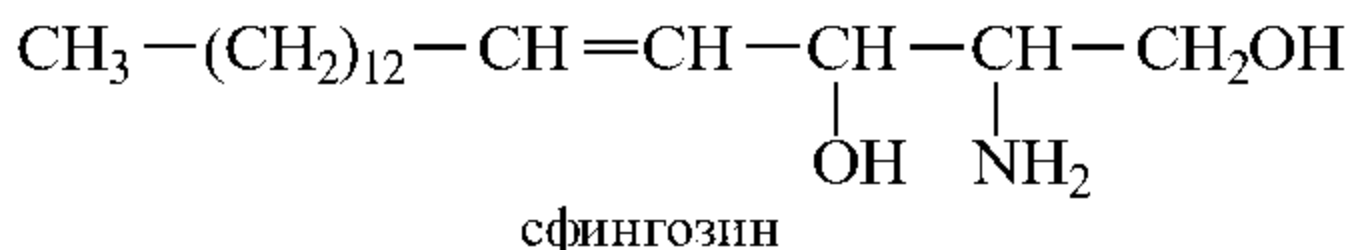
В водных растворах молекулы фосфолипидов вследствие поверхностной активности располагаются на поверхности, образуя мономолекулярный слой, причем гидрофобные части молекулы направлены наружу, а гидрофильные — внутрь, или образуют мицеллы (рис. 34).

В промышленности фосфолипиды получают в качестве побочного продукта при производстве растительных масел.

Фосфолипиды нашли широкое применение в медицине и в ряде отраслей пищевой промышленности (хлебопекарной, кондитерской, масложировой) в качестве улучшителей и эмульгаторов.

21.3.2. Сфинголипиды

Сфинголипидами называется группа сложных липидов, основой молекулы которых являются алифатические аминоспирты, из которых наиболее распространены сфингозин и церебрин:



С этим основным структурным стержнем молекулы связаны другие структурные компоненты сфинголипидов: азотистые основания, фосфорная кислота, жирные кислоты, аминокислоты, монозы.

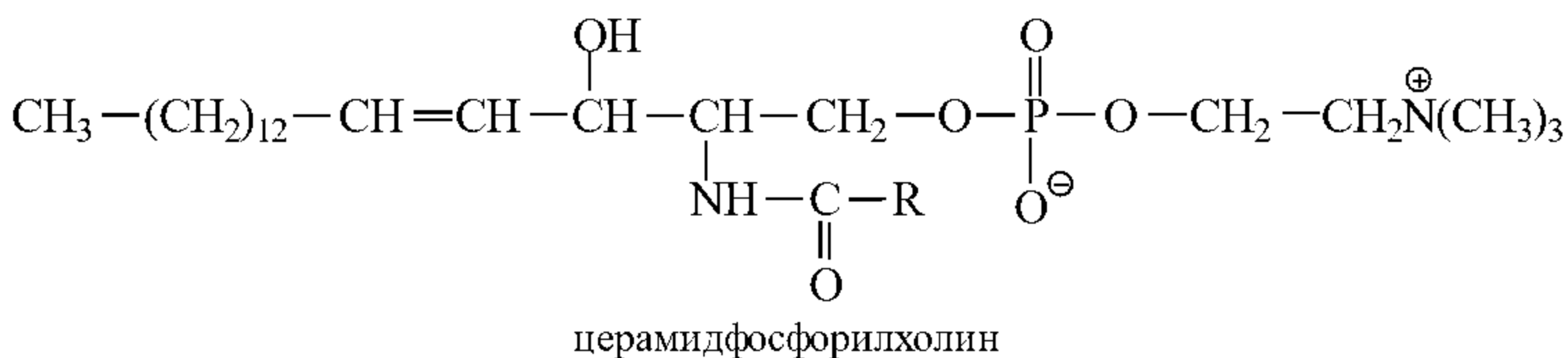
Сфинголипиды делятся на две большие группы: фосфорсодержащие (фосфосфинголипиды) и углеводсодержащие сфинголипиды (гликосфинголипиды).

Сфинголипиды широко представлены в живом организме, участвуют в построении мембран, в сложных процессах, связанных с нервной деятельностью животных.

Интересно, что содержание фосфорсодержащих сфинголипидов в организме животных увеличивается по мере эволюции их нервной системы: у млекопитающих их до 10% от суммы липидов, у рыб — 1–2%.

21.3.2.1. Фосфосфинголипиды

Большая часть фосфорсодержащих сфинголипидов — соединения, содержащие остатки холина:



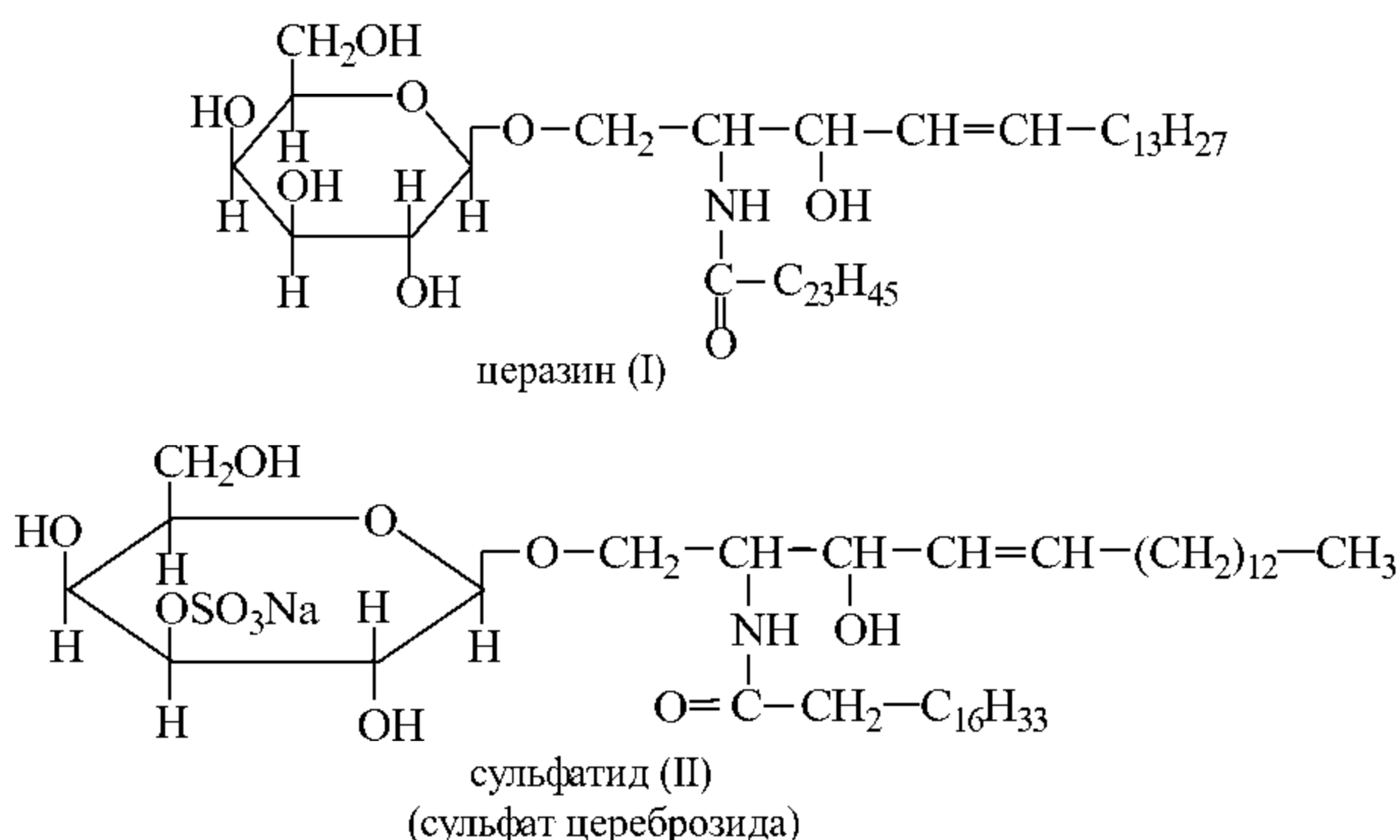
(R — углеводородный радикал).

В состав фосфосфинголипидов входят остатки только насыщенных (пальмитиновая, стеариновая, лигноцериновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$) или моноеновых кислот (нервоновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$).

Отличительной особенностью химического поведения этой группы сфинголипидов является их относительная устойчивость к щелочному и кислотному гидролизу; по своим физическим свойствам это бесцветные кристаллические вещества, обладающие оптической активностью.

21.3.2.2. Гликофинголипиды

Эта группа включает несколько типов соединений: цереброзиды (I), сульфолипиды (II) и некоторые другие:



Молекулы цереброзидов (I) состоят из остатков жирных кислот, гексоз и сфингозина. Соединения этой группы входят в состав липидов мозга.

Сульфолипиды (II) обладают кислотными свойствами за счет наличия в молекуле сульфогруппы, в живом организме присутствуют в виде солей.

21.4. Анализ липидов

Анализ липидов и продуктов их превращения, учитывая особенности их состава, является сложной задачей, требующей применения наряду с химическими методами современных физико-химических методов исследования (хроматографии, спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и т. д.).

Изучение липидов начинается с их выделения; наиболее эффективно это удается осуществить, экстрагируя липиды органическими растворителями (диэтиловый эфир, бензин) или их смесями (хлороформ + метанол).

В живом организме часть липидов связана с белками и углеводами, образуя разнообразные по сложности и прочности комплексы и соединения.

Растворители обладают неодинаковой способностью разрушать эти комплексы и выделять липиды, поэтому состав липидов до известной степени зависит от выбора растворителя.

В практике пищевой промышленности состав и качество жиров и масел характеризуют с помощью разнообразных «чисел», подразумевая под ними расход определенных реагентов на реакции с жиром.

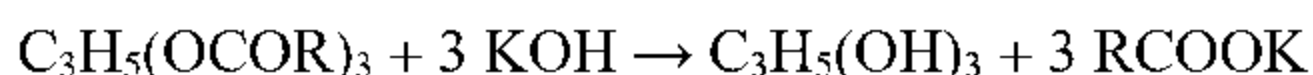
Наибольшее значение имеют числа: кислотное, омыления, йодное.

Кислотным числом называется показатель, характеризующий количество свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.

Учитывая, что хранение пищевых продуктов, содержащих жиры и масла, всегда сопровождается гидролизом последних, по величине кислотного числа можно до известной степени судить об их качестве.

В заводской практике кислотное число используется при расчете количества щелочи, необходимого для щелочной рафинации жиров и масел.

Число омыления равно количеству миллиграммов гидроксида калия, необходимого для омыления глицеридов и нейтрализации свободных жирных кислот в 1 г жира или масла:



Триацилглицерин

По числу омыления можно судить о средней молекулярной массе входящих в состав жира жирных кислот и определить количество щелочи, необходимое для омыления жира.

Йодное число — показатель, характеризующий непредельность жирных кислот, входящих в состав жира.

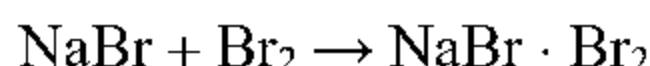
Оно выражается в процентах йода, эквивалентного галогену, присоединяющемуся к 100 г жира.

Существует несколько методов определения йодного числа.

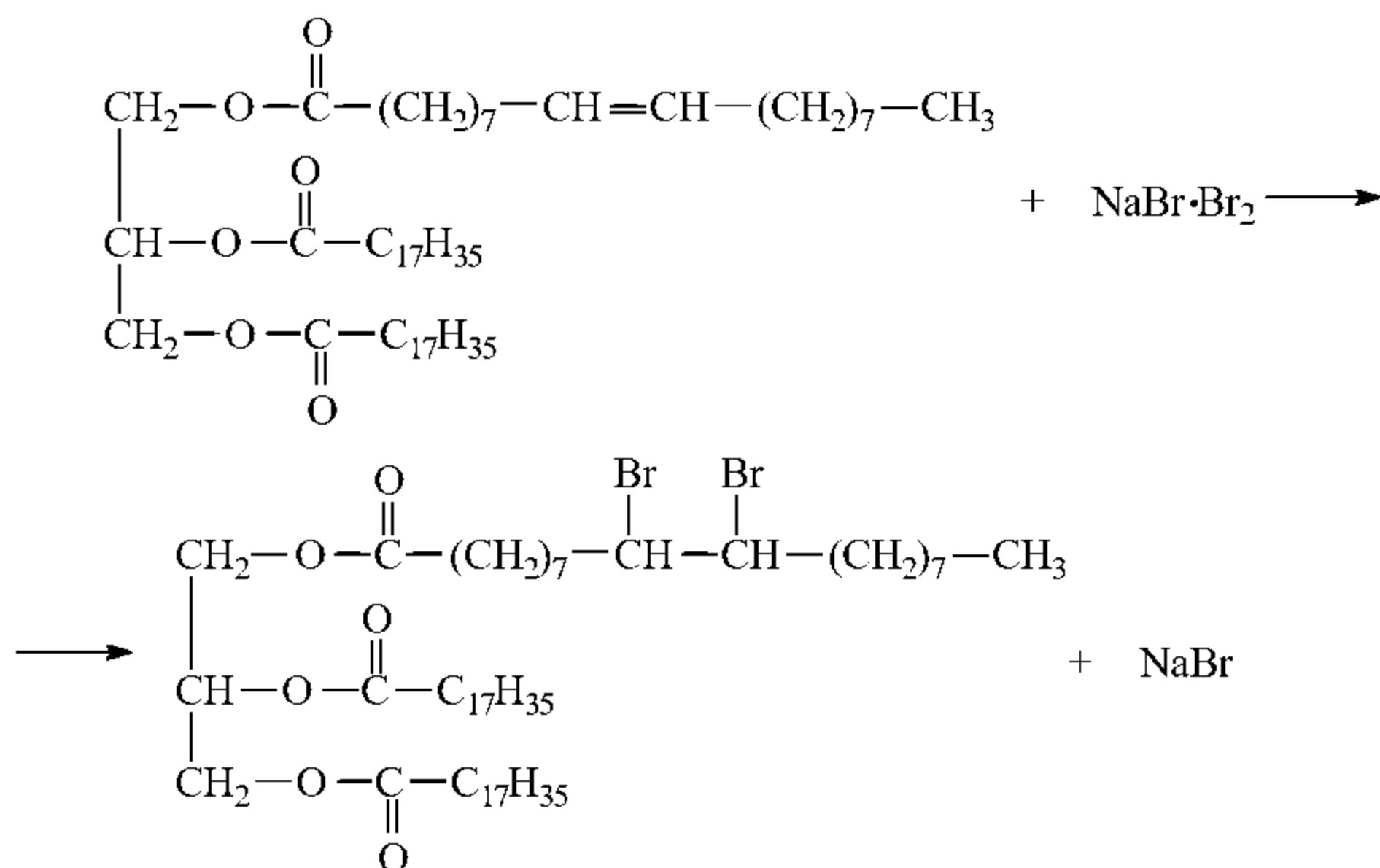
Одним из наиболее распространенных является бромометрический метод.

При этом применяется раствор брома в безводном метиловом спирте, насыщенном бромидом натрия.

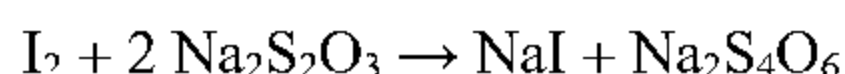
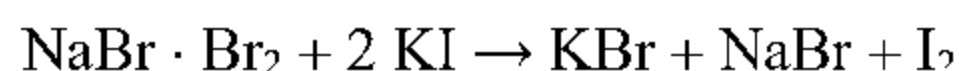
Бром образует непрочное комплексное соединение с NaBr:



Отщепляясь, бром реагирует с ненасыщенными глицеридами:



Количество непрореагировавшего брома определяют йодометрически:



Зная исходное количество брома, можно легко вычислить йодное число жира.

Йодное число применяется для определения вида жира, способности его к высыханию, расчета потребного количества водорода на его гидрогенизацию.

Для детального изучения липиды разделяют на отдельные классы, каждый из которых подвергают дальнейшему исследованию.

В зависимости от особенностей изучаемого класса соединений применяются различные методы, они подробно описаны в специальной литературе.

ГЛАВА 22. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклическими соединениями называют насыщенные, ненасыщенные или ароматические карбоциклы, в которых один или несколько атомов углерода кольца замещены на атомы других элементов (гетероатомы).

В качестве гетероатомов обычно выступают азот, кислород и сера.

Замена углерода на более электроотрицательные элементы с неподеленными парами электронов изменяет строение и свойства карбоциклических соединений.

В свою очередь, свойства гетероатома зависят от природы связей циклической системы.

22.1. Классификация

Гетероциклические соединения разнообразны по строению и свойствам и имеют сложную классификацию.

По ненасыщенности углерод-углеродных связей гетероциклы подразделяются на насыщенные, ненасыщенные и ароматические.

Свойства насыщенных гетероциклов (циклические простые эфиры, лактоны гидроксикислот, лактамы аминокислот, ангидриды и имиды двухосновных кислот и другие соединения) в основном определяются наличием и природой гетероатома, почти не отличаются от химических свойств соответствующих ациклических соединений и рассматриваются в соответствующих разделах алифатического ряда.

Свойства ненасыщенных гетероциклов отличаются от свойств ациклических непредельных соединений и в значительной степени зависят от взаимного расположения двойной связи и гетероатома. В гетероциклах с рядом расположенными гетероатомом и двойной связью наблюдается эффект $n-\pi$ -сопряжения, определяющий особые свойства молекулы.

Ненасыщенные гетероциклы с сопряженными двойными связями и количеством электронов π -системы в соответствии с правилом Хюккеля называют ароматическими гетероциклическими соединениями. Такие гетероциклы образуют обширную группу веществ, напоминающих своим строением, устойчивостью и химическими свойствами ароматические углеводороды.

Гетероциклические соединения классифицируют по числу атомов в цикле (три, четыре, пять, шесть и более), по природе и числу гетероатомов.

В особую группу выделяют гетероциклы с конденсированными ядрами.

22.2. Номенклатура

Для построения названий гетероциклических соединений используются тривиальная и систематическая ИЮПАК номенклатуры.

Простейшие по строению и наиболее распространенные гетероциклы называют в соответствии с тривиальной номенклатурой.

При использовании номенклатуры ИЮПАК следует отметить, что для наиболее известных гетероциклических соединений оставлены тривиальные названия, и их структуры могут быть использованы для составления названий молекул более сложного строения: фуран, тиофен, пиррол, индол, пиридин, хинолин, изохинолин, имидазол, пиразол и некоторые другие.

Названия всех остальных гетероциклов, согласно номенклатуре ИЮПАК, составляются из приставки, корня и суффикса.

В приставке отражаются природа и количество гетероатомов, в корне — размер цикла, в суффиксе — степень насыщенности цикла.

Наиболее распространенные гетероатомы обозначаются следующими приставками: кислород — окса-, сера — тиа-, азот — аза-. Окончание приставки -а опускается перед следующей гласной буквой.

Если в цикле содержится более одного гетероатома, то они перечисляются в порядке O, S, N (например, оксатиа-, оксаза-, тиаза-). Если в гетероцикле имеется несколько одинаковых гетероатомов, то перед приставкой соответствующего атома ставится умножающая приставка (ди-, три-, тетра- и т. д.).

Размер кольца обозначается корнем -ир- для 3-членного цикла, -ет- — 4-членного, -ол- — 5-членного, -ин- — 6-членного.

Суффиксом безазотистых насыщенных гетероциклов является -ан-, азотистых — -идин-.

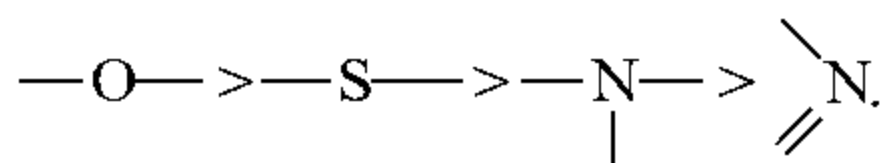
Ненасыщенные безазотистые гетероциклы имеют суффикс -ен-, азотистые — -ин-, но для 4-, 5- и 6-членных циклов эти суффиксы опускаются.

В насыщенных азотсодержащих гетероциклах с размером цикла 6 и более насыщенность обозначается не суффиксом, а приставкой пергидро- к названию соответствующего ненасыщенного гетероцикла.

В гетероциклах с одним гетероатомом нумерацию начинают с гетероатома, а направление нумерации определяется заместителями.

Если в цикле больше одного гетероатома, то нумерация идет в порядке их перечисления в названии: O, S, N.

Если гетероцикл содержит насыщенный и ненасыщенный атом азота, то наименьший номер получает насыщенный атом азота, т. е. соблюдается следующий порядок нумерации:



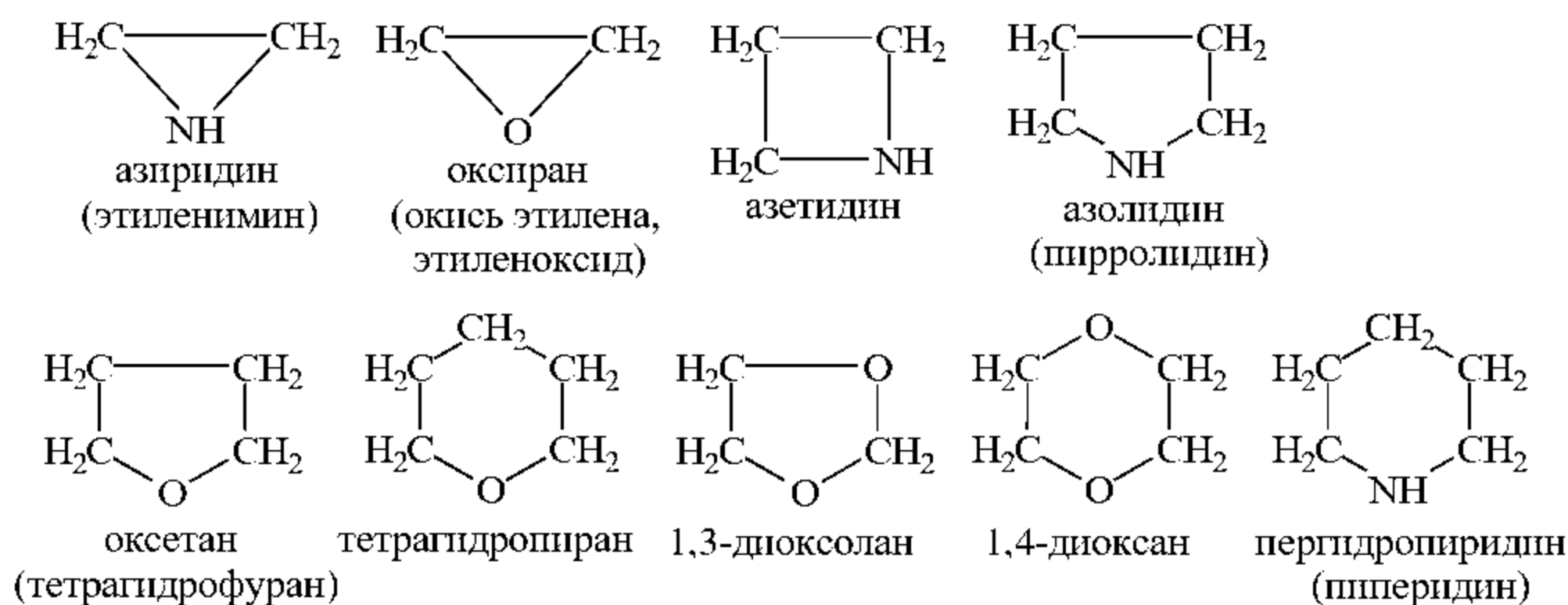
В пятичленных гетероциклах положения заместителей у рядом стоящих атомов углерода (положения 2 и 5) иногда обозначают α и α' , у следующих атомов углерода (положения 3 и 4) — β и β' .

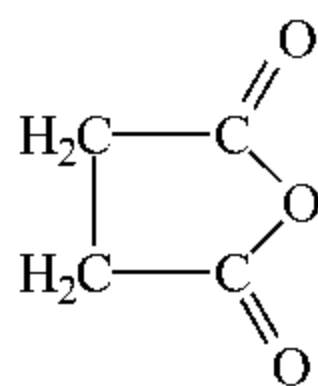
В шестичленных гетероциклах положения 2 и 6 обозначают α и α' , 3 и 5 — β и β' , 4 — γ .

Гетероциклы с конденсированными ароматическими ядрами обычно имеют специальные названия, но могут именоваться как производные соответствующего гетероциклического соединения с использованием приставки бензо- или нафто- и указанием порядковых номеров атомов углерода родоначального цикла, связанных с ароматическим ядром.

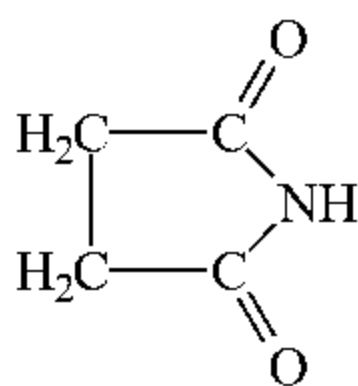
Отдельные примеры гетероциклических соединений представлены ниже:

а) насыщенные гетероциклические соединения;

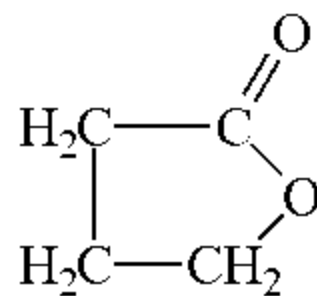




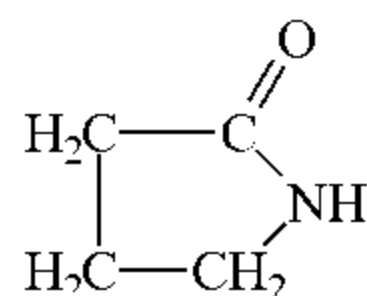
ангидрид
янтарной
кислоты



имид
янтарной
кислоты

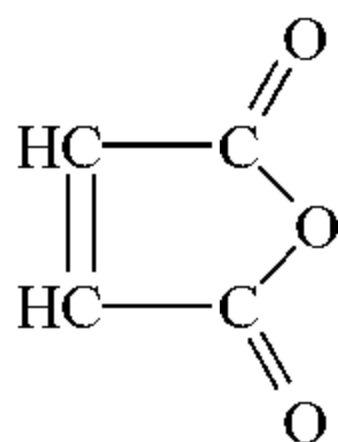


лактон γ-гидрокси-
масляной кислоты

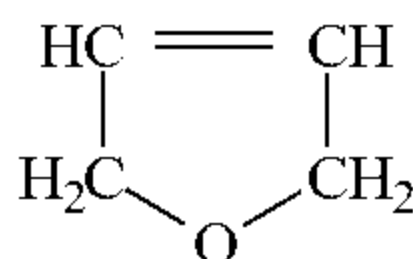


лакта́м γ-амино-
масляной кислоты

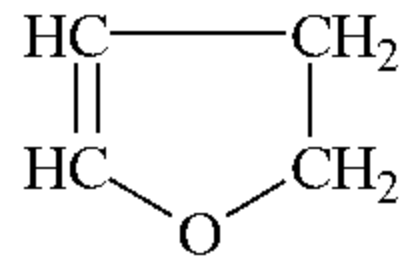
б) ненасыщенные гетероциклические соединения;



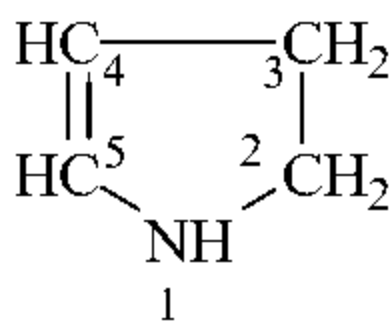
ангидрид
малеиновой
кислоты



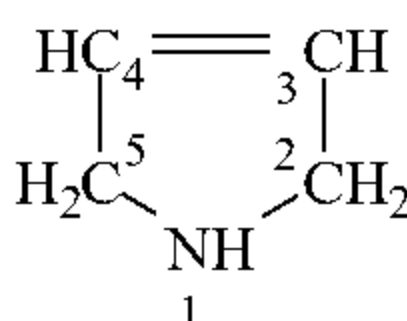
2,5-дигидрофуран



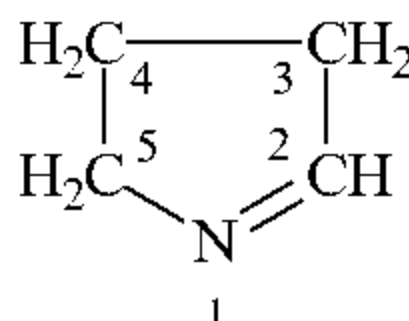
2,3-дигидрофуран



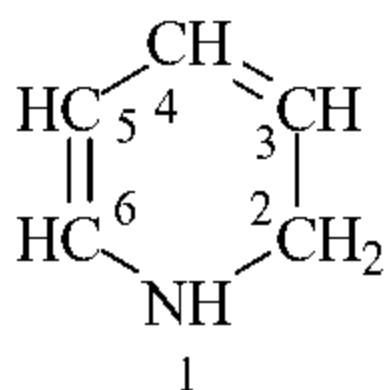
2,3-дигидропирро́л



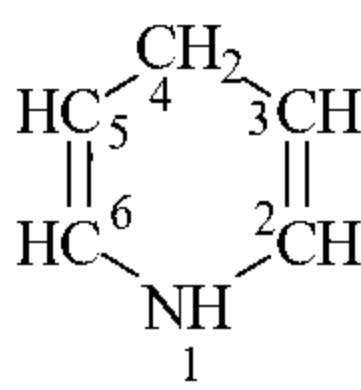
2,5-дигидропирро́л



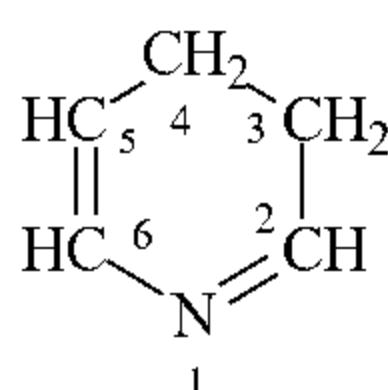
3,4-дигидропирро́л



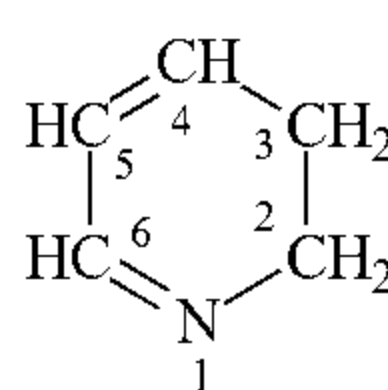
1,2-дигидро-
пиридин



1,4-дигидро-
пиридин

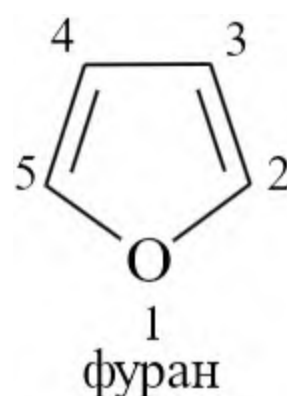


3,4-дигидро-
пиридин

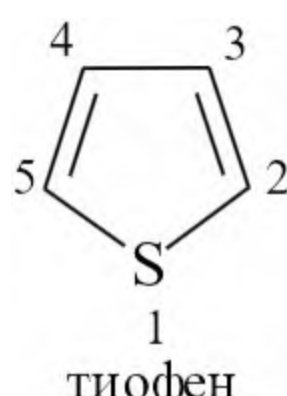


2,3-дигидро-
пиридин

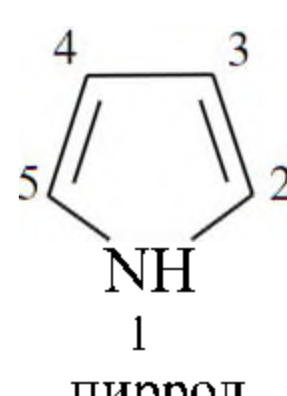
в) ароматические гетероциклические соединения.



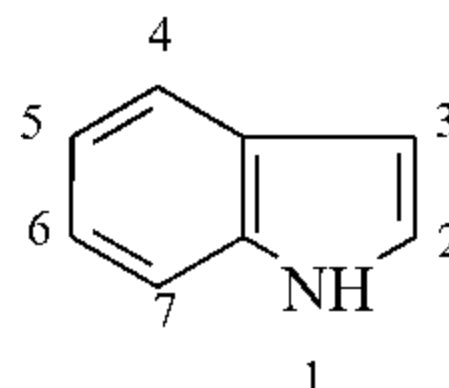
фуран



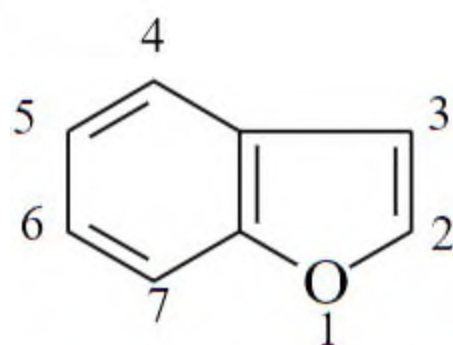
тиофен



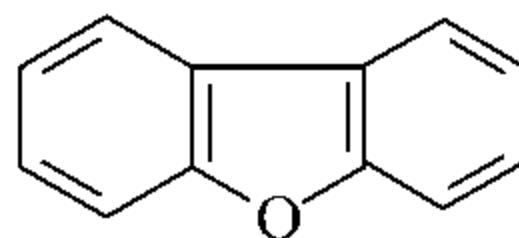
пирро́л



бензопирро́л
(индо́л)



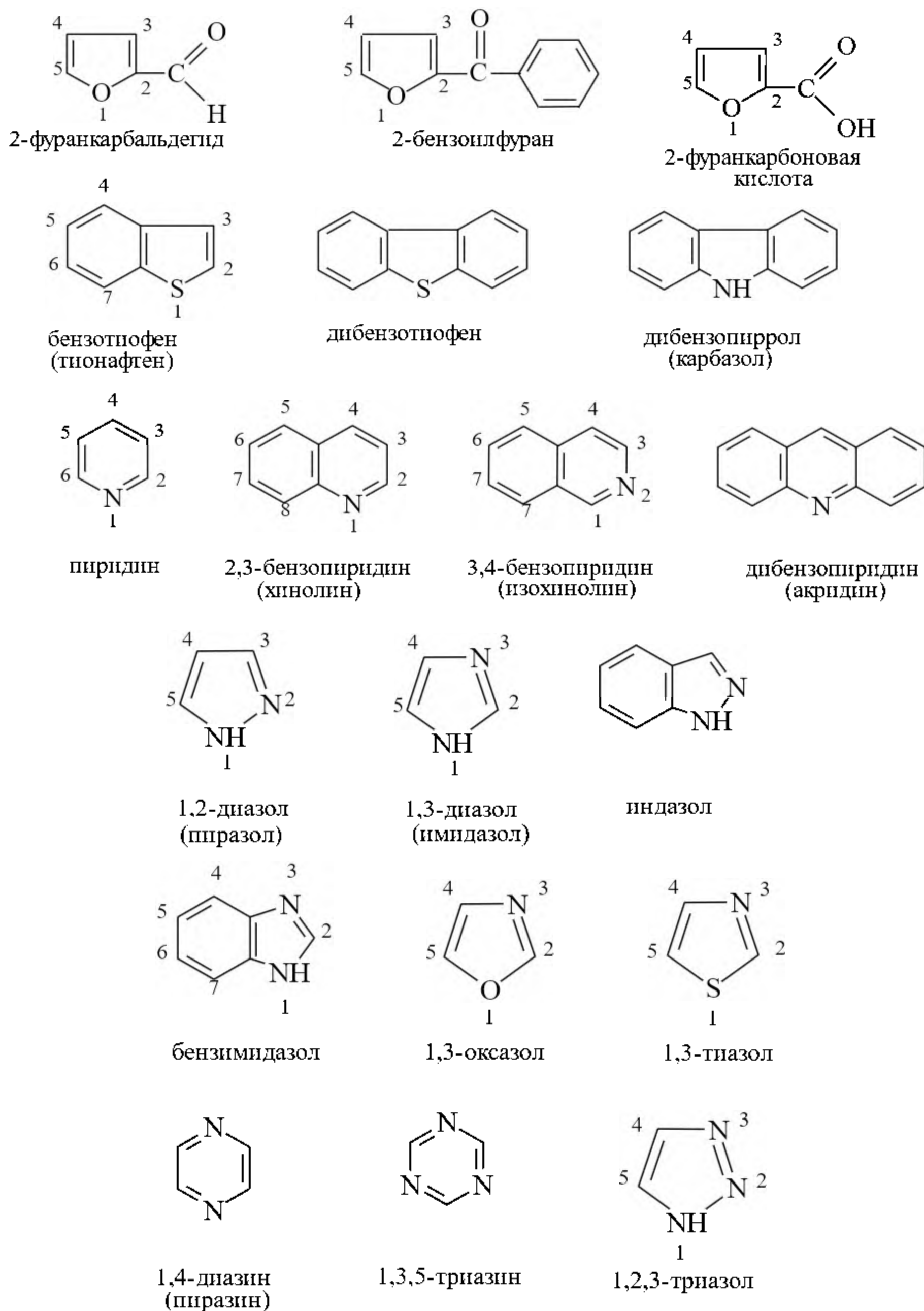
2,3-бензофуран
(кума́рон)



дибензофуран

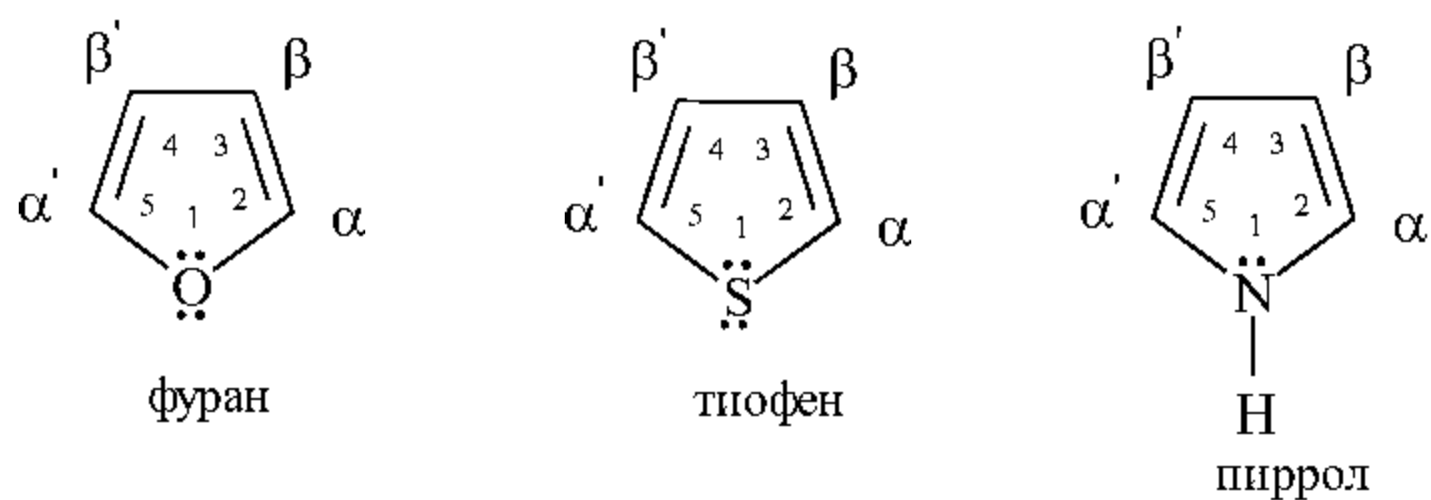


3,4-бензофуран
(изобензофуран)



22.3. Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом

Наиболее важными представителями этих соединений являются фуран, тиофен и пиррол:



22.3.1. Строение

Молекулы фурана, тиафена и пиррола имеют плоское строение, содержат атомы углерода и гетероатомы в sp^2 -гибридизированном состоянии и изоэлектронны циклопентадиенил-аниону.

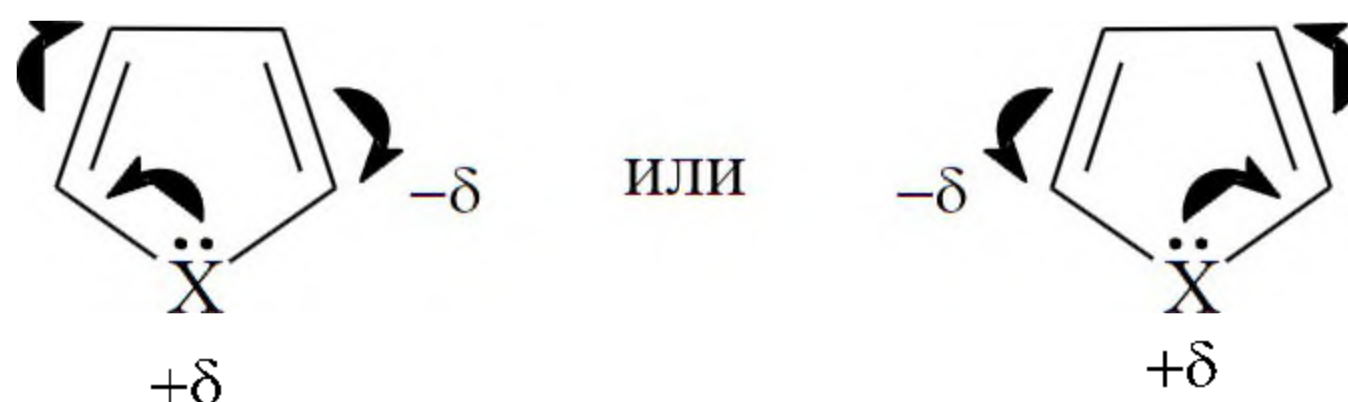
Однако из-за наличия в цикле электроотрицательных гетероатомов они не имеют радиальной симметрии.

Образование σ -связей происходит за счет перекрывания гибридных орбиталей атомов углерода между собой (C–C-связи) или гибридных орбиталей углерода и гетероатома (C–O-, C–S- и C–N-связи).

Связи C–H образованы перекрыванием гибридных орбиталей атомов углерода с s -орбиталями водорода, N–H (в пирроле) — орбиталей атомов азота и водорода.

Не вступившие в гибридизацию одноэлектронные p -орбитали четырех атомов углерода перекрываются с дублетом электронов p -орбитали гетероатома с образованием 6-электронной π -системы, обладающей ароматическими свойствами в соответствии с правилом Хюккеля ($4n + 2$ при $n = 1$).

Неподеленная пара электронов гетероатома выступает в качестве электронодонора, увеличивая π -электронную плотность атомов углерода в наибольшей степени в α - и α' -положениях кольца:



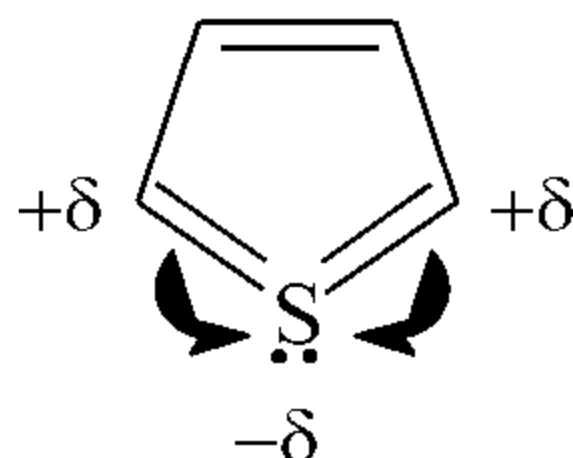
Степень циклического сопряжения π -связей гетероциклов зависит от величины +М-эффекта гетероатома, определяемого его электроотрицательностью и размерами p -орбитали с дублетом электронов (концентрацией электронной плотности орбитали).

Среди рассматриваемых гетероатомов +М-эффект уменьшается в ряду:



При распределении π -электронной плотности в молекуле тиафена необходимо учитывать возможность участия вакантных d -орбиталей атома серы.

В молекуле тиафена появление положительного заряда на атомах углерода кольца из-за –М-эффекта атома серы компенсирует отрицательный заряд +М-эффекта гетероатома и уменьшает скорость реакций электрофильного замещения в тиафене по сравнению с фураном и пирролом:



Однако распределение общей электронной плотности на атомах молекул определяется поляризацией не только π -, но и σ -связей.

В пирроле распределение электронов в основном определяется положительным мезомерным эффектом, и поэтому наблюдаемый дипольный момент молекулы (1,55–2,15 D в зависимости от растворителя) направлен от атома азота к кольцу, а связь N–H обладает кислотными свойствами.

Поляризация связей молекул тиафена, и особенно фурана, в наибольшей степени определяется индукционным эффектом, и поэтому дипольные моменты (0,52 D — для тиафена и 0,71 D — для фурана) направлены в сторону гетероатома, а не участвующая в n - π -сопряжении неподеленная пара электронов sp^2 -орбитали атома кислорода обуславливает основные свойства фурана.

В химических реакциях эффекты сопряжения в наибольшей степени определяют внутреннюю энергию промежуточных частиц, поэтому роль мезомерной поляризации гетероцикла увеличивается (динамический фактор реакции).

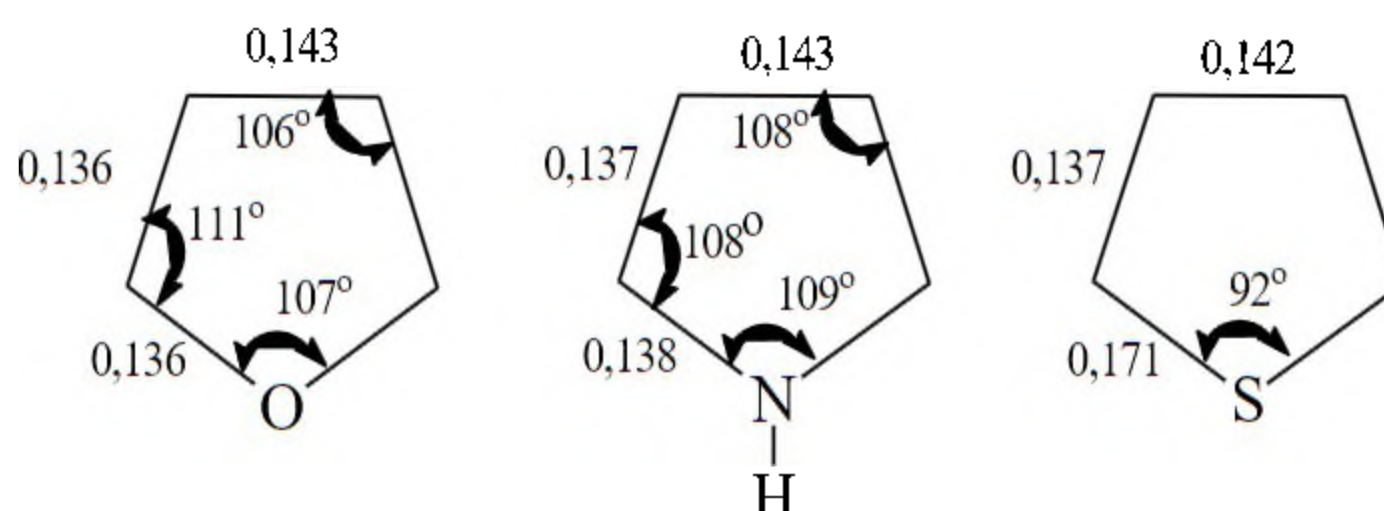
Энергии сопряжения π -связей гетероциклов отражают вклад гипотетических структур в распределении π -электронной плотности и имеют следующие значения (кДж/моль):

фуран — 92,4; пиррол — 109,2; тиафен — 130,2; бензол — 150,6.

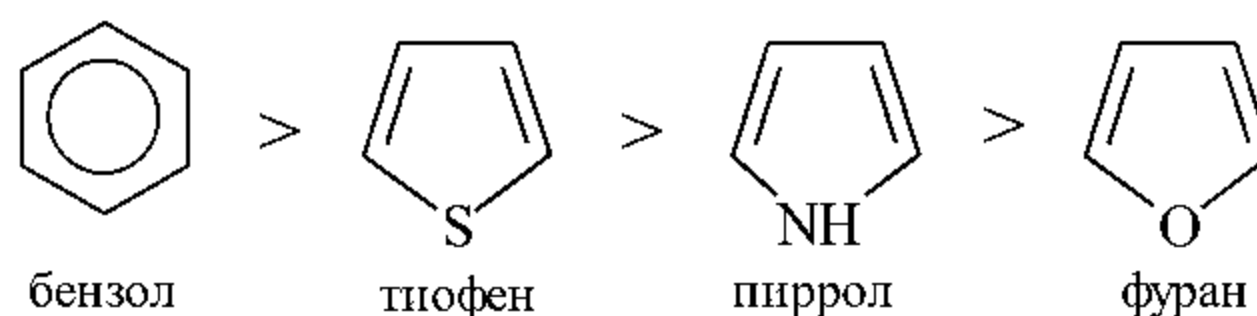
Таким образом, по значению энергии сопряжения (делокализации π -электронов) тиафен обладает наибольшей ароматичностью, чем фуран и пиррол, и приближается по свойствам к бензолу.

Распределение электронной плотности и природа гетероатома (электроотрицательность, размеры) существенно влияют на геометрию молекул.

По данным рентгеноструктурного анализа, рассматриваемые гетероциклы имеют следующие значения длин связей (нм):



На основании изложенного материала следует, что ароматические свойства гетероциклов уменьшаются в ряду:



Необходимо иметь в виду, что уменьшение энергии делокализации, неравномерное распределение электронной плотности приводят к уменьшению прочности цикла и в присутствии ионогенных реагентов гетероциклические соединения размыкают и рециклизуют кольцо.

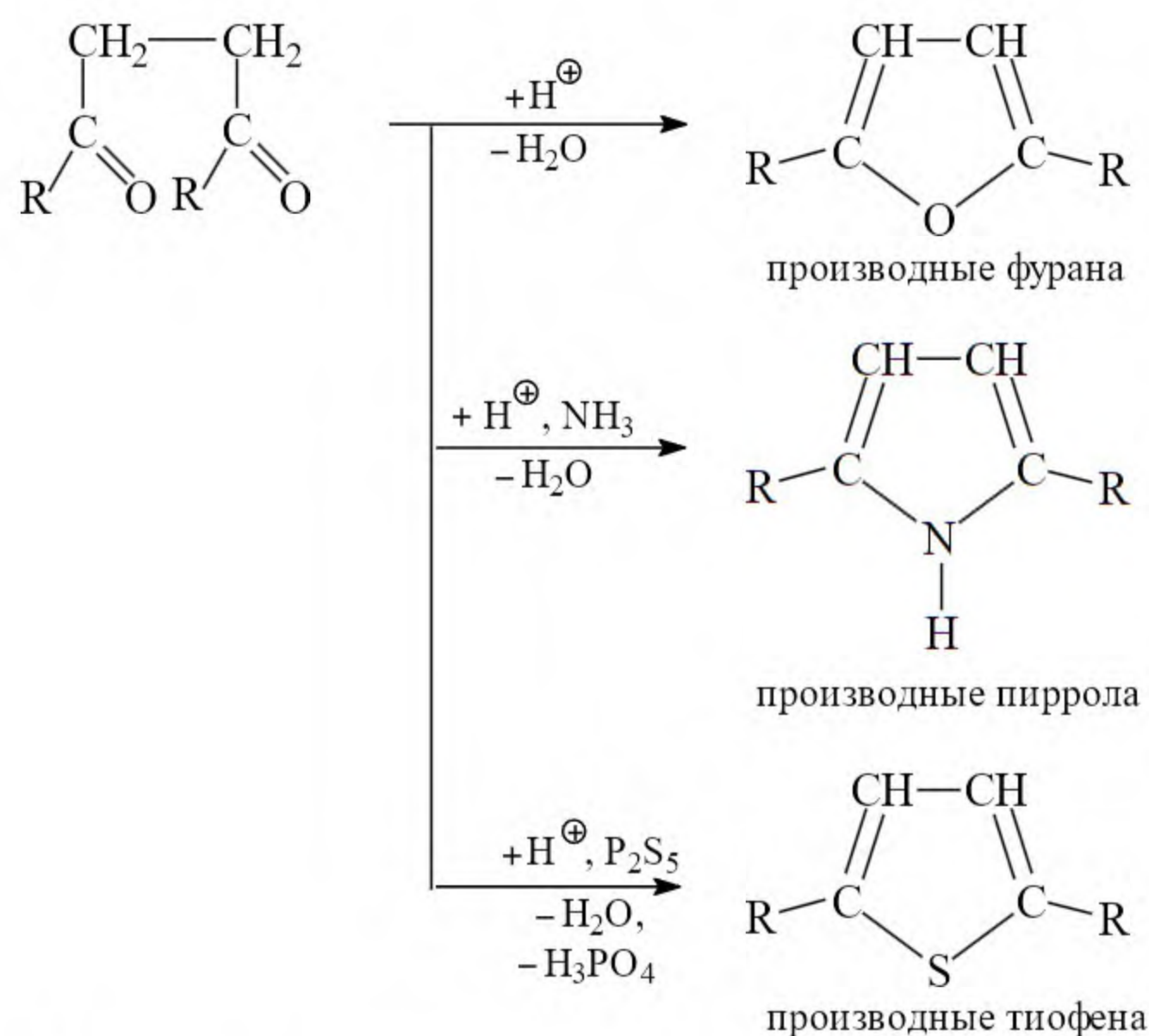
22.3.2. Основные способы получения

22.3.2.1. Циклизация 1,4-дикарбонильных соединений

Этот метод является одним из наиболее общих способов синтеза пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом.

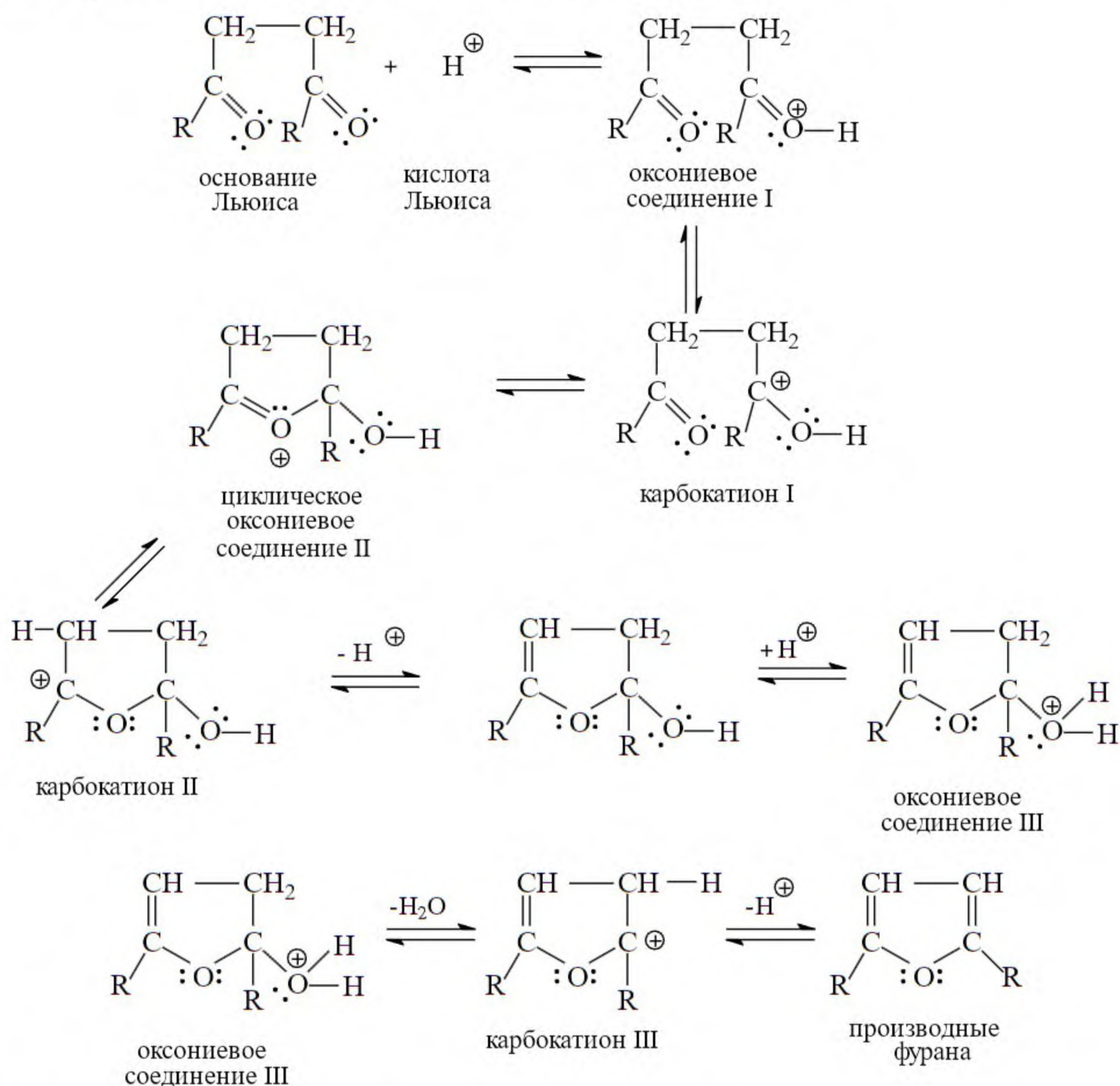
1,4-Дикарбонильное соединение может быть диальдегидом, альдегидкетон, дикетоном, дикарбоновой кислотой или кетокислотой.

При нагревании этих соединений с дегидратирующим агентом кислотного типа (H_2SO_4 , P_2O_5 и др.) образуются производные фурана; при проведении дегидратации в среде аммиака — производные пиррола; в присутствии фосфорных соединений серы — производные тиафена:



Образование фурана происходит с промежуточным образованием на первом этапе реакции оксониевого соединения I, изомеризующегося далее в карбокатион I.

Электрофильный карбокатион I за счет внутримолекулярной реакции с нуклеофильным гетероатомом образует циклическое соединение:



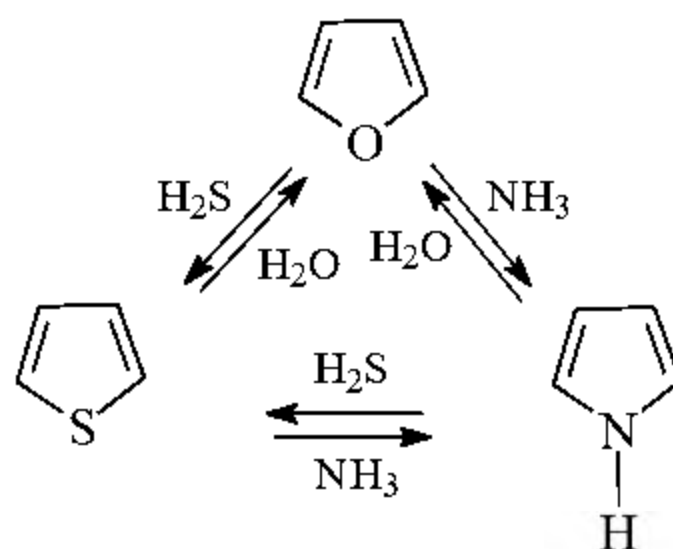
В присутствии аммиака 1,4-дикарбонильное соединение образует кетоимин, который по аналогичному механизму дегидратируется до производных пиррола.

В присутствии P_2S_5 дикарбонильное соединение образует тиокарбонил, который в кислой среде дегидратируется по аналогичному механизму до производных тиофена.

Образование во всех случаях оксониевого соединения I связано с большей скоростью протонизации более основного атома кислорода (повышенная концентрация электронной плотности на неподеленной орбитали из-за ее меньшего размера) по сравнению с азотом и серой.

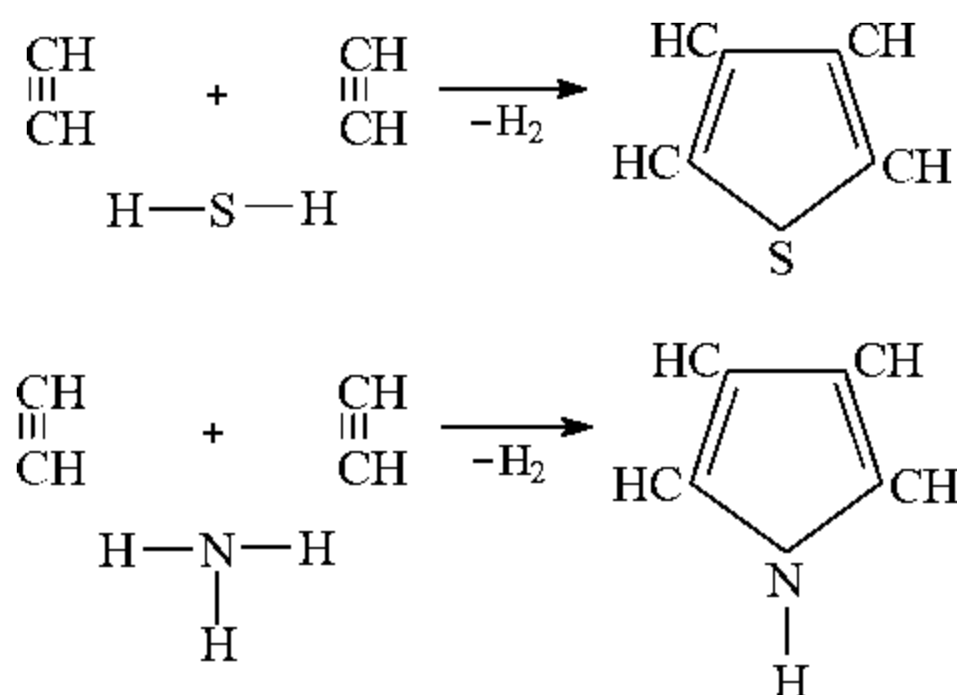
22.3.2.2. Взаимопревращения фурана, тиофена и пиррола

При температуре 450°C в присутствии катализатора триоксида алюминия каждый из гетероциклов превращается при взаимодействии с водой в фуран, с аммиаком — в пиррол, с сероводородом — в тиофен (реакции Ю. К. Юрьева, 1936 г.):

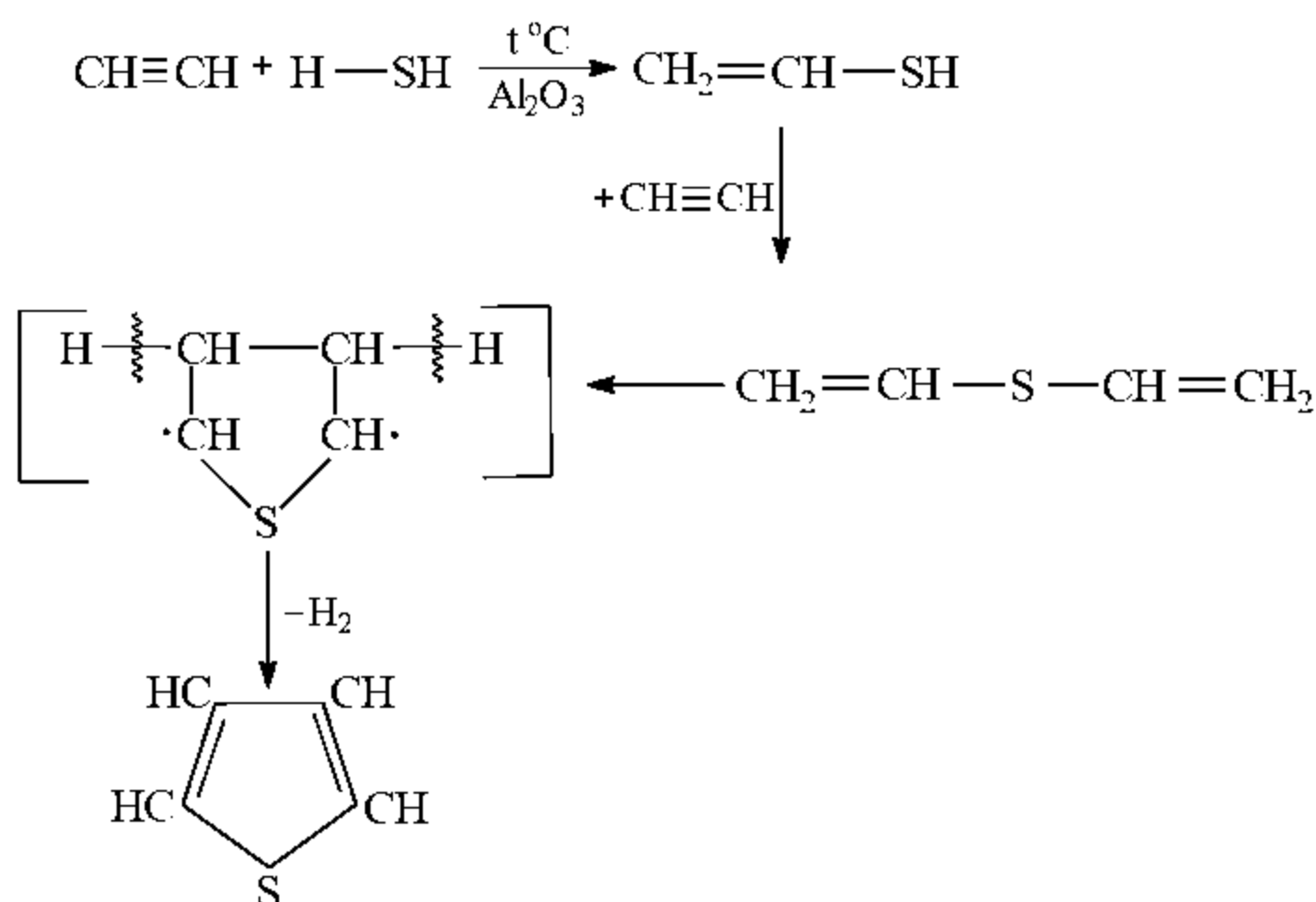


22.3.2.3. Получение тиофена и пиррола из ацетилена

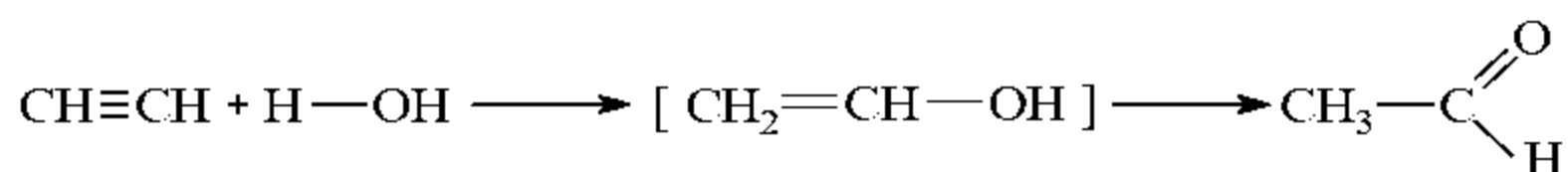
При нагревании смеси ацетилена с сероводородом или аммиаком до температуры 400°C в присутствии катализатора триоксида алюминия образуются соответственно тиофен (А. Е. Чичибабин) или пиррол:



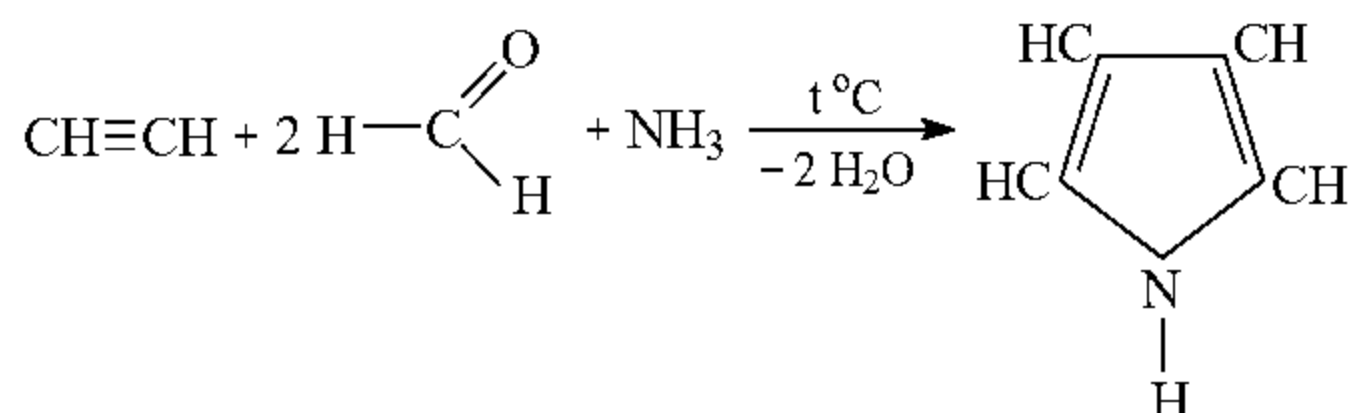
По-видимому, образование тиофена (или пиррола) происходит по схеме:



Фуран в этих условиях не образуется, вероятно, из-за изомеризации промежуточно образующегося винилового спирта:

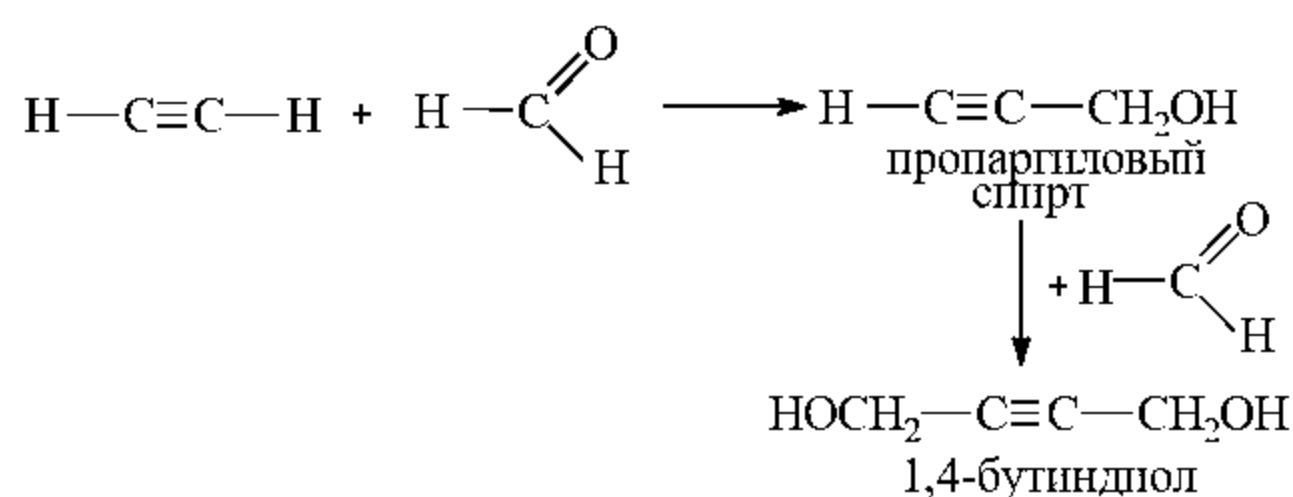


Пиррол можно получить взаимодействием ацетилена с формальдегидом и аммиаком:

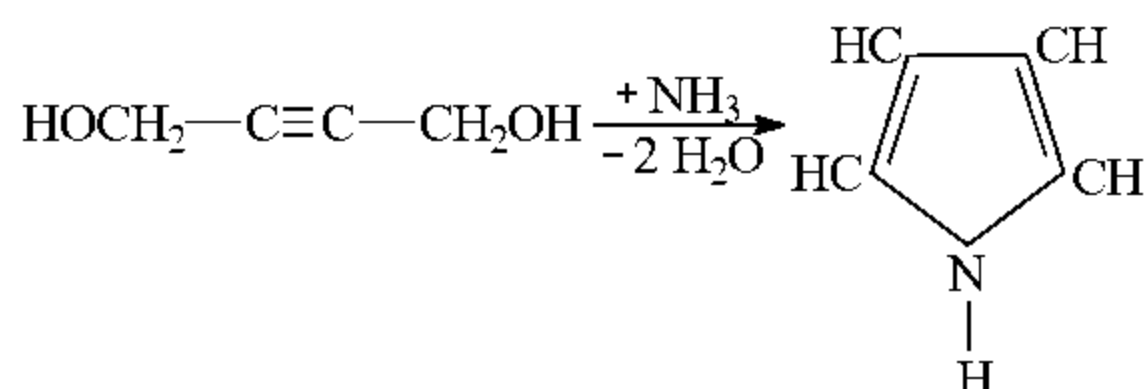


Процесс проходит постадийно.

На первом этапе ацетилен реагирует с формальдегидом в водном растворе под давлением в присутствии катализатора ацетиленида меди (В. Реппе):



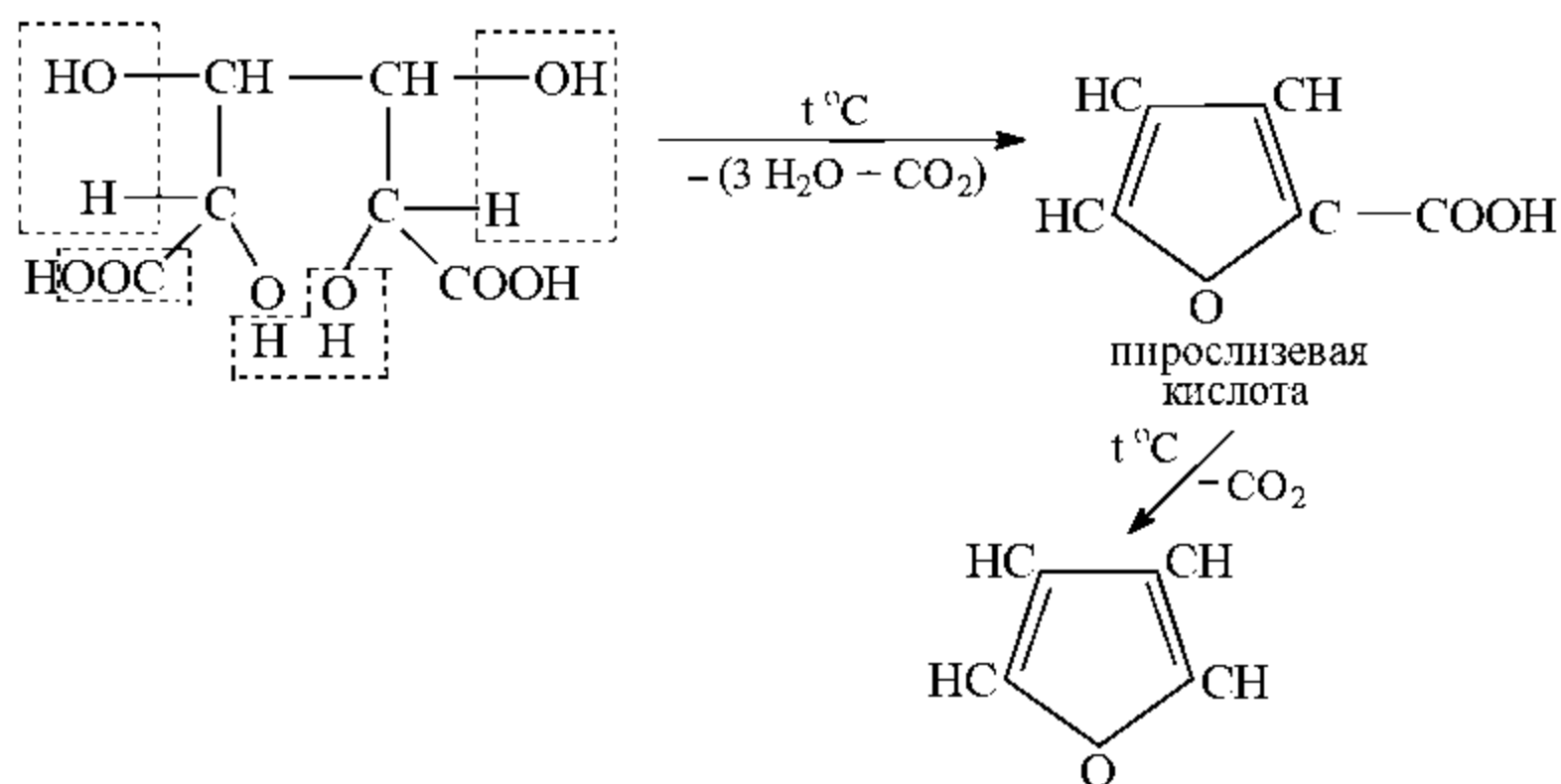
На втором этапе образовавшийся 1,4-бутиндиол смешивают с аммиаком и нагревают до температуры 300°C в присутствии дегидратирующих катализаторов (Al₂O₃ с добавкой окиси тория):



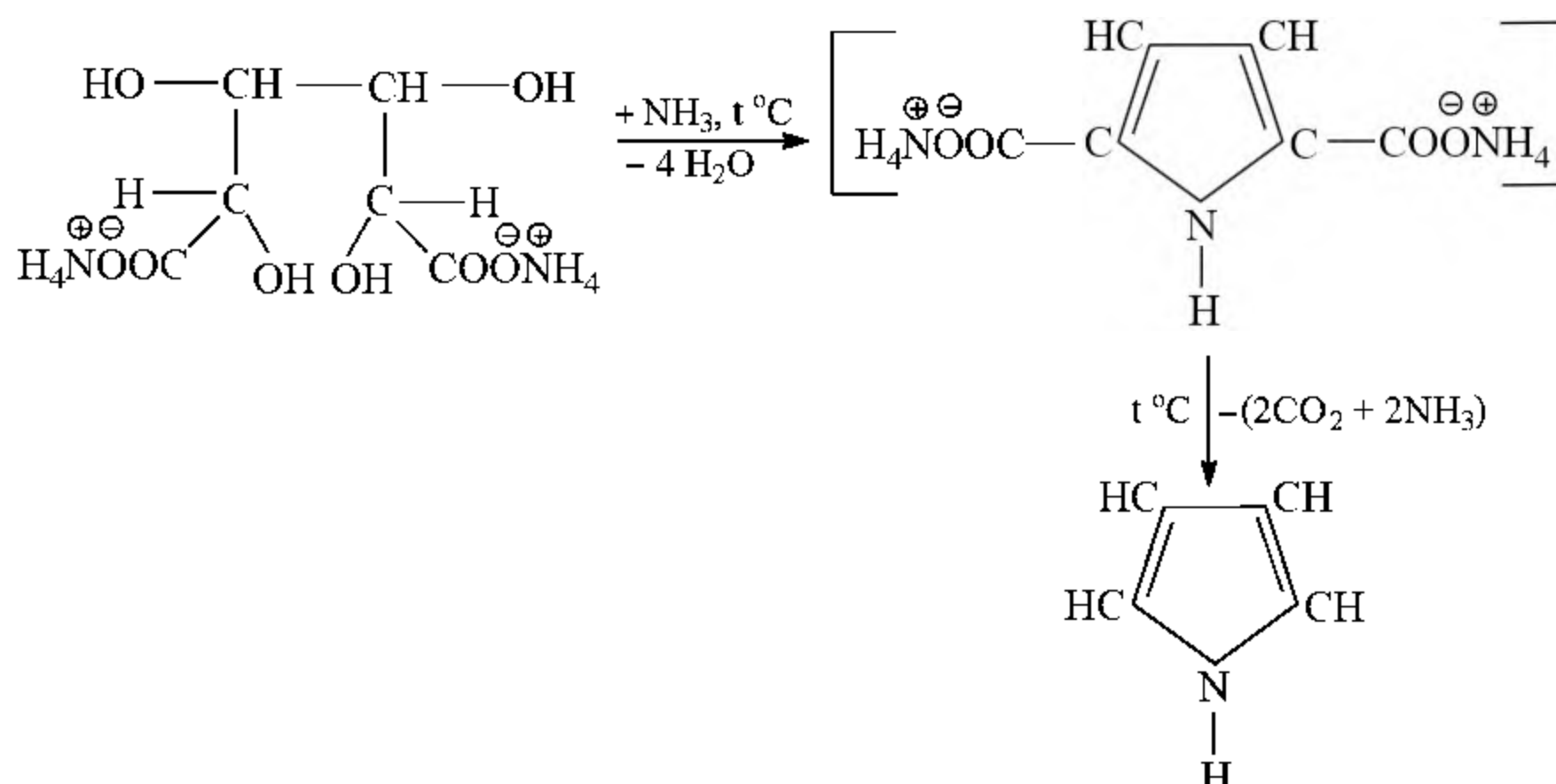
При замене аммиака на первичный амин получают N-алкилзамещенные пиррола.

22.3.2.4. Получение фурана и пиррола из слизевой или сахарной кислоты и их аммонийных солей

При сухой перегонке (пиролизе) слизевой кислоты образуется пирослизевая кислота, которая при дальнейшем нагревании декарбоксилируется с образованием фурана:



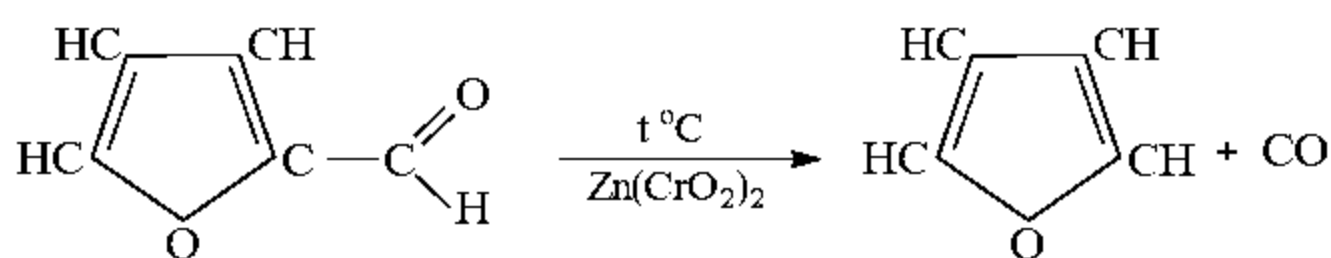
Пиролиз аммонийных солей слизевой или сахарной кислоты приводит к образованию пиррола:



Применяя вместо аммиака первичные амины, можно получать N-алкилзамещенные пиррола.

22.3.2.5. Получение фурана из фурфурола

При температуре 400°C в присутствии катализаторов (хромитов цинка и железа, окись кальция и др.) фурфурол декарбонилируется с образованием фурана:

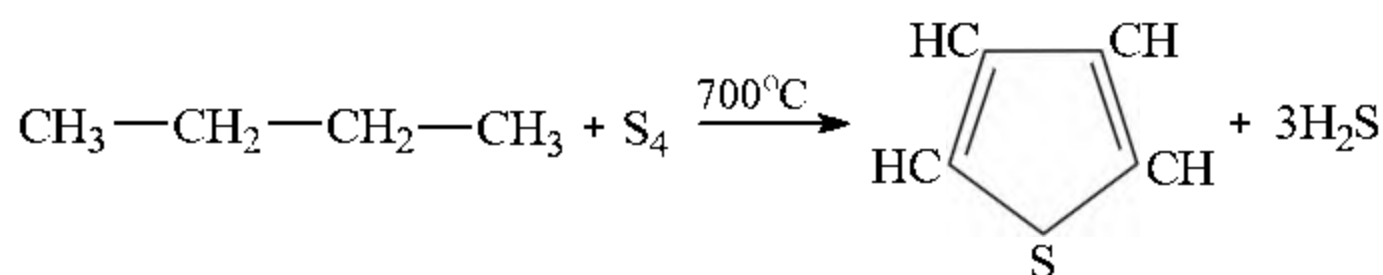


Фурфурол (от *лат.* furfur — отруби) получают отгонкой с паром из гидролизата пентозанового сырья (отруби, кукурузные початки, овсяная, рисовая и подсолнечная шелуха зерен, хлопковые коробочки и др.).

Образующиеся при кислотном гидролизе пентозы дегидратируются до фурфурола.

22.3.2.6. Получение тиюфена из бутана

В промышленности тиюфен получают термическим взаимодействием бутана с парами серы:



22.3.2.7. Выделение из природных источников

Пиррол и тиюфен содержатся в каменноугольной смоле, откуда и могут быть выделены перегонкой.

Тиюфен перегоняется вместе с бензолом и отделяется от него сульфированием при обработке смеси концентрированной серной кислотой (бензол в этих условиях не сульфировается).

22.3.3. Физические свойства

Фуран — бесцветная жидкость. Плохо растворяется в воде (1 г в 100 г воды при 25°C), смешивается с органическими растворителями (бензолом, этанолом, ацетоном, эфиром).

Тиофен — бесцветная жидкость. Не растворяется в воде, смешивается с органическими растворителями (этанолом, эфиром, бензолом, ацетоном и т. д.).

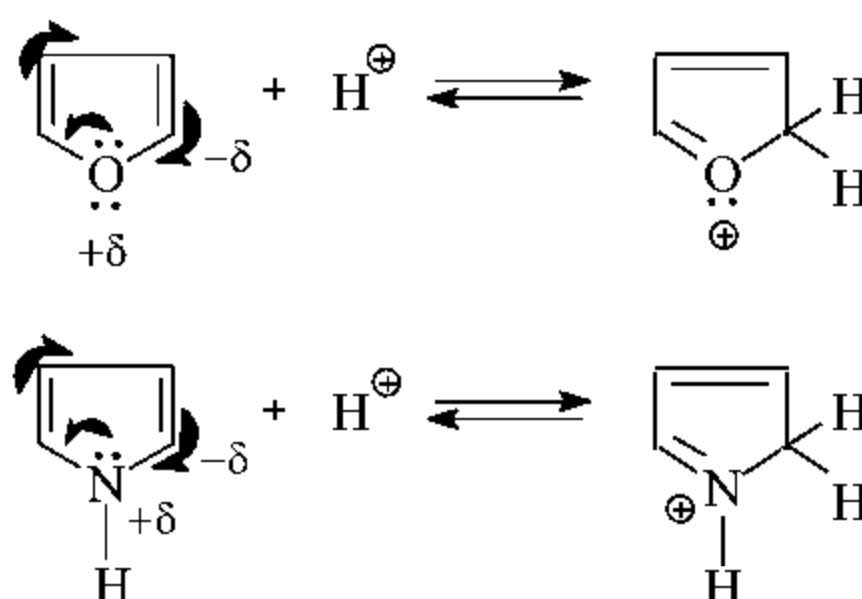
Пиррол — бесцветная жидкость. Ограниченно растворяется в воде (6 г в 100 г воды при 25°C), смешивается с органическими растворителями (бензолом, этанолом, эфиром).

22.3.4. Химические свойства

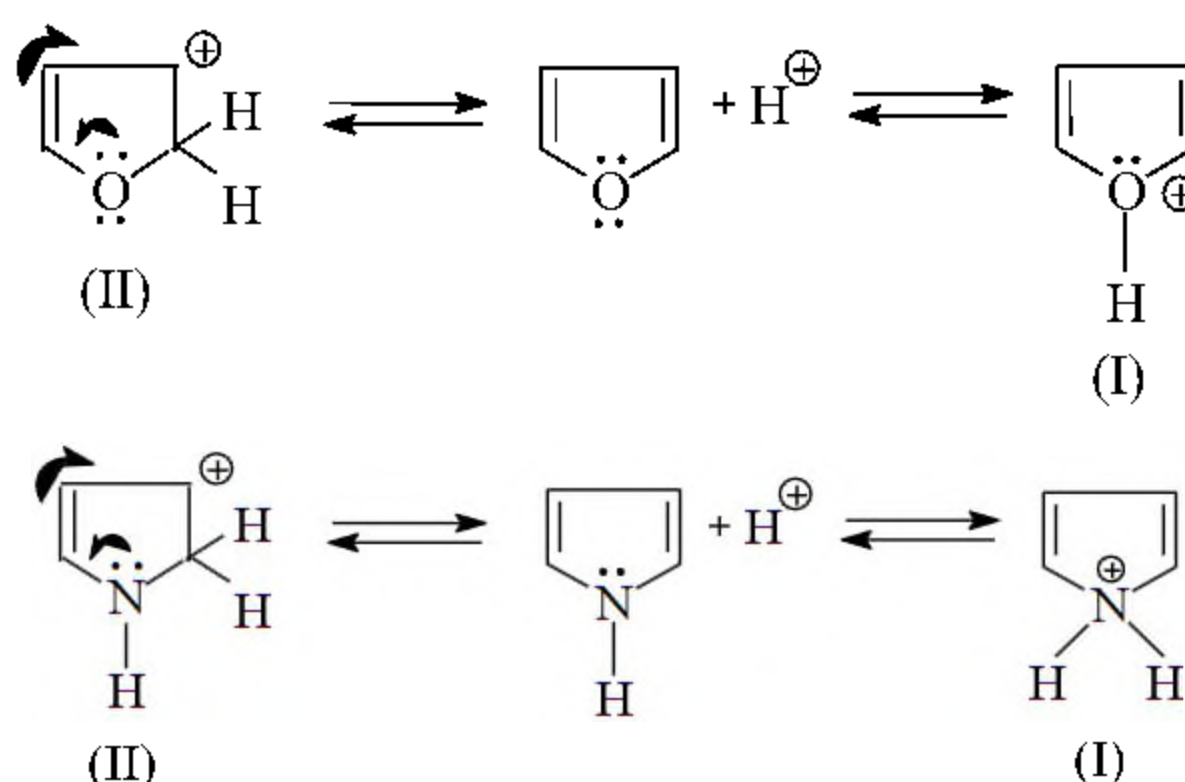
22.3.4.1. Кислотно-основные свойства

Фуран и пиррол содержат электронодонорные гетероатомы с неподеленной парой электронов и поэтому обладают свойствами оснований (хотя и более слабыми из-за участия свободной пары электронов гетероатома в образовании ароматической системы π -связей).

При взаимодействии фурана или пиррола с кислотами (в том числе и кислотами Льюиса типа AlCl_3) образуются катионы оксония или пирролия с присоединением протона к α -атому углерода с наибольшей электронной плотностью:



Преимущественному по сравнению с типом I образованию катионов оксония или пирролия типа II способствует не только повышенная электронная плотность на α - и α' -атомах углерода (статический фактор), но и меньшая внутренняя энергия катионов типа II (динамический фактор):



Структуры типа II имеют меньшую внутреннюю энергию в результате большей делокализации положительного заряда и поэтому преимущественно образуются при взаимодействии фурана и пиррола с кислотами.

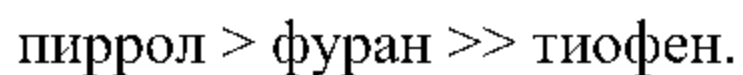
Наибольшей основностью среди рассматриваемых гетероциклов обладает пиррол из-за более высоких электронодонорных свойств атома азота ($\text{p}K_b = 13,5$).

Тиофен из-за низкой основности атома серы тиониевых соединений не образует.

При протонировании гетероцикла в нем исчезают ароматические свойства, поскольку разрушается циклическая система сопряженных π -связей с 6 электронами и гетероцикл превращается в диеновое соединение, легко подвергающееся реакции полимеризации с разрывом цикла.

Способность гетероциклов разрушаться под действием кислот характеризуется понятием «ацидофобность».

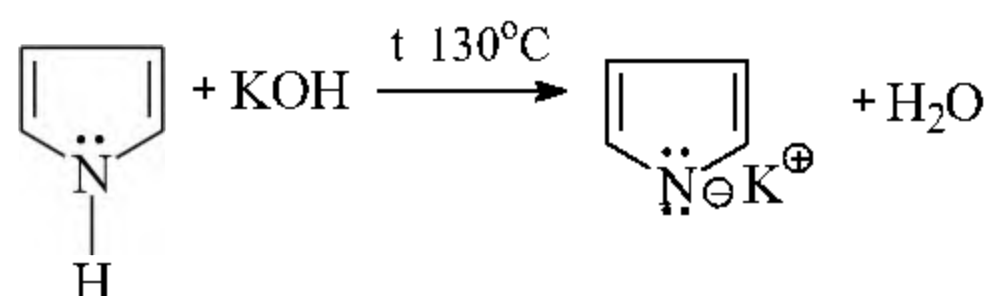
Ацидофобность рассматриваемых гетероциклов уменьшается в ряду:



Введение в молекулу электроноакцепторных заместителей ($-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, NO_2 и т. п.) ослабляет основные свойства и уменьшает ацидофобность молекулы.

Электронодонорные алкильные группы повышают основные свойства и ацидофобность гетероцикла.

Пиррол проявляет дополнительно кислотные свойства из-за наличия в составе молекулы поляризованной связи $\text{N}-\text{H}$ ($\text{pK}_a = 15,5$) и при взаимодействии со щелочными металлами, гидроокисями и амидами щелочных металлов образует N -металлозамещенные производные:



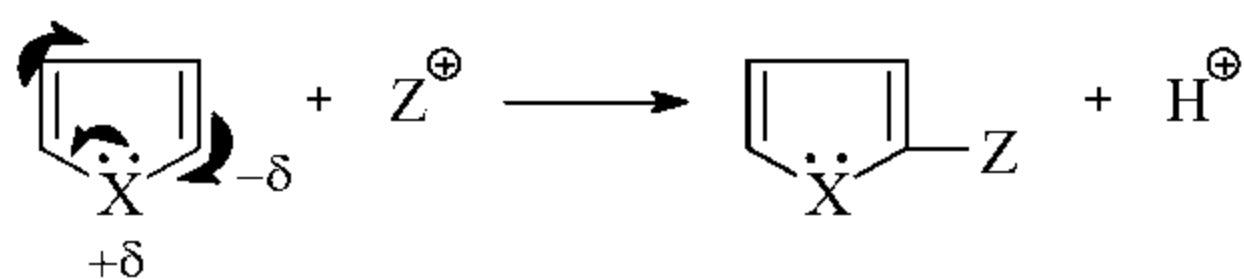
Делокализация образующегося отрицательного заряда способствует проявлению кислотных свойств связи $\text{N}-\text{H}$ (динамический фактор):



Введение в состав молекулы электроноакцепторных заместителей увеличивает делокализацию отрицательного заряда и повышает кислотные свойства пиррола.

22.3.4.2. Реакции электрофильного замещения

Реакции электрофильного замещения необходимо проводить с использованием мягких кислотных катализаторов Льюиса и растворителей (или дополнительных реагентов) с основными свойствами. Они протекают преимущественно в α -положении молекул гетероциклов:

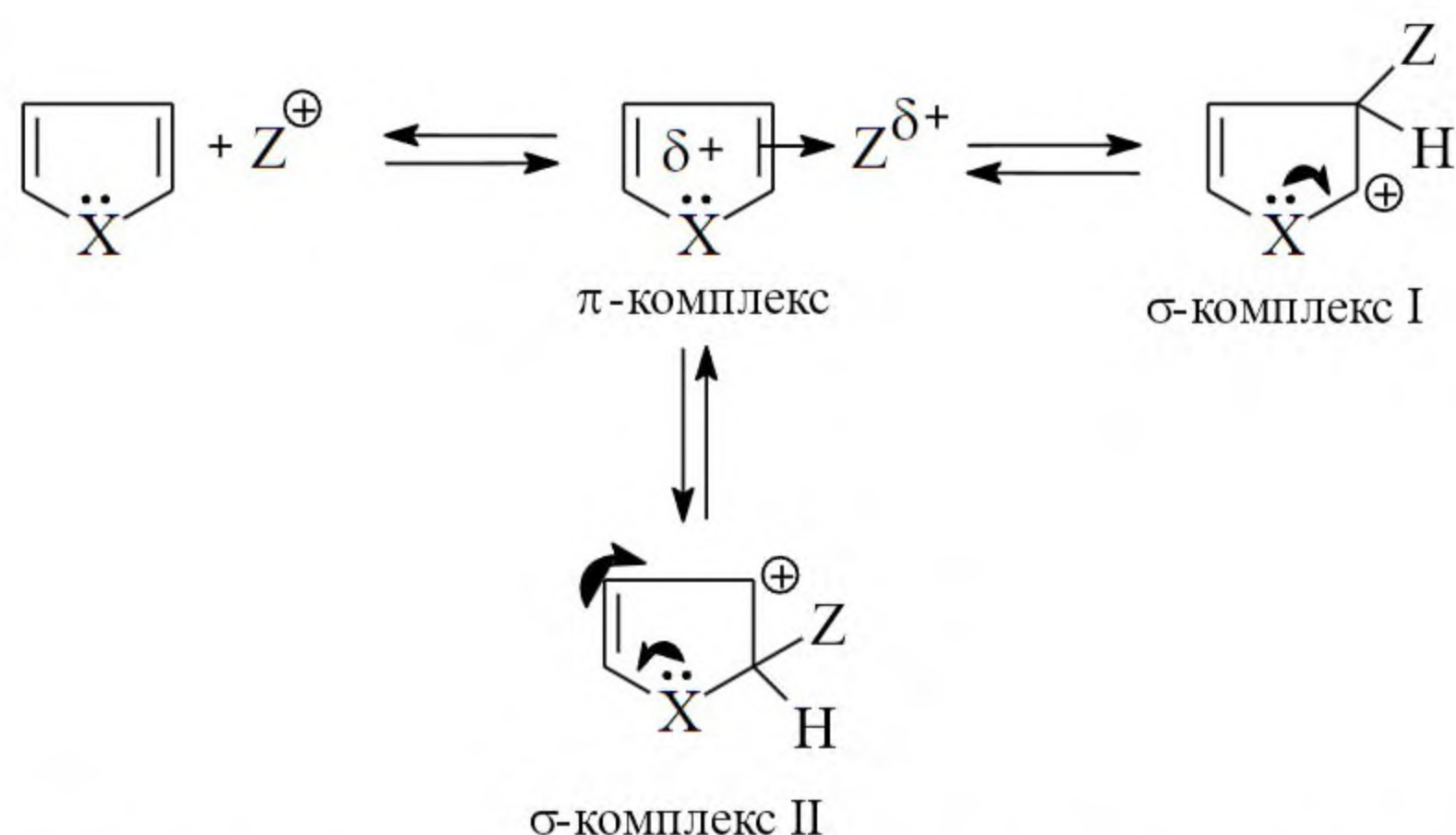


При подборе условий проведения реакций электрофильного замещения необходимо учитывать низкую стабильность гетероциклов (по сравнению с бензолом) из-за меньшей энергии сопряжения π -связей (чем меньше энергия сопряжения, тем легче разрушается ароматическая система π -связей соединения) и ацидофобных свойств молекул.

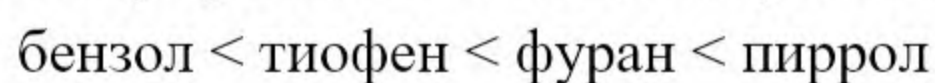
Следует иметь в виду, что повысить стабильность молекулы гетероцикла можно введением электроноакцепторных заместителей, способствующих делокализации электронов и уменьшению ацидофобности, хотя с ослаблением электронодонорных свойств гетероцикла уменьшается скорость реакции электрофильного замещения.

Для предотвращения разрушения кольца гетероцикла от воздействия выделяющихся в ходе реакций электрофильного замещения кислот в реакционную массу добавляют реагенты, связывающие эти кислоты (диоксан, пиридин).

Электрофильное замещение атома водорода в α -положении кольца связано не только с повышенной π -электронной плотностью (статический фактор), но и с большей стабильностью промежуточно образующегося σ -комплекса II (динамический фактор реакции):

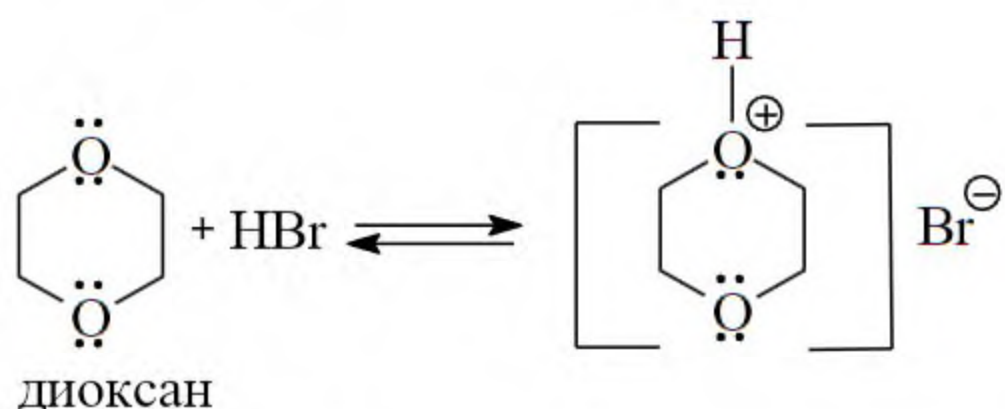
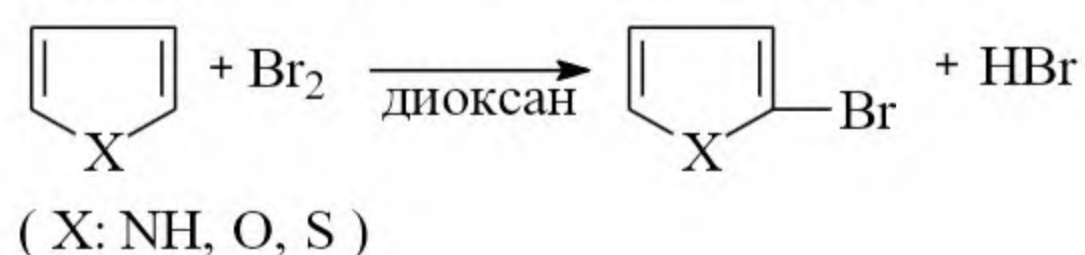


Скорость реакций электрофильного замещения увеличивается в ряду:

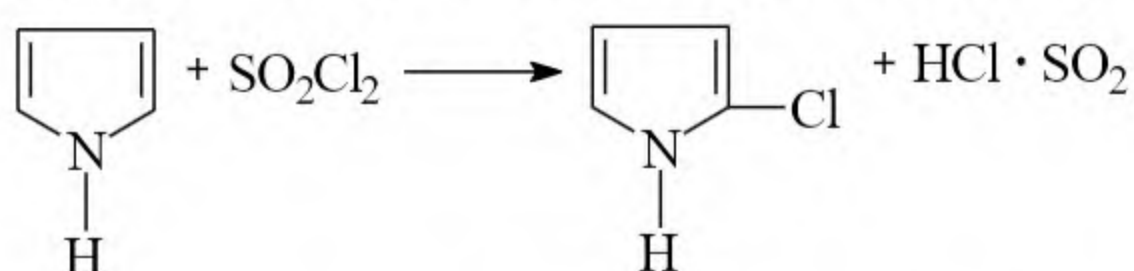


1. Галогенирование.

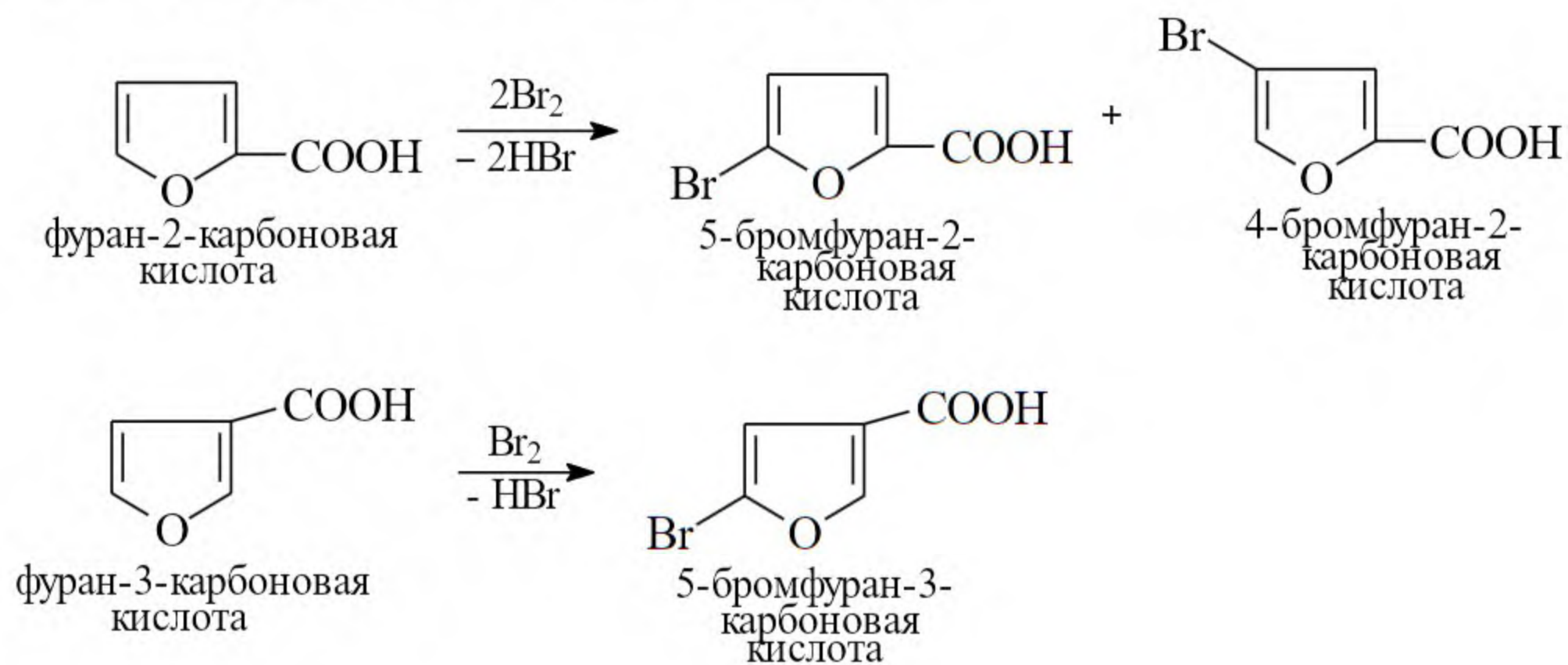
Бромирование пиррола, фурана и тиофена проводят комплексом галогена с диоксаном, который связывает выделяющийся галогеноводород:



Хлорирование пиррола и тиофена можно осуществить сульфурилхлоридом:



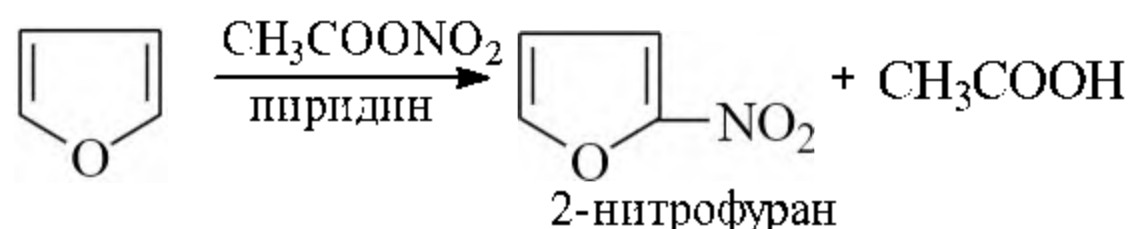
Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу ацидофобного гетероцикла позволяет осуществить прямое галогенирование:



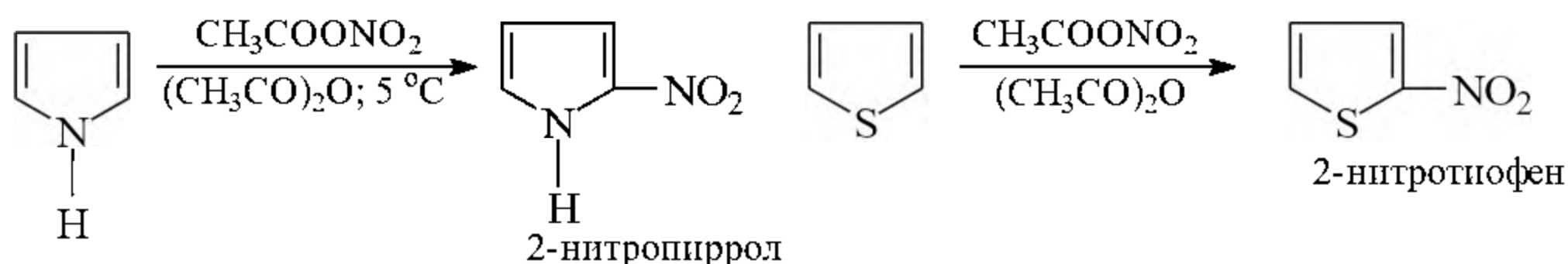
2. Нитрование.

Хотя тиофен значительно устойчивее к действию минеральных кислот, чем фуран и пиррол, однако он окисляется азотной кислотой с разрушением молекулы.

Поэтому для нитрования тиофена, как и для нитрования фурана и пиррола, обычно используют ацетилнитрат $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{ONO}_2$ (смесь уксусного ангидрида и азотной кислоты) в пиридине:

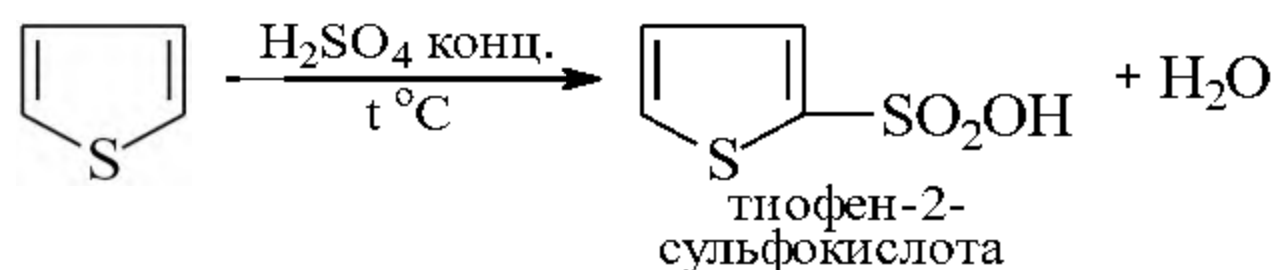


Аналогично получают 2-нитропиррол и 2-нитротиофен:



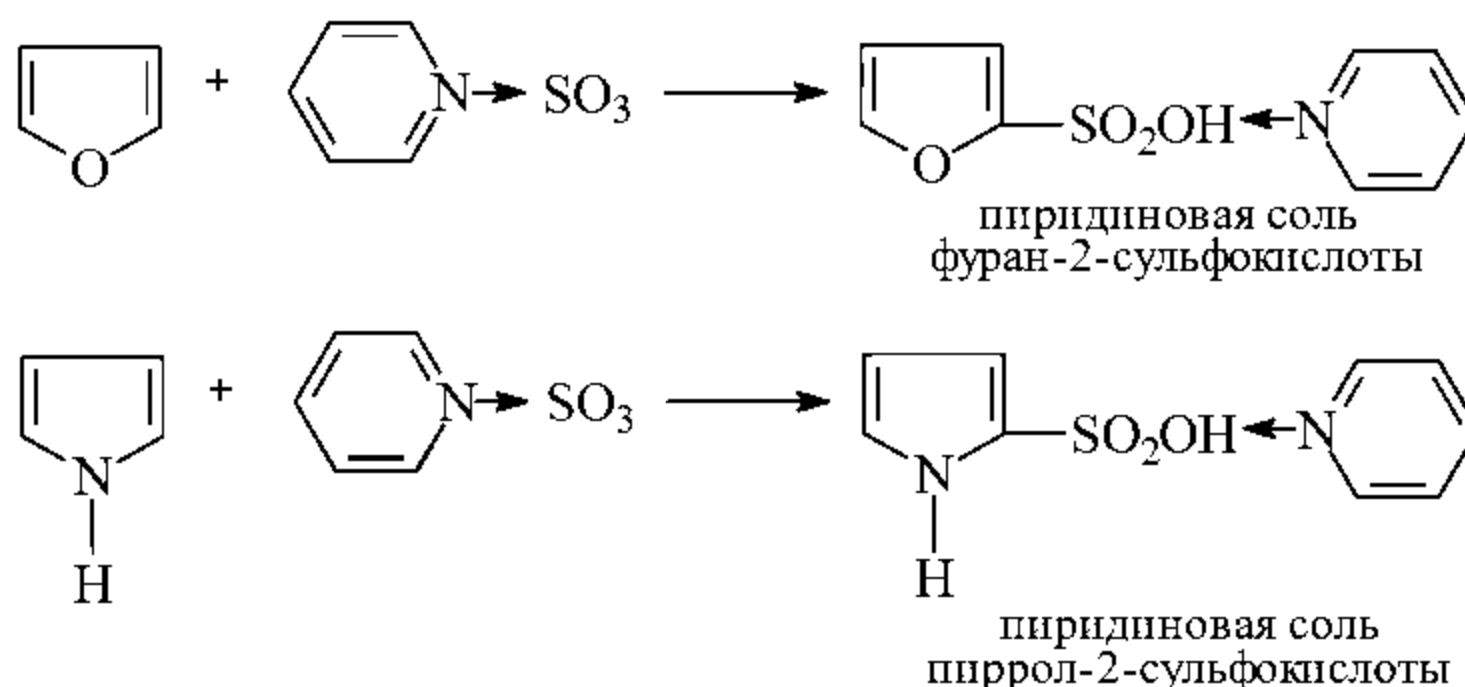
3. Сульфирование.

При действии концентрированной серной кислоты фуран и пиррол осмоляются, а тиофен образует α -сульфокислоту:



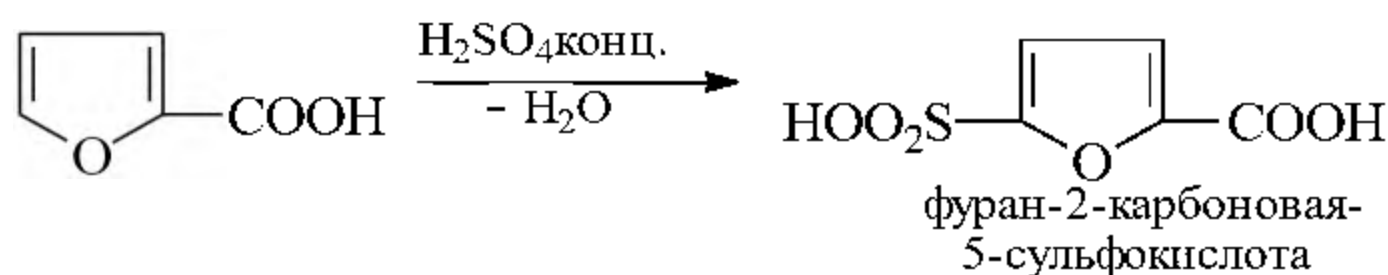
Указанной реакцией пользуются в промышленности для очистки каменноугольного бензола от тиофена, поскольку бензол в этих условиях не сульфировается.

Для получения сульфопроизводных фуран и пиррол (можно и тиофен) обрабатывают комплексом триоксида серы с пиридином — пиридинсульфотриоксидом (пиридин нейтрализует реакционную смесь):



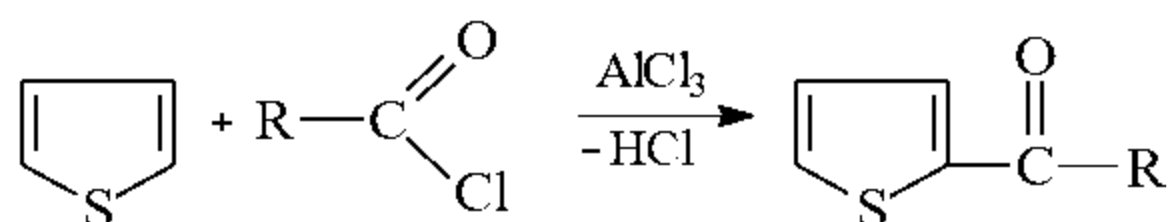
Методика «мягкого» сульфирования фурана и его производных разработана А. П. Терентьевым с сотрудниками.

При наличии в молекуле фурана электроакцепторного заместителя (фуран-2-карбоновая кислота) сульфирование можно проводить концентрированной серной кислотой:



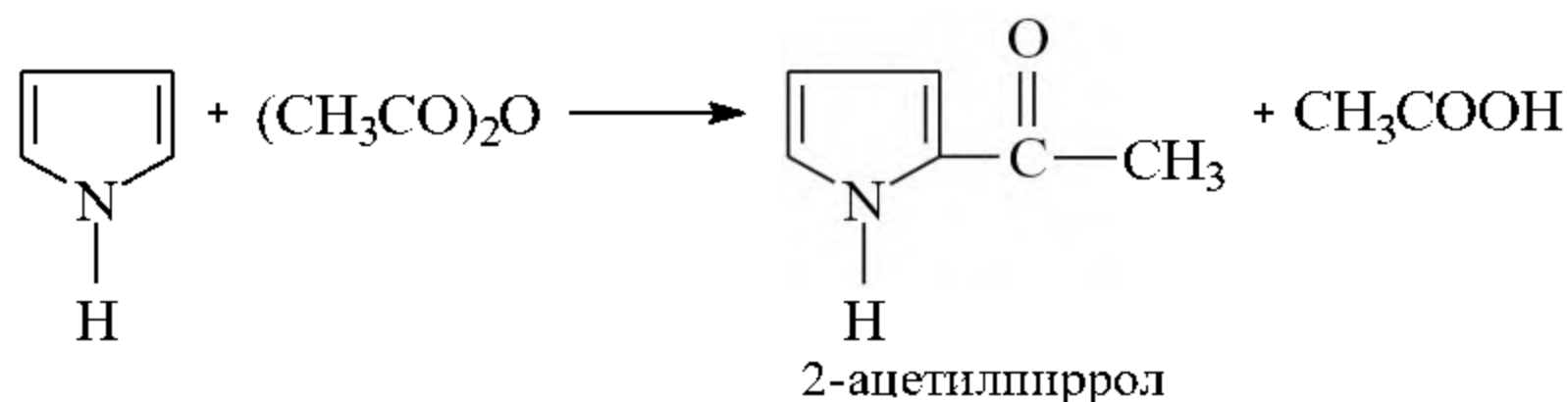
4. Ацилирование.

Тиофен ацилируется в условиях реакции Фриделя — Крафтса с использованием галогенангидридов кислот и AlCl_3 :

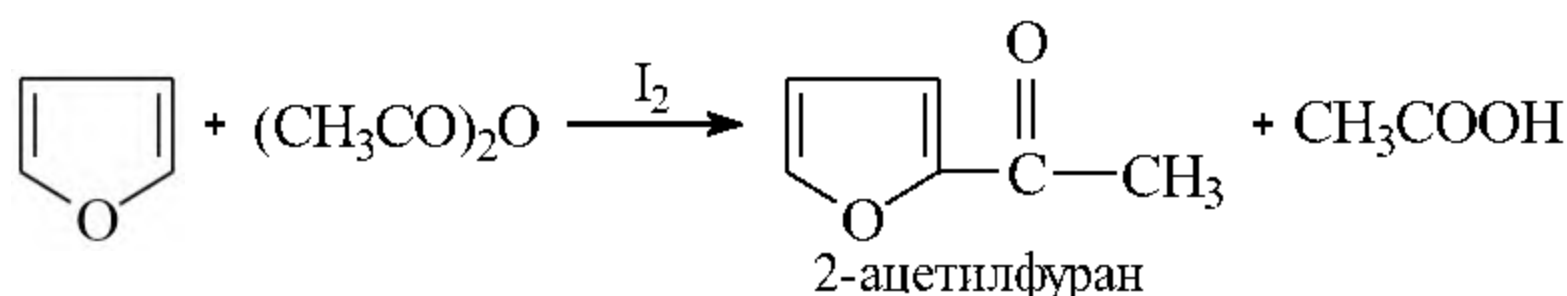


Наиболее реакционноспособные и неустойчивые в кислой среде фуран и пиррол ацилируются в более мягких условиях с использованием в качестве катализаторов ZnCl_2 , SnCl_2 и др.

Реакция ацетилирования пиррола протекает легко без применения катализатора:



Фуран легко ацетируется при взаимодействии с уксусным ангидридом в присутствии I_2 (HI , HClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$):

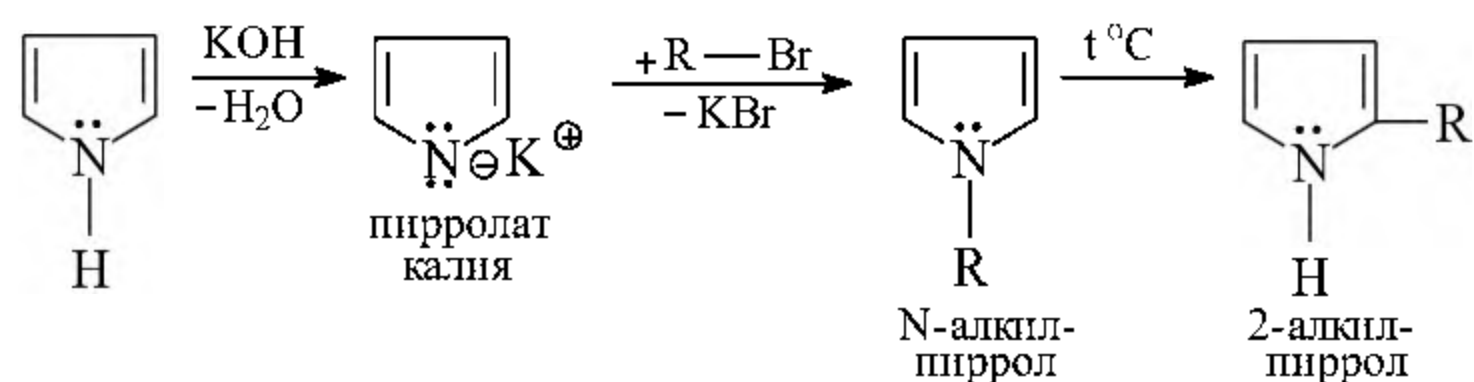


Если α -положение кольца занято, то реакция идет в β -положение.

5. Алкилирование.

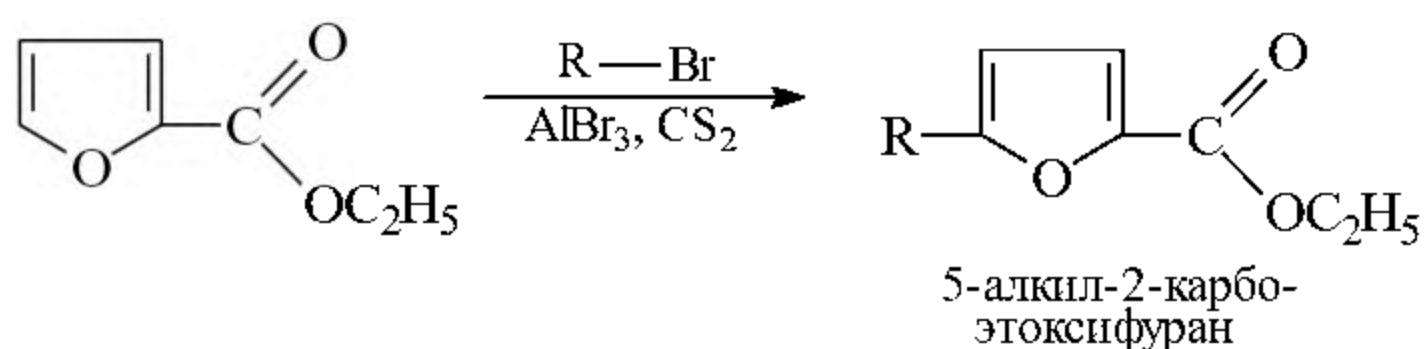
В условиях реакции алкилирования с использованием алкилгалогенидов по Фриделю — Крафтсу высокореакционноспособные и ацидофобные фуран и пиррол разлагаются с образованием смол; жесткие условия алкилирования менее реакционноспособного тиофена приводят к его полимеризации.

Пиррол алкилируется в виде аниона — пирролата щелочного металла (наиболее активен пирролат калия) — при взаимодействии с алкилгалогенидом с образованием N-алкилпиррола, который при нагревании изомеризуется в 2-алкилпиррол:

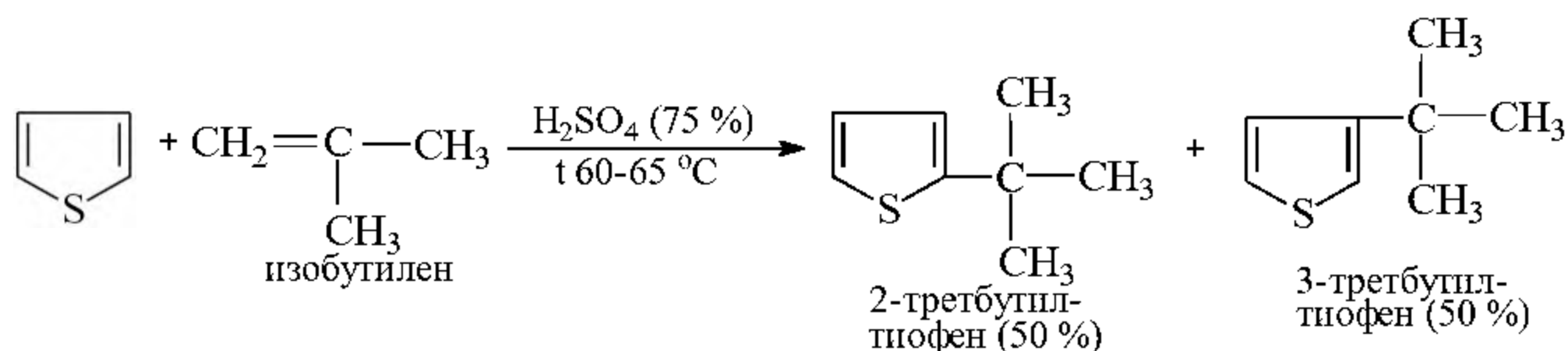


Фуран алкилируется по Фриделю — Крафтсу только при наличии в молекуле электроноакцепторного заместителя, уменьшающего реакционную способность в электрофильных реакциях и ацидофобность.

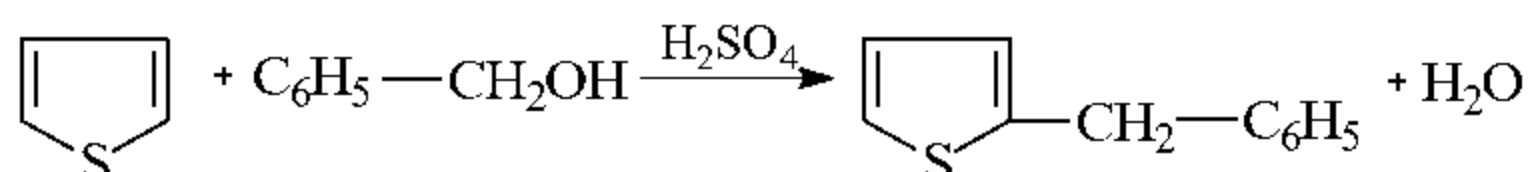
Например, этиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты алкилируется по Фриделю — Крафтсу:



Алкилпроизводные тиофена лучше всего получать с использованием в качестве реагентов алкилзамещенных олефинов или ароматических спиртов, легче образующих в условиях алкилирования более стабильные третичные или бензильные карбокатионы:

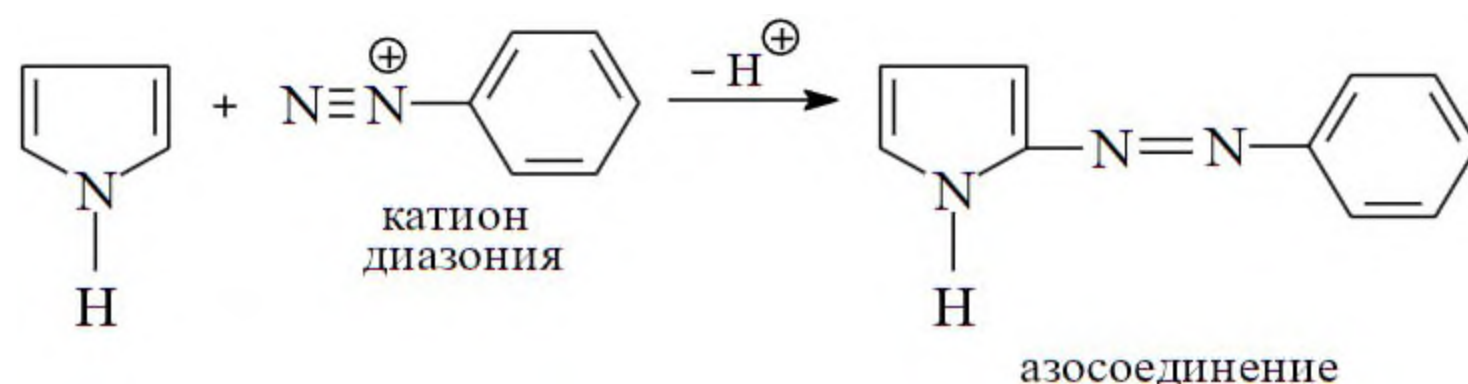


(Более концентрированная серная кислота вызывает полимеризацию изобутилена или сульфирует тиофен.)



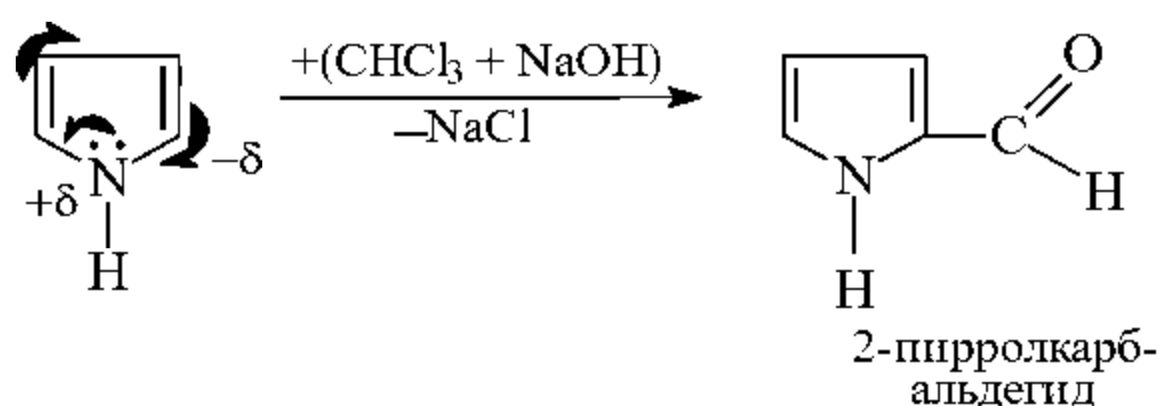
6. Азосочетание.

Пиррол по реакционной способности в реакциях электрофильного замещения напоминает фенол и способен реагировать с малореакционноспособными электрофильными реагентами типа диазосоединений и промежуточно образующимся в реакции Реймера — Тимана дихлоркарбенем:



Реакция азосочетания используется в промышленности для получения различных азокрасителей.

7. Реакция Реймера — Тимана протекает аналогично фенолу:

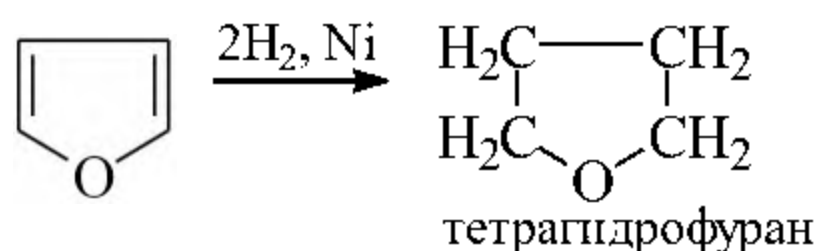


22.3.4.3. Реакции присоединения

1. Гидрирование.

Гидрирование фурана, тиофена и пиррола приводит к образованию насыщенных гетероциклических систем, лишенных ароматических свойств.

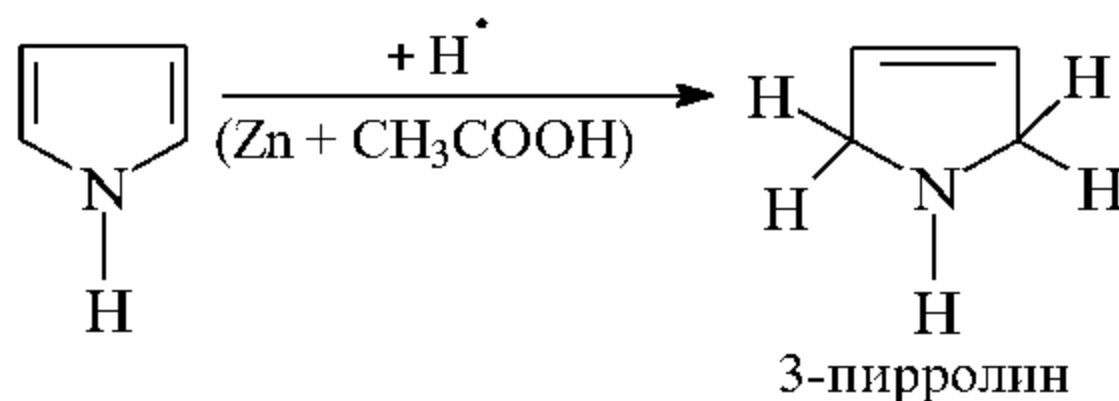
Фуран гидрируется над никелевым или платиновым катализатором до тетрагидрофурана (ТГФ):



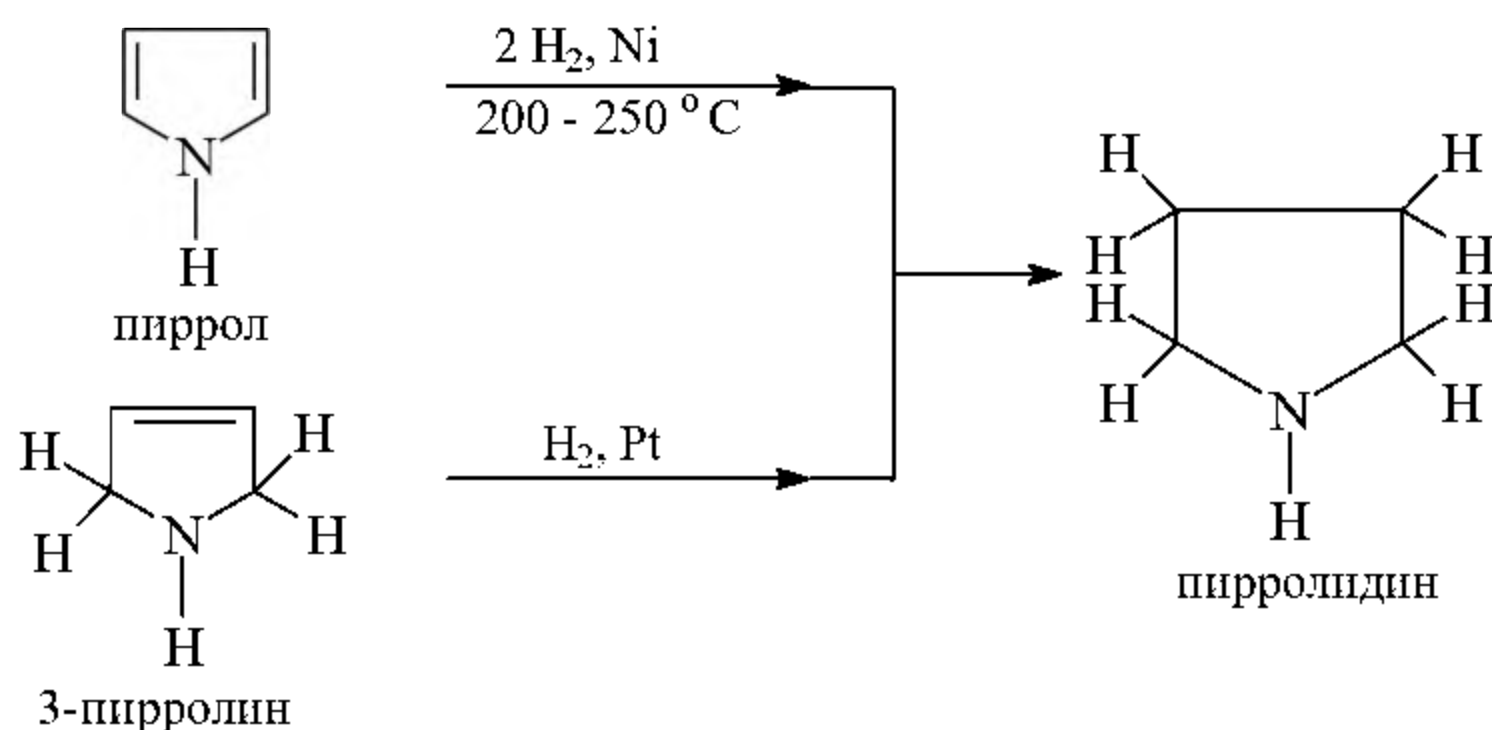
Гидрирование фурана над никелевым катализатором аналогично соответствующему гидрированию бензола и происходит при температуре 80–160°C и давлении 160 атм по механизму радикального присоединения.

Тетрагидрофуран является ценным растворителем. Кольцо ТГФ лежит в основе пятичленных циклических форм углеводов (фуранозы).

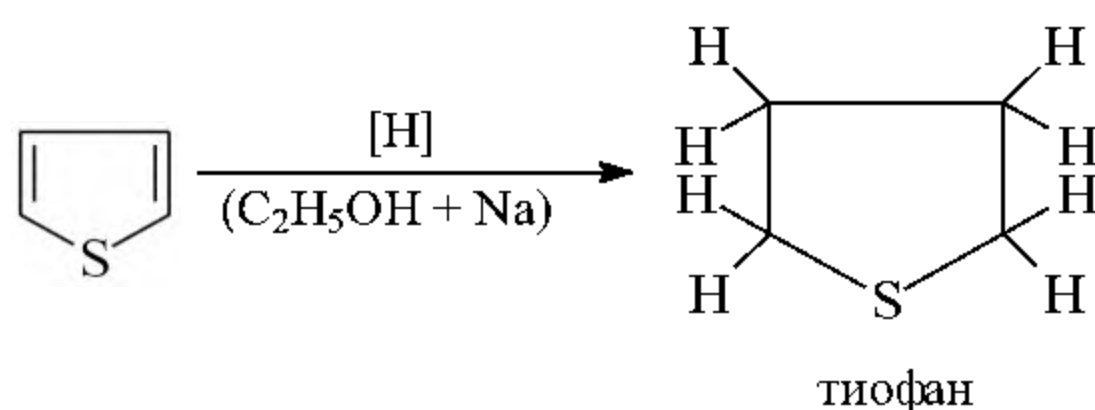
Пиррол присоединяет водород по двойным связям с бóльшим трудом, чем фуран, и при восстановлении атомарным водородом (например, цинк в уксусной кислоте) образует ненасыщенный гетероцикл 3-пирролин из-за присоединения водорода по концам сопряженных π -связей диена:



В условиях гетерогенного катализа (с адсорбцией молекулы пиррола на катализаторе за счет π -связей) пиррол и пирролин гидрируются полностью до пирролидина:

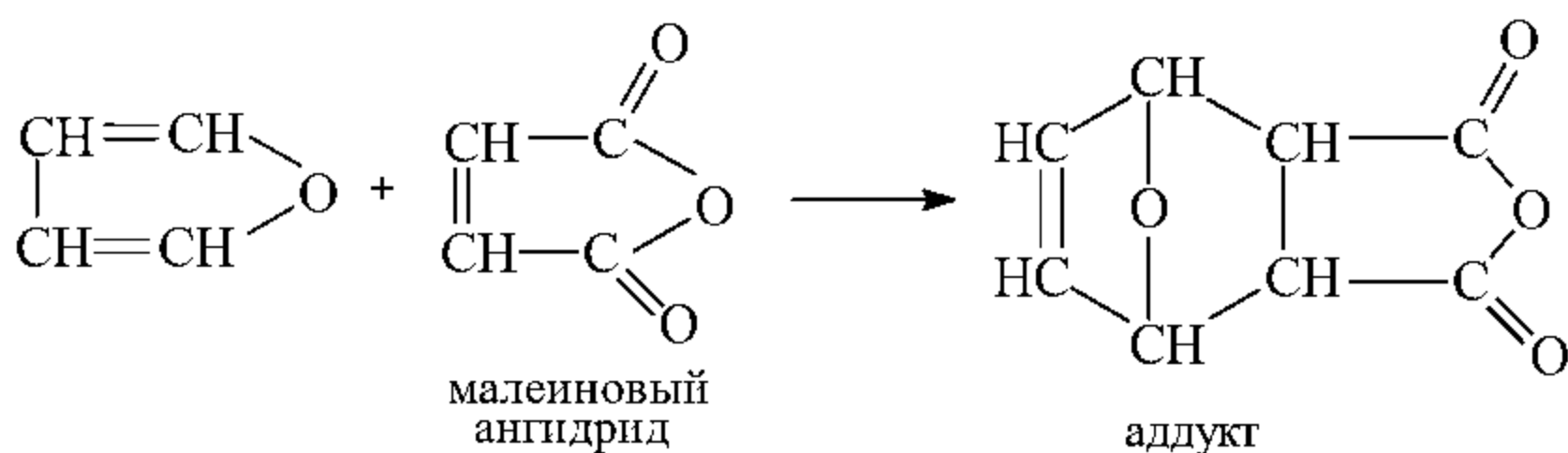


Тиофен восстанавливается действием металлического натрия в аммиаке или спирте или гидрированием на Pd-катализаторе (никелевые и платиновые катализаторы при гидрировании отравляются тиофеном и конечным продуктом его гидрирования — тиофаном — из-за десульфирования):



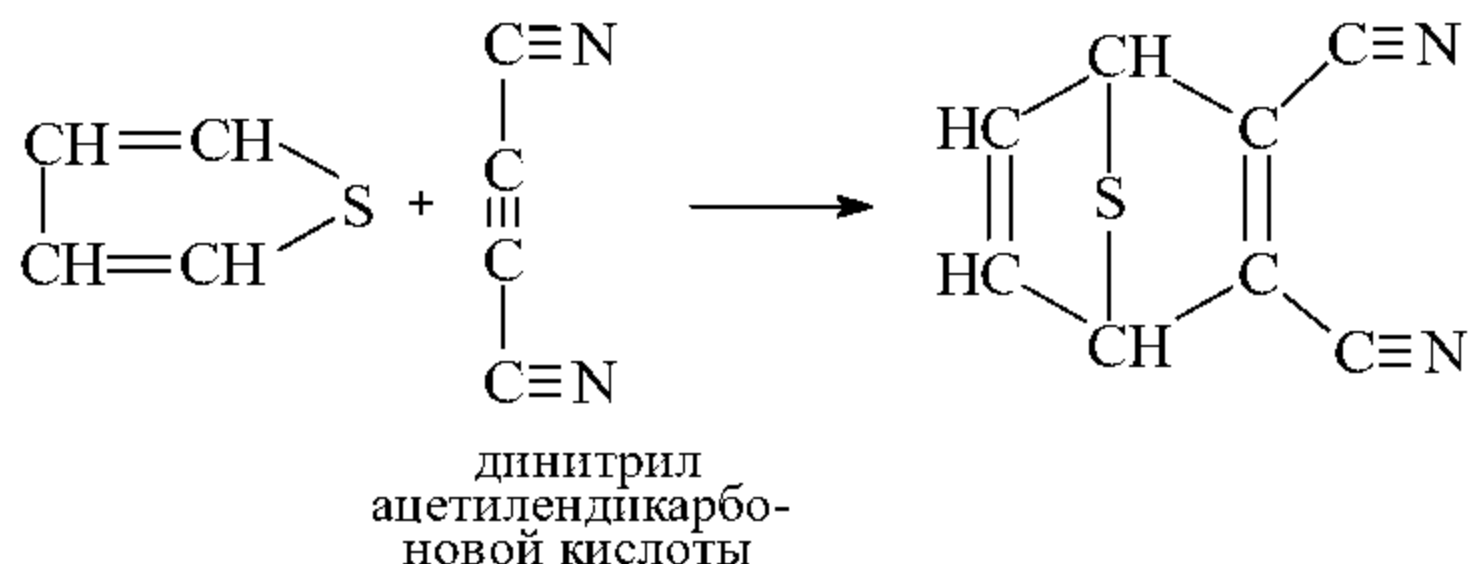
2. Диеновый синтез.

Реакции Дильса — Альдера (диеновый синтез или 1,4-циклоприсоединение) наиболее характерны только для фурана, поскольку он в максимальной степени среди других гетероциклов обладает свойствами диеновых соединений:



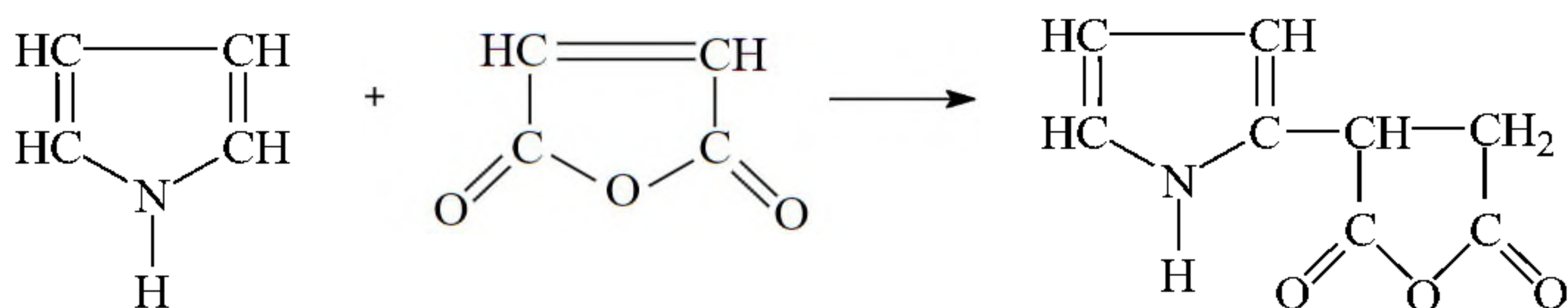
Однако атом кислорода уменьшает скорость 1,4-циклоприсоединения изменением степени перекрывания p -орбиталей двойных связей кольца под действием эффекта n - π -сопряжения.

Тиофен из-за наиболее выраженных ароматических свойств гетероциклов не реагирует с обычными диенофилами типа малеинового ангидрида, а вступает в реакцию диенового синтеза с высокореакционными диенофилами, содержащими электроноакцепторные группы с высокой электроотрицательностью:



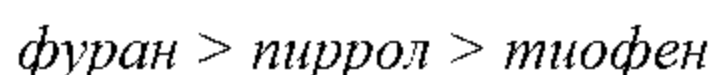
В пирроле более высокая степень n - π -сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π -связями кольца значительно уменьшает диеновые свойства сопряженных π -связей и препятствует протеканию реакции Дильса — Альдера с малеиновым ангидридом.

Малеиновый ангидрид реагирует с пирролом с сохранением ароматического кольца гетероцикла путем замещения атома водорода α -углеродного атома:

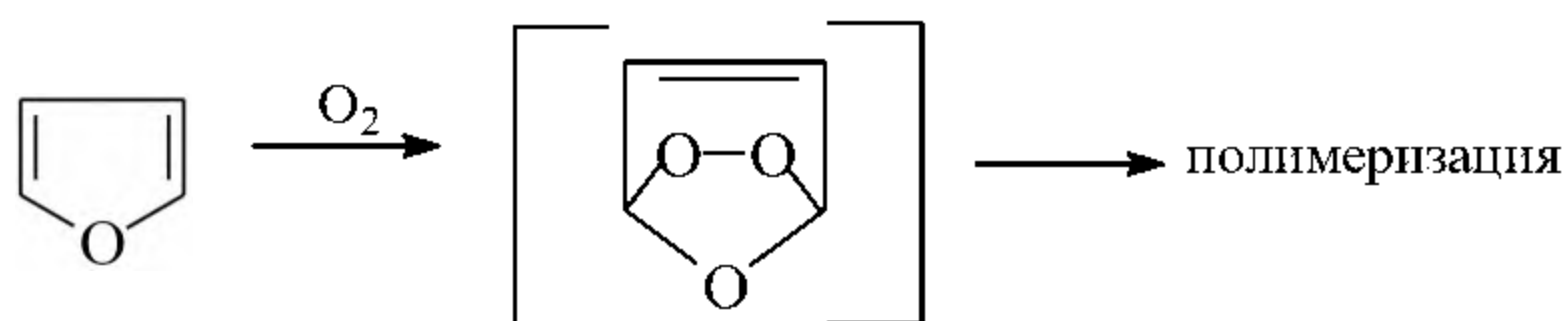


22.3.4.4. Окисление

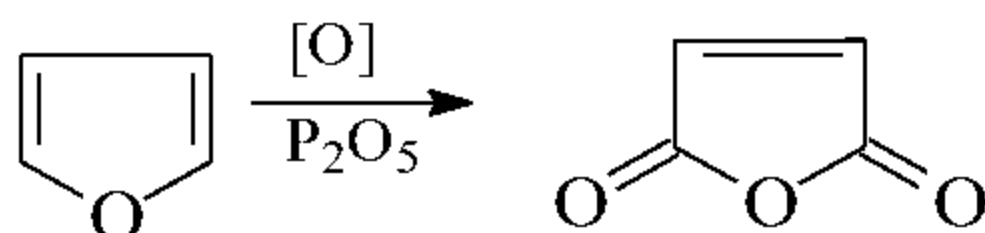
Химическая активность гетероциклов в реакциях окисления уменьшается по мере увеличения ароматических свойств π -системы кольца:



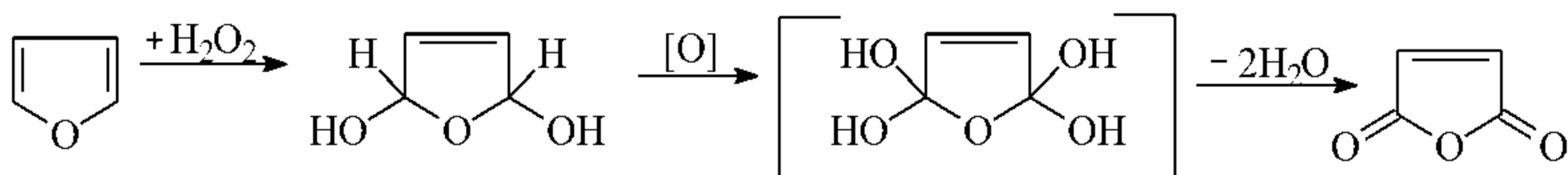
Фуран легко окисляется на воздухе с образованием перекисей (по-видимому, циклического строения), распад которых вызывает его полимеризацию:



При газофазном окислении в присутствии водоотнимающих средств (P_2O_5) образуется малеиновый ангидрид:

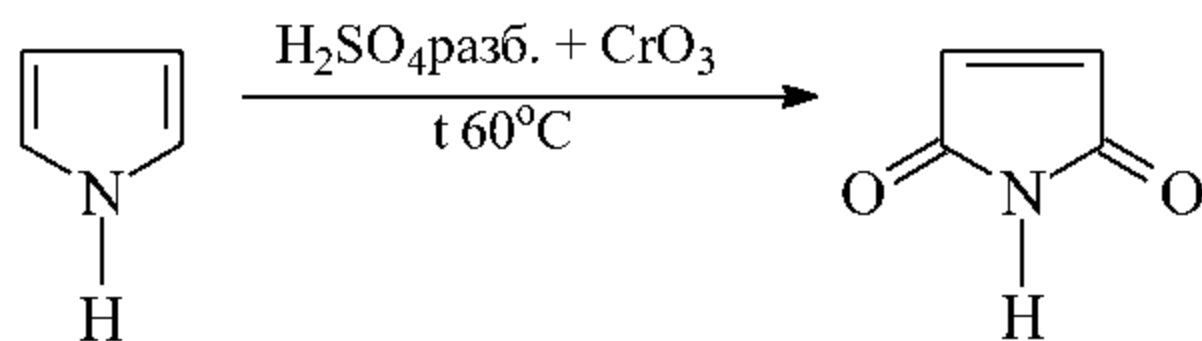


Окисление, по-видимому, идет по схеме:



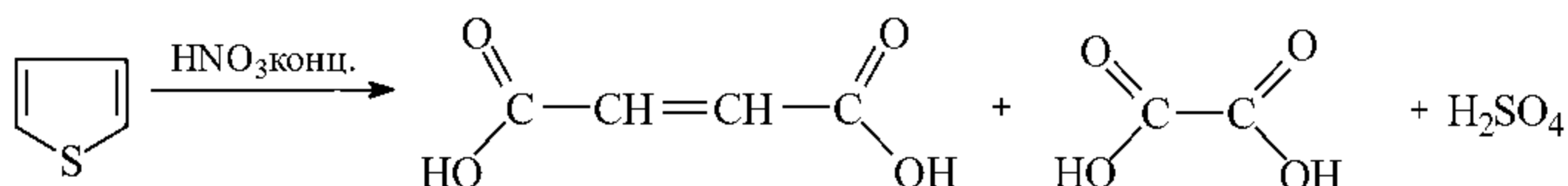
Пиррол при действии окислителей часто окисляется с расщеплением кольца.

Окисление в мягких условиях проходит по схеме окисления фурана с сохранением кольца гетероцикла и образованием имида малеиновой кислоты:



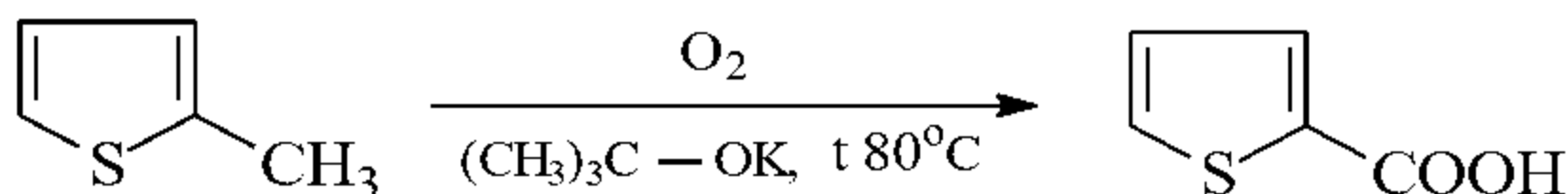
Тиофен (как и бензол) в умеренных условиях не окисляется.

В жестких условиях процесса гетероцикл подвергается окислительному расщеплению с образованием малеиновой, щавелевой и серной кислот:



Алкилпроизводные тиофена в условиях окисления сохраняют устойчивую ароматическую систему тиофена, а окислению подвергаются алкильные группы (аналогично окислению алкилбензолов).

Например, 2-метилтиофен при действии кислородом в щелочной среде и длительном нагревании окисляется до тиофенкарбоновой кислоты:



22.3.4.5. Замена гетероатома

Ю. К. Юрьев показал, что фуран, пиррол и тиофен могут превращаться друг в друга при взаимодействии с гидридами гетероатомов (H_2O , H_2S , NH_3) в присутствии кислотного катализатора по Льюису (Al_2O_3) и нагревании (реакции — см. п. 22.3.2.2).

22.3.5. Отдельные представители. Применение и распространение в природе

Фуран применяется для получения тетрагидрофурана, пиррола, малеинового ангидрида, как экстрагент и растворитель.

В природе фурановый цикл является углеродсодержащим каркасом молекул многих углеводов (фуранозная форма — см. главу «Углеводы»).

Фурфурол (2-формилфуран, 2-фуранкарбальдегид) — бесцветная жидкость с запахом печеного хлеба, растворяется в ацетоне, бензоле, эфире, плохо — в воде (8,3 г на 100 г при 20°C) и алкановых углеводородах.

Фурфурол является альдегидом (не содержащим α -СН-связей) и по химическим свойствам напоминает свойства бензальдегида.

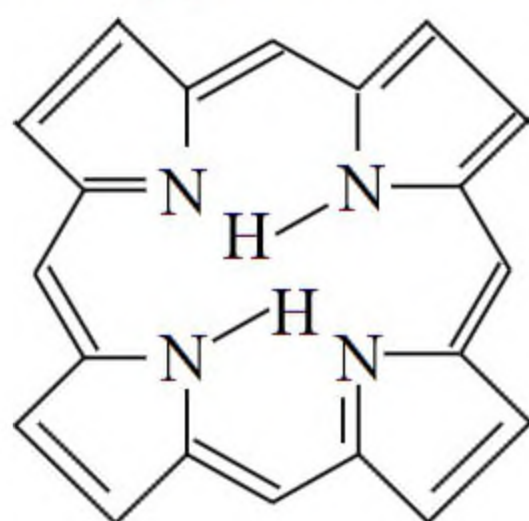
Фурфурол применяется для синтеза соединений с фурановым циклом (фурана, тетрагидрофурана, фурановых смол и др.), как растворитель и экстрагент.

Нитропроизводные фурфурола обладают антисептическими свойствами (С. А. Гилер), и на этом основано их применение в медицине (например, фурацилин).

Пиррол применяется для синтеза пирролидина (тетрагидропиррола) и многих лекарственных препаратов.

Производные пиррола широко распространены в природе, к их числу относятся такие важные соединения, как хлорофилл, гемоглобин, гетероциклические аминокислоты, витамин B_{12} .

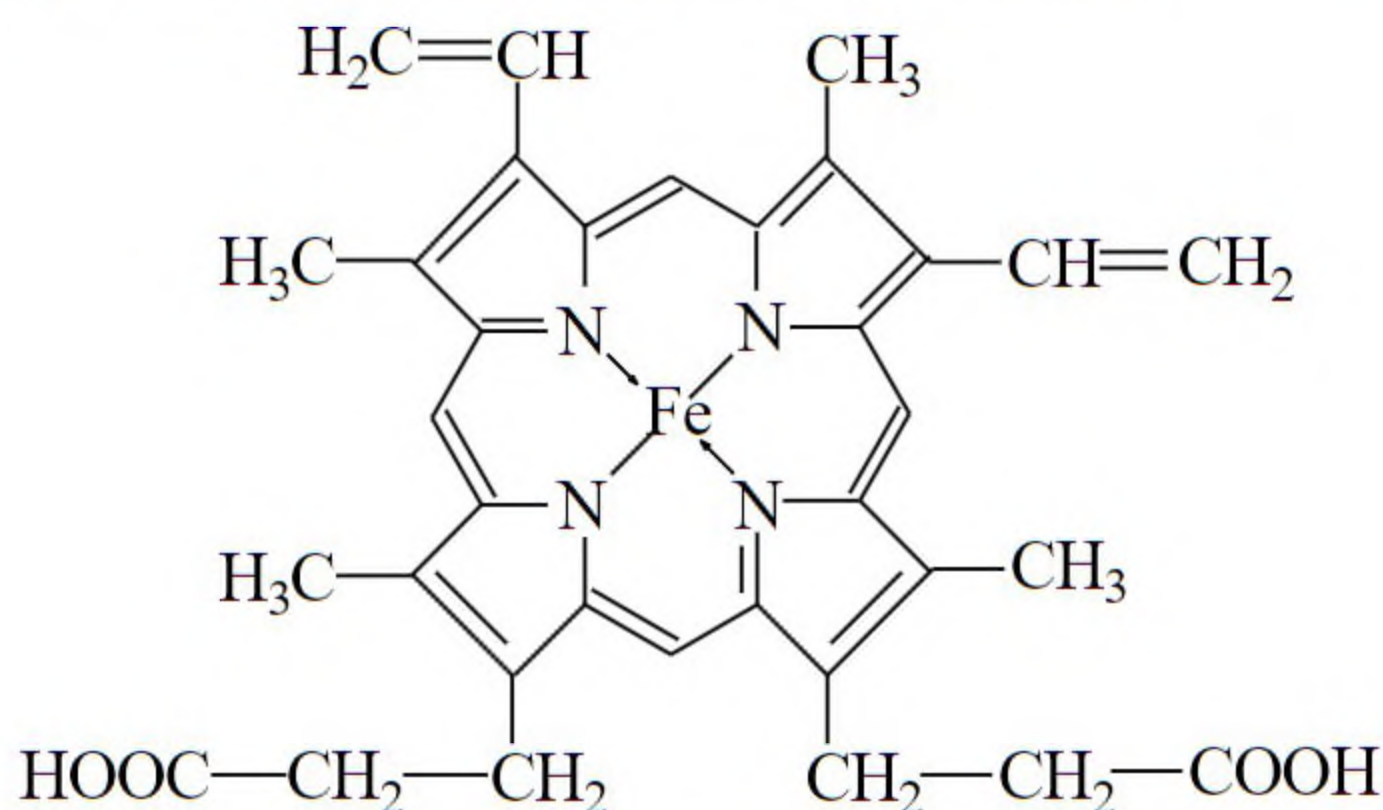
Многие из этих соединений содержат в молекуле особую группировку из четырех пиррольных ядер, называемую ядром порфина:



ядро порфина

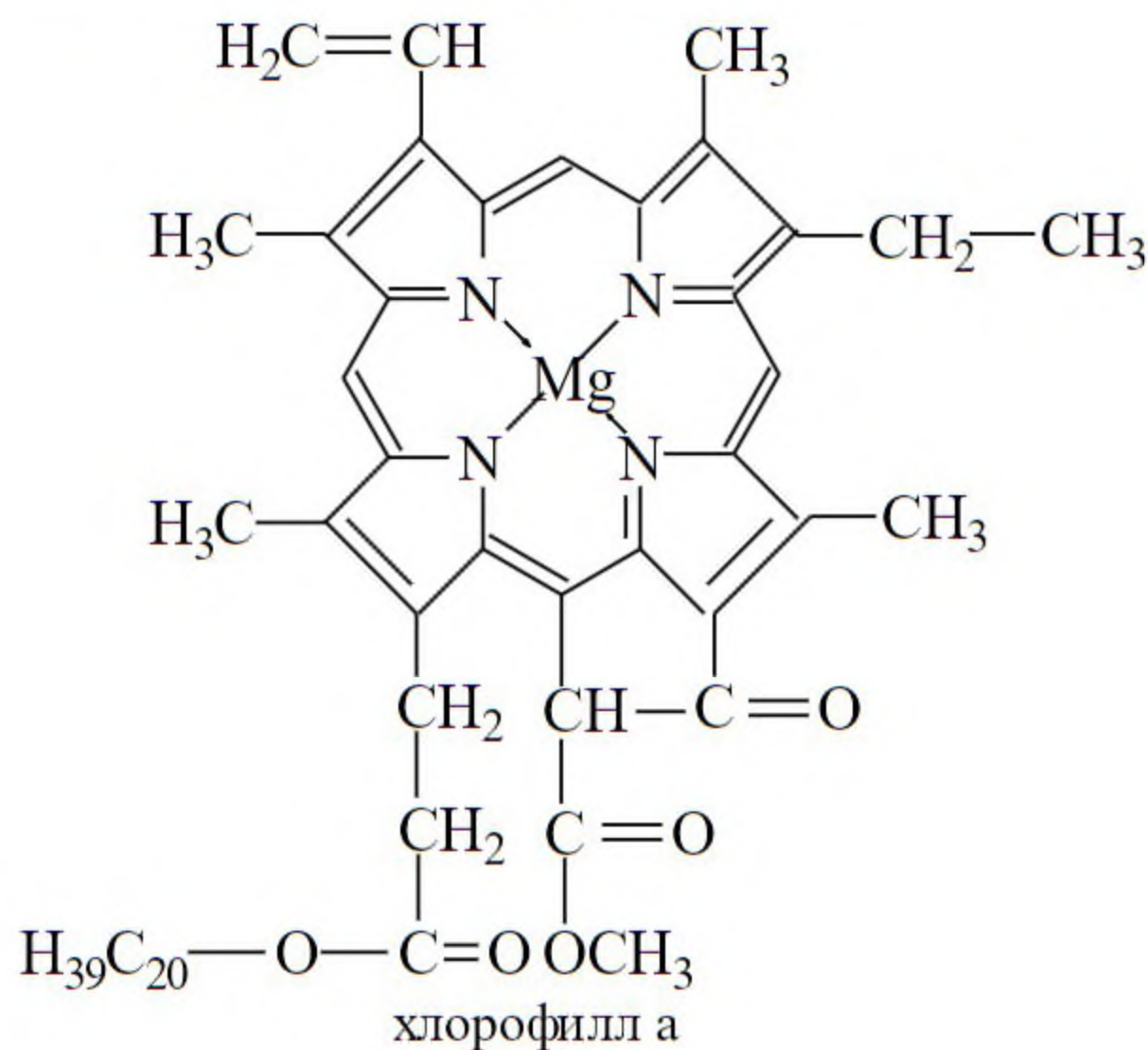
При замещении атомов водорода в β -положении пиррольных колец на радикалы образуются порфирины. Многие важные природные соединения являются металлическими производными порфиринов.

Пигменты крови человека и животных — гемоглобины — содержат атом железа, являясь хромопротеидами. Их молекула состоит из двух частей: белковой части — глобинов и простетической (небелковой части) — гемма, содержащего хромофорную группу с ядром порфина и двухвалентным катионом железа:



гем

Зеленые пигменты растений — хлорофиллы — являются магниевыми производными, в их молекуле атомы азота связаны с магнием:



хлорофилл а

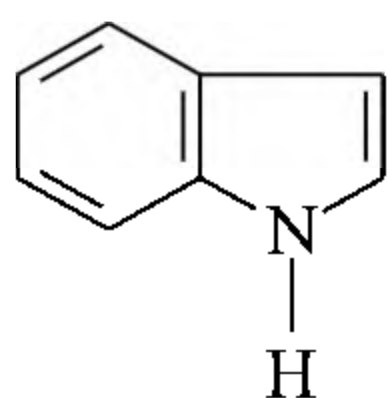
Хлорофиллу принадлежит выдающаяся роль в фотосинтезе — усвоении углекислого газа зелеными растениями за счет световой энергии с образованием органического вещества.

Фотосинтез является основным процессом образования органического вещества на Земле.

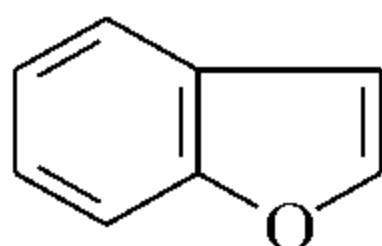
22.4. Конденсированные ароматические системы, содержащие пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Существует ряд гетероциклических систем, в которых гетероциклы сконденсированы с одним или двумя карбоциклическими кольцами.

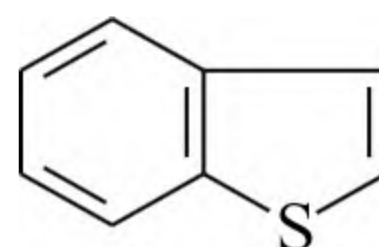
При комбинации рассмотренных пятичленных гетероциклов с одним бензольным ядром образуются следующие конденсированные гетероциклические системы:



бензопиррол
или индол



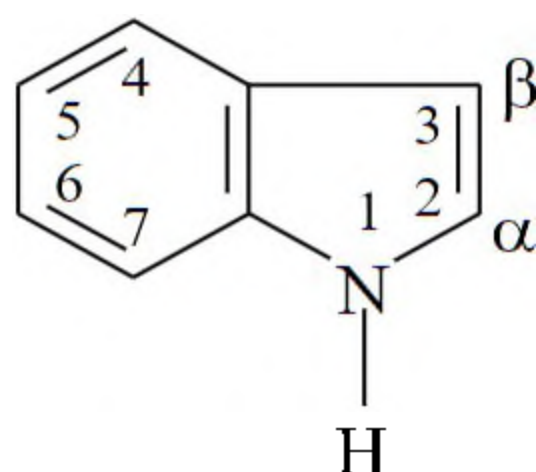
бензофуран
или кумарон



бензотиофен
или тионафтен

Наибольший интерес представляет индол.

22.4.1. Индол. Строение



Название «индол» связано с тем, что впервые он был получен из природного синего красителя индиго (Байер, 1866 г.).

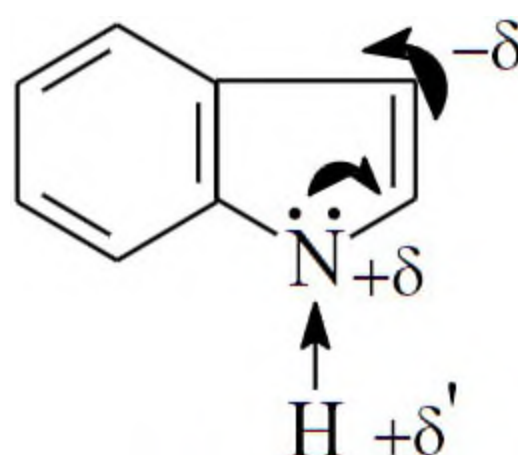
Индол найден также в каменноугольной смоле, образуется при гниении белков.

Содержится в цветах жасмина и апельсина.

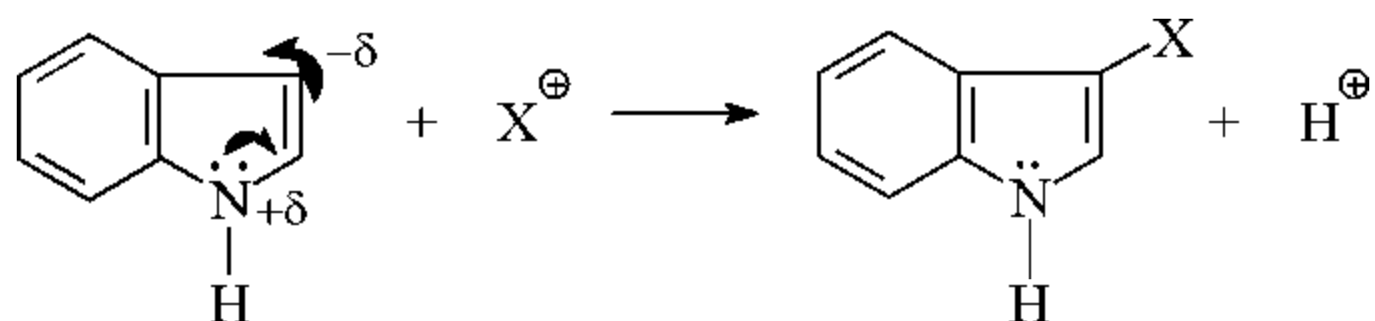
Индол содержит в своем составе ядра бензола и пиррола и поэтому сохраняет свойства этих соединений с учетом взаимного влияния атомов в молекуле.

Индол обладает менее основными и более кислыми свойствами NH-связи, чем пиррол из-за влияния бензольного кольца.

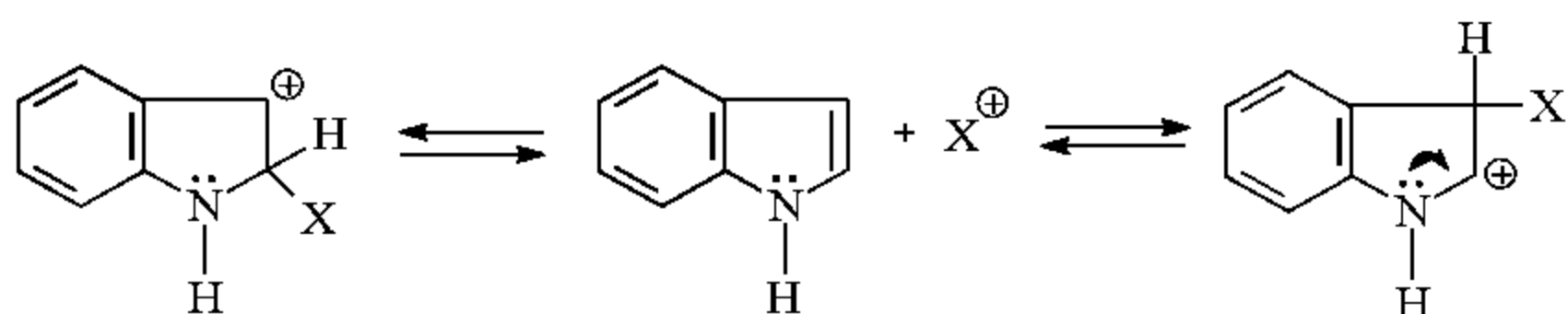
В реакции электрофильного замещения в первую очередь вступает пиррольный фрагмент молекулы из-за повышенной электронной плотности:



Протеканию реакций электрофильного замещения у С-3 способствует не только повышенная электронная плотность, но и меньшая внутренняя энергия промежуточно образующегося σ -комплекса:



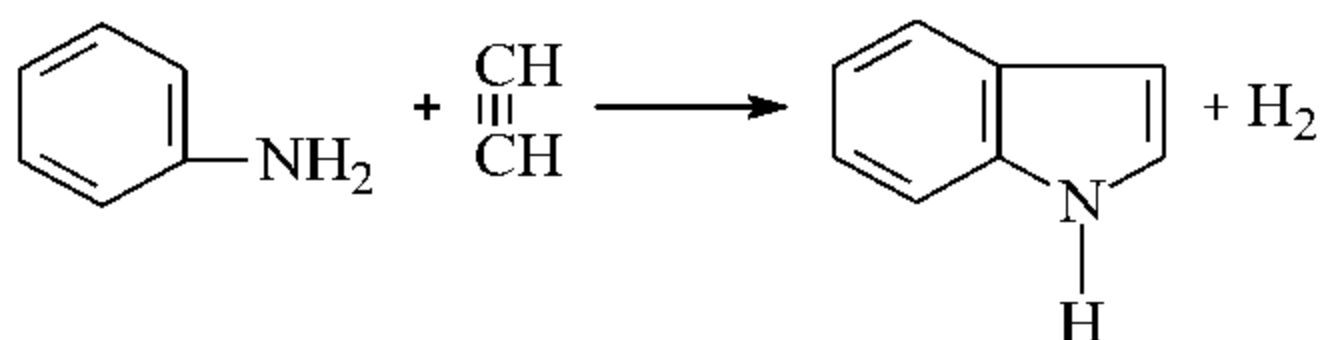
Внутренняя энергия σ -комплекса с замещением у С-3 имеет меньшую величину по сравнению с энергией σ -комплекса с замещением у С-2 из-за присутствия в структуре комплекса стабильного бензольного кольца (динамический фактор):



22.4.2. Способы получения индола

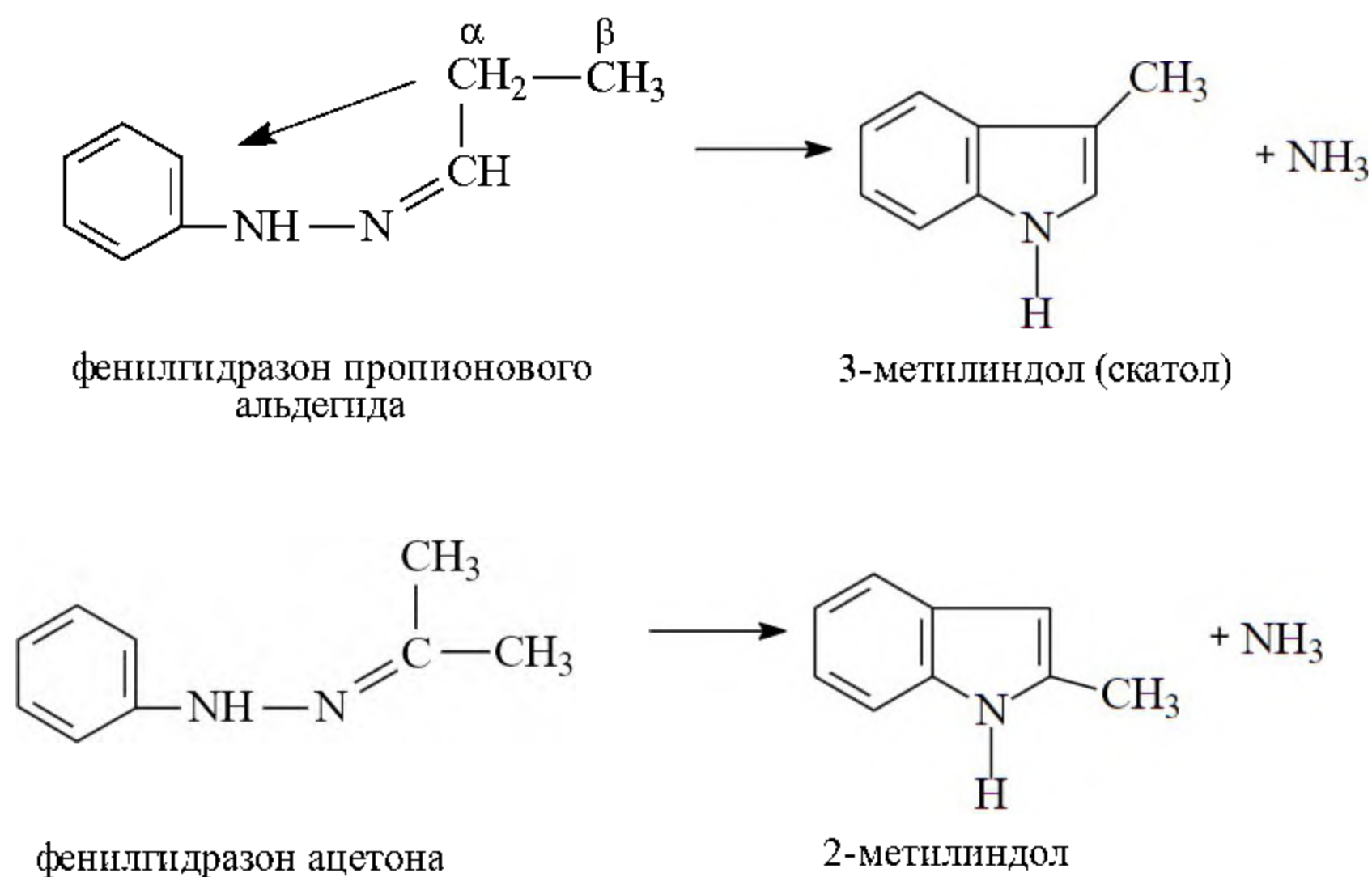
22.4.2.1. Реакция А. Е. Чичибабина

Один из наиболее простых методов, разработанный А. Е. Чичибабиным (1915), заключается в конденсации анилина и ацетилена:

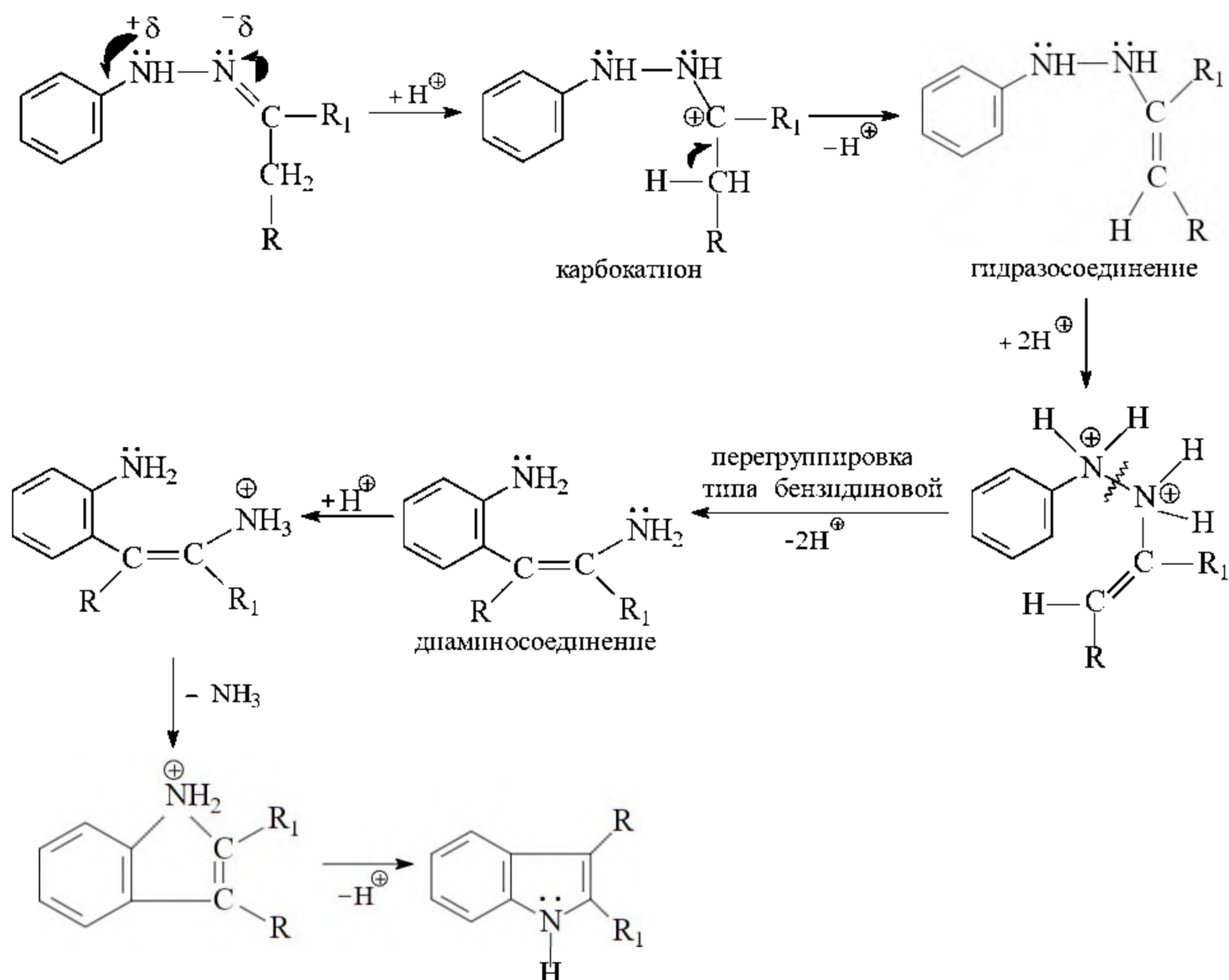


22.4.2.2. Метод Э. Фишера

Наиболее старый и общий метод получения гомологов индола (сам индол этим методом получается с трудом), открытый Э. Фишером (1886), заключается в нагревании фенилгидразонов алифатических альдегидов и кетонов с дихлоридом цинка, серной или полифосфорной кислотой:



Реакция протекает следующим образом:



Промежуточно образующийся карбокатион стабилизируется α -СН-связями алкильной группы оксосоединения.

22.4.2.3. Получение индола из природных источников

Индол находится в каменноугольной смоле, откуда его в промышленности и выделяют.

22.4.3. Физические свойства индола

Индол — бесцветное кристаллическое вещество.

Растворяется в горячей воде, в органических растворителях, обладает летучестью и перегоняется с водяным паром.

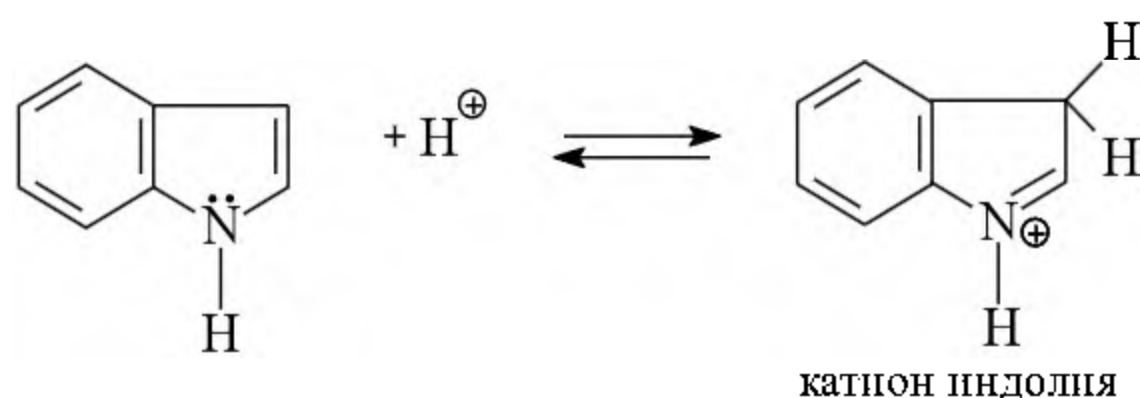
В небольших концентрациях пахнет жасмином и белой акацией, так как находится в эфирных маслах цветов этих растений, а в больших количествах обладает неприятным фекальным запахом.

22.4.4. Химические свойства индола

22.4.4.1. Кисотно-основные свойства

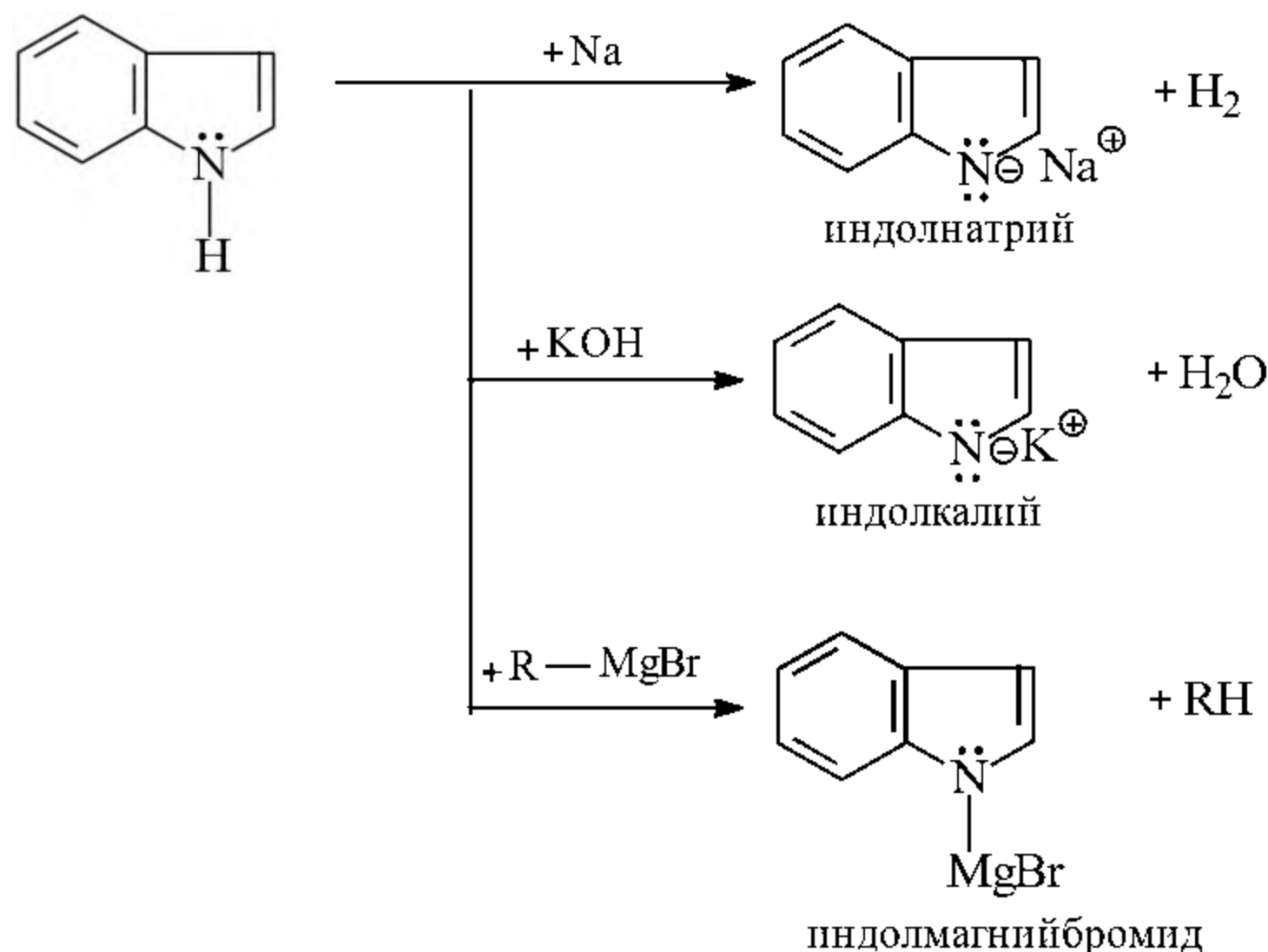
1. Основные свойства индола.

Основные свойства индола ($pK_b = 17,5$) выражены в меньшей степени по сравнению с пирролом ($pK_b = 14,3$), но он взаимодействует с кислотами (как и пиррол) по С-3 с образованием более термодинамически стабильного катиона:

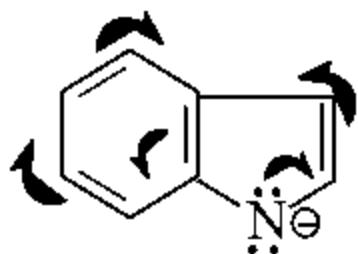


2. Кислотные свойства индола.

Как и пиррол, индол реагирует со щелочными металлами и их гидроокисями, магнийорганическими соединениями с замещением атома водорода поляризованной NH-связи:



Образованию индолил-аниона способствует делокализация отрицательного заряда на атоме азота вдоль ароматической системы π -связей (динамический фактор реакции):



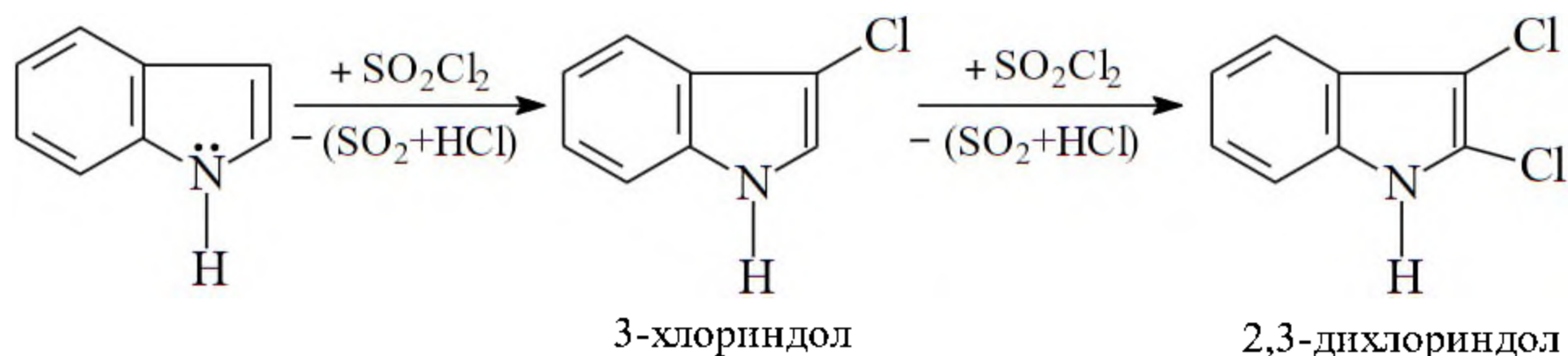
22.4.4.2. Реакции электрофильного замещения

Ароматические свойства индола проявляются в реакциях электрофильного замещения, которые проводят практически в тех же условиях, что и для пиррола, однако, в отличие от пиррола, большинство реакций электрофильного замещения индола идет преимущественно в положении 3 из-за максимальной электронной плотности в этом месте молекулы, а если оно занято, то в положении 2.

1. Галогенирование.

Реакции галогенирования осуществляют в мягких условиях с использованием та-

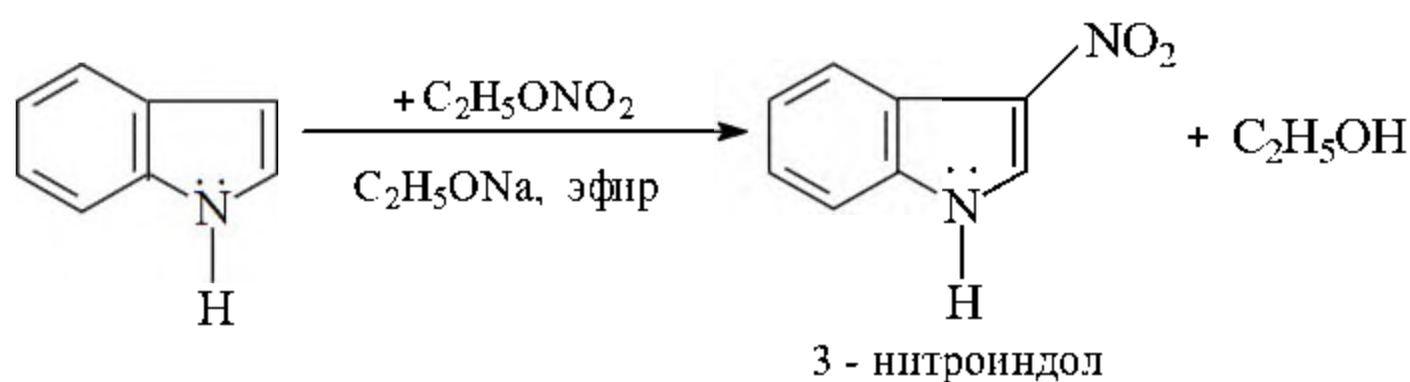
ких реагентов, как диоксандибромид ($\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O} \cdot \text{Br}_2$), хлористый сульфурил (SO_2Cl_2), раствор I_2 в KI:



2. Нитрование.

Нитрование проводят в растворе диэтилового эфира мягким нитрующим реагентом — этилнитратом, но в качестве катализатора используют этилат натрия, который уси-

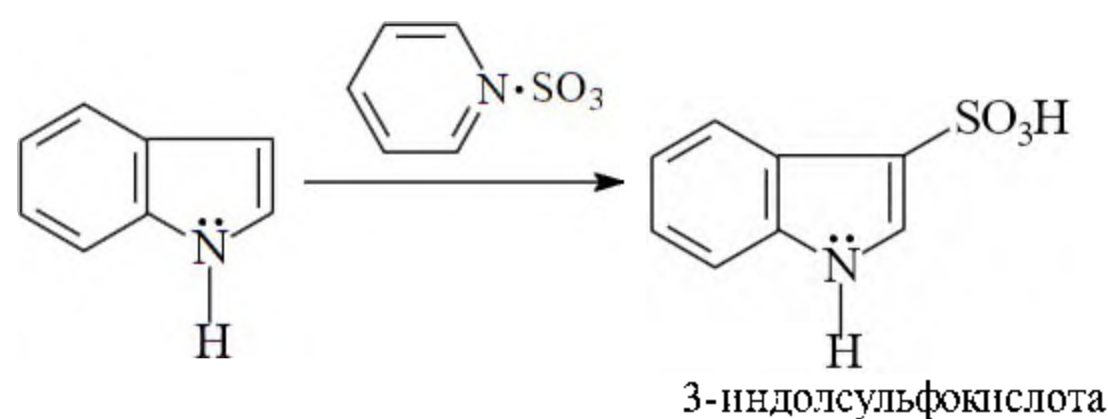
ливают основные свойства индола за счет депротонизации NH-связи и промежуточного образования аниона индола:



3. Сульфирование.

Сульфирование проводят пиридинсульфотриоксидом в пиридине.

Процесс завершается образованием продукта с замещением у третьего атома углерода, имеющего наиболее высокую электронную плотность:

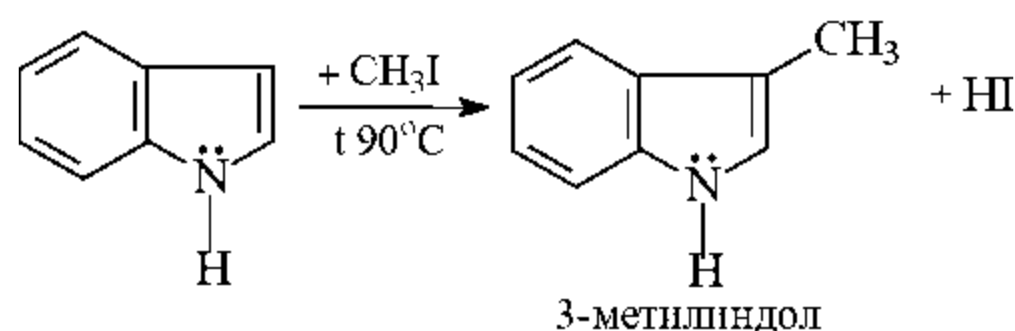


Следует отметить, что ранее считали, что преимущественно при сульфировании образуется 2-индолсульфокислота.

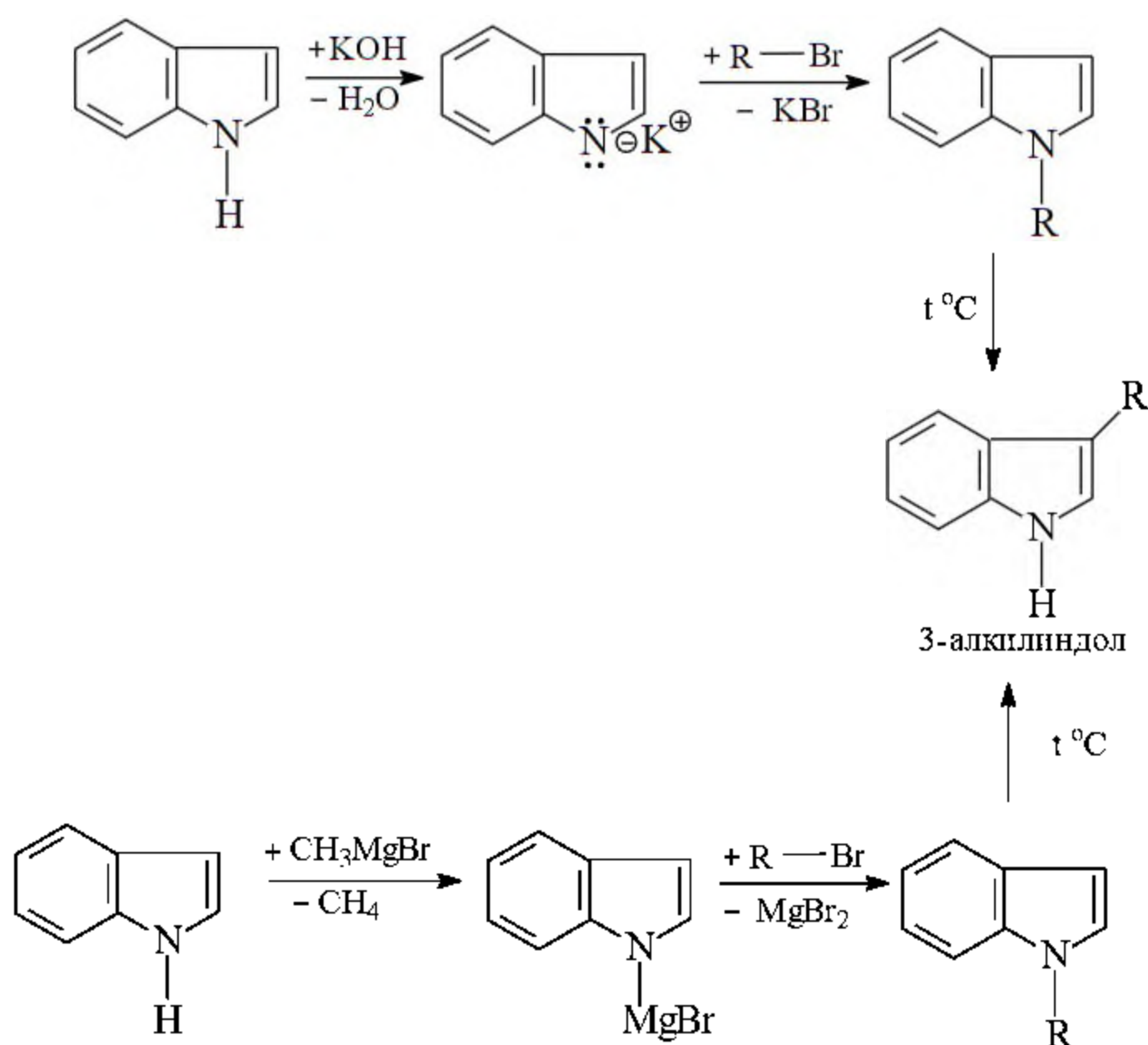
4. Алкилирование.

При алкилировании используют галоидные алкилы, процесс ведут при нагревании.

Индол метилируется иодистым метилом в диметилформамиде при температуре 90°C, основным продуктом реакции является 3-метилиндол (скатол):



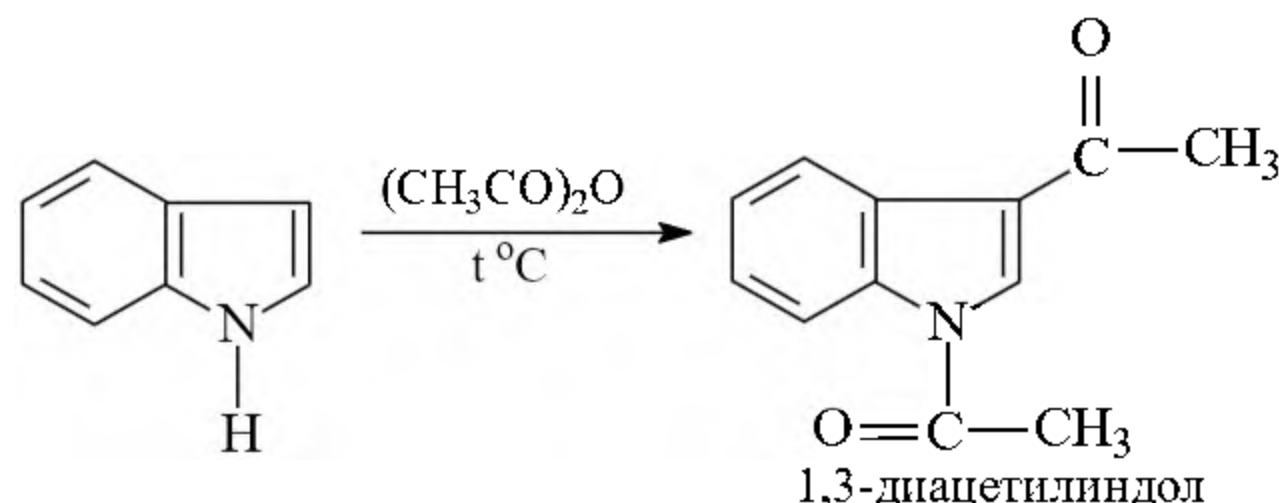
Алкилирование индола можно проводить изомеризацией N-алкилиндола при нагревании:



Если на N-магниийодиндол действовать сначала хлорацетонитрилом, а затем омылять образующийся нитрил, образуется 3-индолилуксусная кислота (гетероауксин).

5. Ацилирование.

При взаимодействии индола с уксусным ангидридом при температуре более 100°C образуется смесь ацилпроизводных, содержащая преимущественно 1,3-диацетилиндол и небольших количеств 3-ацетил- и 1-ацетилиндолов:

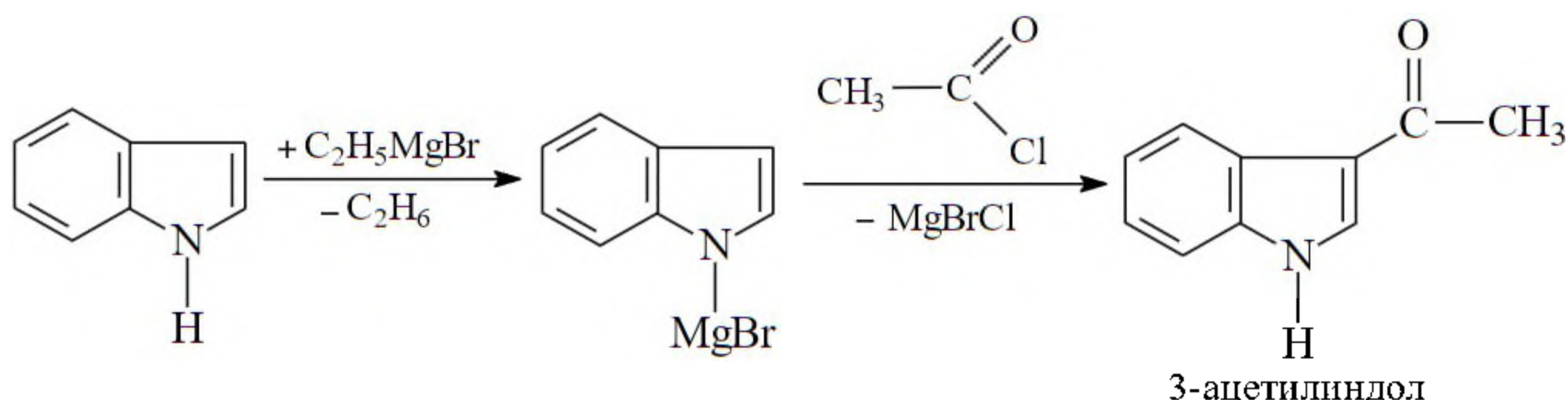


Исследованиями показано, что вначале образуется 3-ацетилиндол, а затем — ди-ацетилпроизводное (N-ацетилиндол ацетилированию не подвергается).

Под воздействием уксусной кислоты основным продуктом является 3-ацетилиндол.

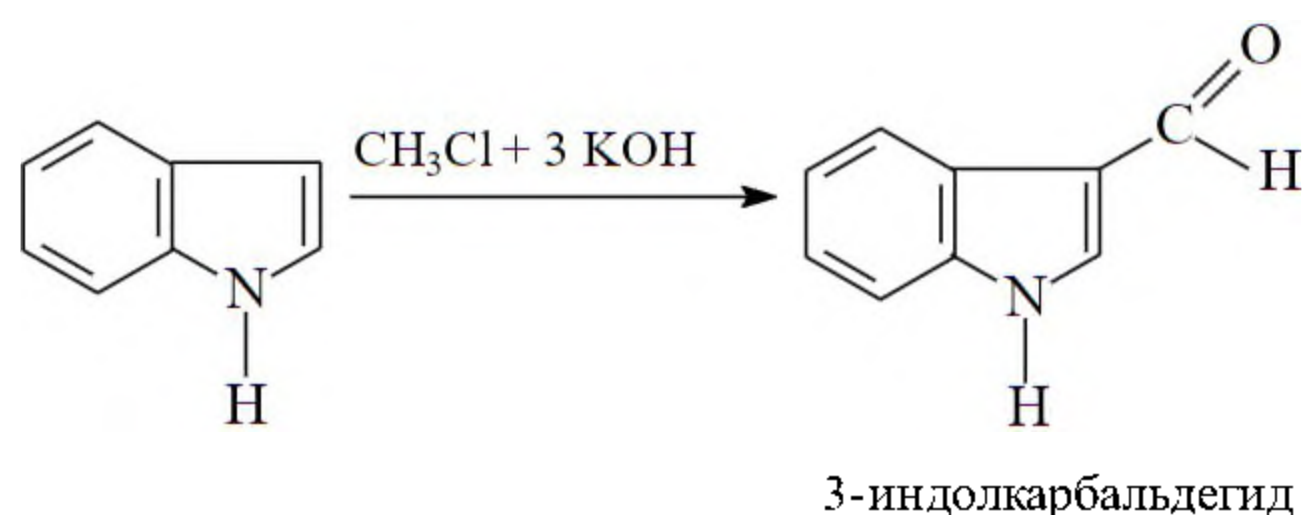
В присутствии ацетата натрия преимущественно образуется N-ацетилиндол, по-видимому, из-за промежуточного образования индолил-аниона.

Как и алкилирование, ацилирование индола можно проводить через промежуточное образование магнийорганических соединений:



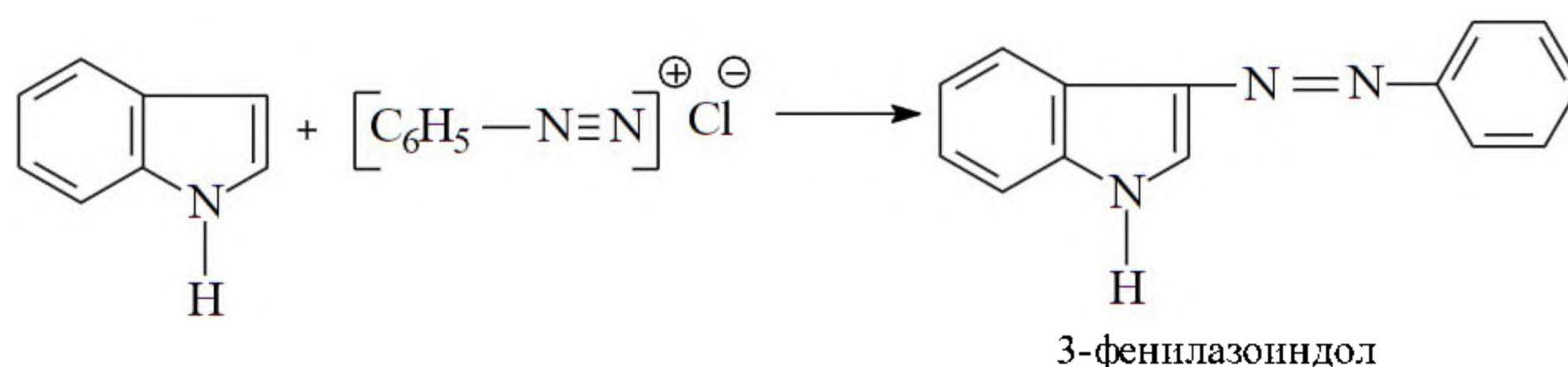
6. Формилирование.

При действии хлороформа и щелочи индол превращается в 3-индолкарбальдегид:



7. Азосочетание.

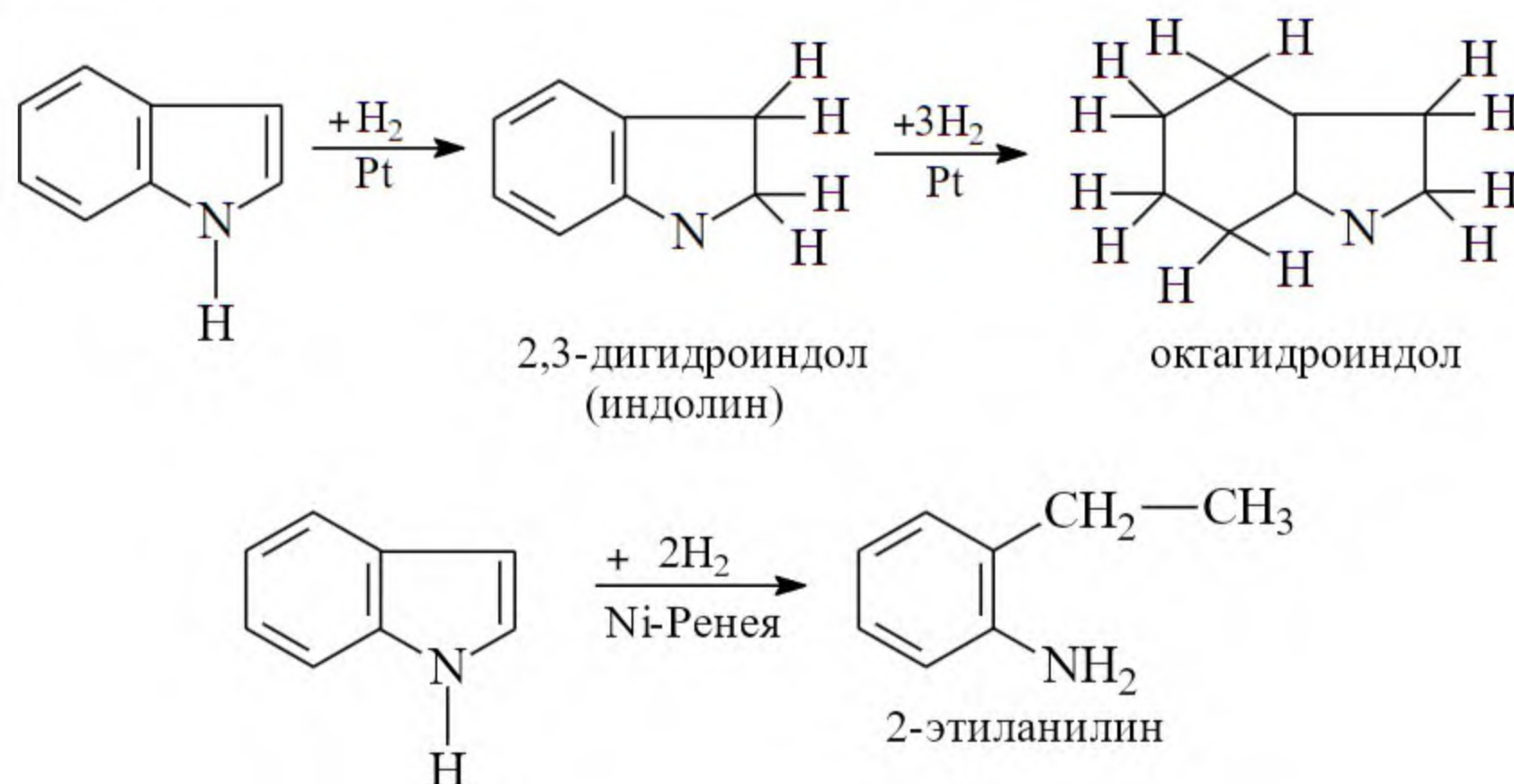
Соли диазония образуют с индолом азосоединения:



22.4.4.3. Восстановление

Степень гидрирования индола зависит от природы катализатора и условий реакции.

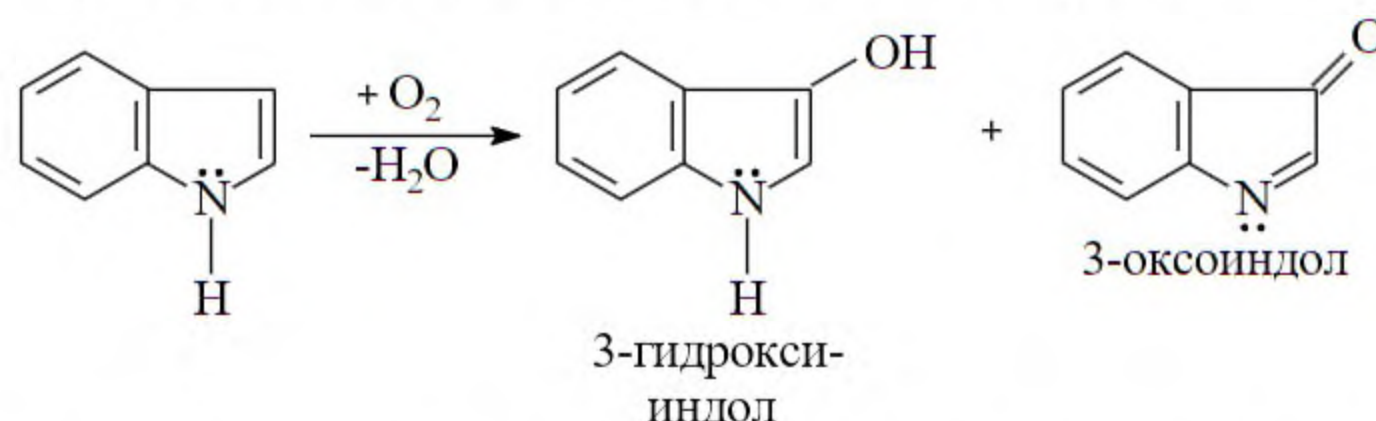
Наиболее легко при гидрировании образуется 2,3-дигидроиндол, а в более жестких условиях гидрируется бензольное кольцо или расщепляется связь «азот — углерод» пиррольного цикла:



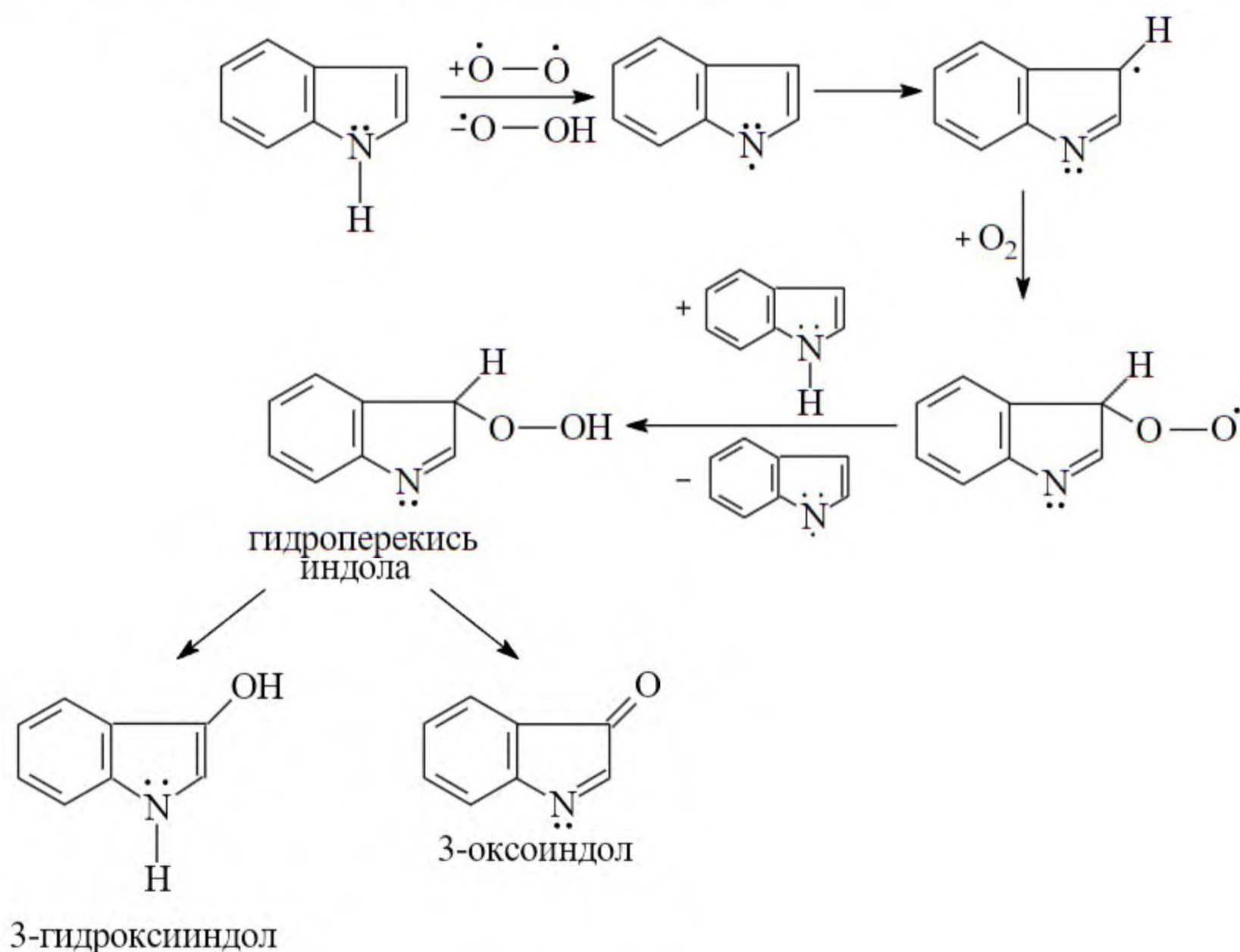
22.4.4.4. Окисление

Индол и его алкилпроизводные легко окисляются кислородом воздуха по цепному радикальному механизму с образованием смеси сложного состава.

Основными продуктами окисления являются 3-гидрокси- и 3-оксоиндол:



В первую очередь окислению подвергается N–H-связь с последующей перегруппировкой радикала и разложением гидроперекиси:



22.4.5. Отдельные представители. Применение и распространение в природе индола и его производных

Индоксил (3-гидроксииндол) в виде глюкозида индикана содержится в таких произрастающих в Африке, Америке и Индии растениях, как индигоноска, вайда красильная и ранее культивируемая во Франции и Германии красильная гречка.

Oc1c[nH]c2ccccc12
 \rightleftharpoons
O=C1CC[nH]1c2ccccc2

енольная форма
 оксоформа

Chemical reaction scheme showing the oxidative coupling of two indole-2-carboxamide molecules to form a dimer. The reaction is catalyzed by O_2 and involves the loss of $2H_2O$. The product is a dimer where the indole rings are coupled at the 2-position, forming a new C-C bond. The structure shows the indole ring, the amide group, and the new C-C bond connecting the two indole units.

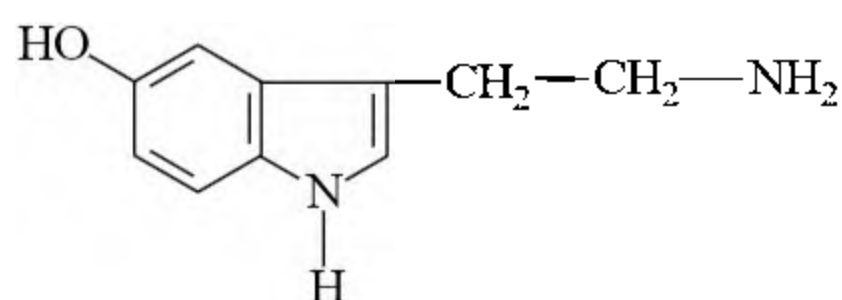
Индиготин (индигокармин) представляет собой динатриевую соль индиго-5,5'-дисульфокислоты. Введение полярных сульфогрупп обеспечивает растворимость индиго в полярных растворителях типа воды.

Гетероауксин можно получить через взаимодействие N-магниййодиндола с хлорацетонитрилом и последующим омылением образующего нитрила.

Cc1c[nH]c2ccccc12CC(N)C(=O)O

639

Серотонин (3-(2'-аминоэтил)-5-гидроксииндол):



Представляет собой твердое кристаллическое вещество. Растворяется в воде, не растворяется в органических растворителях.

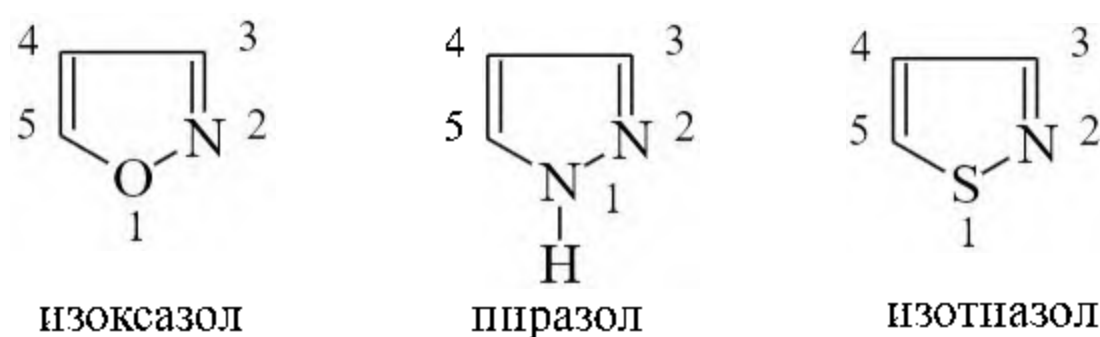
Серотонин является гормоноподобным веществом, в значительных количествах содержится в тромбоцитах, передает возбуждения в центральной нервной системе.

22.5. Пятичленные ароматические гетероциклы с двумя гетероатомами. Общие сведения

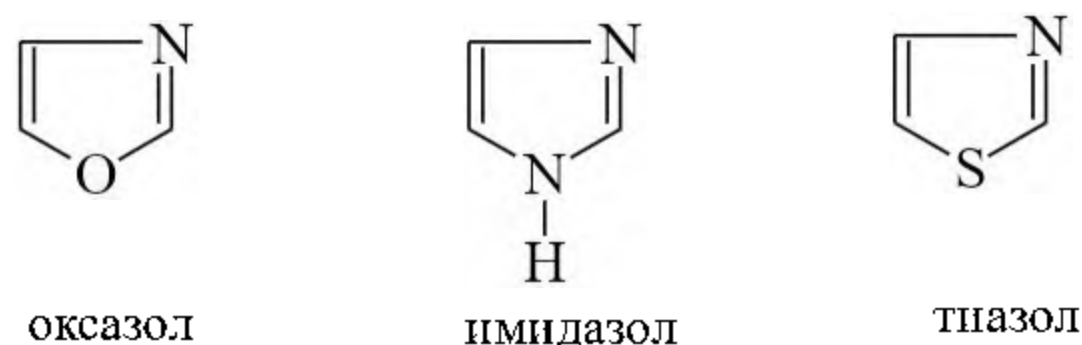
Представители этой группы соединений содержат в цикле два гетероатома, если один из них является атомом азота, то такие гетероциклы называют азолами.

По взаимному расположению гетероатомов азолы делятся на 1,2- и 1,3-азолы:

а) 1,2-азолы



б) 1,3-азолы



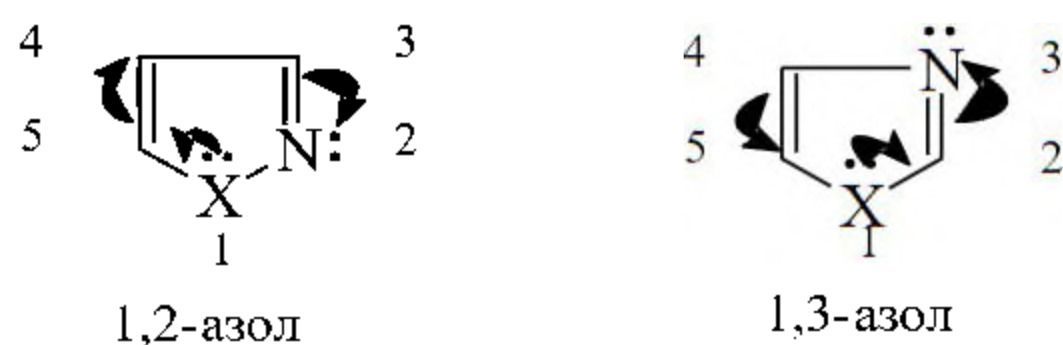
Многие азолы и их производные обладают свойствами биологически активных веществ и входят в состав лекарственных препаратов.

Наиболее важными из этих соединений являются имидазол, тиазол и пиразол.

22.5.1. Строение. Основные закономерности химических реакций

Азолы можно рассматривать как производные фурана, пиррола и тиофена, в которых один атом углерода в sp^2 -гибридизации заменен на атом азота, также находящийся в sp^2 -гибридизации (этот атом азота называют азометиновым или пиридиновым, поскольку аналогичный по электронному строению и свойствам азот входит в состав шестичленного гетероцикла — пиридина).

Как и в атоме углерода, одноэлектронная p -орбиталь азометинового азота участвует в образовании ароматической системы π -связей, но более электроотрицательный атом азота вызывает ее поляризацию и изменяет электронную плотность гетероцикла:



Свободная пара электронов пиридинового азота находится на гибризированной sp^2 -орбитали, обуславливая его основные свойства.

Следует отметить, что основность (pK_b) пиридинового азота во многом зависит от электроотрицательности второго гетероатома и его расположения в молекуле:

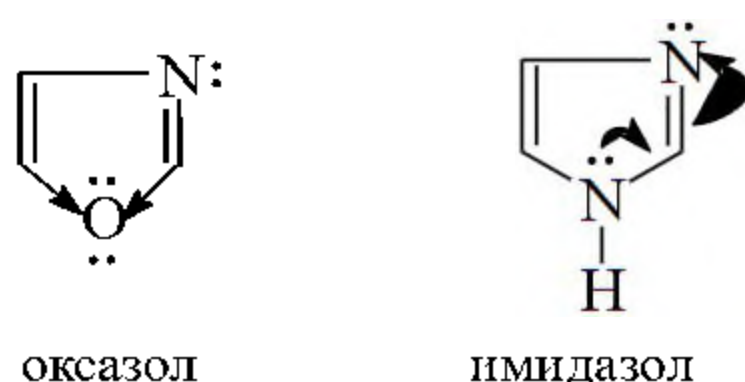
1,2-азолы		1,3-азолы	
изоксазол	12,0	оксазол	13,2
пиразол	11,5	имидазол	6,9
тиазол	11,5		

В 1,2-азолах электронная плотность на атоме азота азометиновой группы в основном зависит от индукционного эффекта второго гетероатома.

Чем большей электроотрицательностью ($-I$ -эффект) обладает гетероатом, тем меньше электронная плотность и меньше основность пиридинового азота.

В 1,3-азолах основные свойства пиридинового азота определяются не только $-I$ -эффектом, но и $+M$ -эффектом второго гетероатома с азометиновой группой.

Наименьшая основность оксазола связана с преимущественным влиянием $-I$ -эффекта атома кислорода, а высокой основностью имидазол обязан $+M$ -эффекту имидной группы:



Исходя из строения молекул и распределения электронной плотности, можно сделать вывод, что для азолов наиболее характерны следующие основные химические реакции:

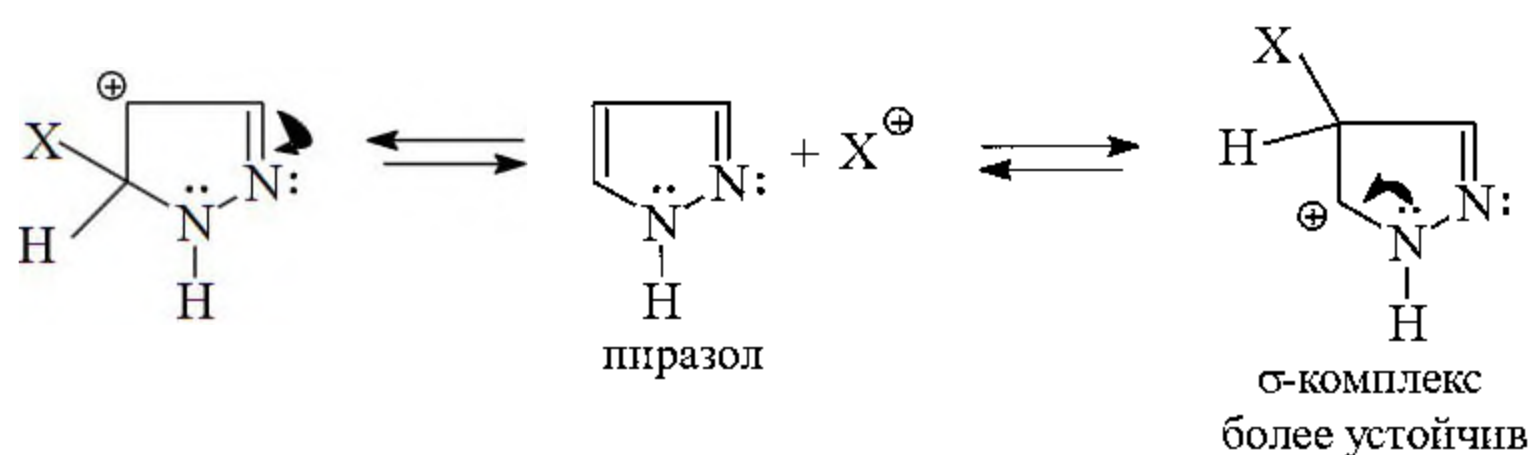
а) основные свойства (из-за наличия в молекуле пиридинового азота) — образование солей с кислотами и комплексных соединений с солями d -металлов;

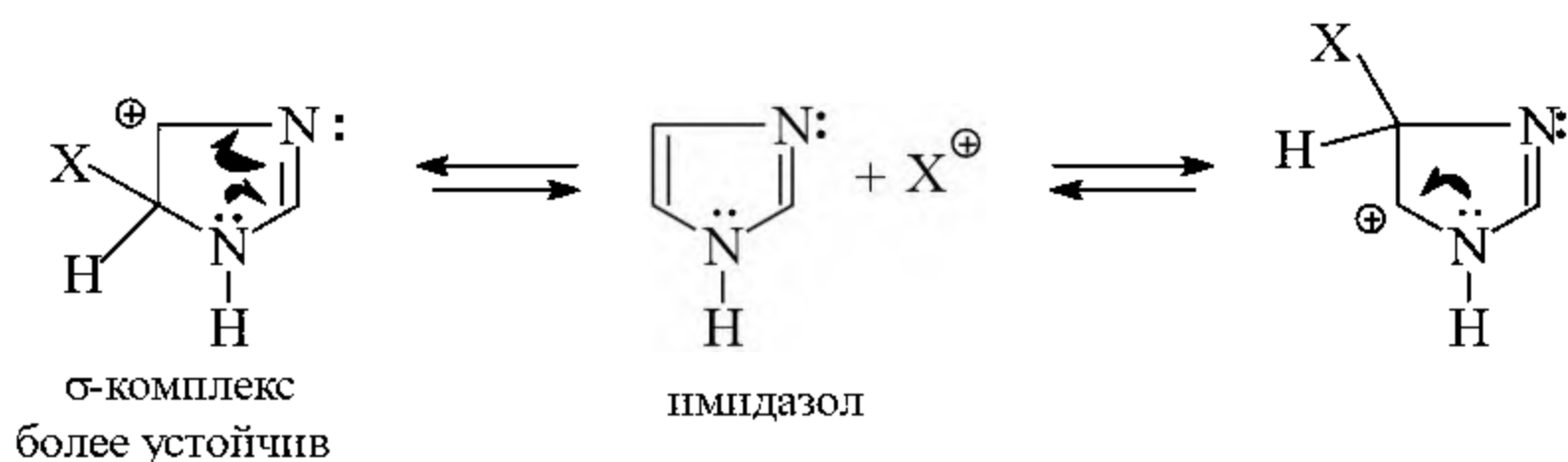
б) кислотные свойства связи N–H (проявляющиеся в большей степени, чем в пирроле) и возможность замещения атома водорода имидной группы на алкильные или ацильные радикалы;

в) электрофильное замещение (галогенирование в щелочной среде, нитрование нитрующей смесью, сульфирование олеумом, азосочетание с катионом диазония) для 1,2-азолов протекает преимущественно в 4-м положении кольца, а для 1,3-азолов — в 5-м положении.

Из-за дезактивирующего влияния азометиновой группы скорость реакций электрофильного замещения меньше по сравнению с соответствующими гетероциклами с одним гетероатомом.

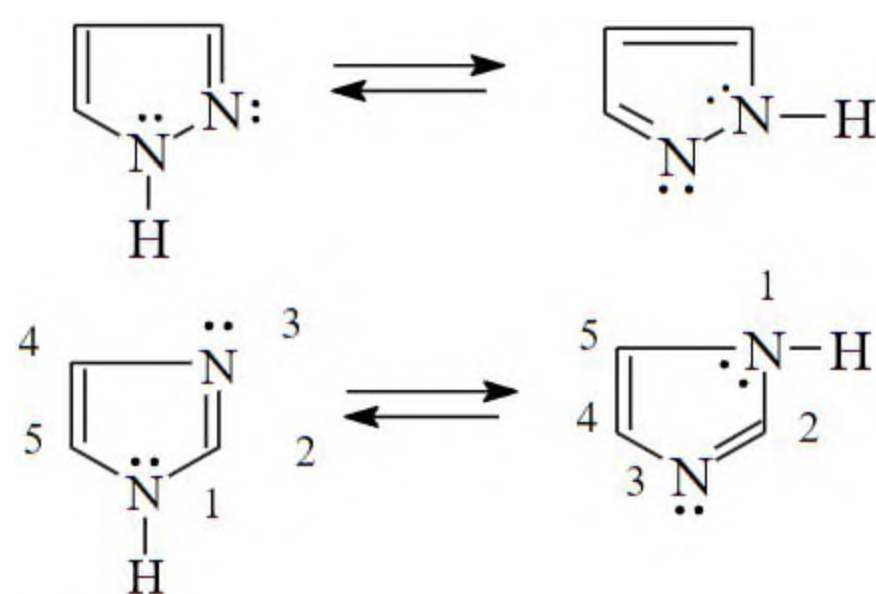
Преимущественное протекание реакций электрофильного замещения у 4-го углеродного атома для 1,2-азолов (пиразол) и у 5-го углеродного атома для 1,3-азолов (имидазол) связано не только с повышенной электронной плотностью в этих местах молекул (статический фактор реакции), но и с меньшей внутренней энергией промежуточно образующегося σ -комплекса из-за большей делокализации положительного заряда (динамический фактор):





Среди 1,3-азолов имидазол обладает наибольшей реакционной способностью.

Имидазол и пиразол в растворе образуют таутомерные формы, в которых имидный азот превращается в пиридиновый, а пиридиновый азот — в имидный:



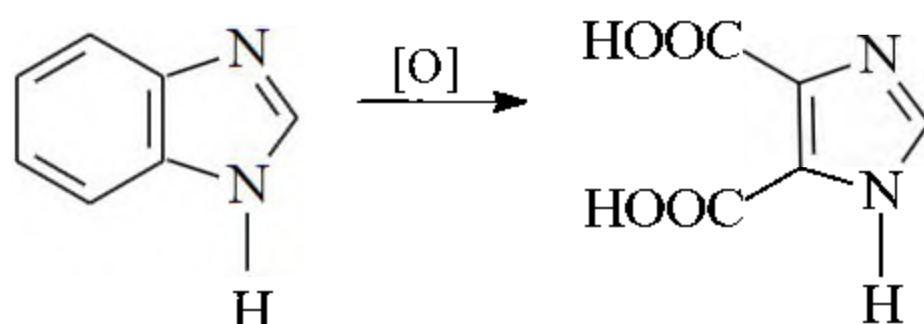
В незамещенном имидазоле положения
4 и 5 равноценны

Азолы из-за пониженной электронной плотности ароматической системы π -связей трудно вступают в реакции окисления.

В мягких условиях азолы не окисляются.

Под действием сильных окислителей в замещенных азолах окисляются заместители с более высокой электронной плотностью.

Например, бензимидазол окисляется хромовой смесью с сохранением ароматической системы гетероцикла, а не бензольного кольца:

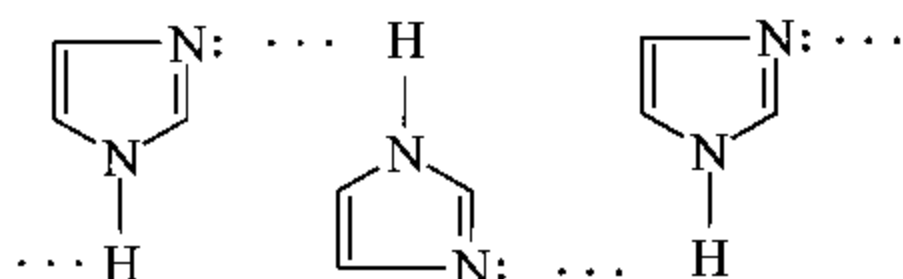


22.5.2. Физические свойства

Оксазол — бесцветная жидкость. Трудно растворим в этаноле и эфире, растворяется в бензоле.

Тиазол — бесцветная жидкость. Ограниченно растворяется в воде, растворяется в этаноле, эфире, ацетоне.

Имидазол — бесцветное твердое вещество. Молекулы имидазола сильно ассоциированы из-за образования водородных связей:



Хорошо растворяется в воде, спирте, хуже — в диэтиловом эфире.

Пиразол — бесцветное твердое вещество. Пиразол ассоциирован аналогично имидазолу из-за образования межмолекулярных водородных связей. Хорошо растворяется в воде, этаноле, эфире, хуже — в бензоле.

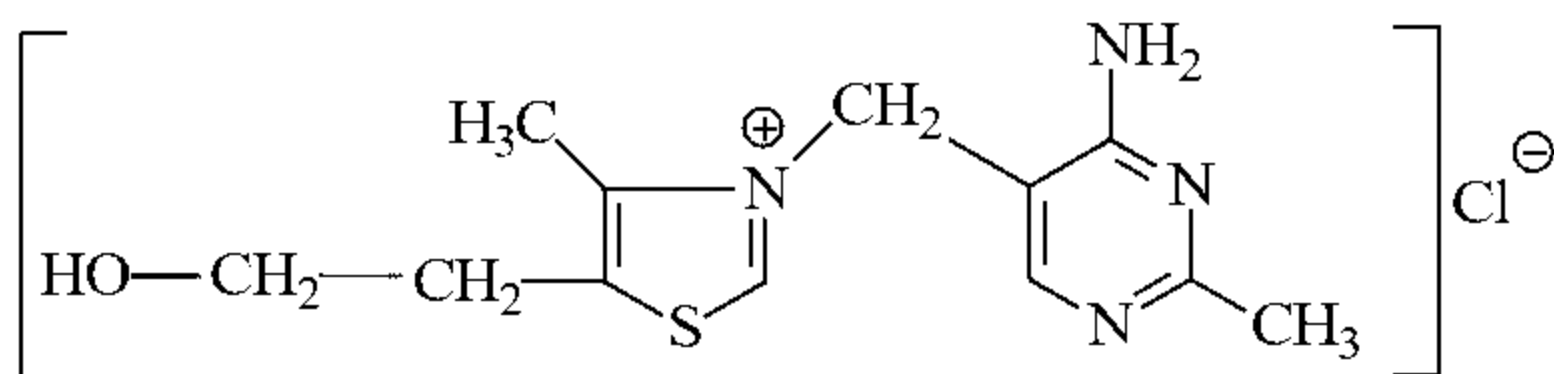
22.5.3. Применение. Распространение в природе

Имидазол входит в состав незаменимой α -аминокислоты гистидина (участвующей в процессах ферментативного гидролиза), гормона гистамина (важный компонент в системе пищеварения), кофеина:



Имидазольный фрагмент является частью молекул многих лекарственных препаратов и биологически активных органических соединений.

Тиазол является структурным фрагментом кофермента тиамина (витамина B₁), участвующего в регулировании углеводного обмена:



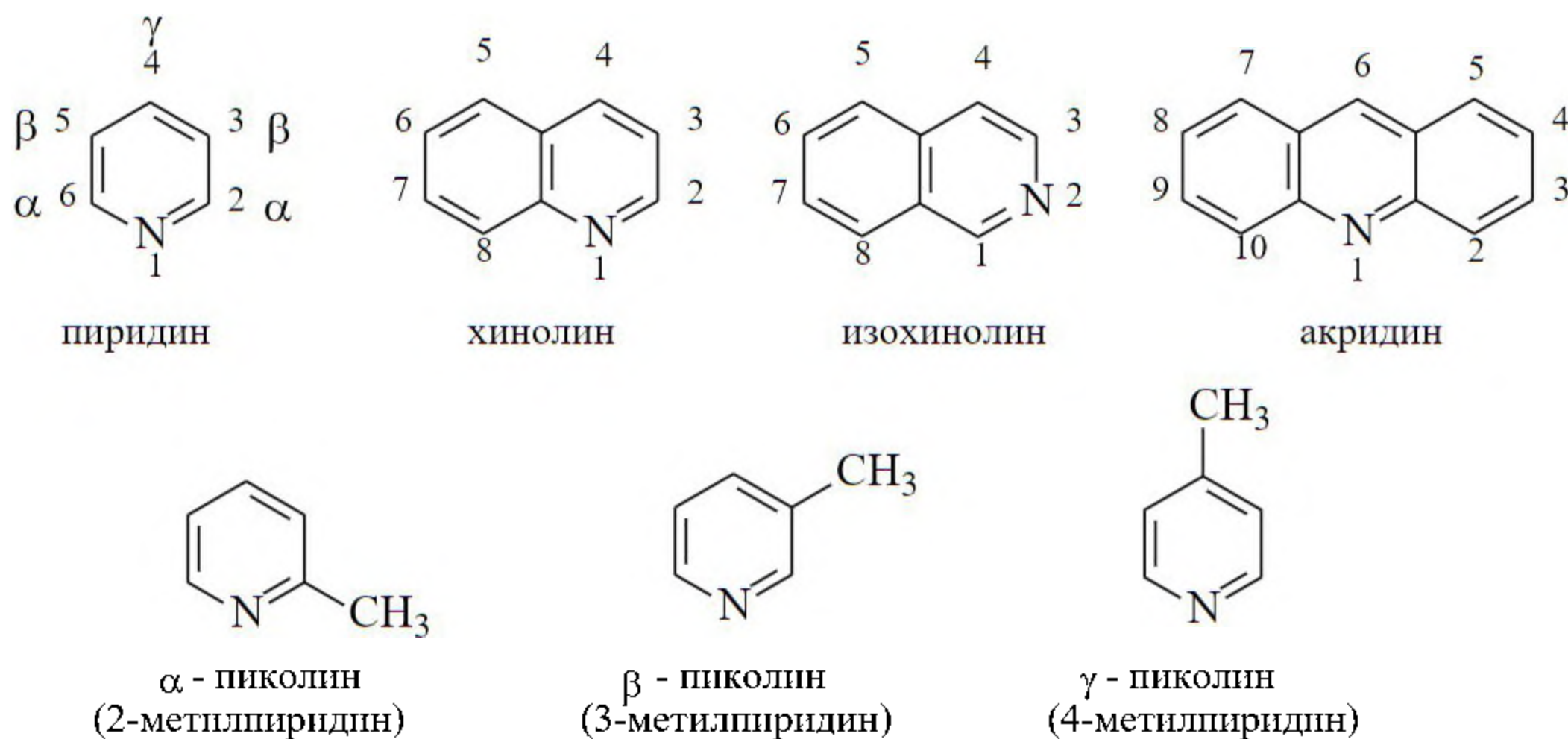
В промышленности тиазол применяют для синтеза цианиновых красителей, ускорителей вулканизации, лекарственных средств.

Пиразол является промежуточным соединением в синтезе лекарственных средств, красителей, гербицидов.

22.6. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом

22.6.1. Пиридиновые соединения. Пиридин

К пиридиновым соединениям относят азотсодержащие гетероциклы, содержащие в своем составе пиридиновое кольцо:

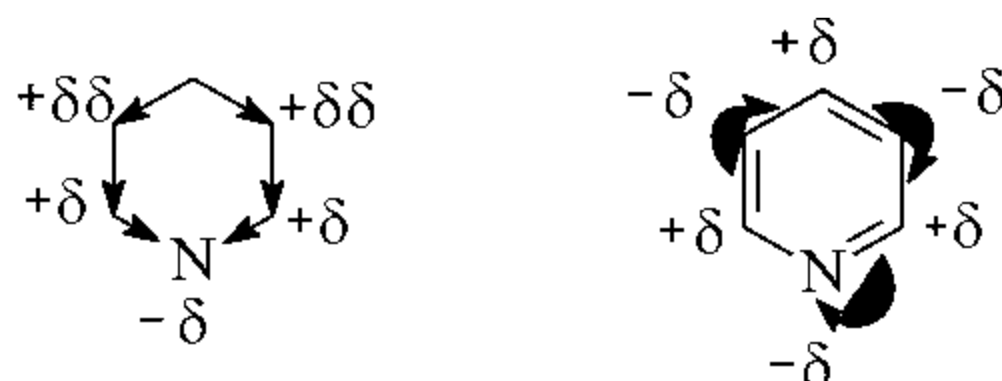


22.6.1.1. Строение и основные закономерности химических реакций пиридина и его гомологов

По строению молекула пиридина представляет собой бензол, у которого один атом углерода в sp^2 -гибридизации заменен на sp^2 -гибридизированный атом азота (азот азометиновой группы $C=N$).

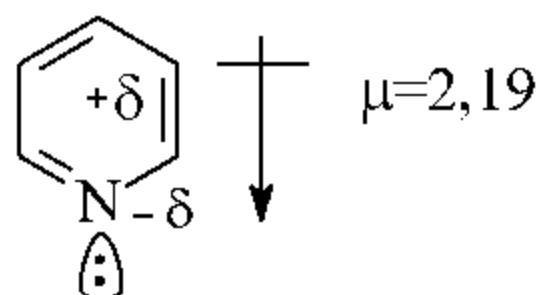
Одноэлектронная p -орбиталь атома азота участвует в перекрывании с аналогичными орбиталями атомов углерода кольца, обеспечивая ароматическую систему π -связей гетероцикла и возможность проведения соответствующих реакций присоединения и замещения.

Более высокие электроотрицательные свойства азота вызывают поляризацию σ - и π -связей гетероцикла за счет $-I$ - и $-M$ -эффектов:

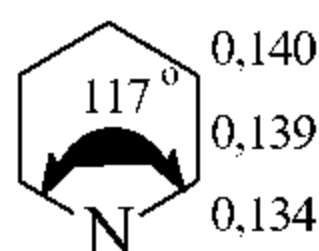


Свободная неподеленная пара электронов атома азота находится на sp^2 -орбитали и направлена в сторону от кольца, обеспечивая его нуклеофильные и основные свойства.

Пониженная электронная плотность на атомах углерода гетероцикла и повышенная — на атоме азота обуславливают дипольный момент молекулы пиридина, направленный от кольца к азоту:



Данные рентгеноструктурного анализа указывают на то, что связи «углерод — углерод» в пиридине имеют примерно ту же длину, что и в бензоле, а связь «углерод — азот» — более короткая (значения — в нм):



Следует отметить, что для молекулы пиридина (как и для других ароматических соединений) иногда используется графическая формула с изображением ароматической системы в виде выровненных π -связей:



Энергия резонанса пиридина составляет 134 кДж/моль, что приближается к значению бензола (150 кДж/моль).

Распределение электронной плотности обуславливает нуклеофильные и основные свойства атома азота, а для ненасыщенных атомов углерода кольца — реакции нуклеофильного замещения (S_N) у наиболее электрофильных атомов C-2, C-4 и C-6.

Реакции электрофильного замещения атомов водорода ароматического гетероцикла (S_E) должны проходить только с сильными электрофилами и с меньшей скоростью, по сравнению с бензолом, у наиболее нуклеофильного атома C-3.

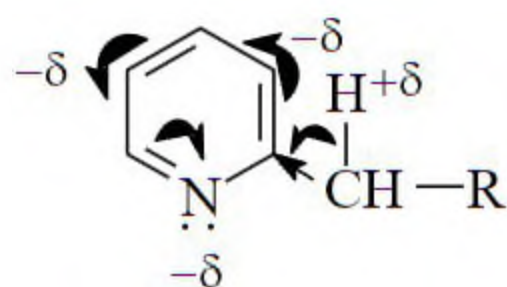
Реакции нуклеофильного замещения проходят преимущественно у атомов углерода с частичным положительным зарядом, что связано не только с поляризацией молекулы (статический фактор), но и меньшей внутренней энергией промежуточно образующегося σ -комплекса (динамический фактор).

Место замещения водорода в молекуле пиридина при электрофильных реакциях также определяет внутренняя энергия промежуточно образующихся σ -комплексов.

Образование в условиях электрофильных реакций замещения протонированного пиридина еще в большей степени уменьшает скорость реакций электрофильного замещения в результате дезактивирующего действия положительно заряженного четырехвалентного азота.

Введение алкильных групп в молекулу пиридина влияет на поляризацию π -связей кольца и усиливает основность атома азота.

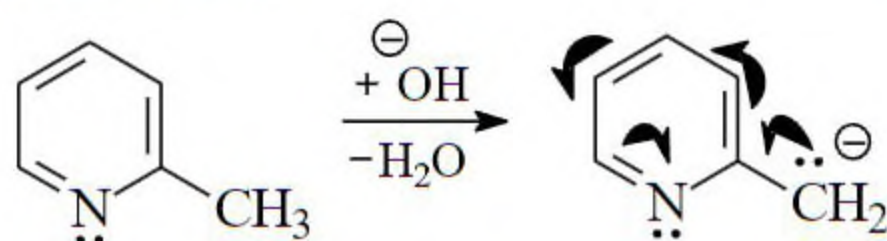
Наибольшее влияние алкильные группы оказывают во 2-м и 4-м положениях кольца за счет +I- и +M-эффектов α -СН-связей алкила:



В С-3-положении кольца алкильная группа проявляет только +I-эффект.

В свою очередь, полярная азометиновая связь пиридина $C=N$ повышает кислотные свойства α -СН-связей алкила (аналогичный эффект оказывает карбонильная группа $C=O$ на поляризацию α -СН-связей алифатических оксосоединений).

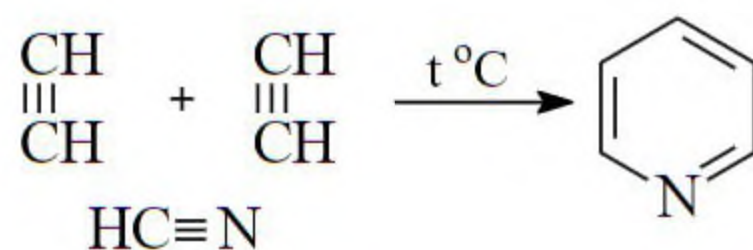
Поэтому в щелочной среде алкилпиридины образуют в качестве промежуточных частиц более стабильные карбанионы:



22.6.1.2. Способы получения пиридина и его гомологов

1. Из ацетилен и синильной кислоты.

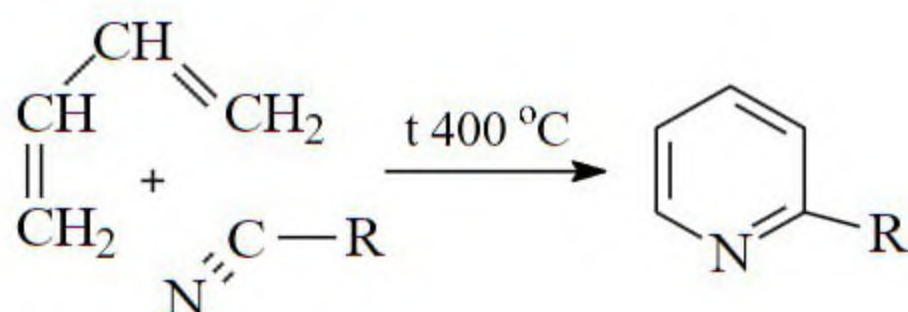
Ацетилен с синильной кислотой при пропускании через раскаленную трубку образует пиридин (Рамзай, 1877 г.):



Условия синтеза дают невысокий выход продукта, поэтому реакция больше имеет теоретическое значение, однако подбор эффективного катализатора процесса может сделать возможным и практическое применение предложенного способа получения пиридина.

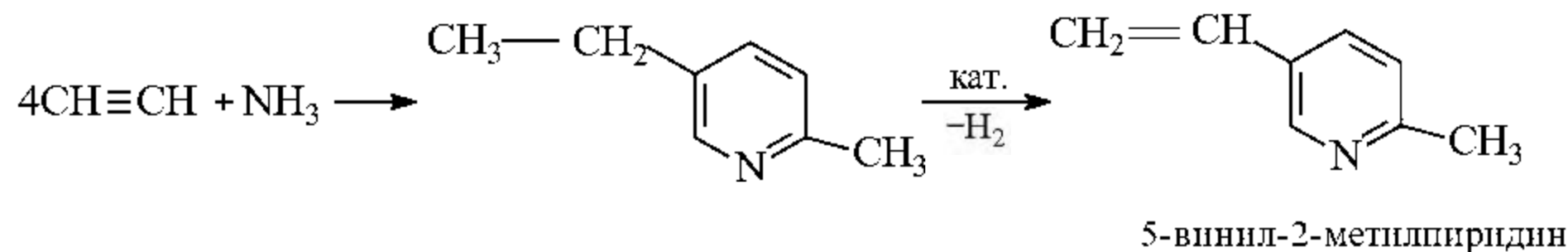
2. Из диенового углеводорода и нитрильного соединения.

Диеновый углеводород с нитрильным соединением образует при нагревании замещенный пиридин (Янц и Мак-Келлог):



3. Из ацетиленна и аммиака.

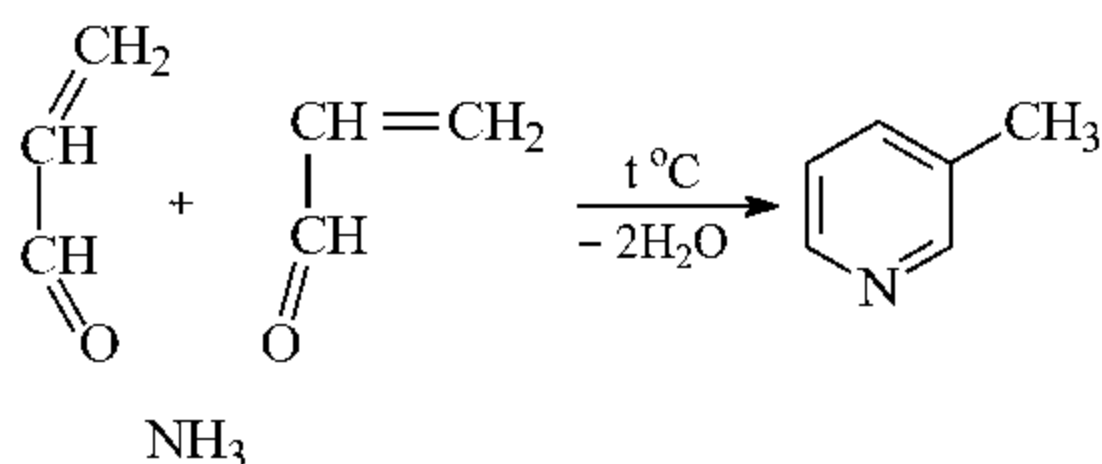
Ацетилен с аммиаком в присутствии катализатора образует 2-метил-5-этил-пиридин (Реппе), который дегидрированием превращают в замещенный винилпиридин (аналог стирола):



Добавление винилметилпиридина к дивинилу позволяет получать маслостойкий каучук.

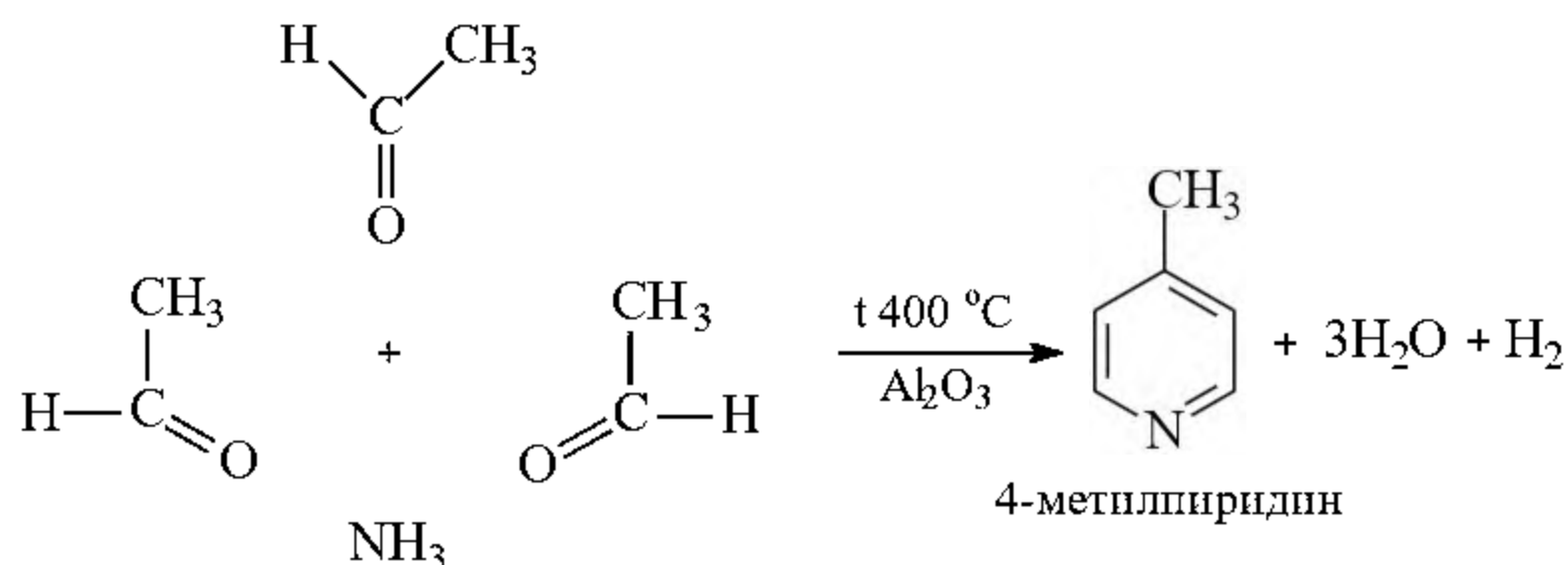
4. Конденсация акролеина с аммиаком.

Взаимодействие акролеина с аммиаком приводит к образованию β-пиколина:



5. Конденсация ацетальдегида с аммиаком.

Взаимодействие ацетальдегида с аммиаком в присутствии кислотного катализатора по Льюису и при нагревании дает γ -пиколин (А. Е. Чичибабин, М. П. Опарина, П. А. Мошкин):



В условиях реакции наряду с γ -пиколином образуется и α -пиколин.

6. Из природных источников.

Пиридин вместе со своими гомологами (монометилпиридины — пикколины, диметилпиридины — лутидины, триметилпиридины — коллидины) содержится в каменноугольном дегте, костяном масле.

В промышленности пиридины выделяют из каменноугольного дегтя смешением с разбавленной серной кислотой с образованием соли и последующей обработкой водной фазы щелочью (NaOH).

22.6.1.3. Физические свойства пиридина и его гомологов

Пиридин и его гомологи (пиколины) представляют собой бесцветные жидкости с резким запахом.

Из-за наличия дипольного момента пиридины кипят при более высокой температуре, чем бензол и его гомологи ($t_{\text{кип}}$ пиридина составляет 115,8°C, бензола — 80,1°C, α -пиколина — 129,4°C, β -пиколина — 144,0°C, γ -пиколина — 145,3°C, толуола — 110,6°C).

Пиридины хорошо растворяются в воде, растворяются в органических растворителях (ацетоне, этаноле, эфире).

Соединения обладают токсичностью, вдыхание паров пиридина ведет к тяжелым поражениям нервной системы.

22.6.1.4. Химические свойства пиридина и его гомологов

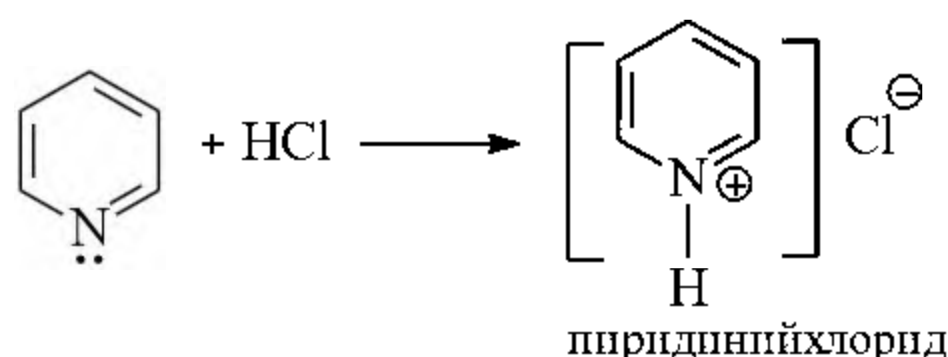
1. Присоединение к атому азота.

Электрофильные реагенты взаимодействуют с пиридиновым азотом из-за наличия на нем неподеленной пары электронов, не участвующей в образовании ароматической системы π -связей кольца.

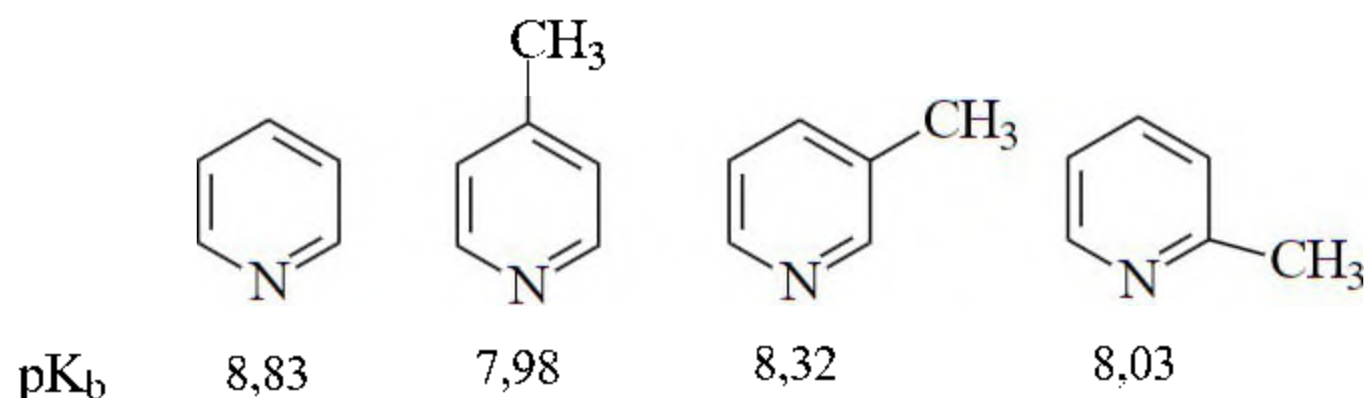
Реакциям способствует смещение π -связи азометиновой группы пиридина к атому азота.

1.1. Взаимодействие с кислотами.

Протонсодержащие кислоты с пиридином образуют кристаллические соли:



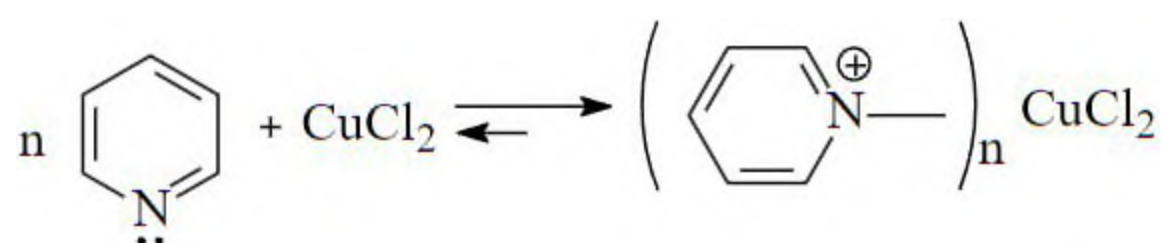
Алкильные электронодонорные группы усиливают основные свойства азота:



Наибольшее влияние проявляется при расположении алкильной группы в α - и γ -положениях из-за эффекта сверхсопряжения α -CH-связей алкила с азометиновой π -связью.

1.2. Образование комплексов с катионами d -металлов.

Соли d -металлов неорганических и органических кислот образуют комплексные соединения:

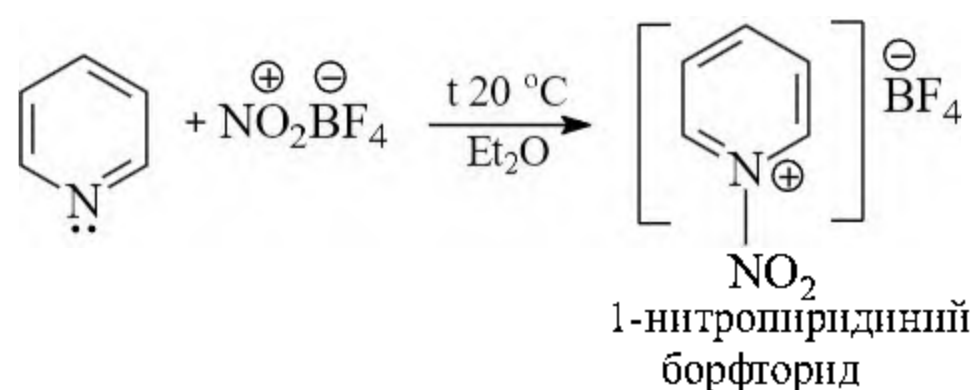


где $n = 1 \div 4$ (координационное число) определяется природой металла, условиями процесса, строением молекулы пиридина и природой кислотного остатка соли. В большинстве реакций $n = 4$.

Реакция имеет важное значение в биохимии человеческого организма из-за наличия в нем микроэлементов (Co, Ni, Cu, Zn, Fe и др.). Связывание микроэлементов в комплекс изменяет биохимические процессы, протекающие с их участием.

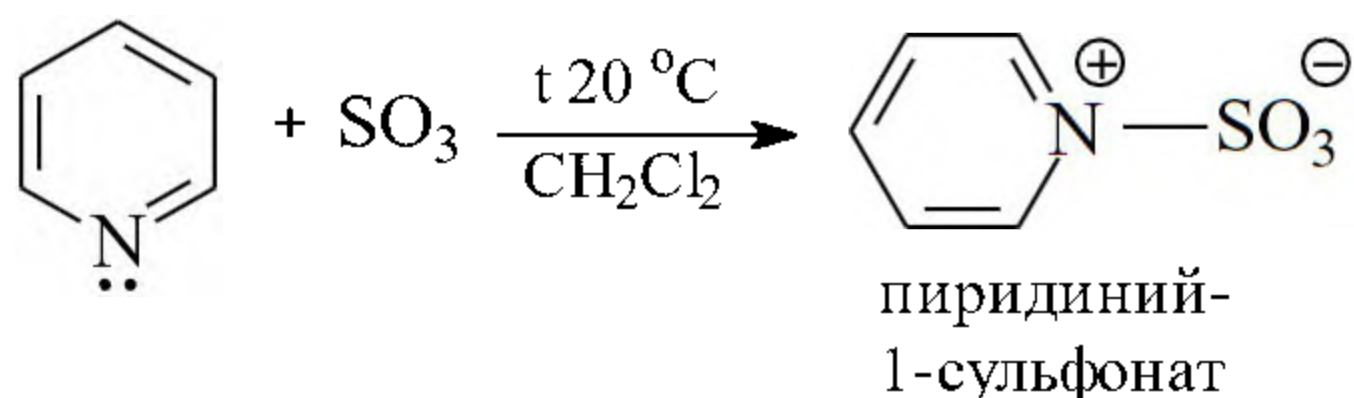
1.3. Нитрование.

Нитрониевые соли при взаимодействии с пиридином образуют N-нитросоединения, которые могут использоваться как апротонные нитрующие реагенты:



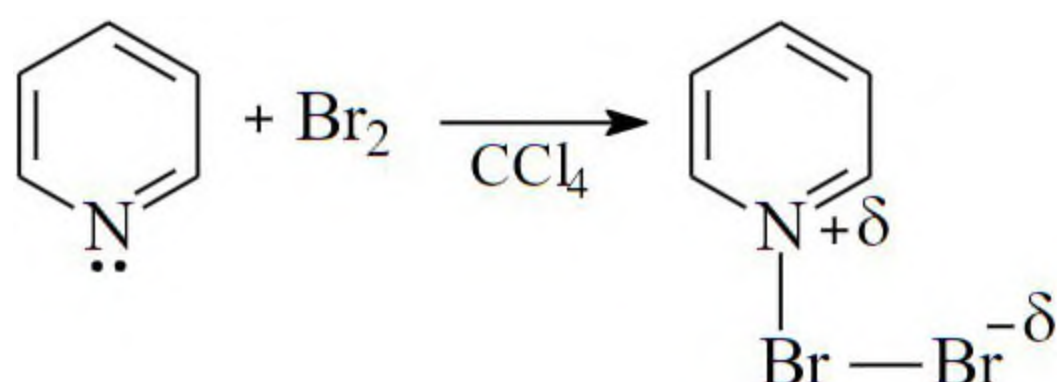
1.4. Сульфирование.

С серным ангидридом пиридин образует пиридинсульфотриоксид, используемый в качестве мягкого сульфлирующего агента:



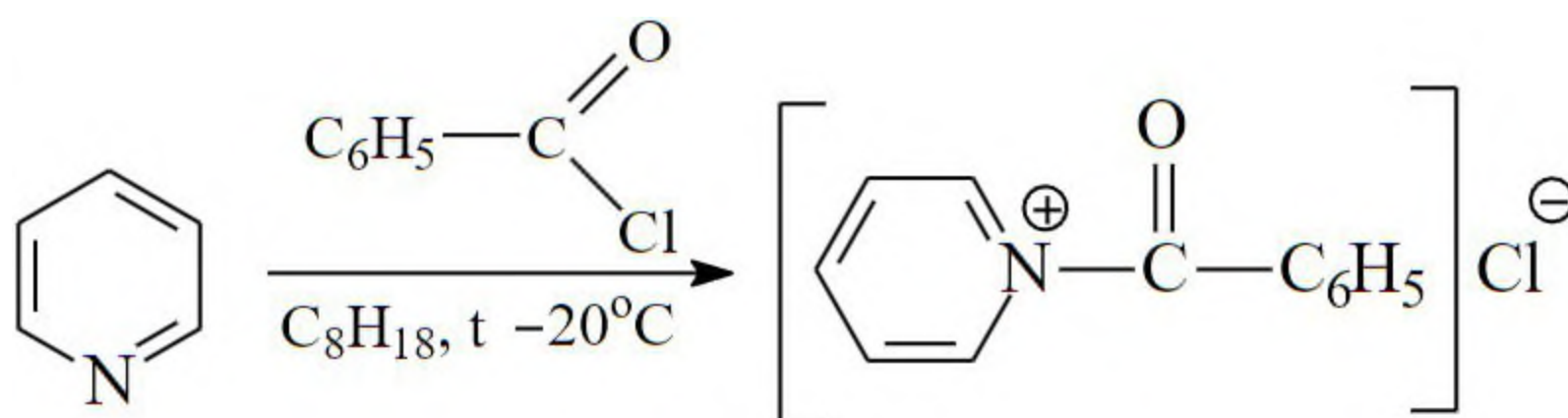
1.5. Галогенирование.

Пиридины легко реагируют с галогенами с образованием N-галогенпиридинов:



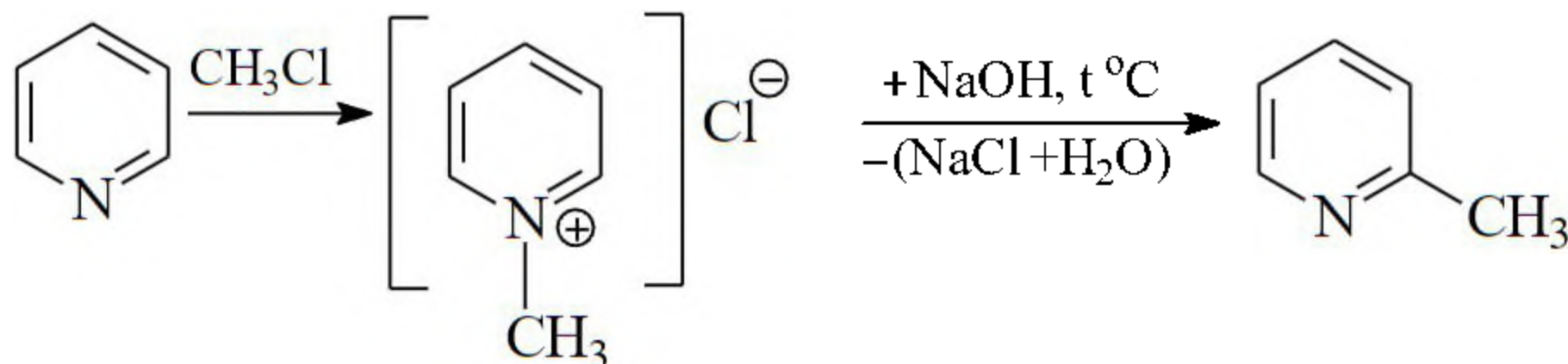
1.6. Ацилирование.

Ацилгалогениды с пиридином очень легко образуют 1-ацилпиридиниевые соли, используемые в качестве ацилирующих реагентов соединений, неустойчивых в присутствии кислот:



1.7. Алкилирование.

Первичные алкилгалогениды и алкилсульфаты при взаимодействии с пиридином легко образуют четвертичные пиридиниевые соли, которые при нагревании в щелочной среде образуют 2- или 4-алкилзамещенные:



Третичные алкилгалогениды в условиях процесса подвергаются реакции элиминирования с образованием алкенов.

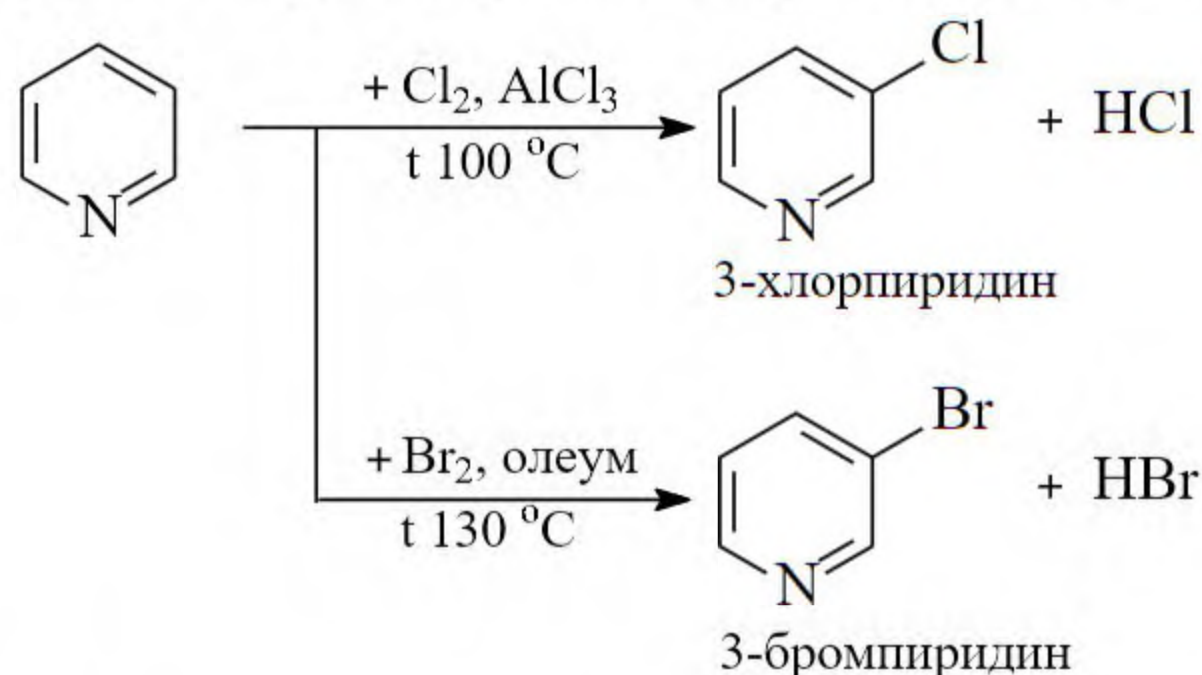
2. Электрофильное замещение у атомов углерода.

Пиридин значительно труднее (по сравнению с бензолом) вступает в реакции электрофильного замещения с образованием C-3 замещенных, как из-за дезактивирующего влияния электроноакцепторной азометиновой группы, так и из-за образующихся в кислой среде пиридиний-катионов.

Низкая электронная плотность ароматического кольца не позволяет провести ряд реакций электрофильного замещения с мягкими электрофильными реагентами: алкилирование и ацилирование по Фриделю — Крафтсу, азосочетание с солями диазония и др.

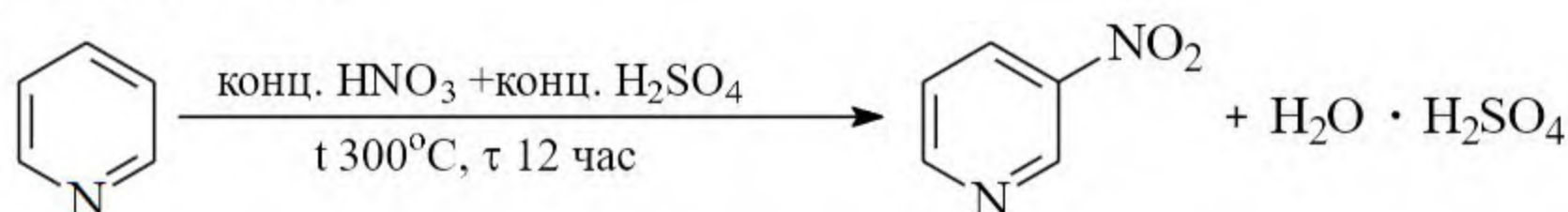
2.1. Галогенирование.

Пиридин реагирует с хлором и бромом с образованием 3- и 5-производных:

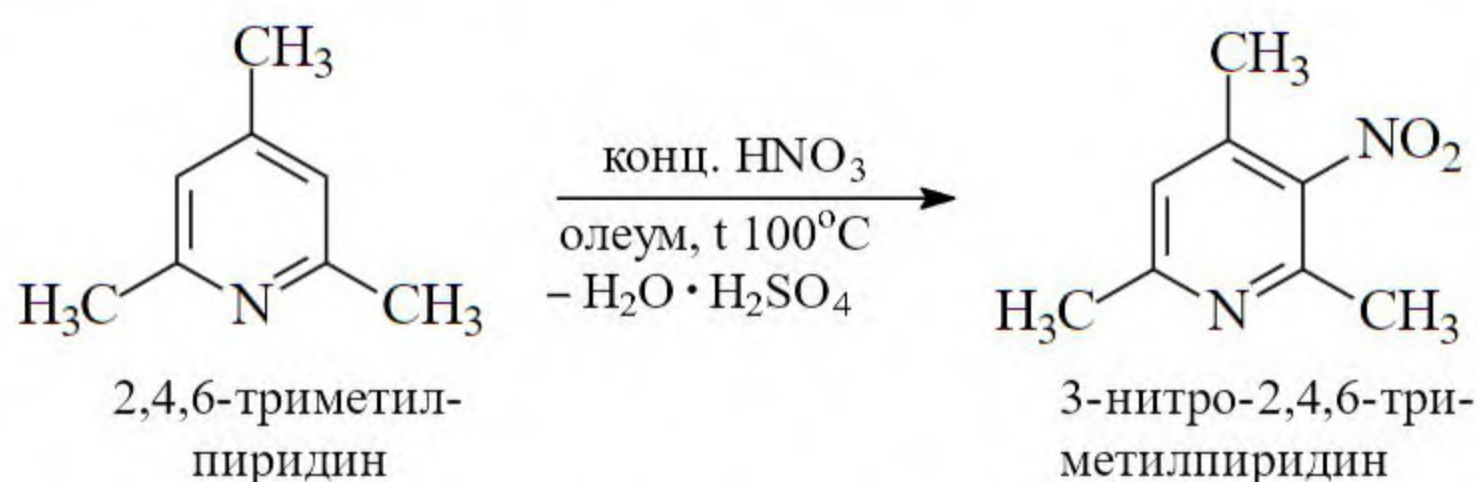


2.2. Нитрование.

Пиридин нитруется очень медленно с небольшим выходом 3-нитропиридина только в жестких условиях:



Введение алкильных групп (особенно в α- и γ-положения значительно облегчает процесс нитрования:



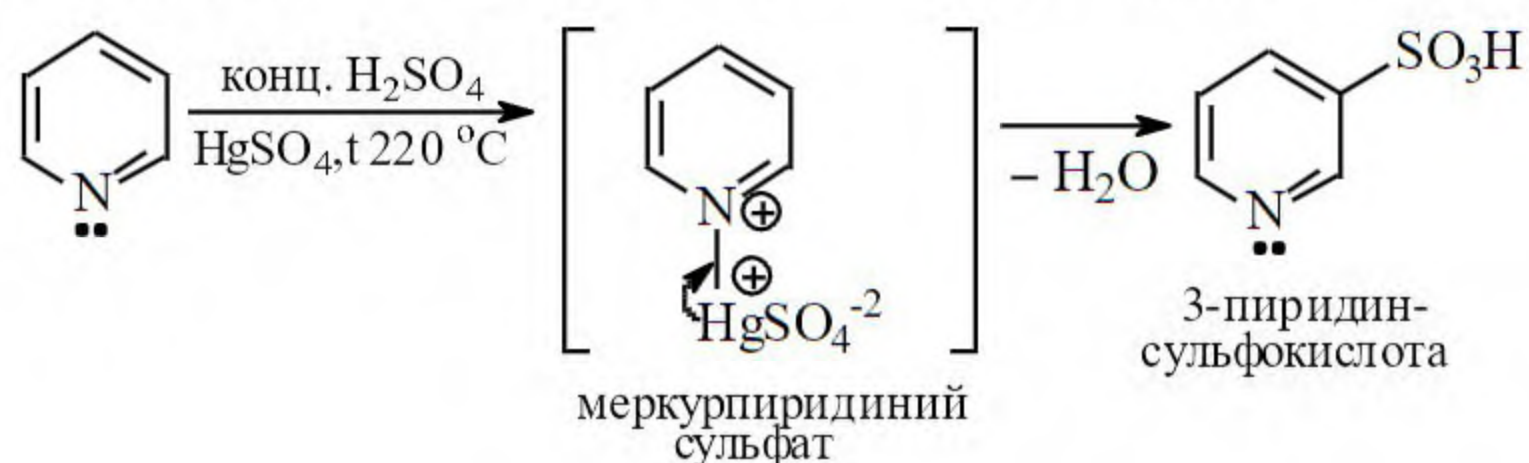
Низкая скорость и жесткие условия реакции связаны с тем, что в условиях реакции в нитрование вступает не пиридин, а пиридиный-катион.

2.3. Сульфирование.

Сульфирование пиридина концентрированной серной кислотой и олеумом проходит с низкой скоростью при длительном нагревании выше 300 °C из-за участия в реакции пиридиний-катиона:



В присутствии катализатора HgSO₄ реакция идет значительно легче:



Предполагают, что в промежуточно образующемся пиридиновом комплексе пиридин активируется частичной передачей электронов с *d*-орбиталей металла из-за эффекта *d*- π -сопряжения.

Обработка 3-пиридинсульфокислоты щелочью и последующее сплавление приводит к образованию 3-гидроксипиридина, используемого для получения лекарственных препаратов.

3. Нуклеофильное замещение у атомов углерода.

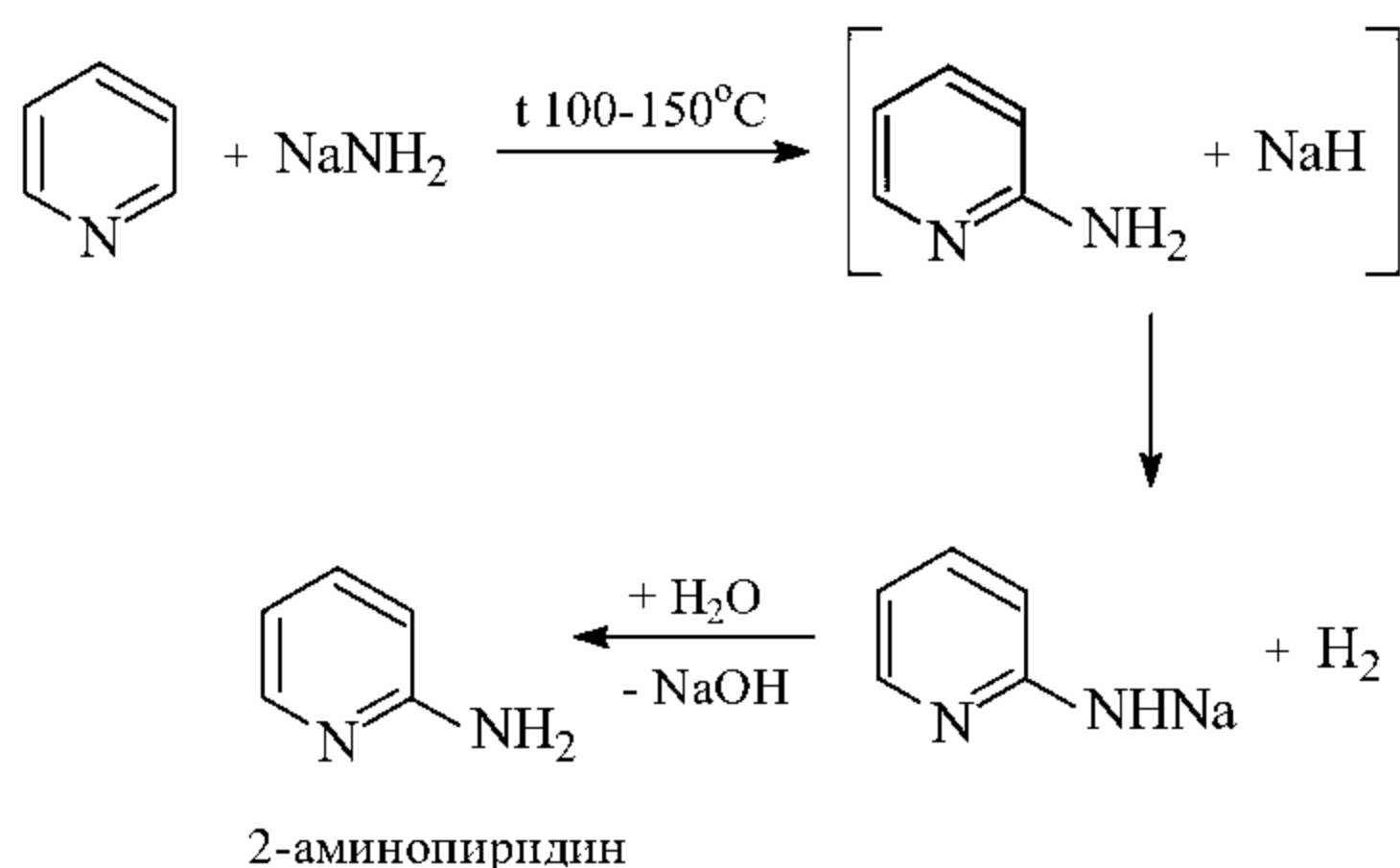
Реакции нуклеофильного замещения идут преимущественно у 2, 4 и 6-го атомов углерода с замещением гидрогена водорода, атомов или групп атомов в виде анионов.

Процесс с образованием стабильных анионов протекает с большей скоростью по сравнению с образованием гидрогена водорода, обладающего высокими нуклеофильными свойствами.

Гидрид водорода удаляют из зоны реакции чаще всего реакцией окисления или взаимодействием с донором протонов.

3.1. Аминирование.

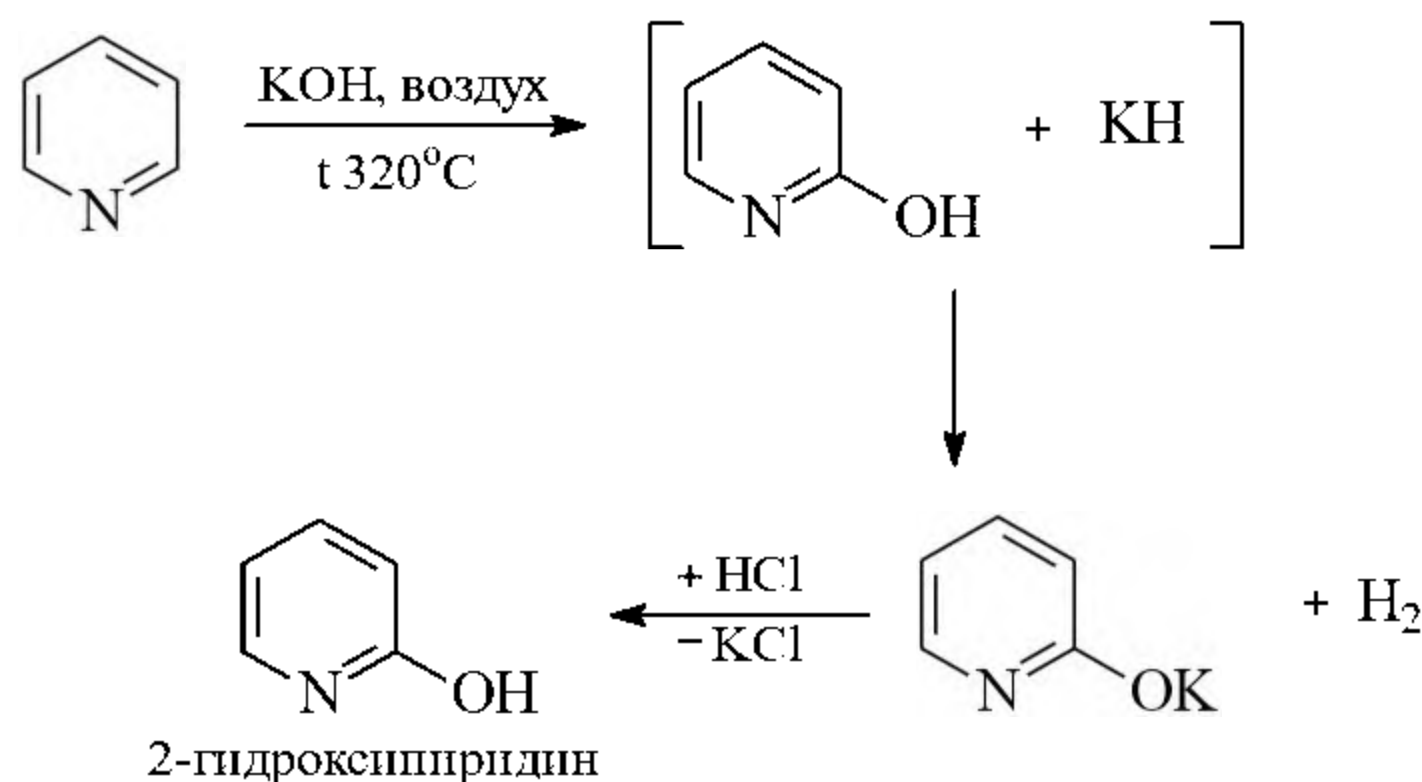
α -Аминирование пиридина и его гомологов проводят взаимодействием с NaNH_2 (реакция А. Е. Чичибабина, 1914 г.):



В первую очередь аминирование идет в α -положения, а если они заняты, то в γ -положение, но с меньшей скоростью.

3.2. Гидроксилирование.

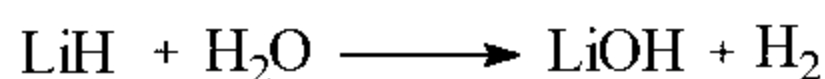
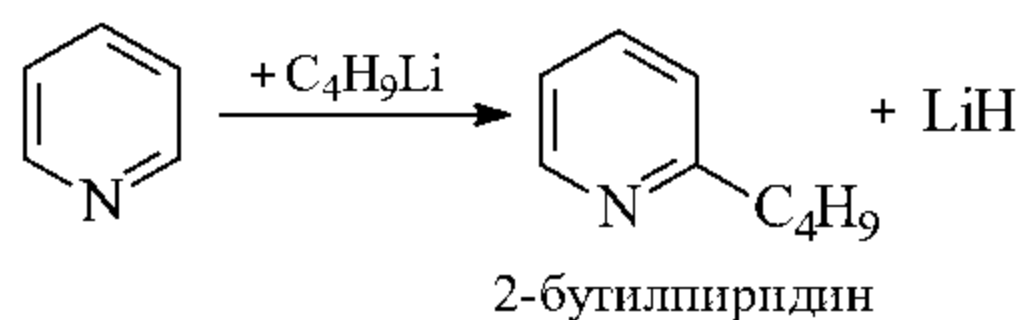
Гидроксилирование пиридина проводят при высоких температурах из-за слабых нуклеофильных свойств аниона гидроксила:



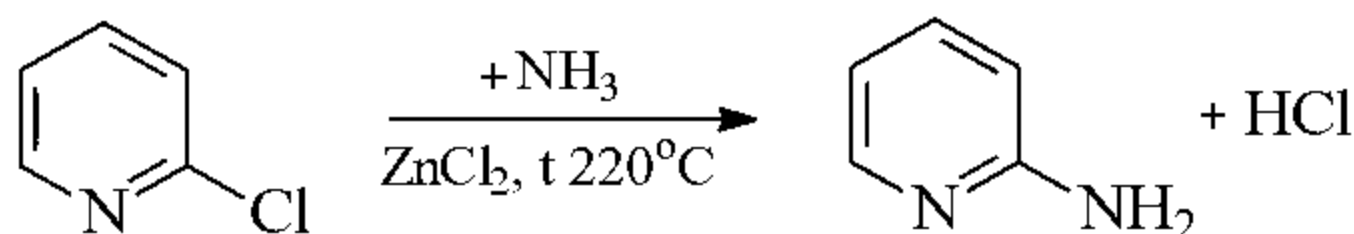
В зависимости от природы реагента и условий реакции гидроксипиридины могут реагировать за счет гидроксильной группы как слабые кислоты, а за счет пиридинового азота — в виде оснований.

3.3. Алкилирование.

Литийалкилы реагируют с пиридином в виде карбанионов с образованием α -алкилзамещенных:



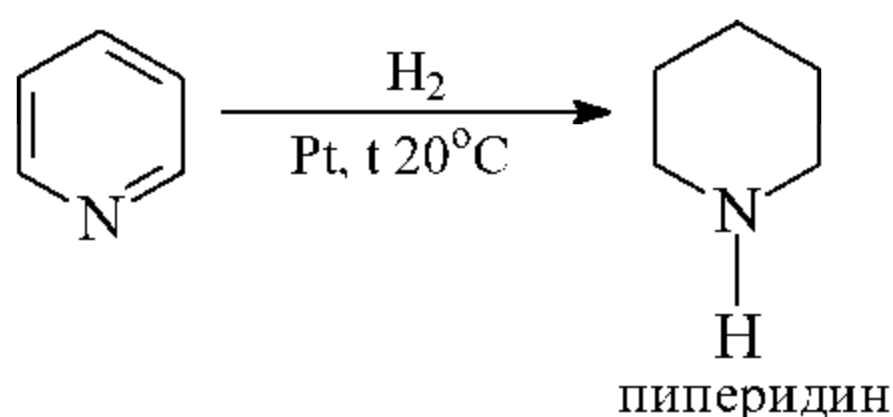
3.4. Замещение галогена.



Аминопиридины обладают большей основностью, чем пиридин из-за +M-эффекта группы NH_2 .

4. Восстановление.

Пиридин и его гомологи восстанавливаются значительно легче, чем бензол и его производные:



Образование пиперидина происходит при атмосферном давлении и комнатной температуре.

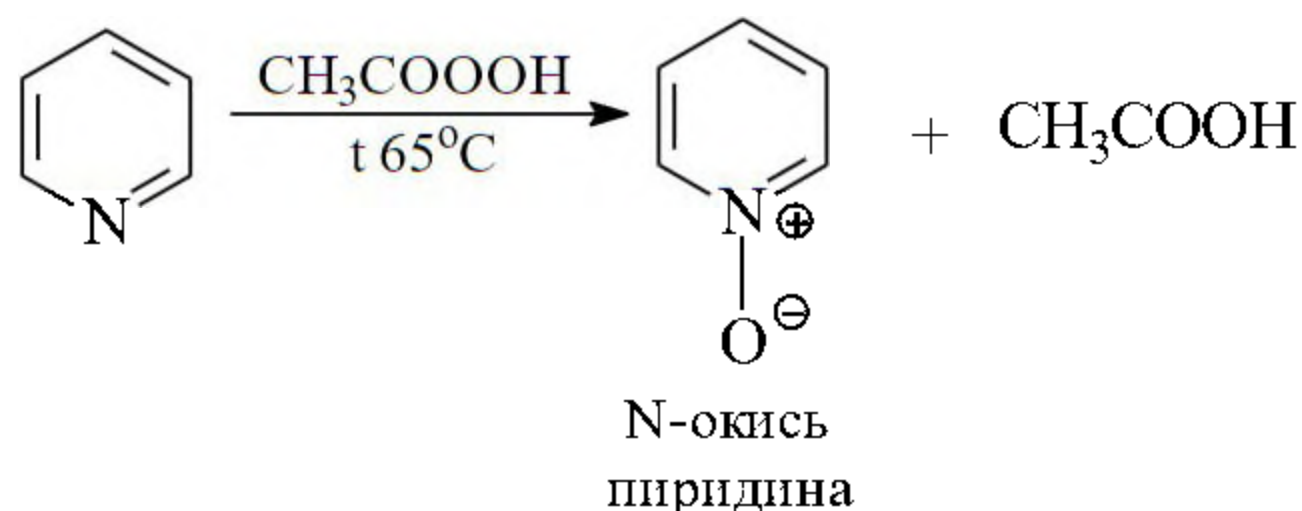
5. Окисление.

Пиридин устойчив к действию окислителей.

Под действием водного раствора KMnO_4 при нагревании пиридин окисляется до CO_2 .

В кислой среде пиридин окисляется хуже из-за уменьшения электронной плотности π -связей катиона пиридиния, в щелочной среде процесс идет быстрее, что связывают с α -гидроксилированием пиридина.

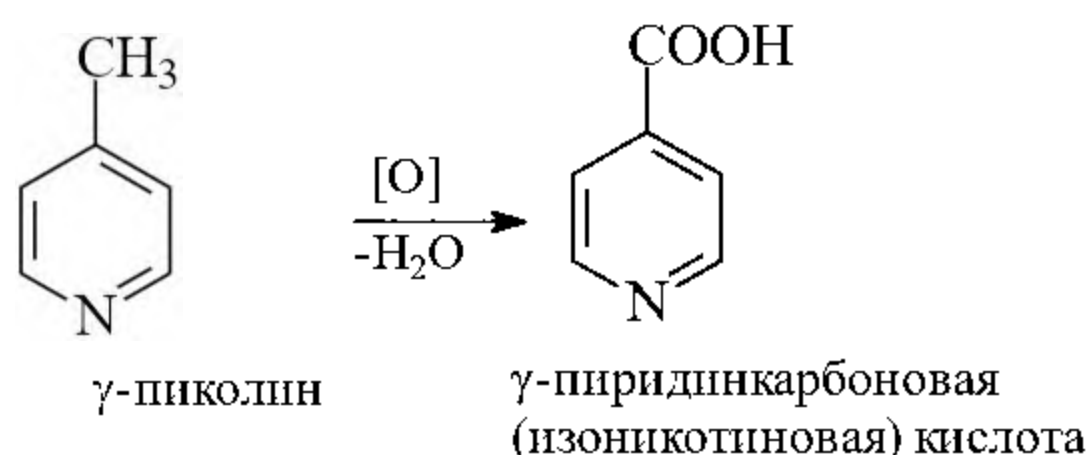
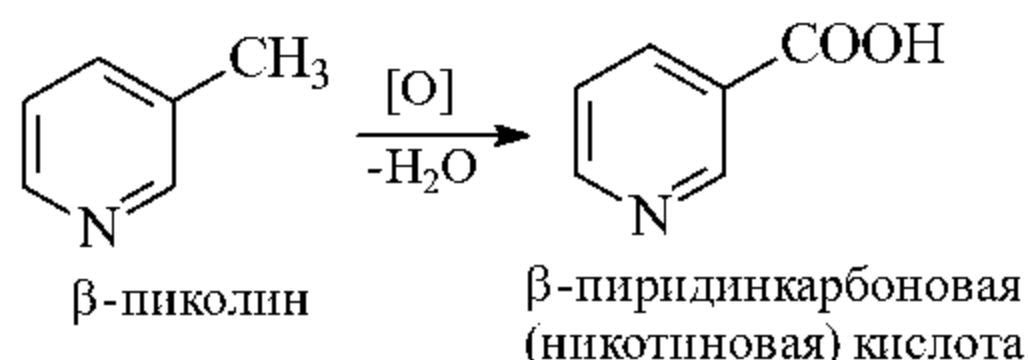
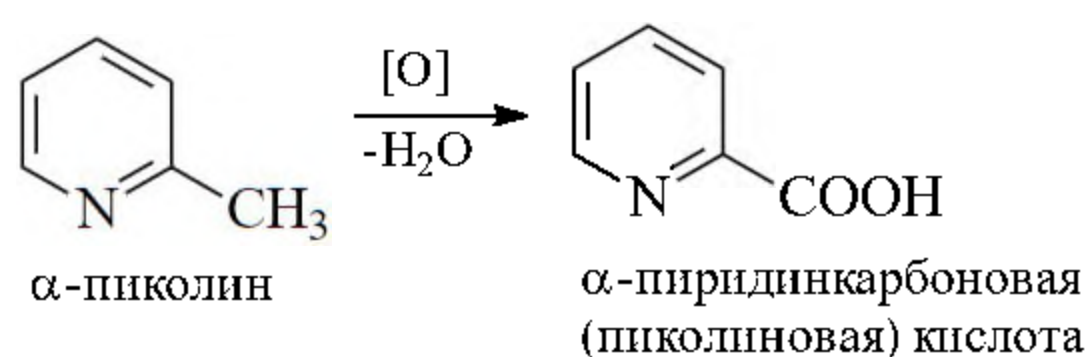
При действии надкислот пиридины окисляются в N-окиси:



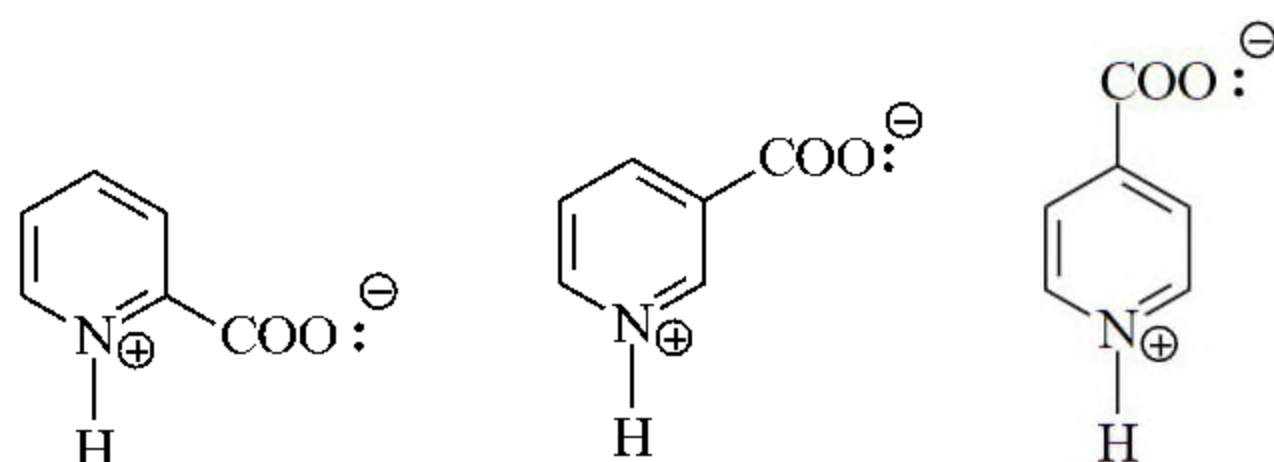
6. Реакции алкилзамещенных пиридина.

6.1. Окисление.

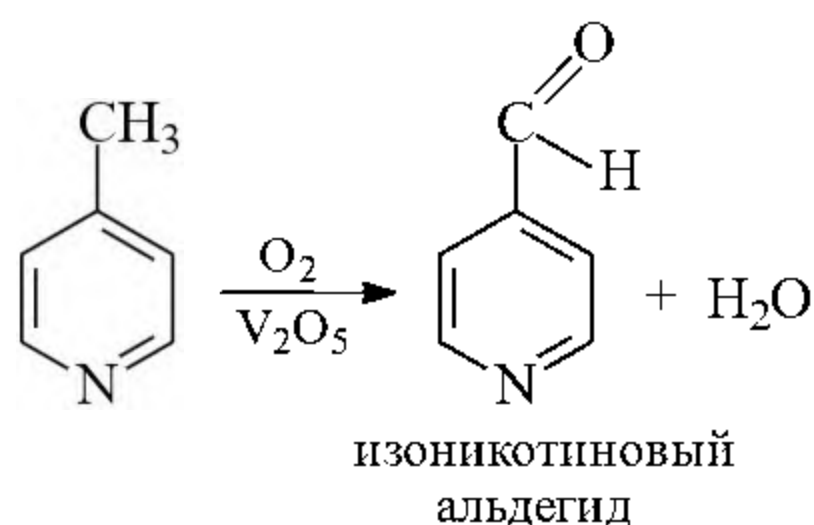
При окислении алкилзамещенных хромовой смесью или перманганатом ароматическое кольцо пиридина сохраняется, а окисляется алкильный радикал независимо от строения до карбоксильной группы (аналогично окислению алкилбензолов):



Пиридинкарбоновые кислоты в твердом виде и частично в растворе представляют собой молекулы биполярной структуры (цвиттер-ионы):

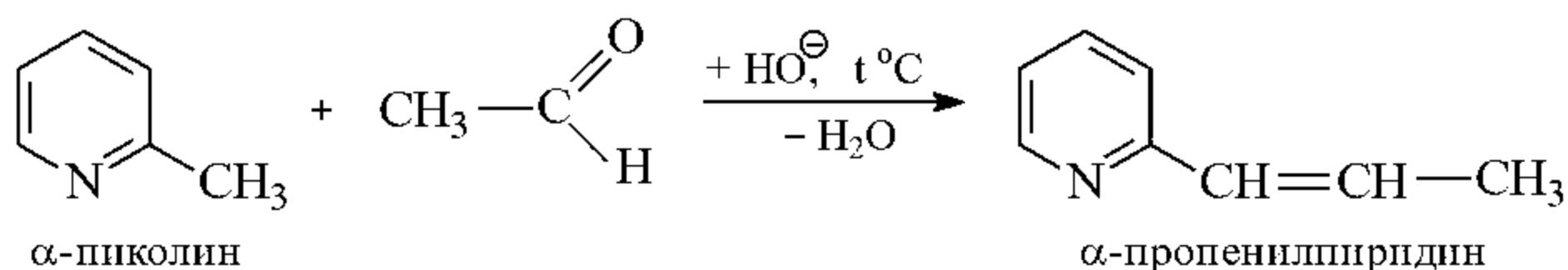


Окисление метилпиридинов воздухом в присутствии катализатора приводит к образованию альдегидов:

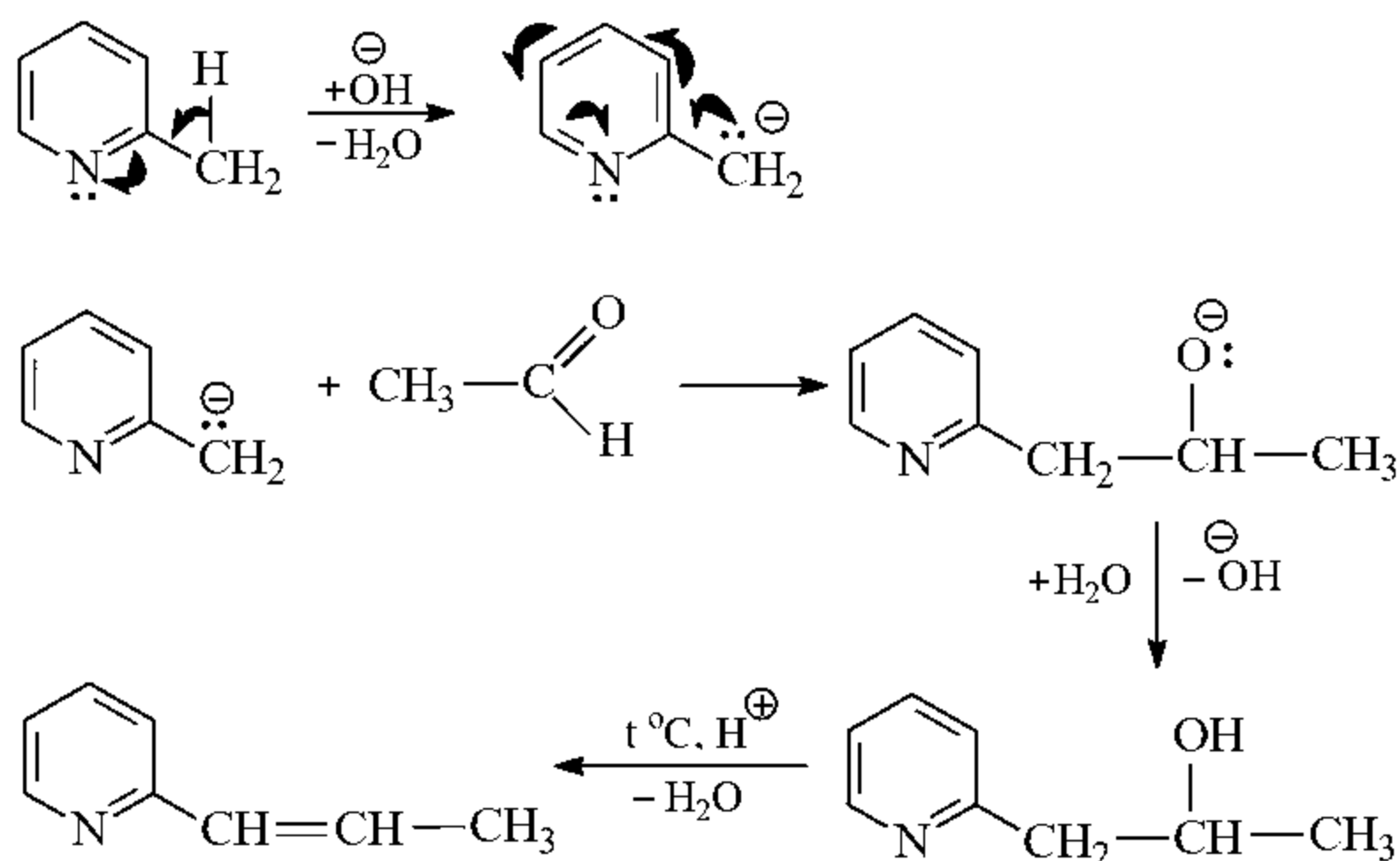


6.2. Конденсация с оксоединениями.

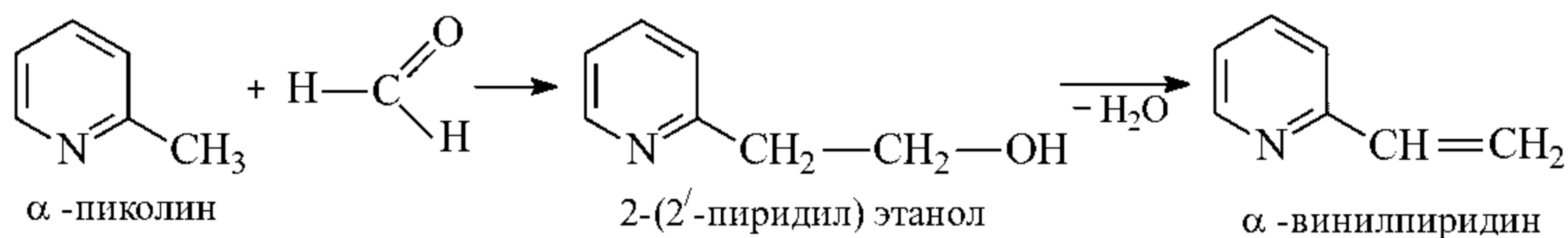
Атомы водорода α -СН-связей α - и γ -алкилзамещенных пиридина обладают повышенной кислотностью из-за влияния поляризованной азометиновой группы (аналогично влиянию нитрогруппы в алкилбензолах или карбонильной группы в оксоединениях) и поэтому в щелочной среде превращаются в устойчивые карбанионы, которые при взаимодействии с оксоединениями образуют продукты конденсации (конденсация по механизму аналогична альдольной):



Механизм реакции:



Конденсацией α -метилпиридина с формальдегидом и последующей дегидратацией полученного продукта получают α -винилпиридин, используемый для производства специальных каучуков:



22.6.1.5. Отдельные представители. Распространение в природе и применение пиридина и его гомологов

Пиридин — бесцветная жидкость с резким запахом. Обладает свойствами слабого основания.

Растворяется в воде и органических растворителях. Гигроскопичен.

Пиридин применяется для получения красителей, пестицидов, лекарственных средств, в качестве растворителя.

Пиперидин (гексагидропиридин) — бесцветная жидкость с неприятным запахом, дымит на воздухе из-за взаимодействия с CO_2 .

Растворяется в воде и органических растворителях.

Сильное органическое основание.

Применяется для синтеза лекарственных средств, в качестве растворителя, является компонентом смазочных масел (нейтрализация образующихся при эксплуатации масел органических кислот).

Пиколины (α -, β - и γ -метилпиридины) — бесцветные жидкости (γ - и β -изомеры) или твердые вещества (α -пиколин) с более сильными основными свойствами по сравнению с пиридином.

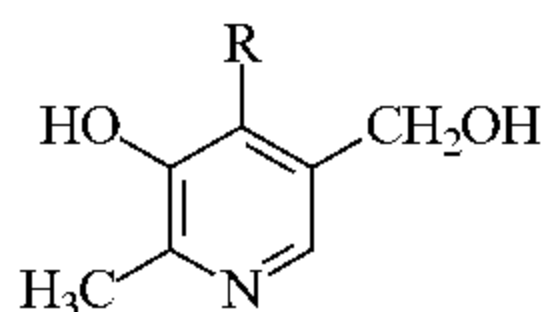
α -Пиколин — применяется для получения α -винилпиридина, пестицидов.

β -Пиколин — для получения никотиновой кислоты.

γ -Пиколин — для получения лекарственных средств, поверхностно-активных веществ (ПАВ), пестицидов, используется как растворитель.

Гидроксипиридины (α -, β - и γ -изомеры) — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворяются в воде и спирте, ограниченно — в эфире и бензоле.

3-Гидроксипиридин (β -гидроксипиридин) — структурный фрагмент витамина B_6 , состоящего из пиридоксина, пиридоксаля и пиридоксамина:



пиридоксин: $R = \text{CH}_2\text{OH}$
 пиридоксаль: $R = \text{CHO}$
 пиридоксамин: $R = \text{CH}_2\text{NH}_2$

Пиридинкарбоновые кислоты (α -, β - и γ -изомеры) являются бесцветными кристаллическими веществами.

2-Пиридинкарбоновая (николиновая) кислота при нагревании возгоняется. Хорошо растворяется в воде и спирте, плохо — в неполярных органических растворителях.

3-Пиридинкарбоновая (никотиновая) кислота ограниченно растворяется в воде, плохо — в спирте.

Впервые получена окислением никотина.

Никотиновая кислота и ее амид (никотинамид) образуют витамин РР (ниацин).

Содержится в тканях животных и дрожжах. В организме человека синтезируется из аминокислоты — триптофана.

N, N-Диэтиламид никотиновой кислоты (кордиамин) используется в качестве лекарственного препарата при сердечных заболеваниях.

4-Пиридинкарбоновая (изоникотиновая) кислота плохо растворяется в холодной воде и бензоле.

Применяется для синтеза противотуберкулезных средств (фтивазида, тубазида и др.).

Пиридиновые алкалоиды содержат в молекуле пиридиновый или пиперидиновый цикл, широко распространены в природе.

Большинство пиридиновых алкалоидов представляют собой вязкие жидкости с резким запахом или кристаллические вещества с низкой температурой плавления.

Многие алкалоиды ядовиты (никотин, анабазин).

Некоторые алкалоиды применяются в медицине: например, лобелин — стимулятор дыхания, гидрохлорид анабазина используется для отвыкания от курения.

Атропин — бесцветное твердое вещество, содержит в составе молекулы конденсированные циклы пиперидина и пирролидина.

Растворяется в спирте, эфире, хлороформе, глицерине, плохо — в воде.

Обладает спазмолитическим действием, расширяет зрачки глаз.

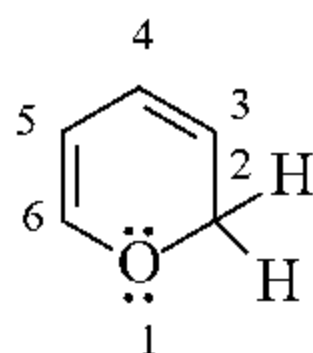
Используется в медицине при исследовании зрения, является противоядием от действия нервно-паралитических веществ.

Содержится в растениях семейства пасленовых (красавке, белене, дурмане).

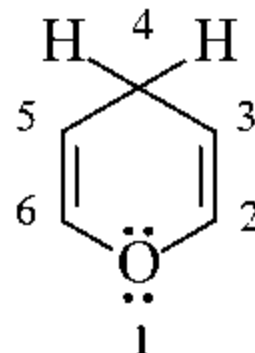
Кокаин содержится в листьях кустарника кока, произрастающего в Южной Америке. Бесцветное твердое вещество, плохо растворяется в воде, хорошо — в большинстве органических растворителей.

Обладает наркотическим и местноанестезирующим действием.

22.6.2. Пираны. Общие сведения



α - пиран

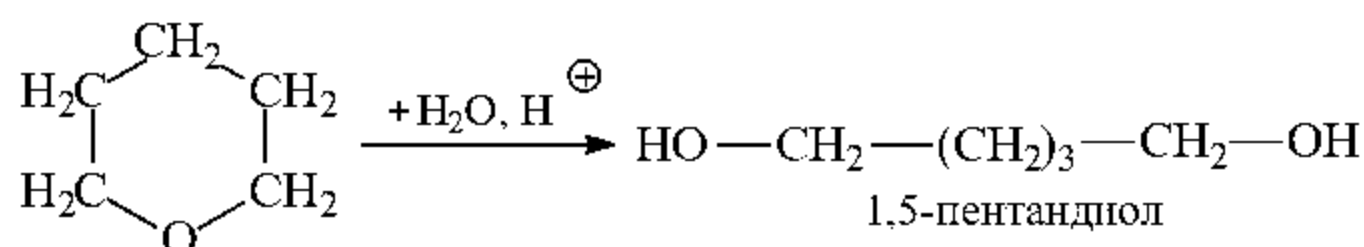


γ - пиран

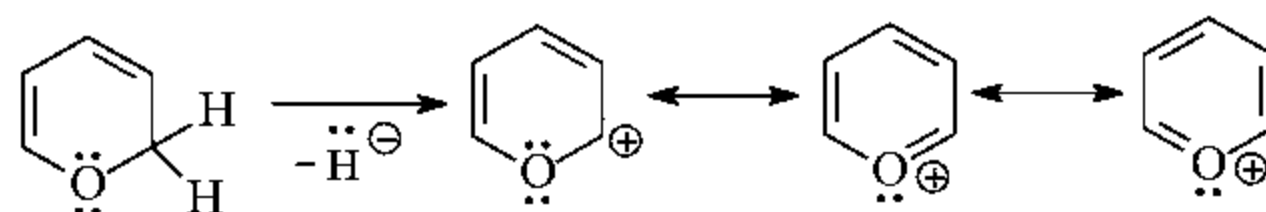
Пираны являются неустойчивыми веществами.

Более устойчивы производные пиранов — пирилиевые соединения и продукты гидрирования.

Например тетрагидропиран, который гидролизуется в кислой среде до образования двухатомного спирта:



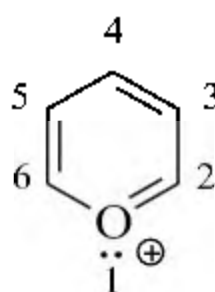
Превращение пиранов в катион пирилия с сопряженной ароматической системой из 6 электронов позволяет получить соединение, устойчивое не только при комнатной температуре, но и при нагревании свыше 100°C:



В природе пираны в виде своих производных являются структурными фрагментами многих соединений (например, пиранозные формы углеводов и др.).

22.6.3. Пирилиевые соединения. Общие сведения

К пирилиевым соединениям относятся вещества, содержащие в своем составе катион пирилия:



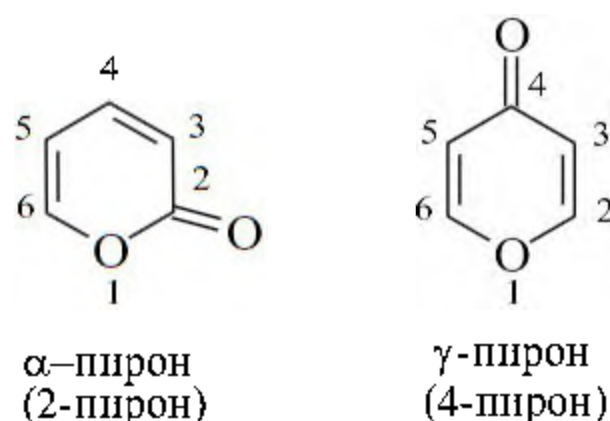
Пирилий-катион — ароматическое соединение небензоидного типа, является электронным аналогом пиридина, и особенно катиона пиридиния.

Пирилиевые соединения выделяют в виде кристаллических солей, хорошо растворимых в воде.

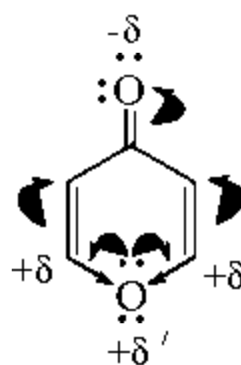
Незамещенный пирилий-катион — бесцветный, введение в состав молекулы фенильных заместителей в положение С–2, С–4 или С–6 приводит к образованию окраски.

В природе соли пирилия не обнаружены, в виде бензопирилиевых (антоциановых) соединений обуславливают окраску многих цветов и ягод.

22.6.4. Пироны. Общие сведения

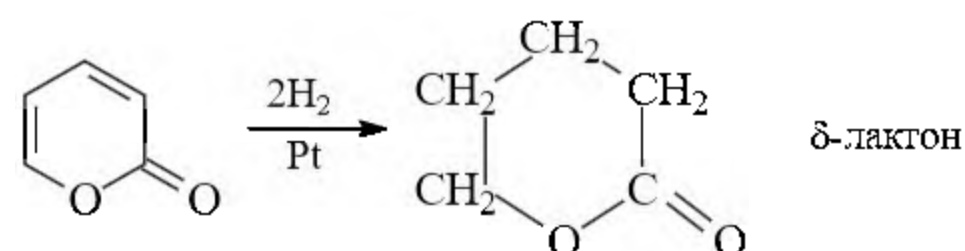


Распределение электронной плотности молекулы наиболее распространенного γ-пирона обусловлено –М-эффектом С=О-группы, +М- и –I-эффектами атома кислорода гетероцикла:



γ -Пирон (так же как и α -пирон) обладает электрофильными и нуклеофильными свойствами, а кольцо гетероцикла имеет ароматичность, поскольку соответствует правилу Хюккеля.

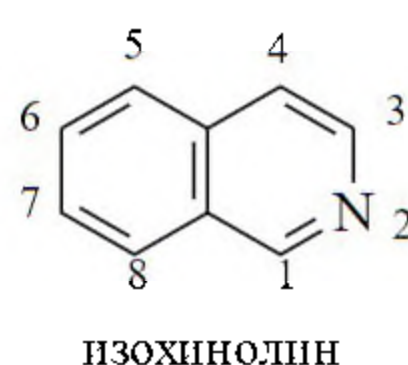
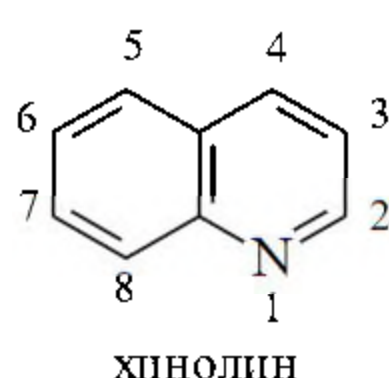
Ненасыщенность углеродных связей кольца способствует реакциям гидрирования:



Пироны являются структурными фрагментами многих соединений, применяемых для получения красителей и лекарственных средств (например, ксантон), широко распространены в природе в виде биологически активных флавоноидов.

22.7. Конденсированные ароматические соединения, содержащие шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

22.7.1. Хиолин. Изохиолин



Хиолин впервые был выделен в 1834 г. из каменноугольной смолы, а своим названием обязан широко известному алкалоиду с антималярийным действием — хинину, поскольку его затем получили из аналогичного соединения — цинхонамина.

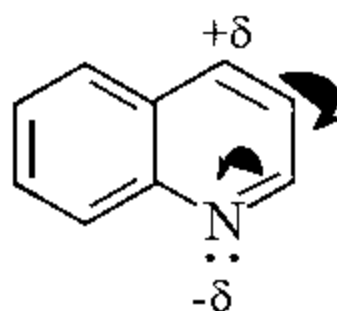
Изохиолин впервые был получен в 1885 г. из хиолиновой фракции каменноугольной смолы.

В настоящее время в промышленности хиолин и изохиолин вырабатываются из каменноугольной смолы.

22.7.1.1. Строение и основные закономерности химических реакций

Хиолин и изохиолин по своему строению являются аналогами одновременно пиридина и нафталина, поэтому свойства этих гетероциклов связаны со свойствами их структурных предшественников.

Распределение π -электронной плотности молекул хиолина изображается следующей структурой:

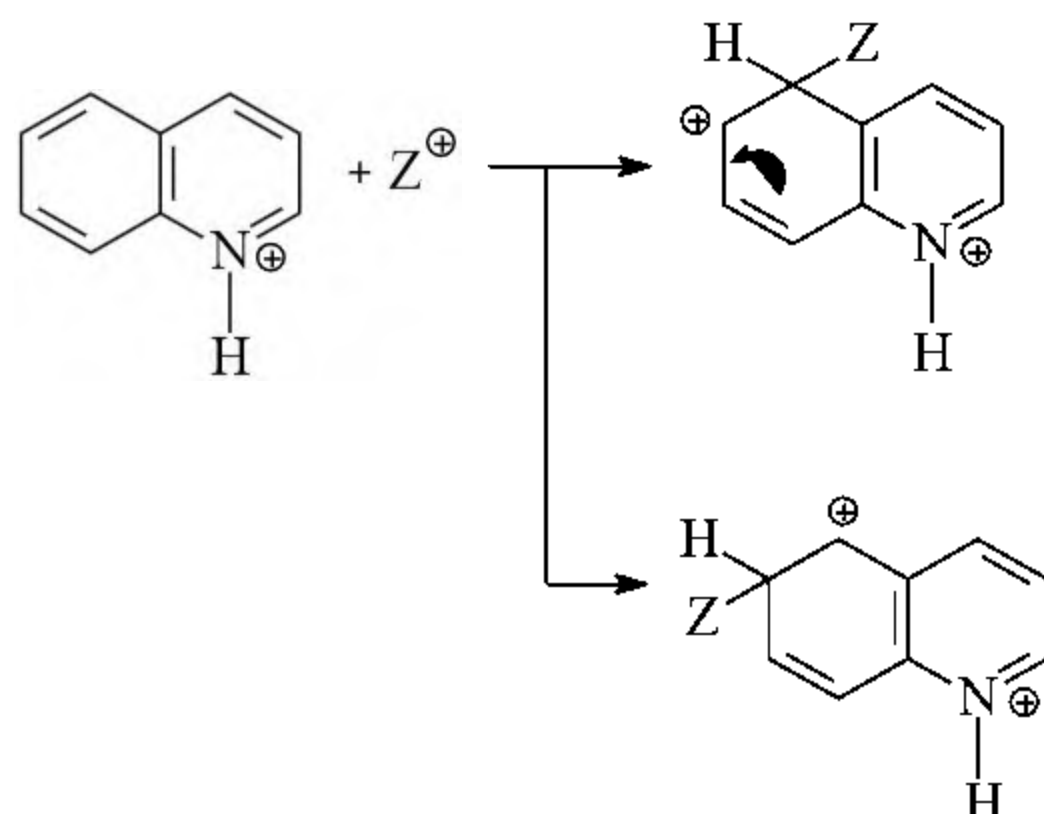


Как и в молекуле нафталина, влияние распределения электронной плотности в бензольном ядре проявляется в значительно меньшей степени, чем в пиридиновом.

Для пиридинового фрагмента молекулы хиолина преобладающими химическими реакциями будут реакции электрофильного присоединения к атому азота с повышенной электронной плотностью (pK_b хиолина 9,06) и реакции нуклеофильного замещения у 2-го и 4-го атомов углерода с пониженной электронной плотностью.

Реакции электрофильного замещения протекают в кислой среде с участием хиолиний-катиона у 5-го и 8-го атомов углерода бензольного кольца, имеющего более высо-

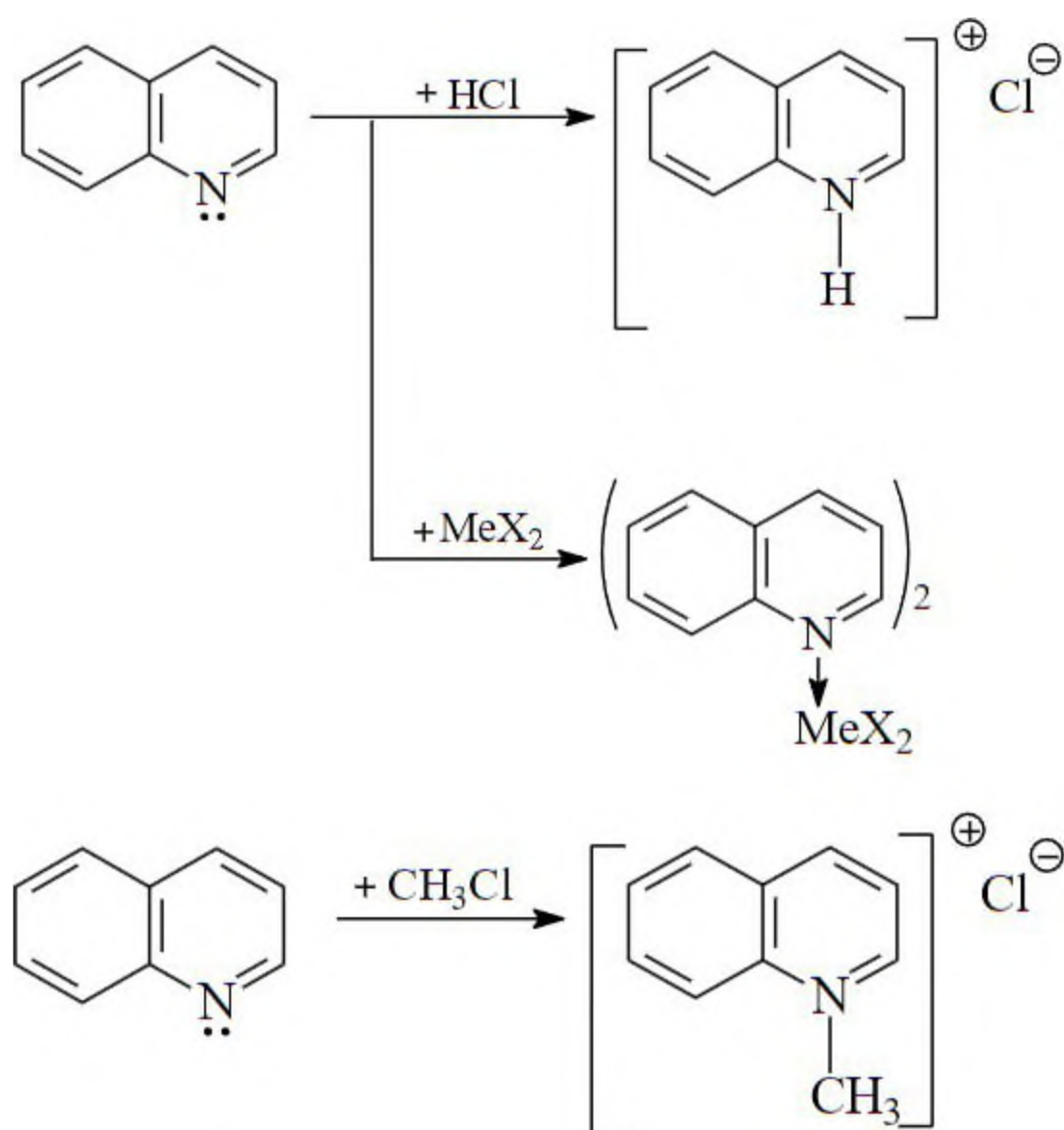
кую электронную плотность по сравнению с пиридиновым (аналогично α -положениям нафталина), что связано не только с исходной поляризацией связей в молекуле (статический фактор), но и с большей устойчивостью промежуточно образующихся карбокатионов (динамический фактор):



Скорости реакций электрофильного замещения для хинолина и изохинолина идут быстрее по сравнению с пиридином, но медленнее по сравнению с нафталином из-за дезактивирующего влияния азометиновой группы.

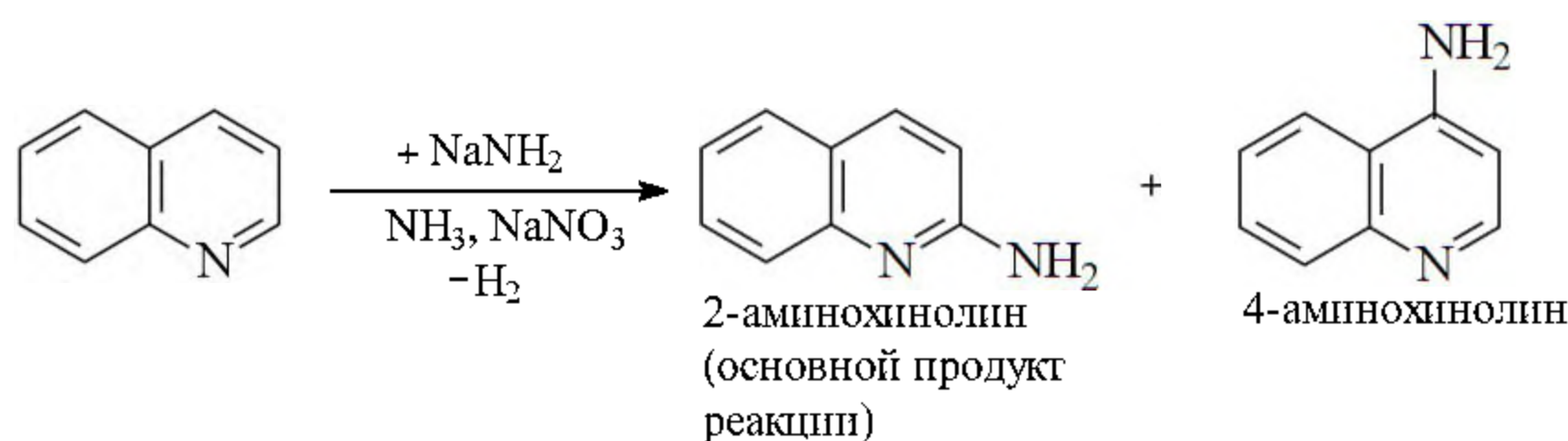
22.7.1.2. Химические свойства хинолина

1. Присоединение к атому азота электрофильных реагентов.



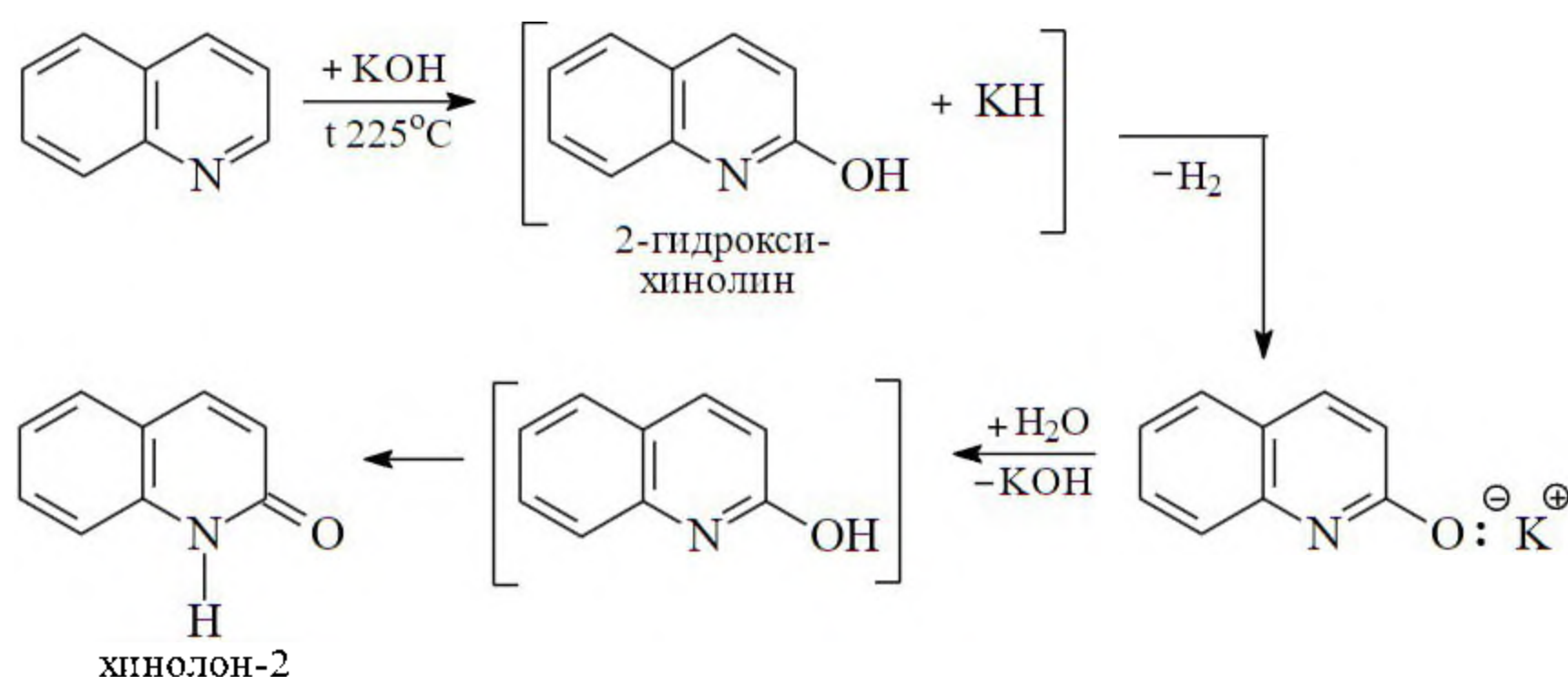
2. Нуклеофильное замещение у атомов углерода.

2.1. Амнирование.



Нитрат натрия добавляется для удаления из реакционной массы гидроксида водорода.

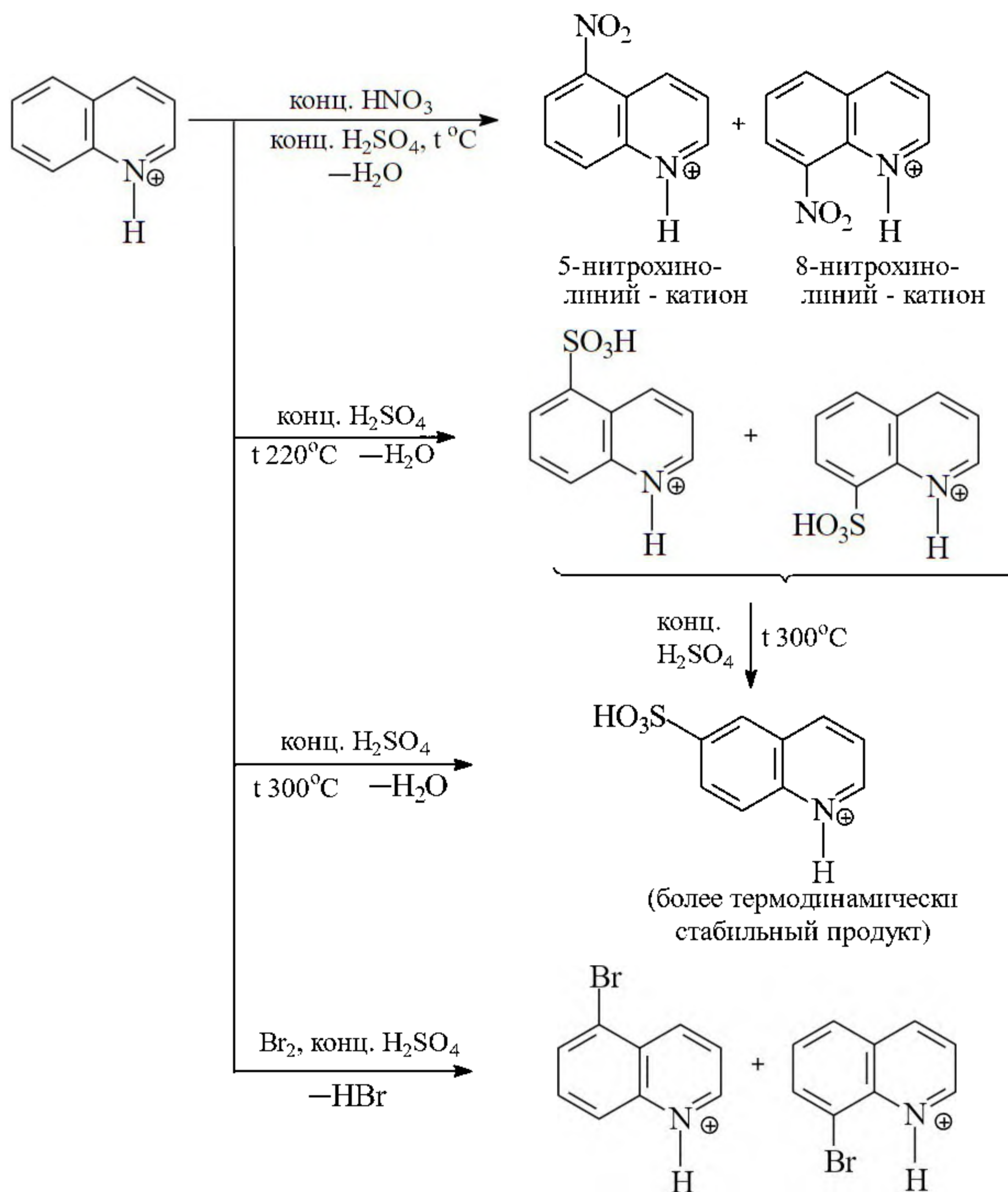
2.2. Гидроксилирование.



Промежуточно образующийся 2-гидроксихинолин в дальнейшем изомеризуется до оксо-формы.

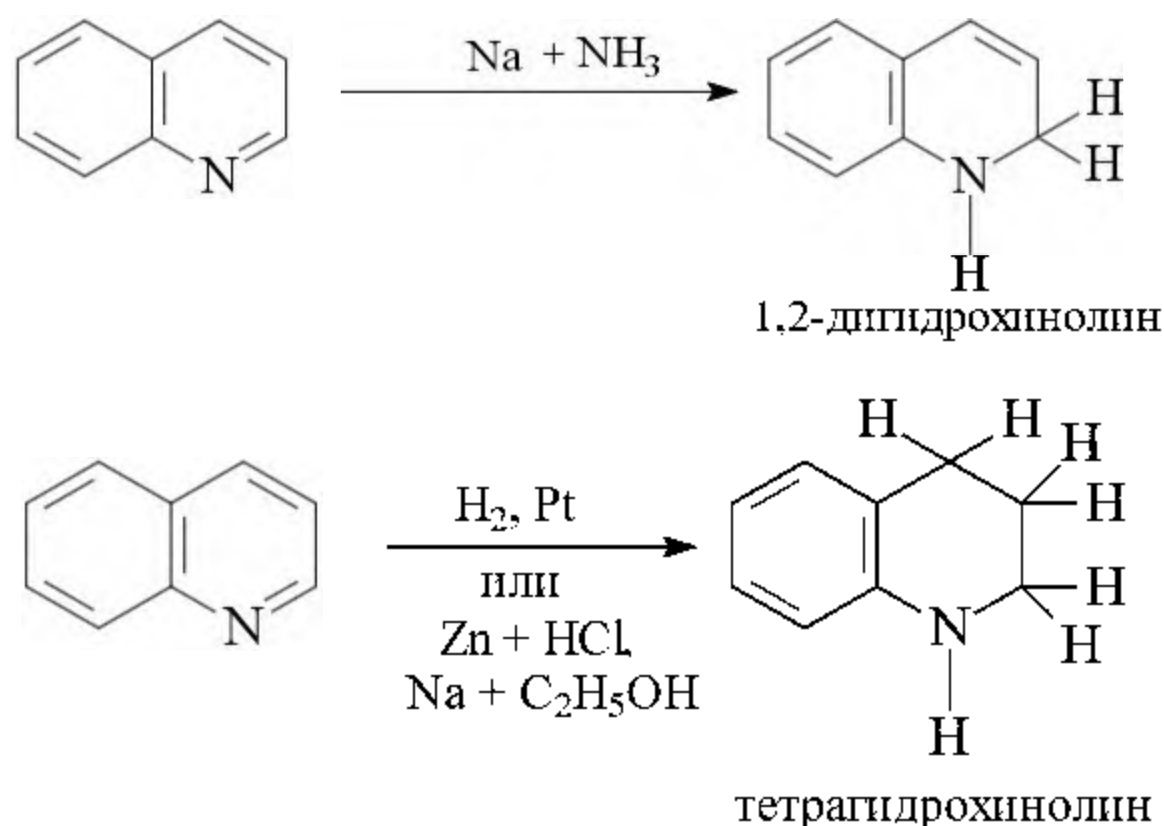
Повышенная стабильность промежуточно образующихся анионов хинолина и изохинолина из-за делокализации отрицательного заряда на бензольном кольце объясняет более высокую скорость нуклефильных реакций замещения хинолина и изохинолина по сравнению с пиридином (динамический фактор реакции).

3. Электрофильное замещение у атомов углерода.

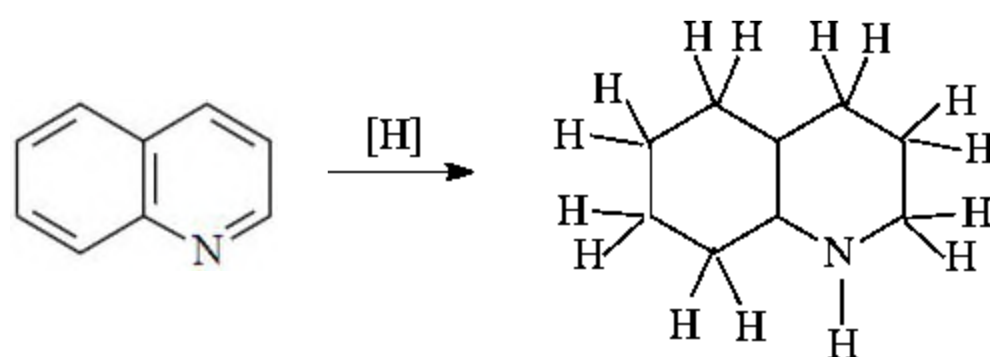


4. Восстановление.

При действии восстановителей реагирует в первую очередь обедненное электронами пиридиновое кольцо с образованием 1,2-дигидрохинолина (1,4-дигидрохинолин не образуется) или тетрагидрохинолина:

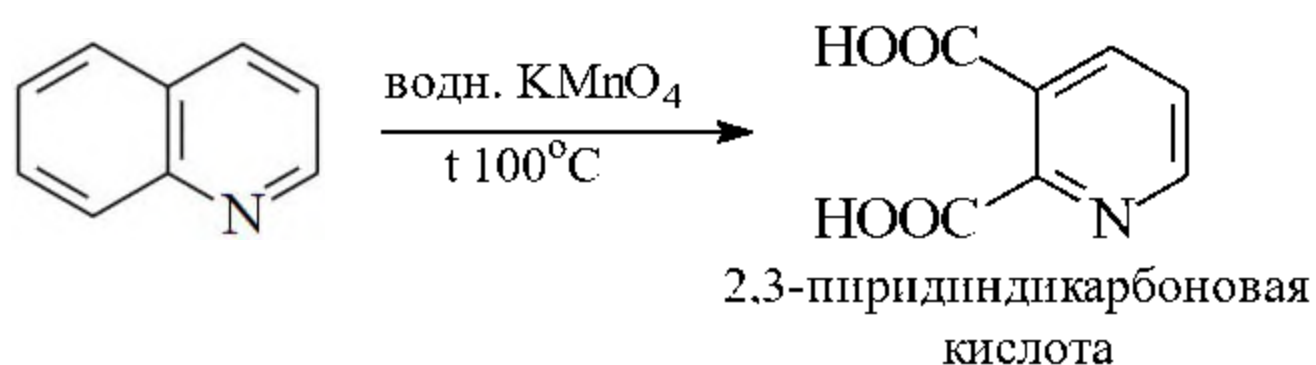


Восстановление в более жестких условиях приводит к образованию декагидрохинолина:

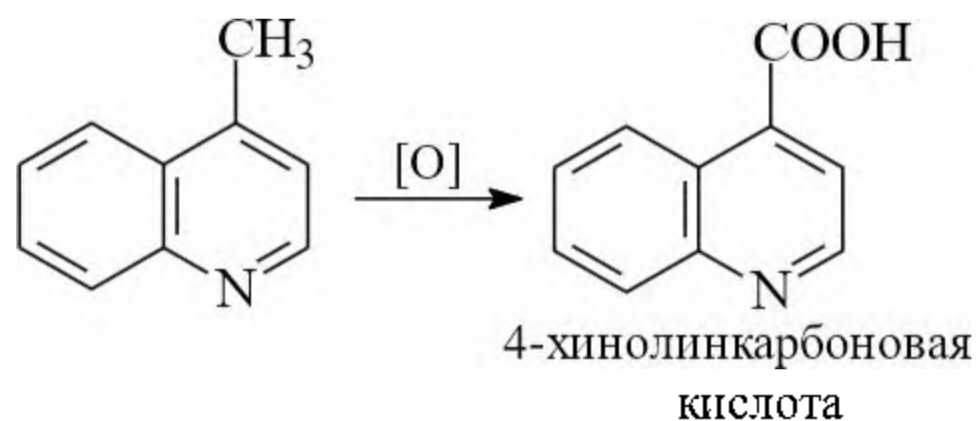


5. Окисление.

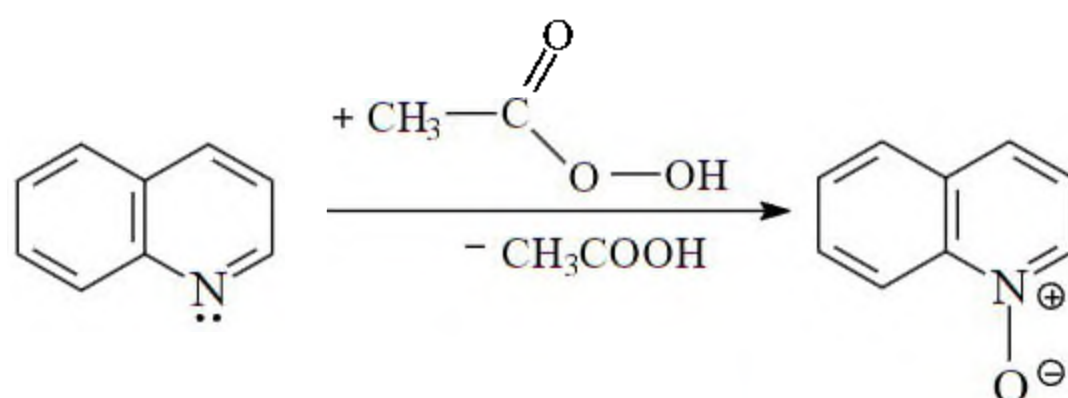
Хинолин устойчив к действию мягких окислителей, но в жестких условиях окисляется с расщеплением бензольного кольца, имеющего более высокую электронную плотность:



Окисление алкильных групп в алкилхинолинах приводит к образованию соответствующих хинолинкарбоновых кислот:



При взаимодействии с надкислотами (смесь уксусной кислоты и перекиси водорода) хинолин (как и пиридин) окисляется до N-окиси:



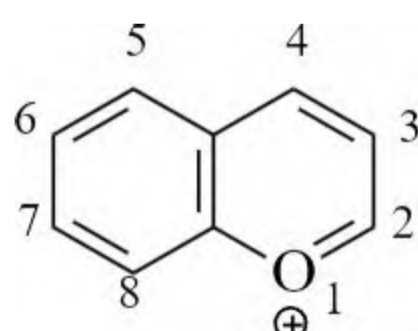
22.7.1.3. Распространение в природе. Применение хинолина и изохинолина

Хинолин и изохинолин являются структурными фрагментами лекарственных средств (например, совкаина, цинхофена, папаверина) и алкалоидов, многие из которых обладают физиологической активностью и используются в медицине.

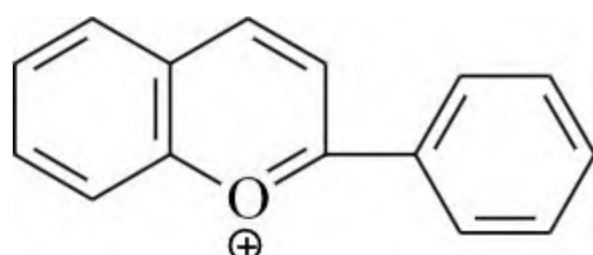
22.7.2. Бензопирилиевые соединения

Бензопирилиевые соединения являются солями и состоят из катиона бензопирилия и аниона кислоты.

Структура катиона 1-бензопирилия (хромилия) имеет вид:

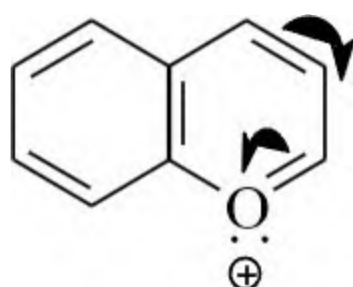


В природе (особенно в растительном мире) широко распространены 2-фенилпроизводные 1-бензопирилия (флавилиевые соединения), катион которых (2-фенил-1-бензопирилий) имеет следующее строение:

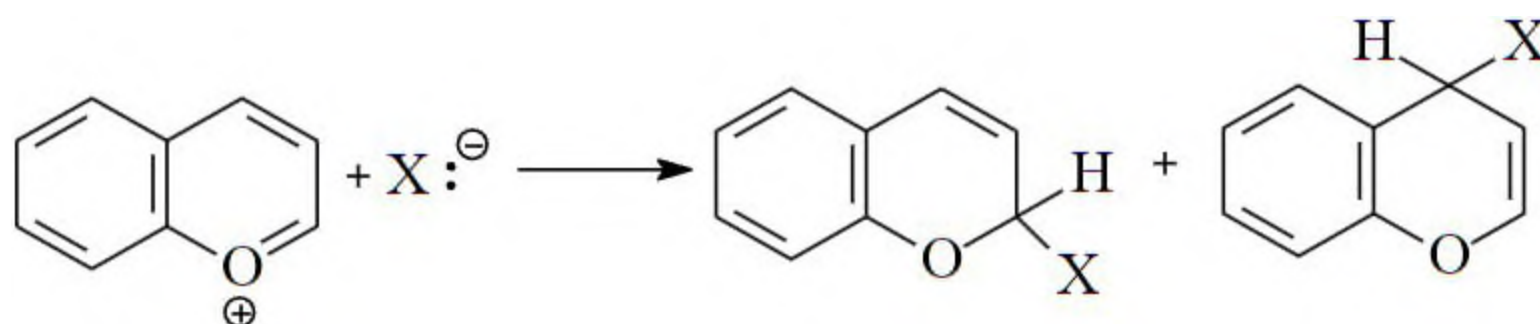


22.7.2.1. Электронное строение и основные типы химических реакций

По влиянию гетероатома на распределение электронной плотности ароматических ядер катион 1-бензопирилия является электронным аналогом хинолина (особенно катиона хинолинния):

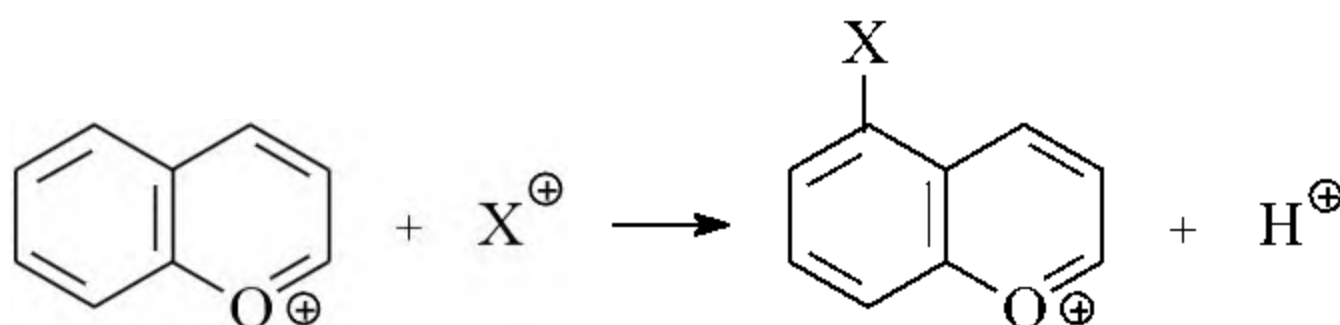


Основной реакцией пирилиевого фрагмента 1-бензопирилий-катиона является присоединение нуклеофилов (A_N) по положениям 2 и 4 кольца:



Взаимодействие по положению 2 может в дальнейшем приводить к размыканию цикла.

Бензольное кольцо катиона бензопирилия (как и хинолиний-катион) обладает более высокой электронной плотностью и вступает в реакции электрофильного замещения у 5-го или 8-го атомов углерода:



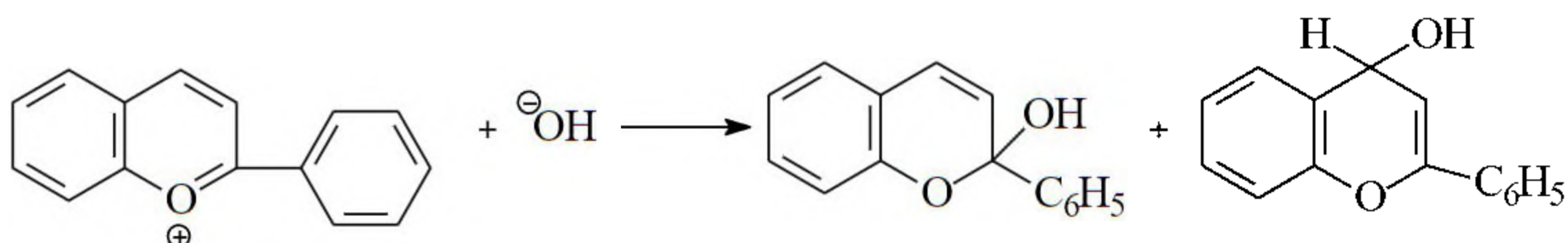
Наличие делокализованного положительного заряда на атомах углерода позволяет 1-бензопирилию выступать в качестве окислителя при взаимодействии с восстановителями с присоединением одного или двух электронов.

22.7.2.2. Химические свойства

1. Реакции с нуклеофильными реагентами.

1.1. Взаимодействие с водой и щелочами.

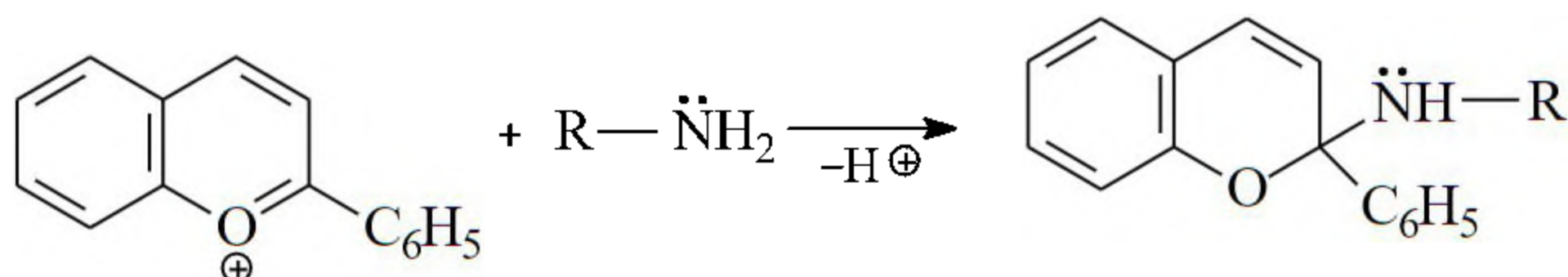
При действии воды или водного раствора щелочи бензопирилиевые и флавилиевые соединения гидролизуются соответственно до гидроксихроменов (гидроксibenзопиранов) или 2-фенилгидроксихроменов:



В условиях высокой концентрации щелочи 2-фенилгидроксихромены образуют алкоголяты с последующим расщеплением кольца гетероцикла и образованием халкона.

При более жестких условиях реакции наблюдается разрыв углерод-углеродных связей по ретроальдольному механизму.

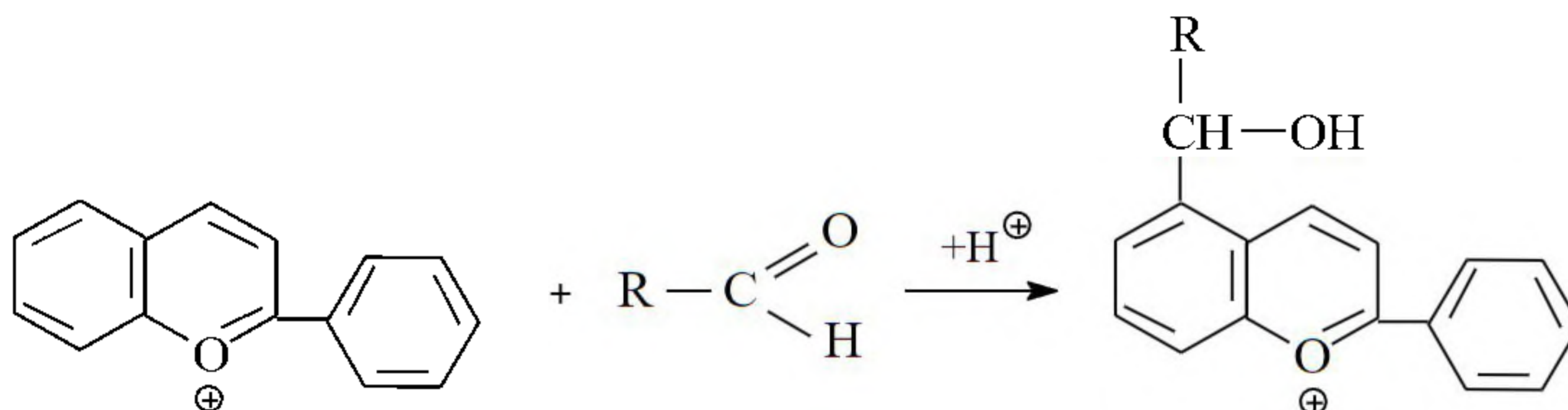
1.2. Взаимодействие с аммиаком и аминами.



Указанная реакция приводит к разрушению окрашенных антоциановых соединений пищевых продуктов в присутствии аминокислот и белков.

2. Реакции с электрофильными реагентами.

Бензопирилиевые и флавилиевые соединения в кислой среде с альдегидами образуют продукты электрофильного замещения в бензольном фрагменте молекул преимущественно у 5-го атома углерода:



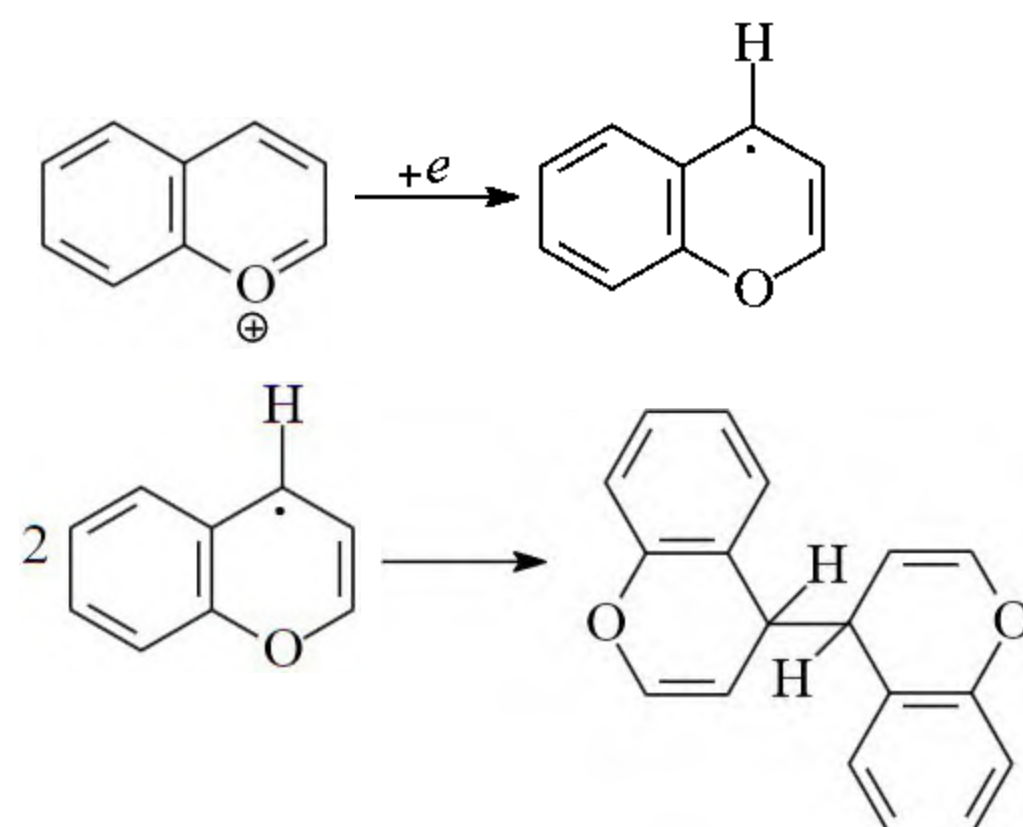
Процесс протекает с промежуточным образованием карбокатионов.

В качестве альдегидов могут выступать продукты кислотных превращений моносахаров (фурфурол, гидроксиметилфурфурол), что необходимо учитывать при производстве продуктов питания, содержащих одновременно антоциановые вещества и углеводы (соки, напитки, вина и др.), так как из-за указанной реакции изменяется цвет изделия.

3. Восстановление.

При взаимодействии с восстановителями бензопирилий- и флавий-катионы образуют различные соединения в зависимости от активности молекулы реагента и условий реакции.

Реагенты со слабыми восстановительными свойствами способствуют присоединению к катиону одного электрона с образованием радикала, способного димеризоваться:



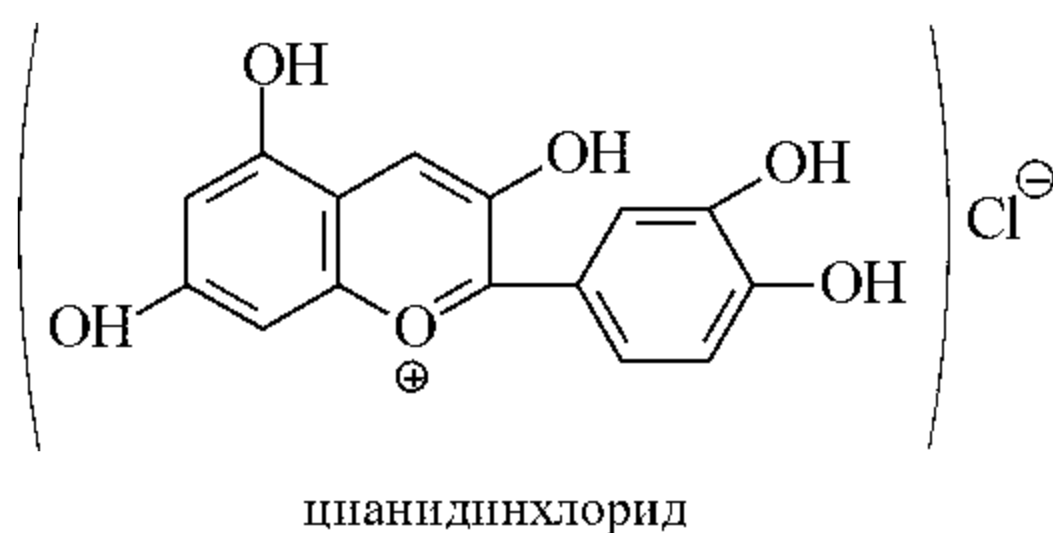
Восстановление флавилиевых соединений происходит при одновременном присутствии в продуктах питания антоциановых красителей и L-аскорбиновой кислоты (витамина С), обладающей восстановительными свойствами.

22.7.2.3. Распространение в природе и применение бензопирилиевых соединений. Антоцианы

В растительном мире флавилиевые соединения присутствуют в виде полигидроксизамещенных — антоцианидинов.

Антоцианидины в большинстве случаев представляют собой кристаллы красного цвета с различными оттенками и отличаются числом и расположением в молекуле фенольных гидроксильных групп; часть гидроксильных групп может быть метилирована, ацилирована или гликозидирована.

Наиболее распространенным антоцианидином является цианидин, выделяемый чаще всего в виде хлорида:



В зависимости от кислотности среды антоцианидины в растворе могут быть в красной катионной, бесцветной карбинольной или синей хиноидной форме.

Соотношение форм определяет цвет раствора антоцианидина.

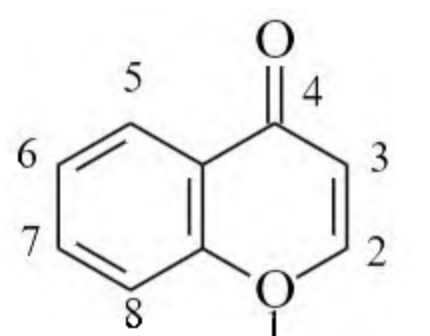
В природе большинство антоцианидинов существуют в виде гликозидов — антоцианов.

В качестве углеводного остатка чаще всего выступает глюкоза (как наиболее стабильный моносахарид) в максимально устойчивой β -форме. Высокие гидрофильные свойства углеводных фрагментов обеспечивают хорошую растворимость в воде антоциановых соединений.

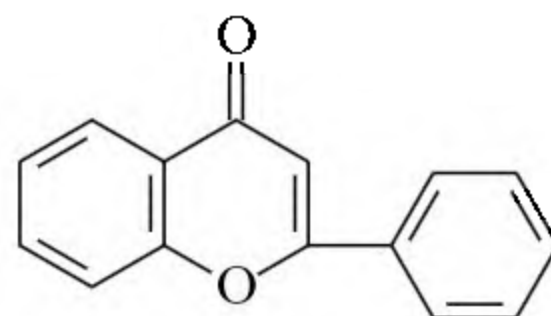
Антоцианы обуславливают красный цвет роз, гвоздик, тюльпанов и других цветов, таких ягод, как брусника, клубника, вишня, малина, черная смородина, черноплодная рябина, плодов темных сортов винограда и соответственно пищевых продуктов, приготовленных на их основе (соки, напитки, варенье, вино и др.).

Выделяют антоцианы из лепестков красных цветов или кожицы окрашенных ягод экстрагированием подкисленной водой или этиловым спиртом и в виде концентратов используют в пищевой промышленности в качестве натуральных красных красителей (пищевые красители Е163).

22.7.3. Хромоны и флавоны



хромон
(бензо-γ-пирон)

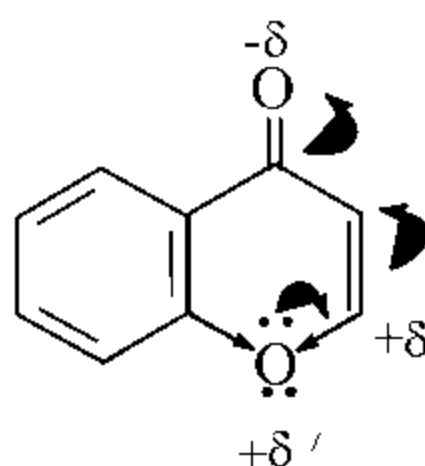


2-фенилхромон (флакон)

Флавоны содержатся в различных растениях и относятся к группе природных биологически активных веществ, называемых флавоноидами (биофлаваноиды).

22.7.3.1. Электронное строение и основные типы химических реакций

Строение и свойства флавоноидов во многом определяются присутствием в структуре молекулы хромонового фрагмента, содержащего карбонильную группу с –М-эффектом, кислородный гетероатом с +М- и -I-эффектами и конденсированное бензольное кольцо:



Атом кислорода карбонильной группы флавона из-за повышенной электронной плотности и наличия неподеленных пар электронов обуславливает основные свойства молекулы, присоединяя электрофильные реагенты (протоны кислот, алкильные группы алкилирующих реагентов).

Электрофильные реакции замещения протекают медленно у 3-го атома углерода, имеющего более высокую электронную плотность.

Нуклеофильные реагенты (с учетом влияния –I-эффекта атома кислорода кольца) присоединяются ко 2-му атому углерода, обладающему пониженной электронной плотностью.

Влияние карбонильной группы на бензольное кольцо минимально из-за сопряжения π-связи карбонила с *n*-электронами атома кислорода гетероцикла.

22.7.3.2. Физические свойства

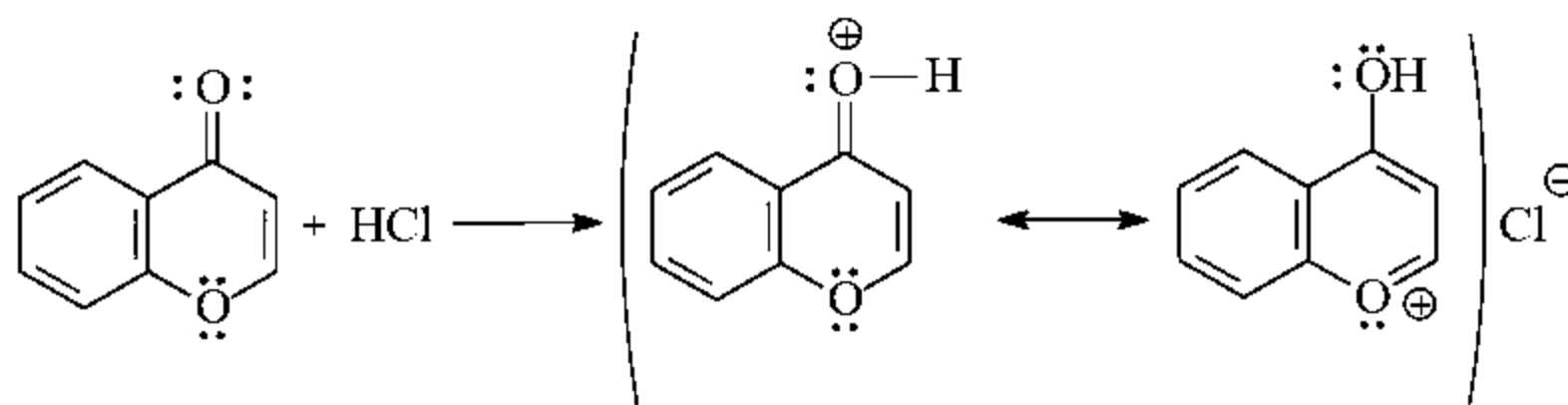
Хромон — твердое вещество, не растворяется в воде, растворим в спирте, хлороформе, бензоле. При нагревании возгоняется.

Флавоны — кристаллические вещества желтого или оранжевого цвета. Цветность и растворимость определяются природой и количеством заместителей.

22.7.3.3. Химические свойства

1. Электрофильные реакции присоединения.

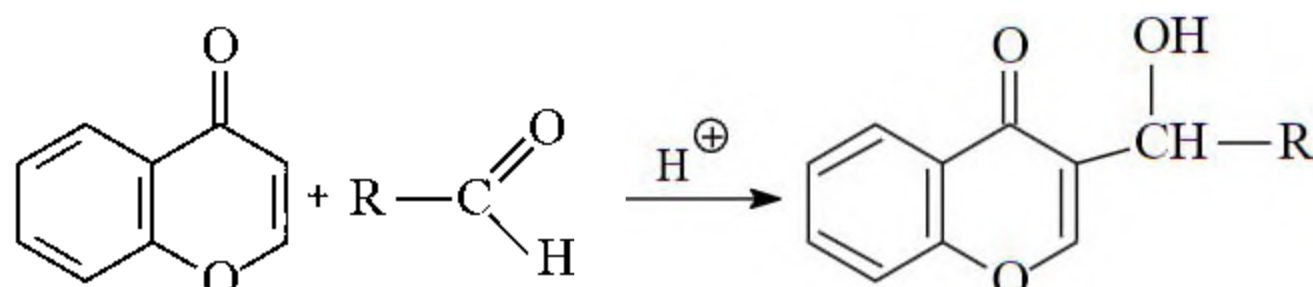
Хромон реагирует с протоном сильных кислот из-за основных свойств карбонильного атома кислорода с образованием солей:



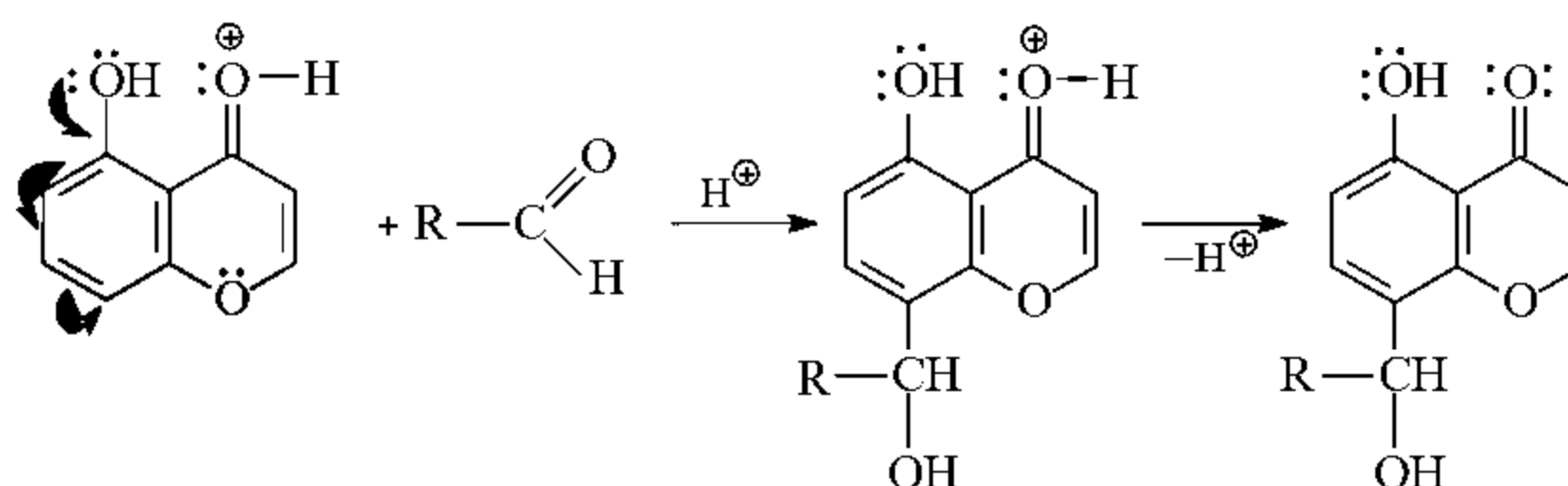
2. Электрофильные реакции замещения.

Хромон и флавоны относительно устойчивы к атаке электрофильными реагентами, однако в кислой среде наблюдаются реакции замещения.

При взаимодействии с альдегидами в слабокислой среде замещается атом водорода у 3-го атома углерода:

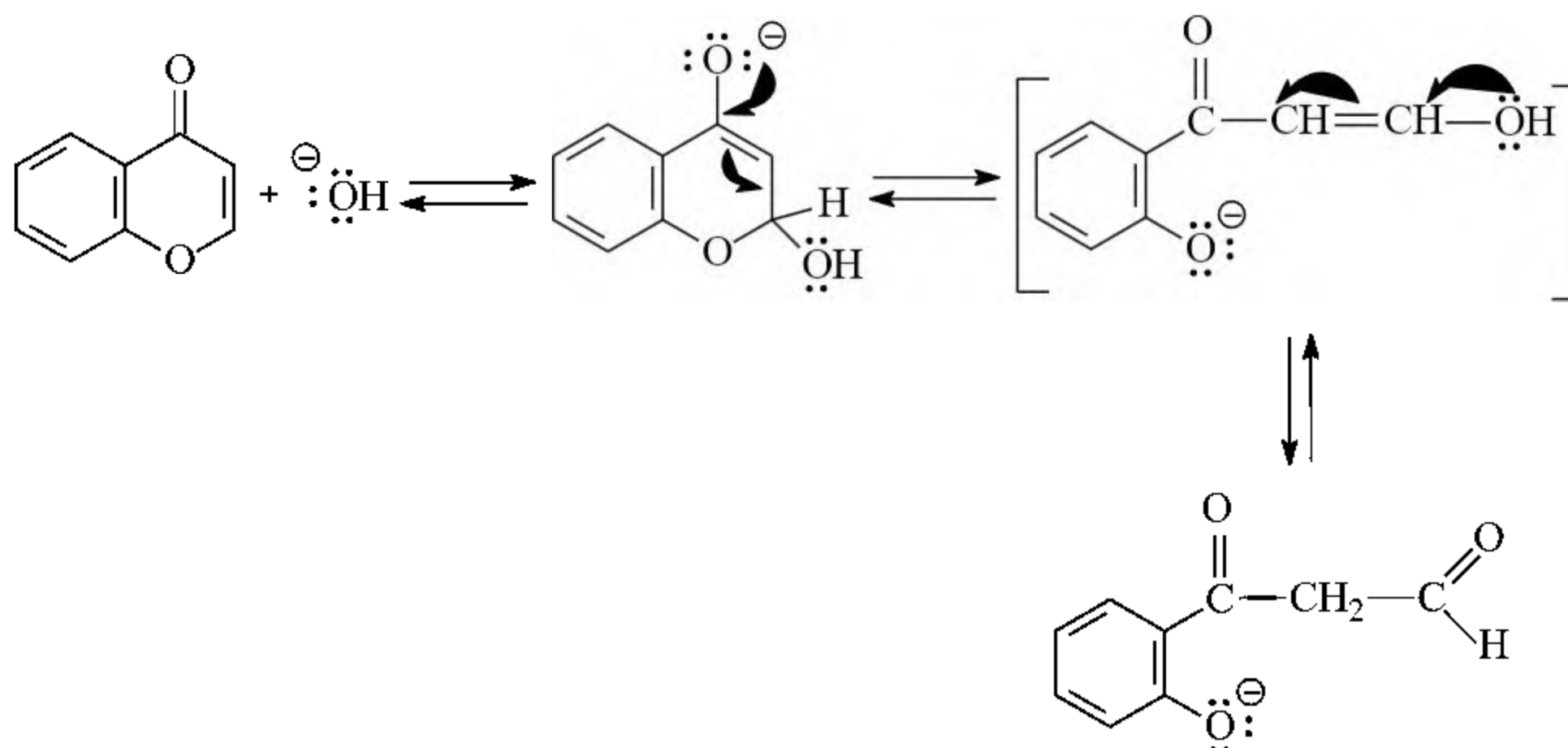


В сильнокислой среде хромоны с электронодонорным фенольным гидроксильным заместителем замещают водород у 8-го атома углерода из-за дезактивирования пиранового фрагмента молекулы протонированной карбонильной группой:



3. Нуклеофильные реакции присоединения.

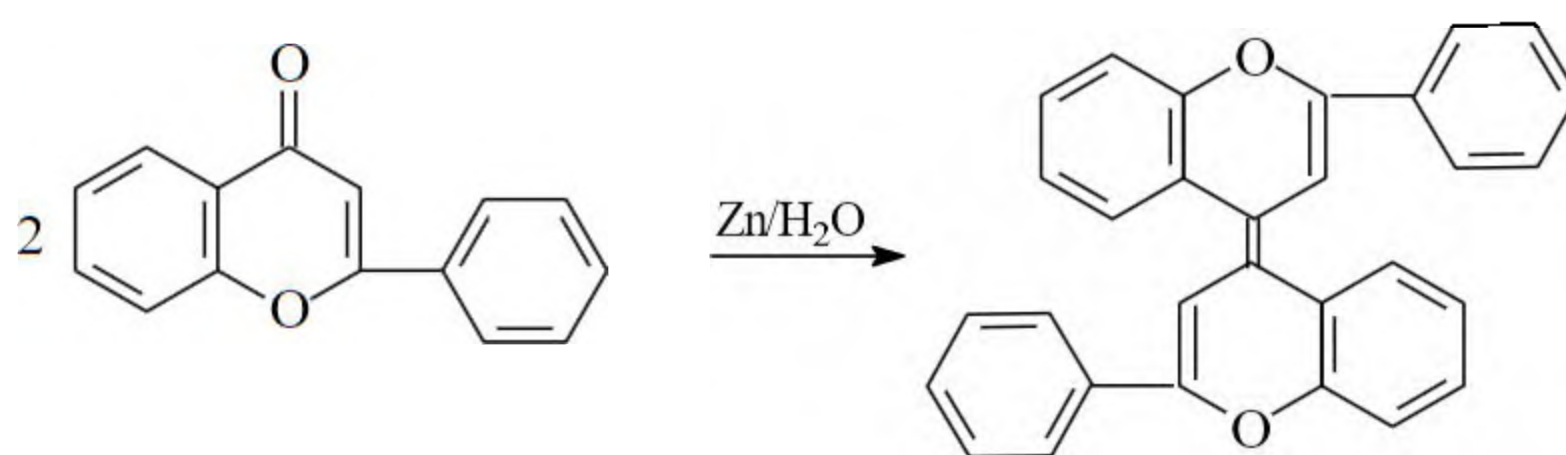
Водные растворы щелочей, аммиак и амины вызывают расщепление кольца гетероцикла с образованием солей фенольных соединений:



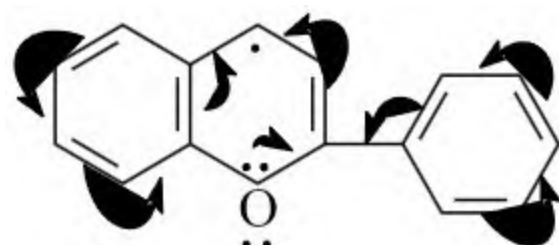
4. Восстановление.

Процесс восстановления и характер образовавшихся продуктов в большей степени определяется природой восстановителя.

Из-за наличия в структуре флавона реакционноспособной π -связи флавоны могут восстанавливаться атомарным водородом с образованием димера под действием даже такого слабого восстановителя, как цинк в воде:



Предполагают, что образование димера связано с промежуточным образованием относительно устойчивого радикала:



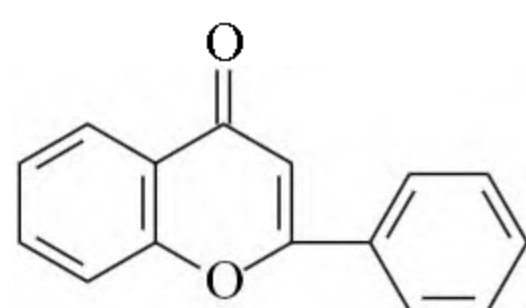
22.7.3.4. Распространение в природе и применение флавоноидов

В природе флавоноиды различаются строением углеродного скелета молекулы (степенью окисления пиранового фрагмента), количеством и положением фенольных гидроксильных групп, наличием углеводных остатков, степенью метилирования и ацилирования гидроксильных групп.

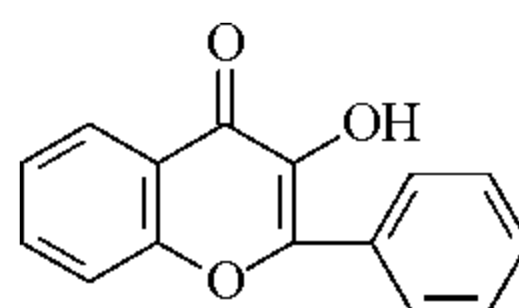
Гликозидирование флавоноидов обеспечивает их хорошую растворимость в воде.

Флавоноиды содержатся в различных частях растений (корнях, стеблях, листьях, лепестках цветов и плодах ягод) и обуславливают их окраску, в зависимости от типа флавоноида, от белого (катехины) до желтого (флавоны, флавонолы) при отсутствии зеленых хлорофилловых пигментов.

Широко распространены в природе желтые флавоны и флавонолы:

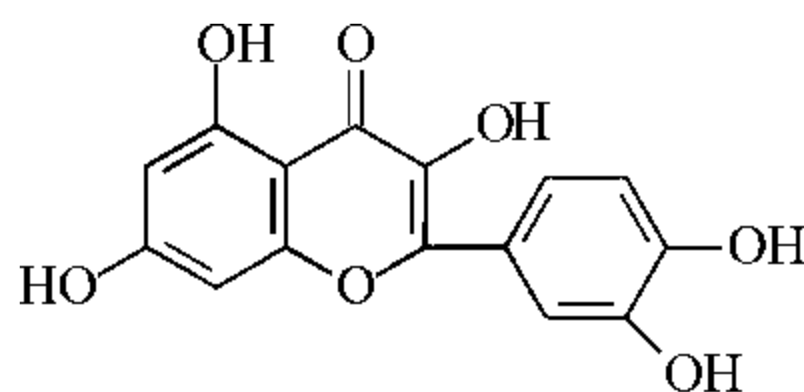


флавоны



флавонолы

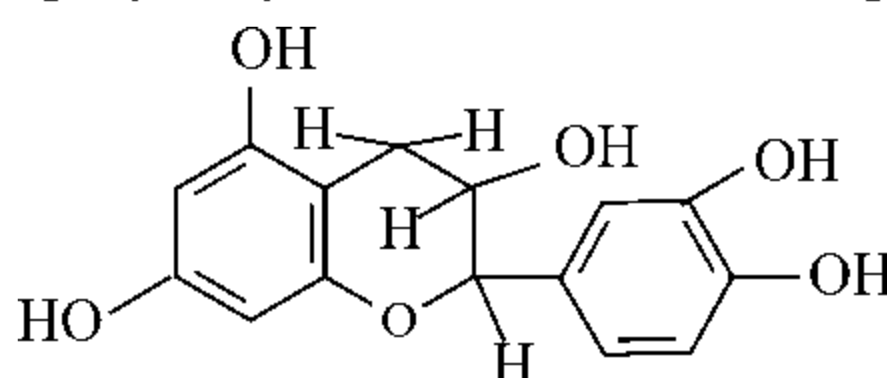
Желтый кристаллический кверцетин является одним из наиболее распространенных флавонолов и содержится не только в цветах рода *Chrysanthemum*, но и в таких пищевых продуктах, как лимон, лук, хмель:



кверцетин

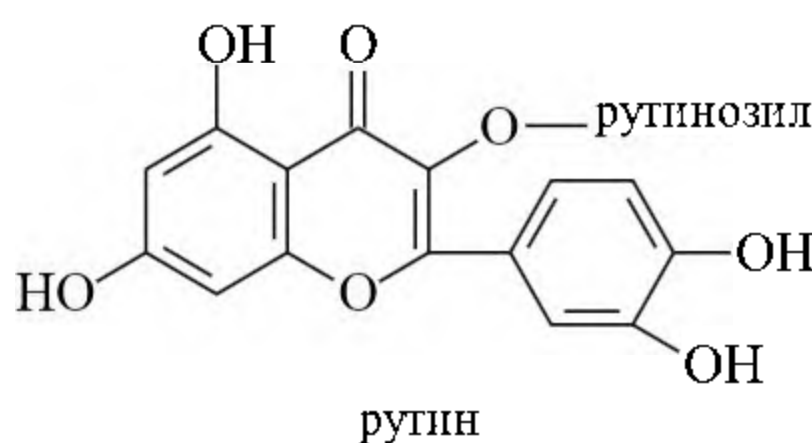
Флавонолы (апиин) содержатся в сельдерее и петрушке.

Катехиновые соединения присутствуют в листьях чая, виноградной лозе, бобах какао:



катехин

Гликозидированный дисахаридом рутинозой кверцетин (кверцетин-3-рутинозид) под названием «рутин» применяется в медицине для лечения кровеносных сосудов, иногда в смеси с аскорбиновой кислотой (аскорутин):



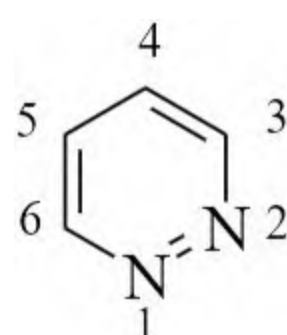
Кверцетин и дигидрокверцетин используются в качестве пищевых добавок как антиоксиданты.

Флавоноиды относятся к Р-витаминоподобным веществам.

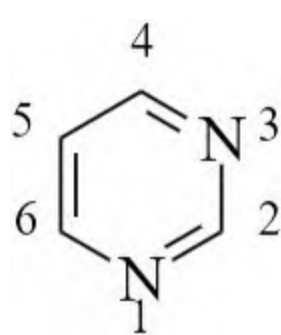
Они проявляют противолучевое, антиоксидантное, противоопухолевое, спазмолитическое действие, укрепляют стенки кровеносных сосудов, увеличивают их упругость и нормализуют проницаемость.

22.8. Шестичленные ароматические гетероциклы с двумя атомами азота (диазины). Общие сведения

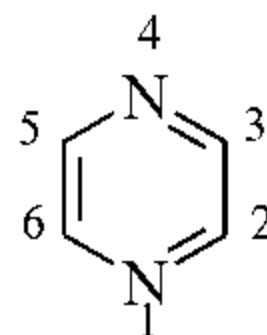
По взаимному расположению атомов азота в цикле диазины подразделяются на 1,2-(пиридазин), 1,3-(пиримидин) и 1,4-(пиразин) диазины:



пиридазин



пиримидин



пиразин

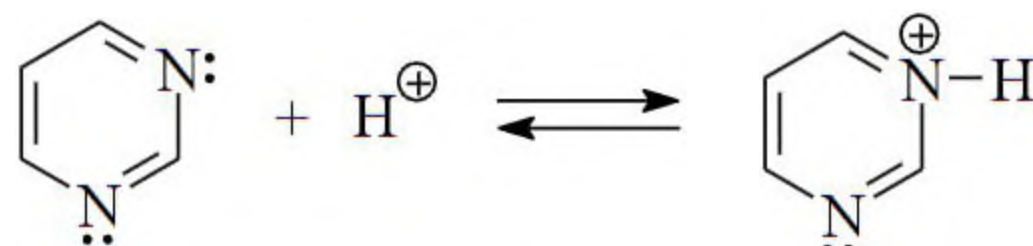
Среди этих гетероциклов наиболее важную роль играют пиримидины, входящие в состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот, витамина В₁ (тиамина).

22.8.1. Пиримидин. Строение и основные закономерности химических реакций

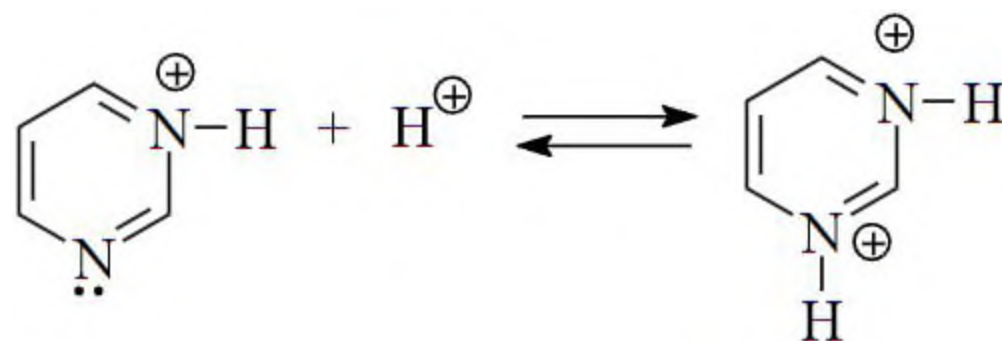
Диазины содержат в составе молекулы пиридиновые атомы азота, поэтому связи С=N поляризованы и смещены в сторону более отрицательного азота.

1. Основные свойства.

Повышенная электронная плотность и наличие неподеленной пары электронов на атоме азота обуславливают основные свойства диазинов:

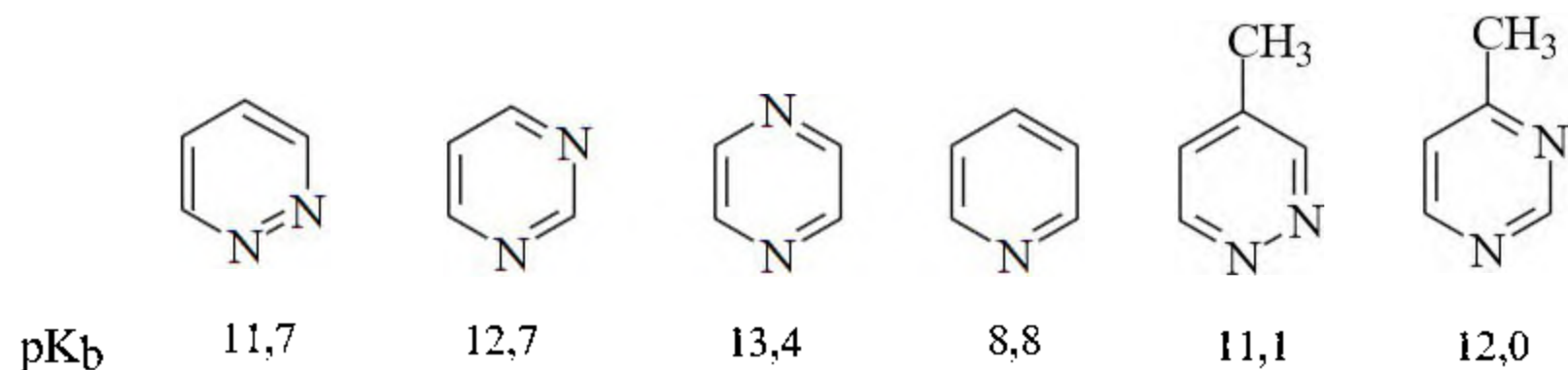


В сильно кислых растворах возможно протонирование второго атома азота:



По сравнению с пиридином, диазины проявляют более слабые основные свойства из-за отрицательных индукционного и мезомерного эффектов второго ненасыщенного атома азота.

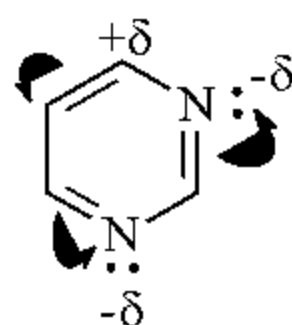
Введение электронодонорных заместителей усиливает основные свойства:



Наличие в молекулах диазинов атомов азота в sp^2 -гибридизации поляризует π -связи кольца гетероцикла со смещением электронной плотности к более электроотрицательному атому.

2. Реакции с нуклеофильными реагентами.

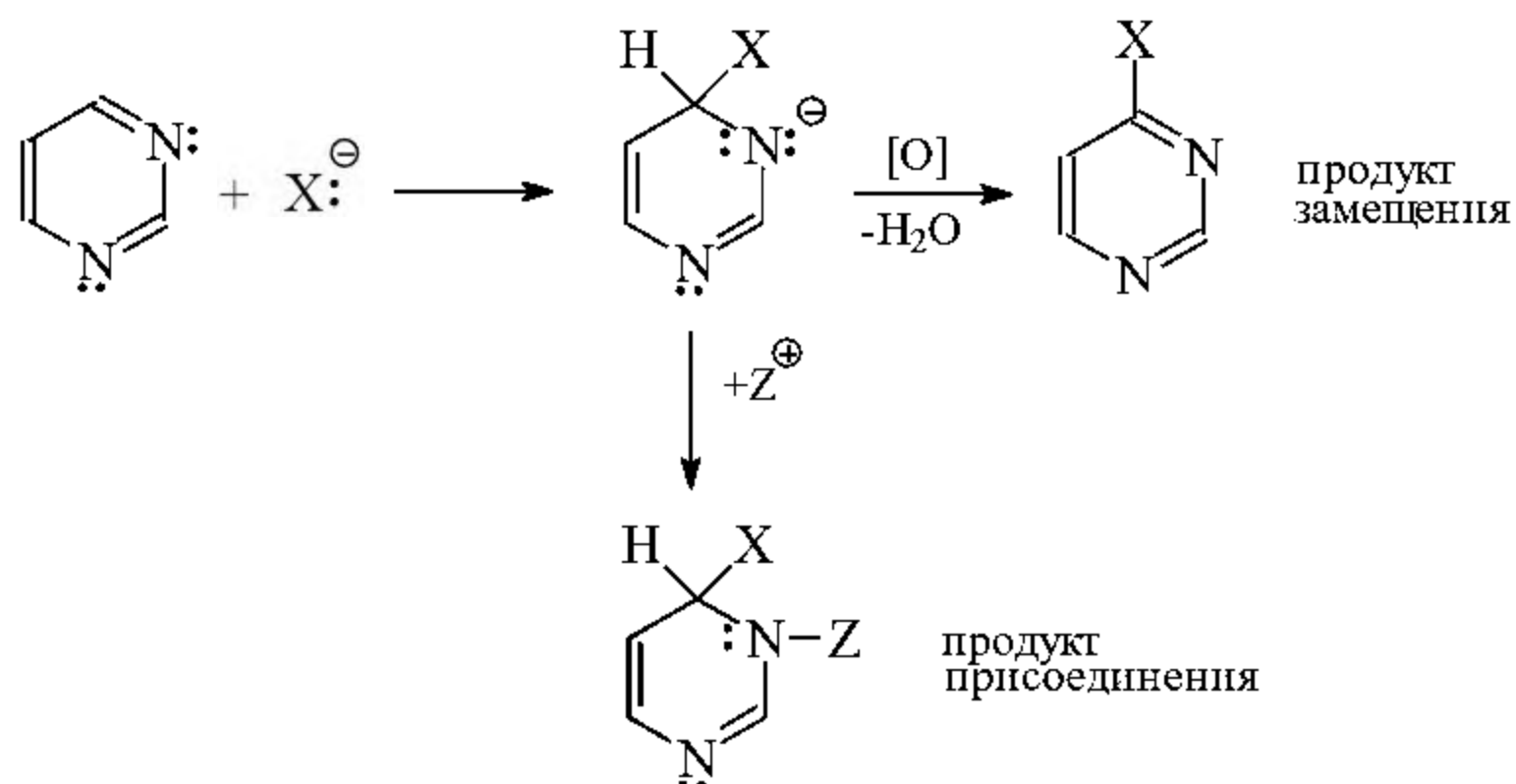
В молекуле пиримидина проявляется согласованное влияние азометиновых групп на распределение электронной плотности:



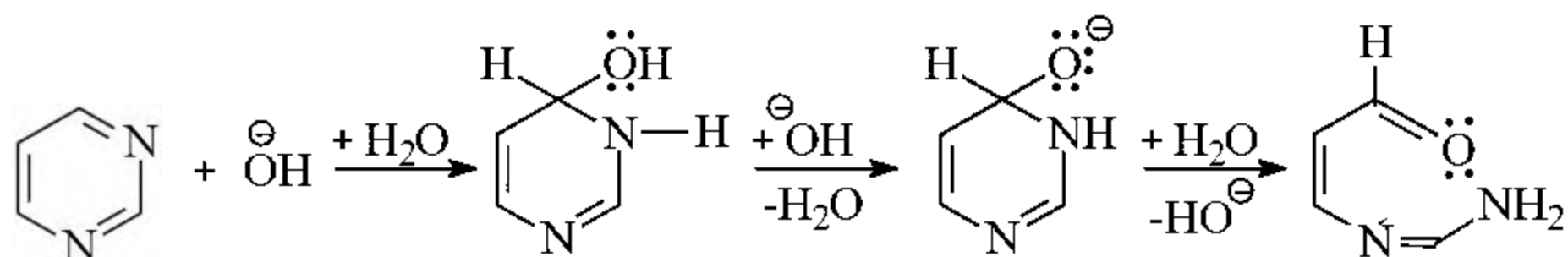
Электроотрицательные свойства азота азометиновых групп уменьшают электронную плотность атомов углерода кольца и способствуют их преимущественному взаимодействию с нуклеофильными реагентами.

Из-за низкой стабильности ароматической π -системы диазинов (низкая энергия резонанса) они реагируют с нуклеофилами не только с образованием продуктов замещения, но и присоединения.

При добавлении в реакцию систему окислителя гидрид водорода удаляется и реакция завершается образованием продукта замещения, а при наличии электрофила — продукта присоединения:



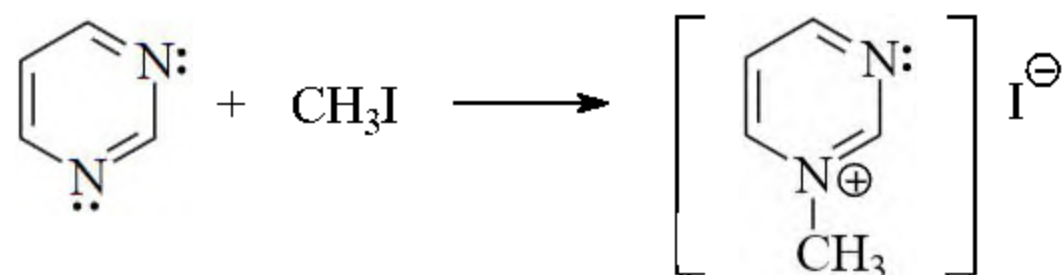
При нагревании с водной щелочью пиримидин расщепляется; первой стадией процесса является реакция нуклеофильного присоединения гидроксил-аниона:



3. Реакции с электрофильными реагентами.

Реакции электрофильного замещения проходят для диазинов с трудом.

Основные свойства пиримидина проявляются при взаимодействии с алкилгалогенидами с образованием моночетвертичных солей:

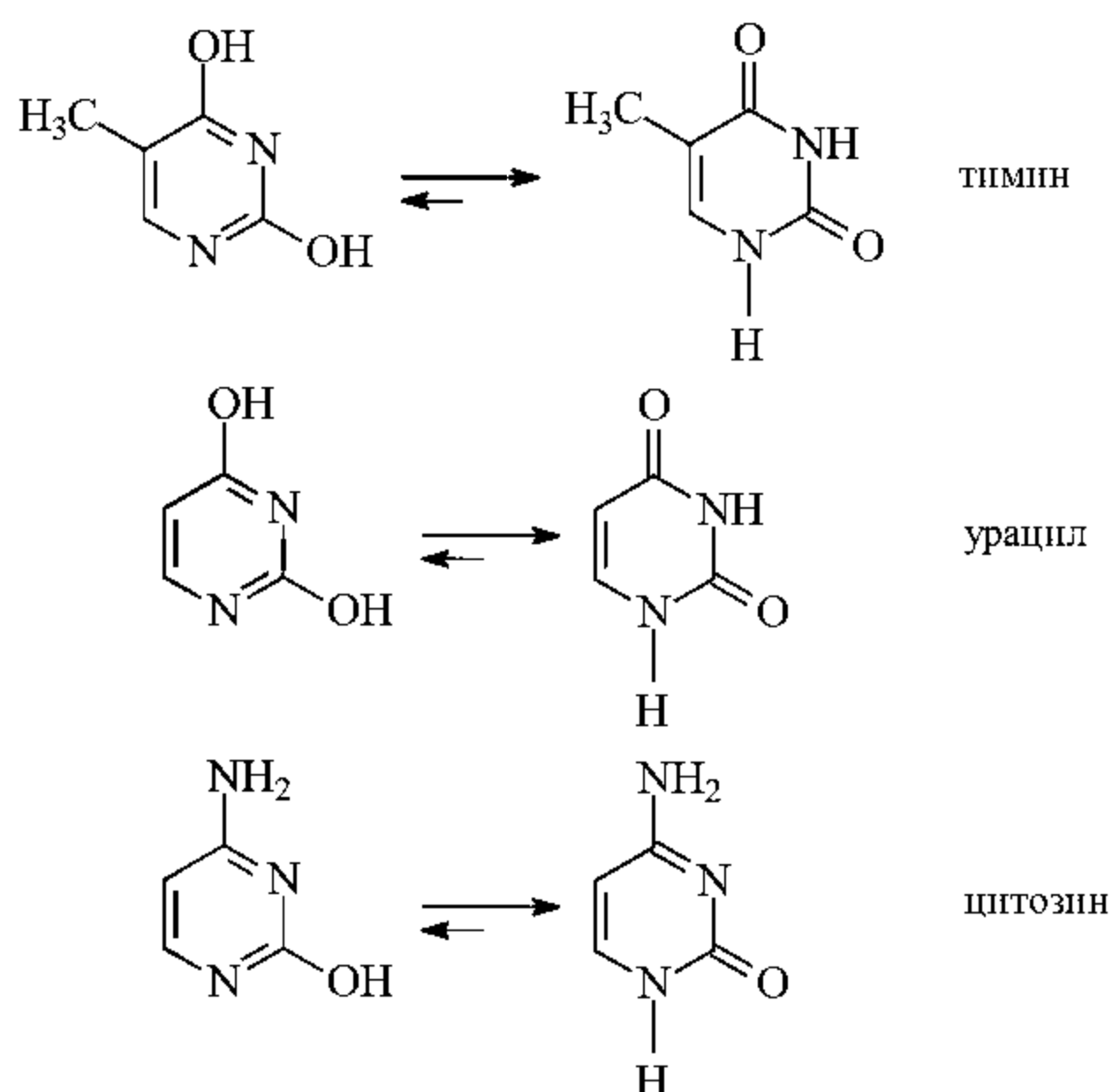


22.8.2. Получение

Пиримидиновые основания получают кислотным гидролизом нуклеиновых кислот, нуклеотидов, нуклеозидов или конденсацией 1,3-дикарбонильных соединений с диаминами (мочевинной).

22.8.3. Распространение в природе и применение

При гидролизе нуклеиновых кислот (полинуклеотидов) получают три важные гидроксипроизводные пиримидина, существующие в двух таутомерных гидрокси- и оксо-формах:



Из этих двух таутомеров наиболее стабильной является оксо-форма (гидроксипроизводное существует только в растворах в незначительном количестве).

Пиримидиновый цикл содержит витамин В₁ (тиамин).

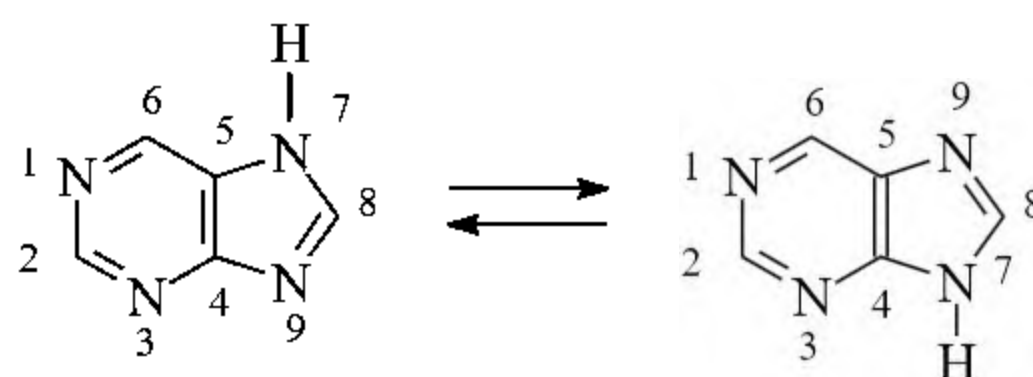
Отсутствие витамина В₁ в пище — например, при питании шлифованным рисом (тиамин содержится в рисовых отрубях), вызывает известное на Востоке нервное заболевание бери-бери.

22.9. Конденсированные азотистые бигетероциклы. Пурины

Пурин представляет собой конденсированный бигетероцикл, состоящий из молекул пиримидина и имидазола.

Атом водорода имидной группы NH способен замещаться на различные радикалы (например, на углеводные фрагменты молекул).

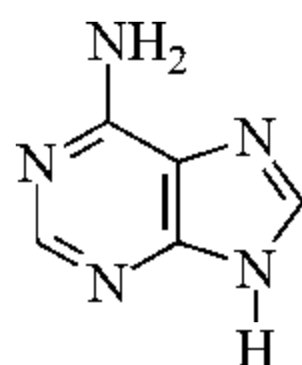
Нумерацию атомов пуринового кольца ведут от пиримидина:



Производные пурина имеют важное биологическое значение, так как вместе с пиримидиновыми соединениями входят в состав нуклеиновых кислот, программирующих синтез белков и влияющих на наследственность организмов.

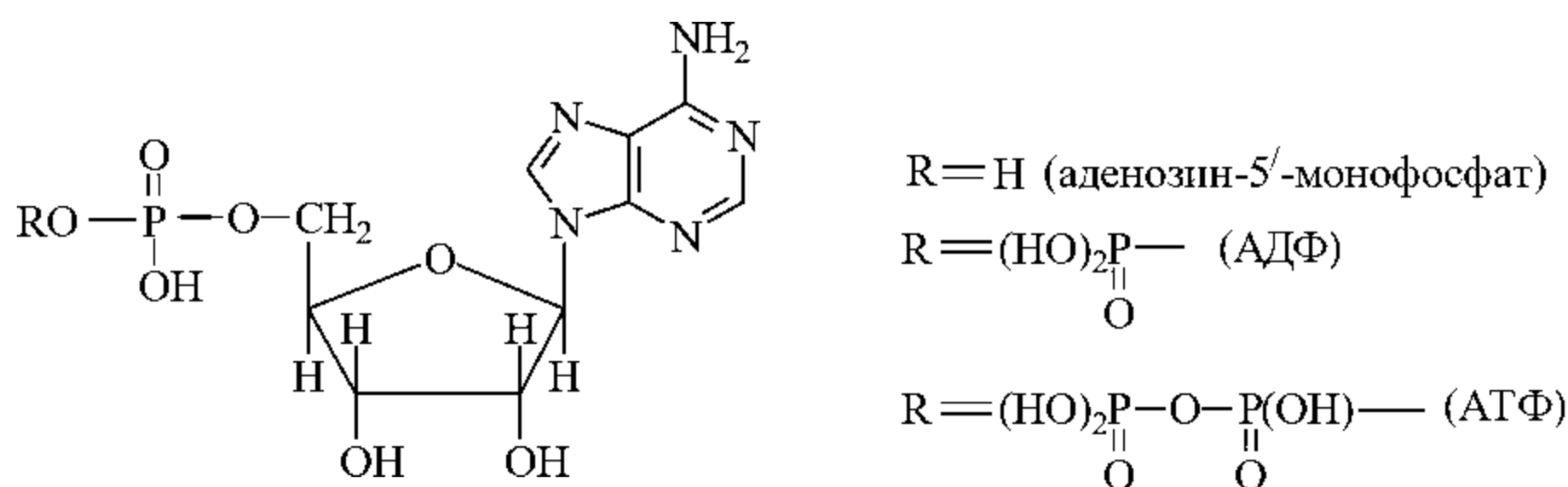
В состав нуклеиновых кислот входят следующие пурины: аденин, гуанин и гипоксантин.

Аденин (6-аминопурин) является одним из наиболее распространенных пуриновых оснований:



В связанном виде аденин содержится в нуклеиновых кислотах и легко получается при их гидролизе.

Аденин входит в состав таких нуклеотидов, как аденозин-5'-монофосфата, аденозиндифосфат (АДФ) и аденозинтрифосфат (АТФ), обеспечивающих процессы биологического фосфорилирования:

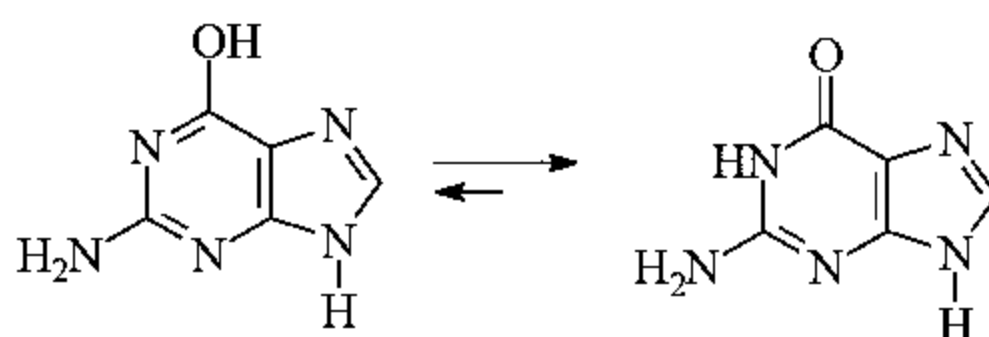


В свободном состоянии аденин встречается в некоторых растениях, таких как чай, сахарная свекла, хмель, а также в грибах.

В значительных количествах содержится в дрожжах, бактериях, органах животных (мускулах, желтом теле, печени), моче.

В больших количествах аденин выделяют из чая и мелассы свеклосахарного производства.

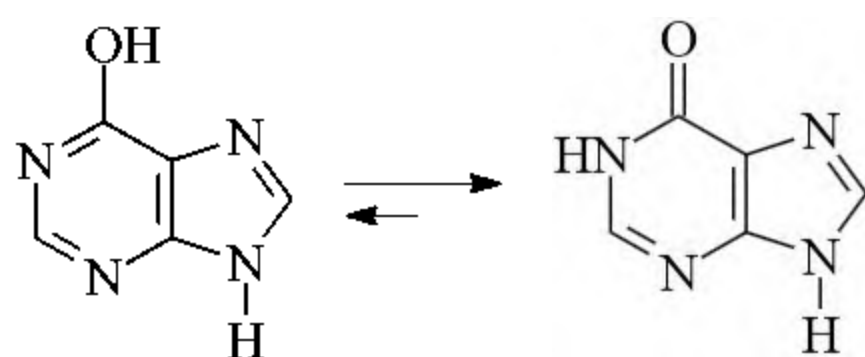
Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин) сопутствует аденину во многих растениях и органах животных:



Значительные количества содержатся в чешуе и коже рыб, пресмыкающихся и амфибий. Часто своеобразный переливчатый блеск их покровов обусловлен присутствием выкристаллизовавшегося гуанина.

Гуанин может быть получен при гидролизе нуклеиновых кислот.

Гипоксантин (6-гидроксипурин) широко распространен в животном и растительном мире:

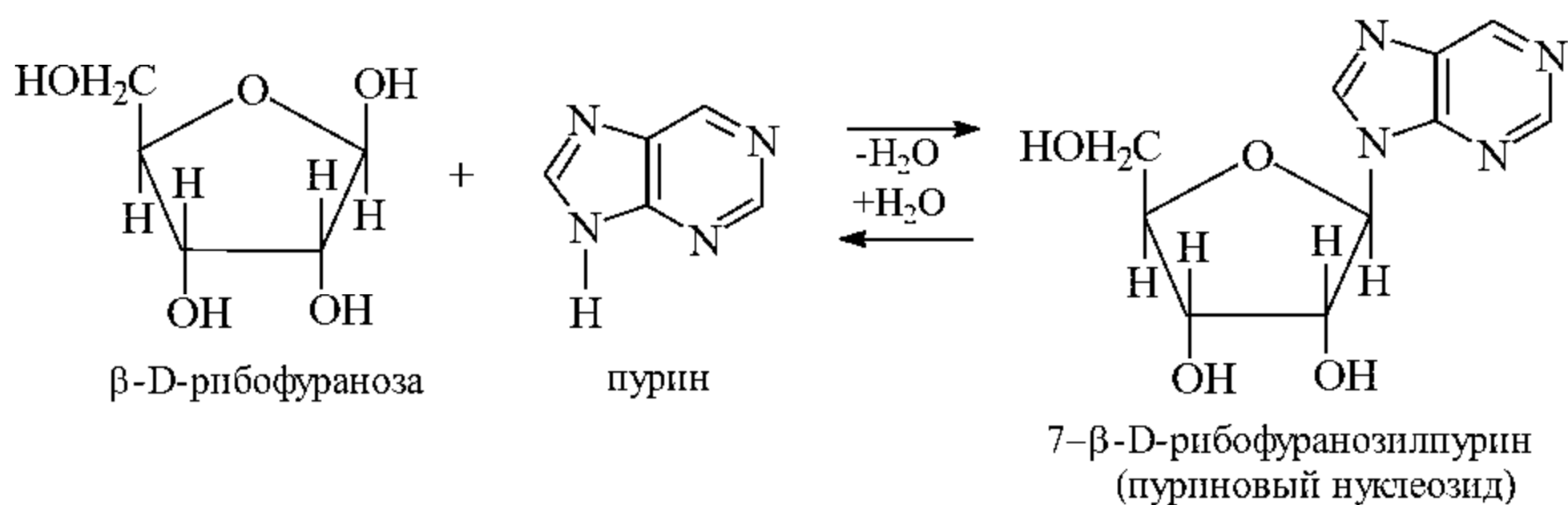
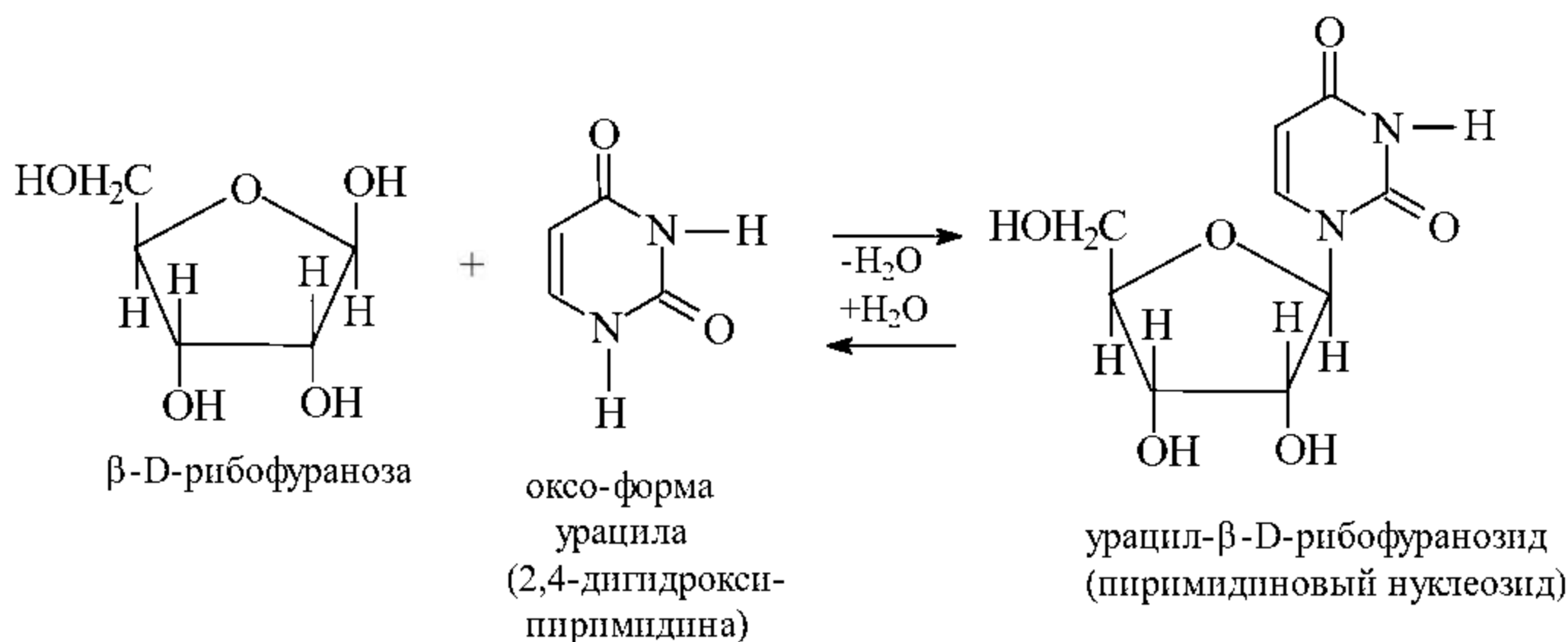


Он входит в состав нуклеиновых кислот и может быть получен при их гидролизе.

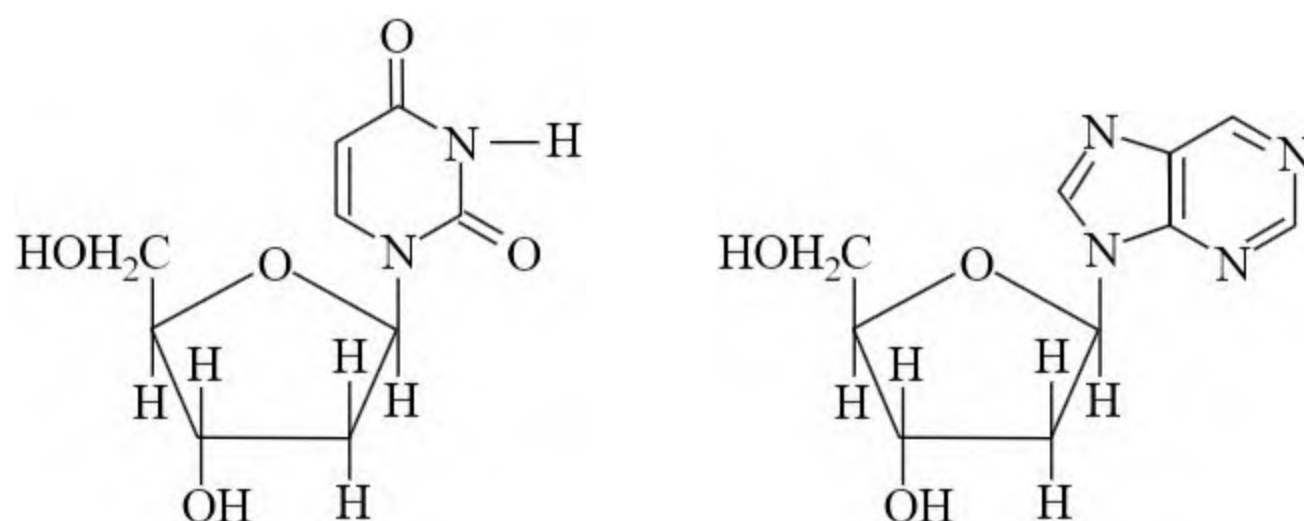
Пуриновые соединения в виде производных ксантина (2,6-дигидроксипурина) входят в состав таких алкалоидов, как теобромин и кофеин.

22.10. Понятия о нуклеозидах, нуклеотидах и нуклеиновых кислотах

К **нуклеозидам** относятся соединения, образованные за счет отнятия воды между гликозидным гидроксильным D-рибозы или 2-дезоксид-рибозы и атомом водорода имидной группы пиримидинового или пуринового основания:

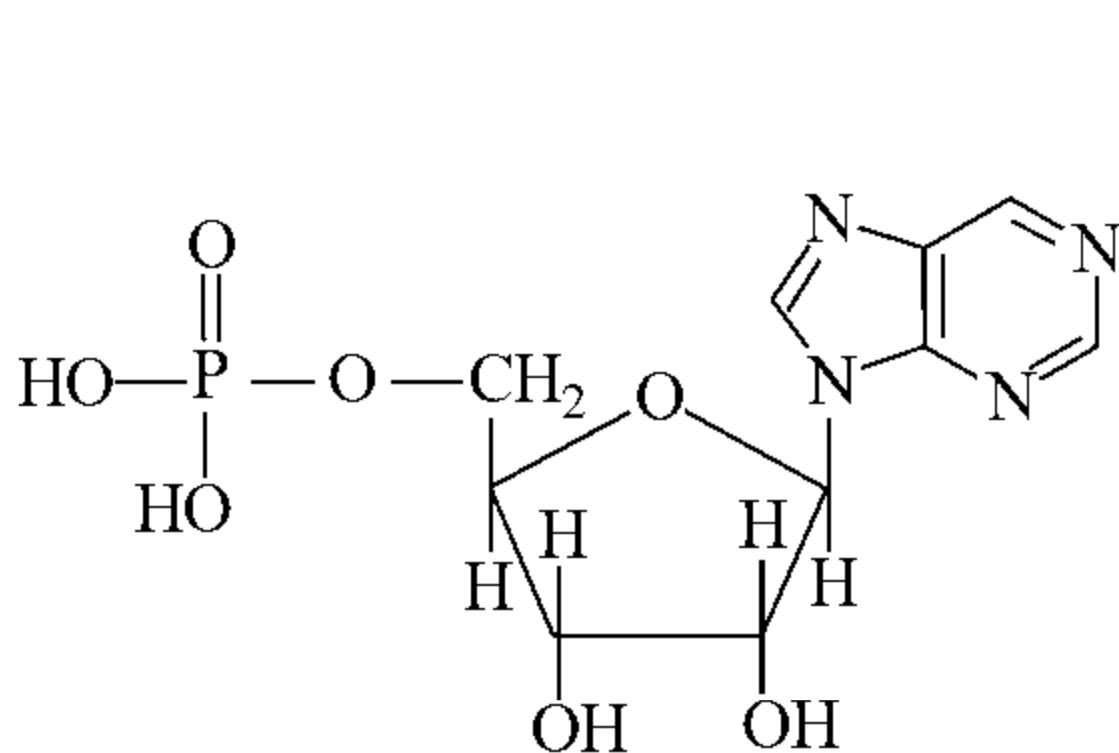


Аналогичные нуклеозиды 2-дезоксид-рибозы имеют строение:

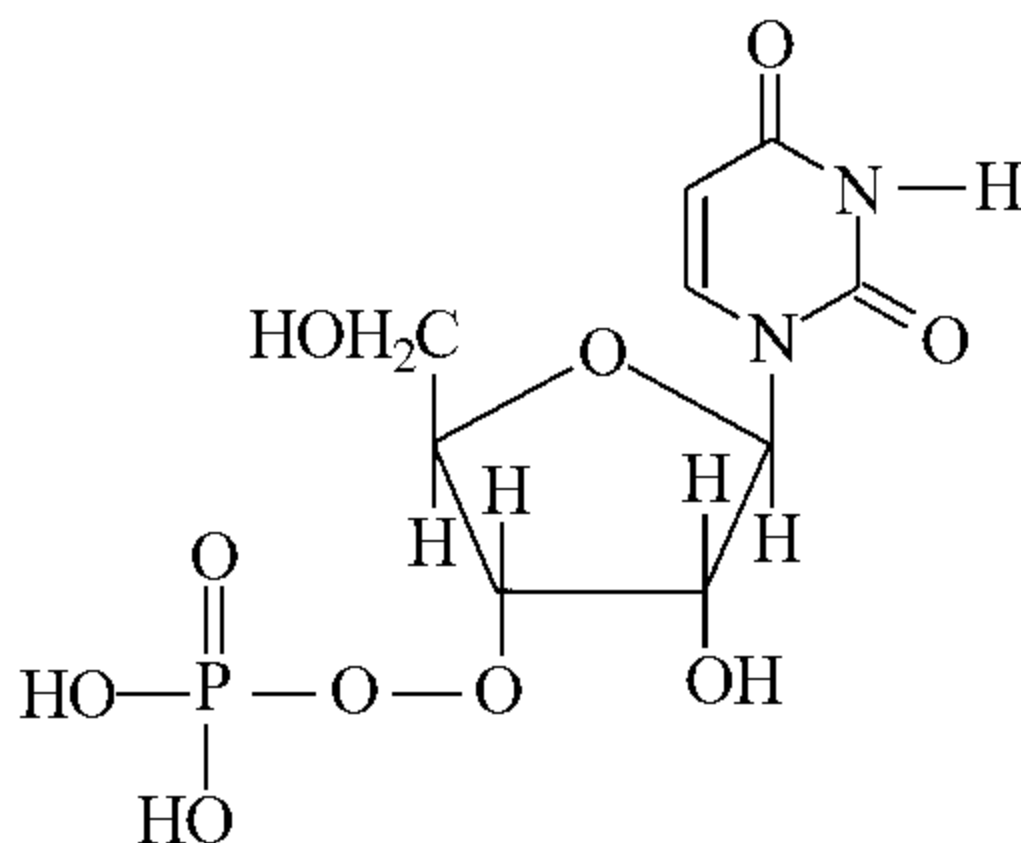


Нуклеотиды являются фосфорными эфирами углеводного фрагмента молекул нуклеозидов. Обычно фосфорная кислота связана с пентозным циклом в положениях 3' или 5'.

В зависимости от углеводного фрагмента нуклеозида различают рибонуклеотид или дезоксирибонуклеотид, а от природы гетероцикла — пиримидиновые или пуриновые нуклеотиды:

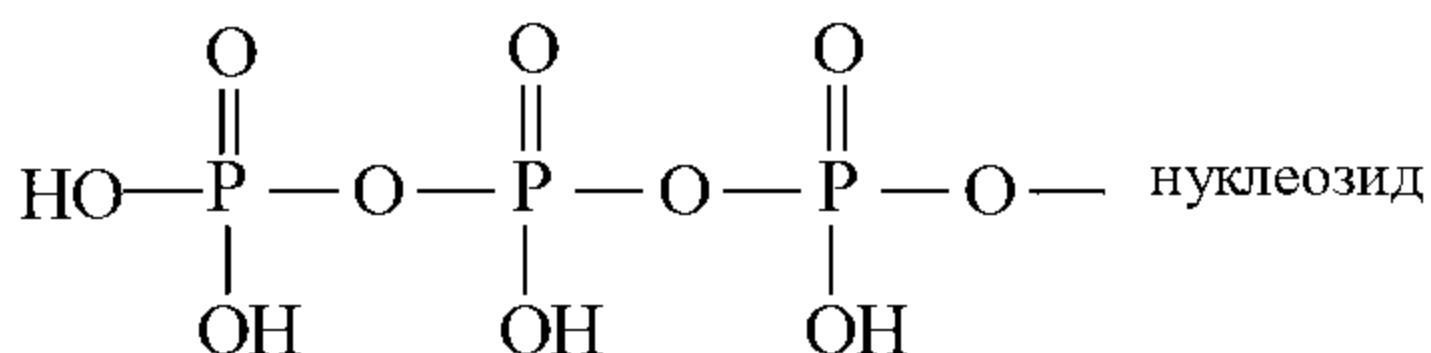
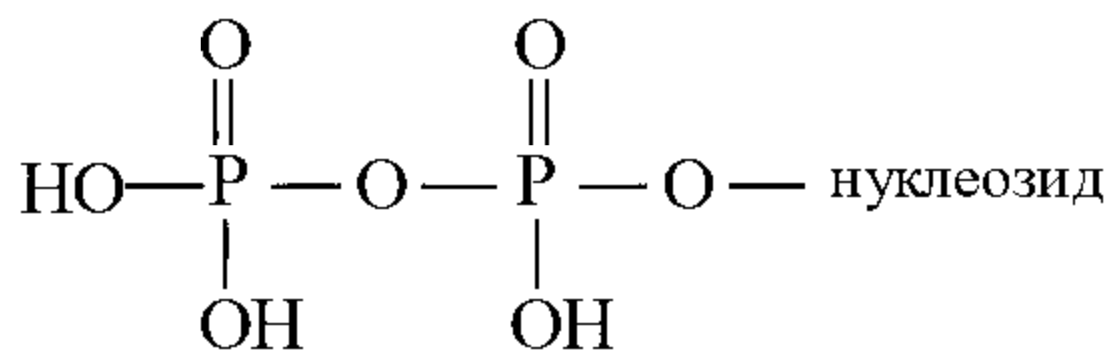


5'-фосфат нуклеозида



3'-фосфат нуклеозида

Наряду с монофосфатами в природе существуют ди- и трифосфаты, содержащие соответственно два или три остатка фосфорной кислоты:



При гидролизе ди- и трифосфатов выделяется энергия, необходимая для различных биохимических реакций.

Нуклеиновые кислоты представляют собой природный биополимер линейного строения, образованный из мономерных звеньев нуклеотидов 3',5'-фосфодиэфирной (межнуклеотидной) связью.

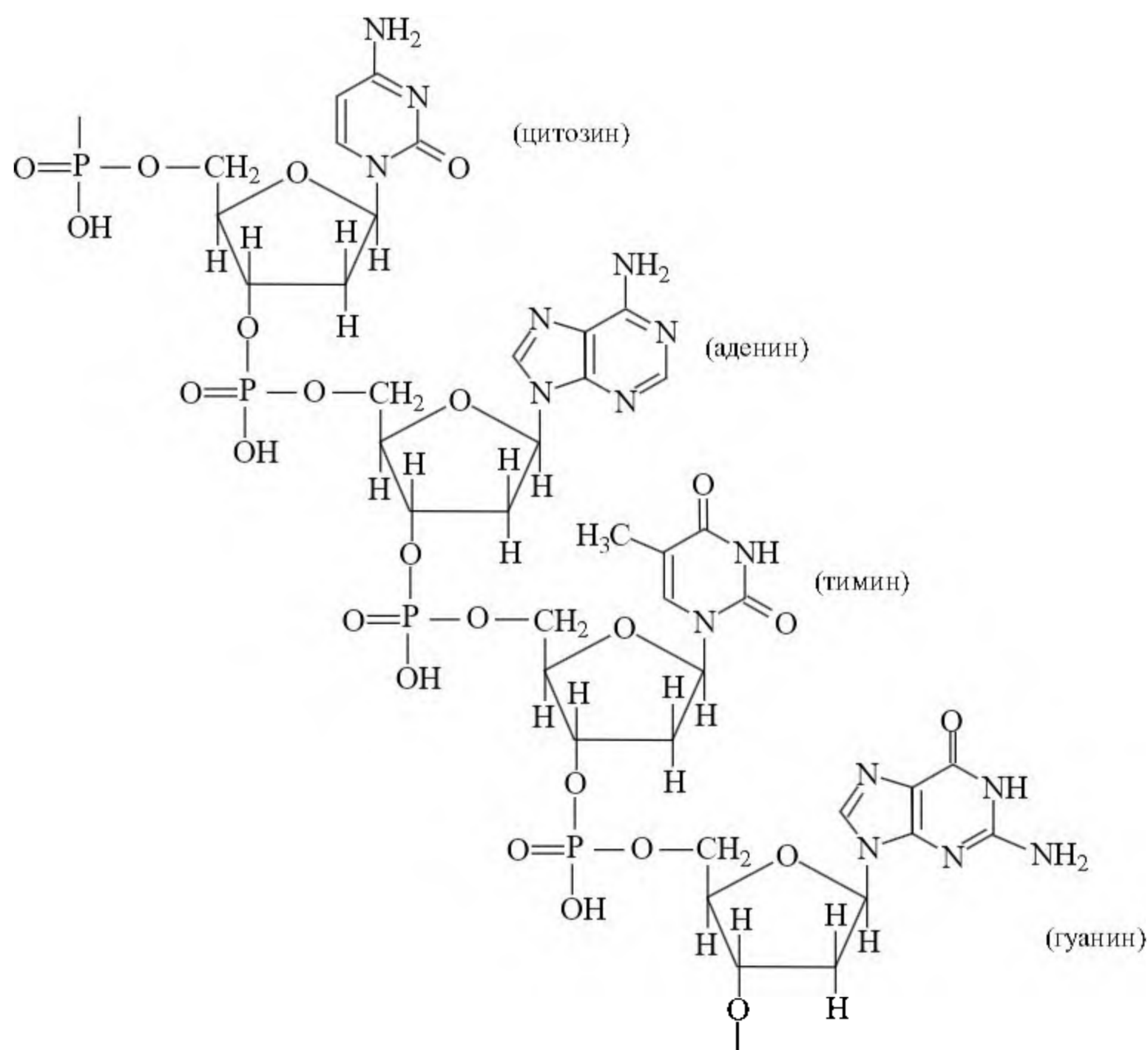
В зависимости от природы углеводной части молекулы нуклеотида нуклеиновые кислоты подразделяют на дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК).

Макромолекулы ДНК и РНК содержат в своем составе три одинаковых гетероцикла: аденин и гуанин — пуриновые основания, цитозин — пиримидиновое основание.

В качестве второго пиримидинового основания в ДНК содержится тимин, а в РНК — урацил.

Молекулярная масса ДНК превышает один миллиард и на несколько порядков больше по сравнению с РНК.

Фрагмент макромолекулы ДНК имеет вид:



Межнуклеотидные фосфатные группы за счет ионизации кислотного гидроксила образуют анионы, что придает нуклеиновым кислотам свойства полиэлектролита.

Отдельные ДНК различаются между собой соотношением гетероциклических азотистых оснований (аденин, гуанин, цитозин, тимин) и последовательностью соединения соответствующих нуклеотидных фрагментов (первичная структура).

Вторичная структура предложена на основании исследований Д. Уотсона и Ф. Крика. Был сделан вывод, что вторичная структура ДНК представляет собой двойную спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных одна вокруг другой и вокруг общей для обеих цепей оси так, что азотистые гетероциклические основания каждой макромолекулы направлены внутрь двойной спирали и связаны друг с другом водородными связями (рис. 35):

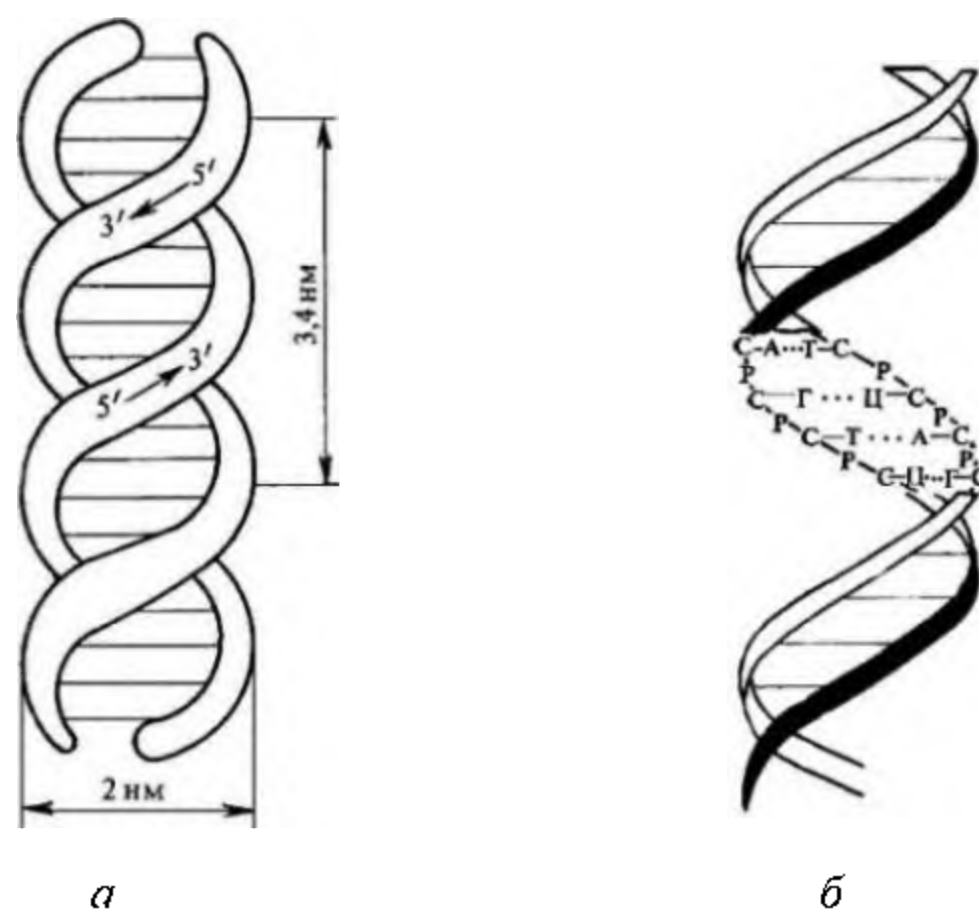


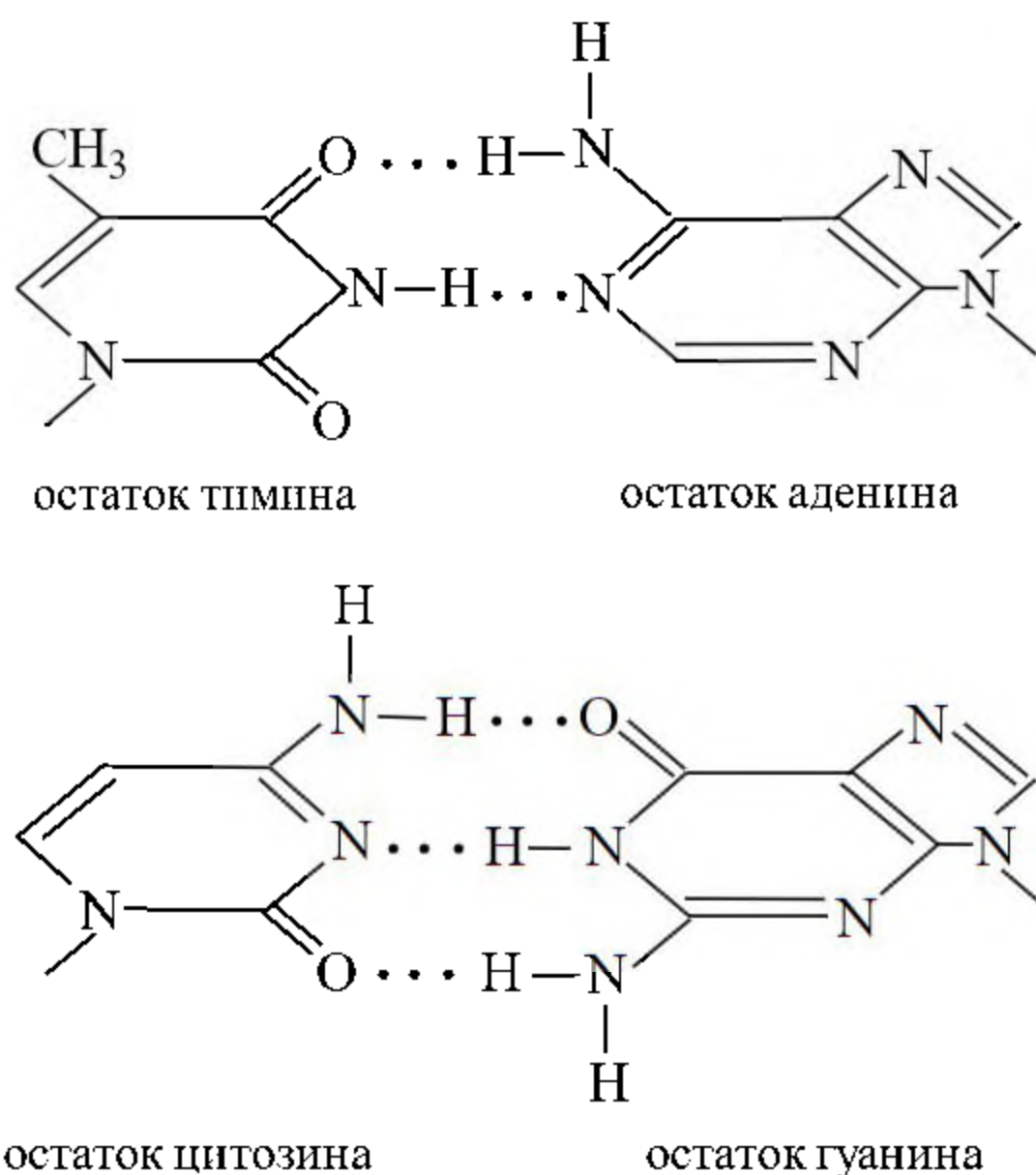
Рис. 35

Молекула ДНК:

a — схематическое изображение двойной спирали двух полинуклеотидных цепей; *б* — взаимодействие пар оснований в двойной спирали ДНК (А, Т, Г, Ц — соответствующие основания; С — 2-дезоксид-Д-рибоза; Р — фосфатная группа).

При этом напротив каждого остатка аденина в одной цепи расположен остаток тимина во второй цепи, а напротив каждого остатка гуанина находится остаток цитозина.

Эти пары оснований называются комплементарными (структурно соответствующими) основаниями:



На рисунке показано взаимодействие пар оснований в двойной спирали (встречающихся в молекуле ДНК в соотношении 1:1).

В длинной цепи ДНК возможно огромное число вариантов сочетания различных нуклеотидов, что позволяет одной молекуле ДНК содержать большое количество разнообразной информации.

Участки цепи ДНК со строго определенной последовательностью нуклеотидов, по сути дела, представляют собой гены, ответственные за передачу того или иного наследственного признака.

Сами ДНК не играют роли непосредственного участника синтеза белков, поскольку в большинстве случаев этот синтез идет вне ядра клетки — в цитоплазме, где нет ДНК.

Следовательно, генетическая информация должна передаваться от ДНК каким-либо другим веществам, которые доставляли бы ее от ядра к тем участкам в цитоплазме, где происходит синтез белка. Роль таких веществ выполняют РНК.

Существуют три типа РНК: информационные РНК (несут информацию о том, какой именно белок должен синтезироваться в конкретной клетке); рибосомальные РНК (осуществляют в рибосомах синтез белка); транспортные РНК (доставляют отдельные аминокислоты в рибосомы, к месту синтеза белка).

РАЗДЕЛ 6. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Молекулы большинства органических соединений состоят из небольшого числа элементов — органоенов: С, Н, О, N, S, F, Cl, Br, I и Р (в виде производных фосфорной кислоты).

Однако атомы углерода обладают способностью соединяться практически со всеми элементами Периодической системы Д. И. Менделеева.

Органические соединения, в молекуле которых атом углерода непосредственно связан с атомами других элементов (кроме элементов — органоенов), по предложению А. Н. Несмеянова получили названия элементоорганических соединений.

Первыми изученными элементоорганическими соединениями были соединения углерода с металлами — металлоорганические соединения натрия, калия, лития, магния, цинка, ртути и других металлов.

В настоящее время получены органические соединения кремния, бора, фосфора, мышьяка, селена и других элементов.

Для специалистов пищевых технологий наибольшее значение имеют кремнийорганические соединения, а некоторые свойства металлоорганических соединений рассмотрены ранее при изложении способов получения и химических свойств представленных классов органических соединений.

ГЛАВА 23. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кремнийорганические соединения содержат слабополярную и прочную связь С—Si, образованную рядом расположенными в IV группе Периодической системы Д. И. Менделеева элементами углерода и кремния с близкой электроотрицательностью и размерами атомных орбиталей.

23.1. Классификация

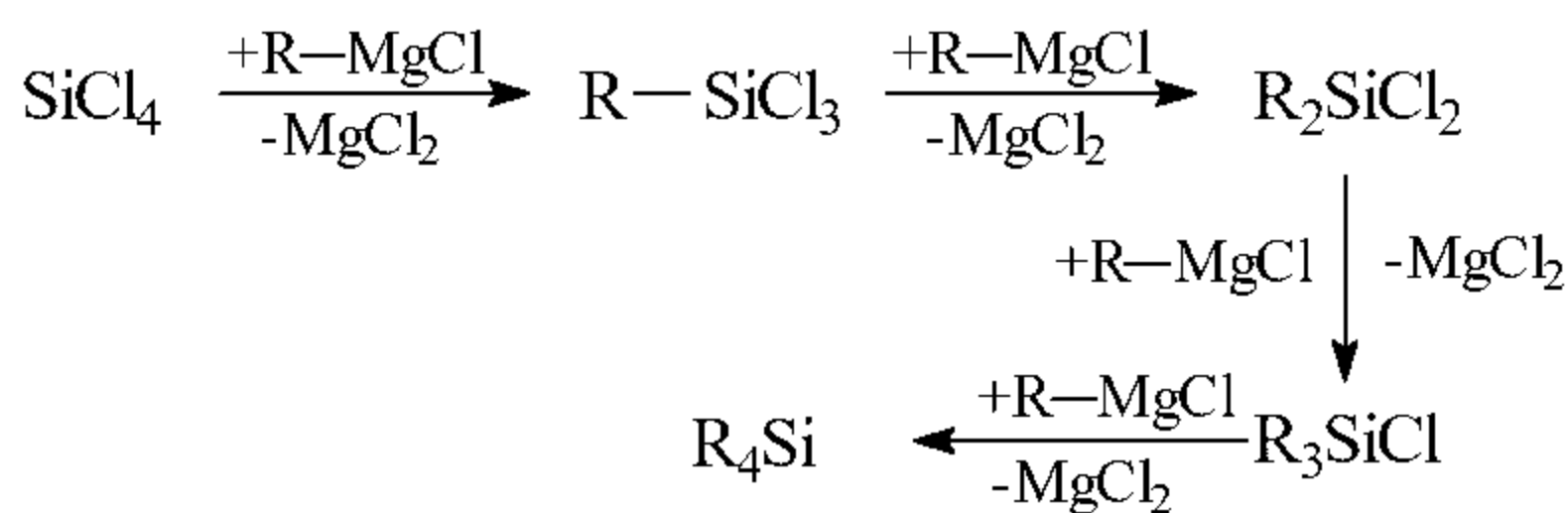
Основными типами кремнийорганических соединений являются:

- производные силана SiH_4 : $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ — тетраметилсилан, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ — триэтилсилан, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ — диэтилсилан;
- галогенопроизводные силана: $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ — триметилбромсилан, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ — диэтилдихлорсилан, CH_3SiCl_3 — метилтрихлорсилан;
- гидроксилпроизводные силана — силанолы: R_3SiOH — триалкилсиланол, $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ — диалкилсиландиол, $\text{RSi}(\text{OH})_3$ — алкилсилантриол, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ — трифенилсиланол;
- аминопроизводные силана — силазаны $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2$ — триметилсилазан, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ — гексаметилдисилазан;
- соединения, содержащие группу Si—O—Si, — силоксаны: $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ — гексаметилдисилоксан.

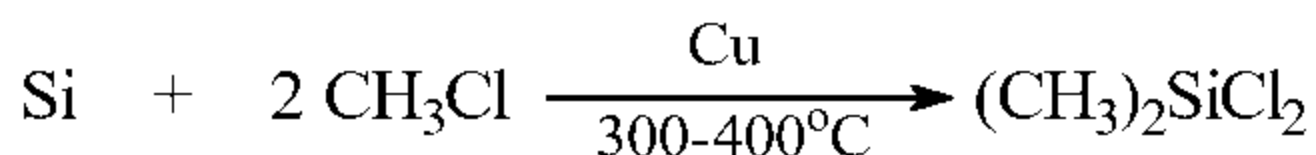
23.2. Способы получения кремнийорганических соединений

Основными способами получения кремнийорганических соединений являются следующие.

1. Реакция тетраоксида кремния с магнием- или литийорганическими соединениями:



2. Реакция взаимодействия кремния с галогенопроизводными в присутствии меди:



23.3. Строение и физические свойства кремнийорганических соединений

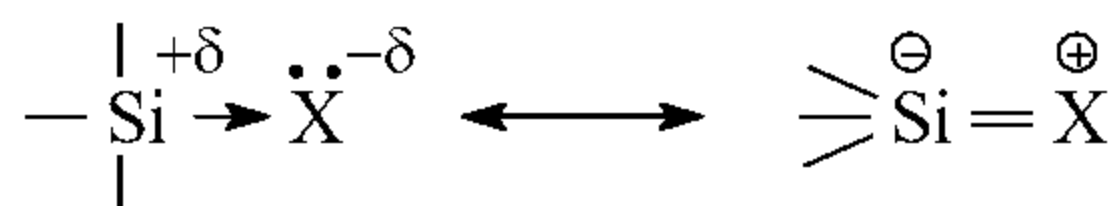
Атом кремния в кремнийорганических соединениях (как и насыщенный атом углерода) находится в sp^3 -гибридизации, а поэтому пространственное расположение заместителей у кремния является тетраэдрическим. Из этого следует, что пространственное строение молекул кремнийорганических соединений близко к строению насыщенных углеводородов.

Средняя энергия диссоциации связи C–Si составляет 310 кДж/моль и также приближается к средней энергии диссоциации связи C–C 350 кДж/моль, связь Si–O более прочная и составляет в среднем 470 кДж/моль, а для связи C–O — 380 кДж/моль.

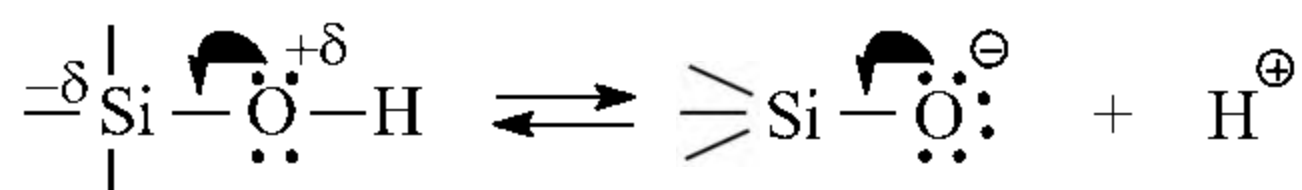
Низкая полярность связи «углерод — кремний» обуславливает незначительный дипольный момент молекулы со смещением электронной плотности в сторону атома углерода и слабые межмолекулярные взаимодействия.

Введение электроотрицательных заместителей (галогенов, гидроксильной группы, аминогруппы и др.) в состав кремнийорганического соединения поляризует связи и усиливает взаимное притяжение молекул.

При рассмотрении свойств кремнийорганических соединений с электроотрицательными атомами у кремния следует учитывать n – d -сопряжение неподеленной пары электронов заместителя с валентной d -орбиталью атома кремния:



Эффект n – d -сопряжения увеличивает кратность и прочность связи и уменьшает ее полярность, а гидроксилсодержащие соединения приобретают и повышенную кислотность:

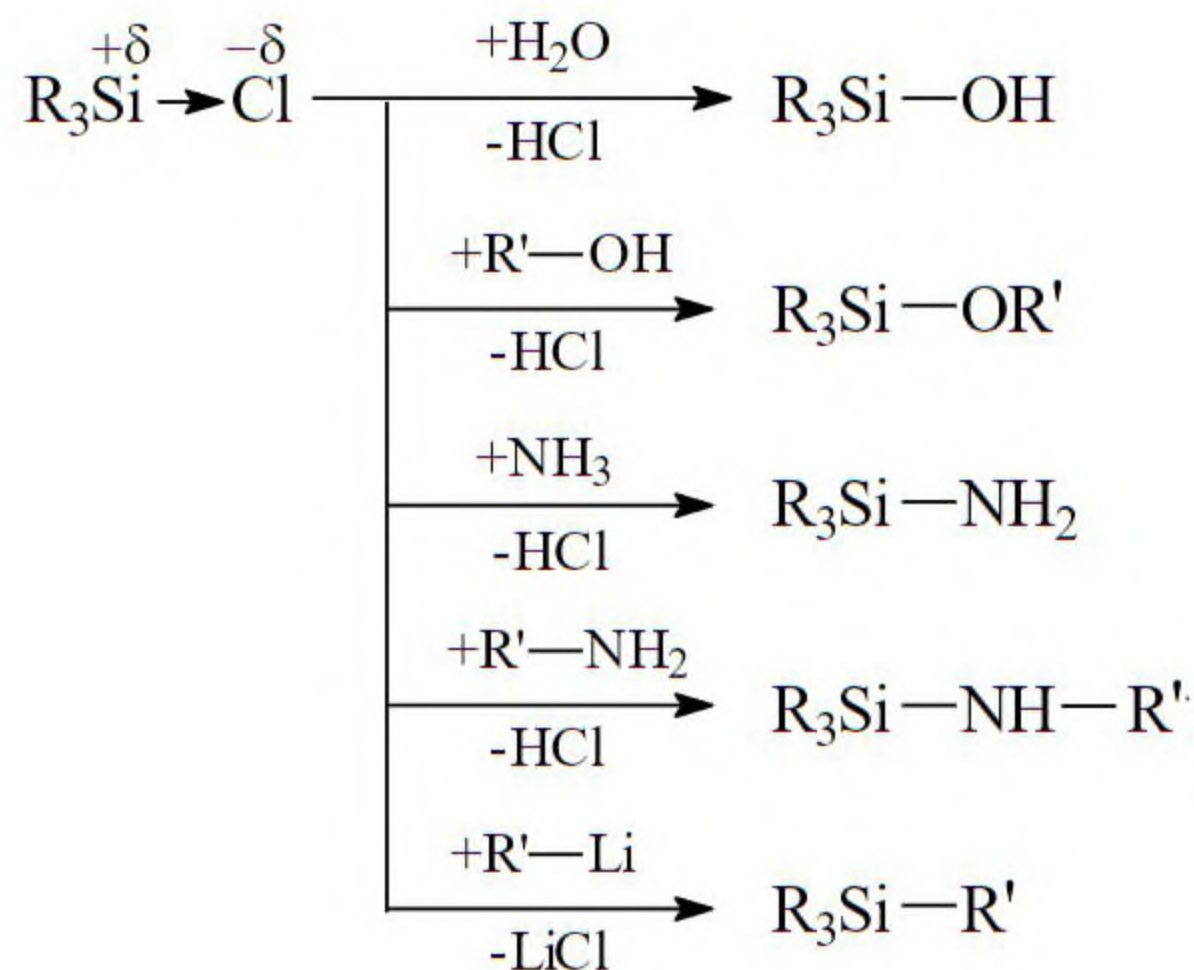


Большинство алкилсодержащих кремнийорганических соединений являются бесцветными жидкостями, а триарилпроизводные из-за большой молекулярной массы (как и трифенилметан) — твердые вещества.

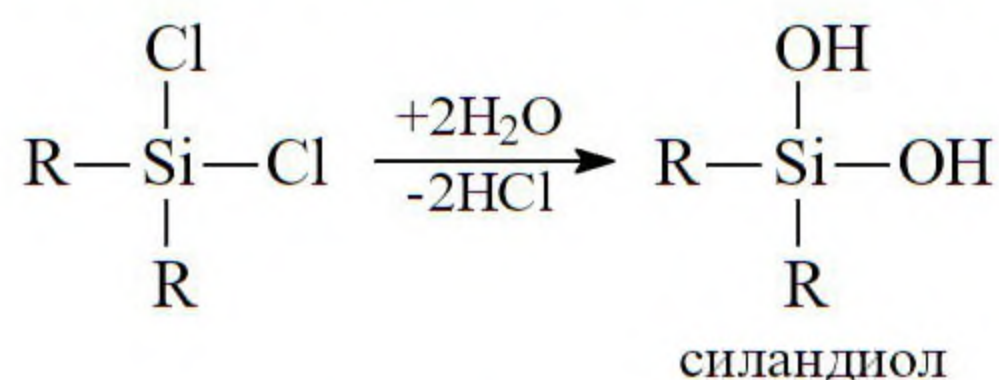
Кремнийорганические соединения обладают гидрофобными свойствами и не растворяются в воде.

23.4. Химические свойства и применение кремнийорганических соединений

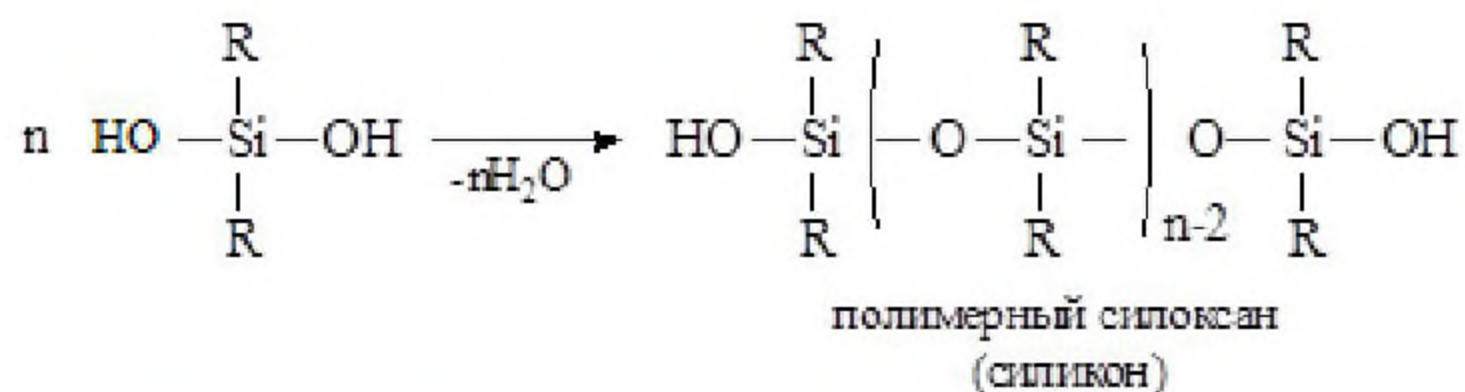
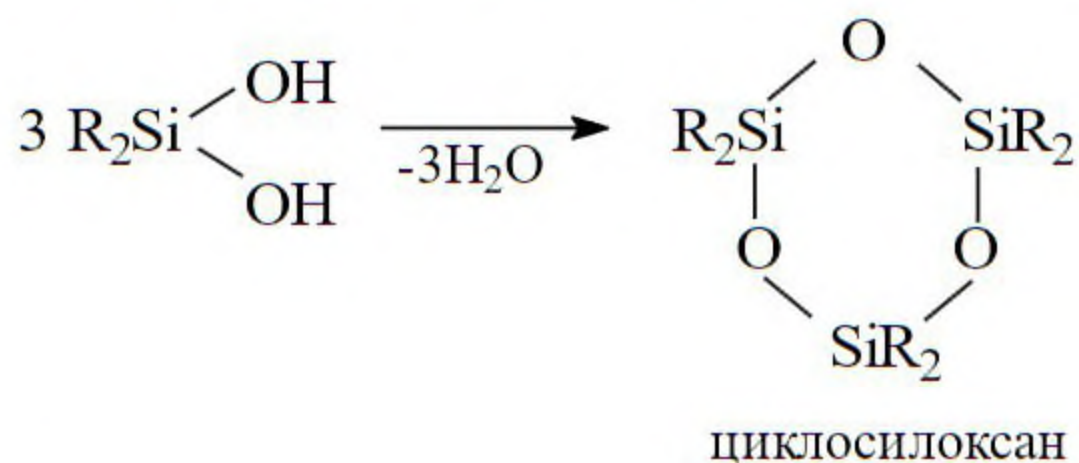
Риалкилгалогеносиланы содержат в составе молекулы поляризованную связь Si–Гал и поэтому (как и галогенуглеводороды) вступают в реакции нуклеофильного замещения атома галогена:



При гидролизе дизамещенных дигалогеносиланов образуются силандиолы:



Межмолекулярная дегидратация силандиолов приводит к образованию силоксанов циклического или линейного строения с очень устойчивой связью Si–O:



В качестве углеводородных радикалов у атома кремния используют метильные, этильные и фенильные группы.

Поскольку связи C–Si и Si–O обладают высокой устойчивостью и не взаимодействуют в обычных условиях с кислотами, щелочами, галогенами и кислородом воздуха, то образующиеся олигомерные или полимерные силоксаны обладают достаточно высокой химической устойчивостью.

Силиконы с низкой молекулярной массой (200–2000) используют как химически инертную гидрофобную жидкость с низкой температурой застывания (до -100°C) и высокой температурой кипения (до 250°C) в качестве высокотемпературного теплоносителя, смазочного материала, изолирующей жидкости.

Высокомолекулярные силиконы также проявляют свойства химически инертных эластомеров в аналогичном температурном интервале, и их применяют для изготовления морозоустойчивых и термостойких эластичных материалов (смол, лаков, эмалей), в качестве электроизоляционных изделий, в медицине, фармацевтической промышленности и др.

В пищевой промышленности силоксаны могут использоваться в качестве термостойкого полимера с гидрофобными свойствами для нанесения защитного покрытия на внутреннюю поверхность емкостей и аппаратов, применяемых при производстве хлебобулочных изделий и других продуктов питания, вырабатываемых с использованием высоких температур, а также в качестве уплотнителей при упаковке готовой продукции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основная литература

1. *Травень, В. Ф.* Органическая химия : учебник : в 2 т. / В. Ф. Травень. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — Т. 1. — 727 с. ; Т. 2. — 582 с.
2. *Петров, А. А.* Органическая химия : учебник / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. — СПб. : Иван Федоров, 2003. — 624 с.
3. *Нечаев, А. П.* Органическая химия : учебник / А. П. Нечаев, В. М. Болотов. — М. : ДеЛи, 2014. — 765 с.
4. *Ким, А. М.* Органическая химия : учеб. пособие / А. М. Ким. — 4-е изд., пер. — Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2004. — 844 с.

2. Дополнительная литература

1. *Несмеянов, А. Н.* Начала органической химии : учебник : в 2 кн. / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. — 2-е изд., перераб. — М. : Химия, 1974. — Кн. I. — 624 с. ; Кн. II. — 744 с.
2. *Каррер, П.* Курс органической химии : пер. с нем. : справочное пособие / П. Каррер. — 2-е изд. — Л. : ГНТИХЛ, 1962. — 1216 с.
3. *Терней, А.* Современная органическая химия : учебная монография : в 2 т. : пер. с англ. / А. Терней. — М. : Мир, 1981. — Т. 1. — 678 с. ; Т. 2. — 651 с.
4. *Робертс, Дж.* Основы органической химии : пер. с англ. : учебник : в 2 т. / Дж. Робертс, М. Кассерио. — М. : Мир, 1978. — Т. 1. — 842 с. ; Т. 2. — 888 с.
5. *Моррисон, Р.* Органическая химия : пер. с англ. : учебник / Р. Моррисон, Р. Бойд. — М. : Мир, 1974. — 1132 с.
6. *Нейланд, О. Я.* Органическая химия : учебник / О. Я. Нейланд. — М. : Высш. шк., 1990. — 751 с.
7. *Сайкс, П.* Механизмы реакций в органической химии : учеб. пособие / П. Сайкс. — 4-е изд. — М. : Химия, 1991. — 448 с.
8. *Нечаев, А. П.* Дополнительные главы органической химии : учеб. пособие / А. П. Нечаев, В. М. Болотов. — Воронеж : ВГУИТ, 2016. — 70 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ЧАСТЬ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	5
1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА.....	6
2. СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВАНТ-ГОФФА.....	7
3. СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	8
3.1. Квантовая теория образования химической связи.....	8
3.1.1. Метод валентных связей.....	8
3.1.2. Теория молекулярных орбиталей	9
3.2. Типы химических связей.....	9
3.2.1. Ионная связь	9
3.2.2. Ковалентная связь	10
3.2.3. Донорно-акцепторная связь	11
3.2.4. Водородная связь	11
3.3. Строение атома углерода в органических соединениях.....	12
3.3.1. Первое валентное состояние углерода	13
3.3.2. Второе валентное состояние углерода	13
3.3.3. Третье валентное состояние углерода.....	14
3.4. Стереохимия и пространственная изомерия органических соединений	15
3.4.1. Асимметричность органических молекул.....	16
3.4.2. Оптическая активность и ее определение	16
3.4.3. Номенклатура оптически активных органических соединений	18
3.4.3.1. Номенклатура Кана — Ингольда — Прелога (R,S-номенклатура)	18
3.4.3.2. D,L-Номенклатура	20
3.4.4. Виды оптических изомеров.....	23
3.4.5. Выделение и очистка оптически активных веществ.....	23
3.5. Электронные эффекты в органической химии.....	24
3.5.1. Поляризация связей насыщенных соединений. Индуктивный эффект.....	24
3.5.2. Поляризация связей ненасыщенных соединений.....	25
3.5.2.1. Сопряженные π -связи. Мезомерный эффект	25
3.5.2.2. Сверхсопряжение.....	27
3.6. Основные положения теории химических реакций органических соединений	28
3.6.1. Кислоты и основания	28
3.6.2. Реагенты и субстраты	29
3.6.3. Типы химических реакций	30
3.6.4. Промежуточные частицы органических реакций	30
3.6.4.1. Органические радикалы	31
3.6.4.2. Карбокатионы	33
3.6.4.3. Карбанионы.....	35

4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	37
5. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ НАЗВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	39
5.1. Тривиальная номенклатура.....	39
5.2. Рациональная номенклатура	39
5.3. Номенклатура ИЮПАК	39
ЧАСТЬ II. УГЛЕВОДОРОДЫ	41
РАЗДЕЛ 1. АЦИКЛИЧЕСКИЕ (АЛИФАТИЧЕСКИЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ.....	43
Глава 1. Насыщенные углеводороды (Алканы).....	43
1.1. Строение. Номенклатура. Изомерия	43
1.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций алканов.....	46
1.3. Способы получения алканов.....	48
1.3.1. Промышленные способы.....	48
1.3.2. Лабораторные способы.....	49
1.3.2.1. Реакции с сохранением углеродного скелета молекулы исходного вещества.....	49
1.3.2.2. Реакции с увеличением углеродного скелета молекулы исходного вещества.....	50
1.3.2.3. Реакции с уменьшением углеродного скелета молекулы исходного вещества.....	51
1.4. Физические свойства алканов.....	51
1.5. Химические свойства алканов.....	53
1.5.1. Галогенирование	53
1.5.2. Нитрование	54
1.5.3. Сульфирование, сульфохлорирование и сульфоокисление	55
1.5.4. Окисление	56
1.5.5. Дегидрирование (дегидрогенизация)	58
1.5.6. Дегидроциклизация.....	58
1.5.7. Изомеризация	59
1.5.8. Крекинг	59
1.5.9. Пиролиз	60
1.6. Отдельные представители и применение алканов.....	61
Глава 2. Ненасыщенные углеводороды	62
2.1. Алкены.....	62
2.1.1. Строение. Номенклатура. Изомерия	62
2.1.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций алкенов	64
2.1.3. Способы получения алкенов	66
2.1.4. Физические свойства алкенов	69
2.1.5. Химические свойства алкенов	70
2.1.5.1. Реакции двойной связи.....	70
2.1.5.2. Реакции углеводородного радикала. Аллильное замещение.....	84
2.1.6. Отдельные представители и применение алкенов	86
2.2. Алкины	86
2.2.1. Строение. Номенклатура. Изомерия	86
2.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций алкинов.....	87
2.2.3. Способы получения алкинов.....	89

2.2.3.1. Получение ацетилена	89
2.2.3.2. Реакции отщепления	90
2.2.3.3. Алкилирование алкинов.....	91
2.2.4. Физические свойства алкинов.....	91
2.2.5. Химические свойства алкинов	92
2.2.5.1. Реакции тройной связи.....	92
2.2.5.2. Реакции ацетиленового атома водорода.....	98
2.2.5.3. Олигомеризация и полимеризация.....	100
2.2.6. Отдельные представители и применение алкинов	102
2.3. Алкадиены	102
2.3.1. Строение. Номенклатура. Изомерия	102
2.3.2. Кумулированные диены	103
2.3.3. Изолированные диены	104
2.3.4. Сопряженные диены	104
2.3.4.1. Электронное строение и основные закономерности химических реакций сопряженных диенов	105
2.3.4.2. Способы получения сопряженных диенов	107
2.3.4.3. Физические свойства сопряженных диенов	110
2.3.4.4. Химические свойства сопряженных диенов	110
2.3.4.5. Отдельные представители и применение сопряженных диенов	117
РАЗДЕЛ 2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	118
Глава 3. Алициклические углеводороды.....	118
3.1. Циклоалканы	118
3.1.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия	118
3.1.2. Строение и основные закономерности химических реакций циклоалканов. Внутренняя энергия и реакционная способность молекул	122
3.1.3. Способы получения циклоалканов	123
3.1.4. Физические свойства циклоалканов	125
3.1.5. Химические свойства циклоалканов	125
3.1.6. Отдельные представители и применение циклоалканов	128
3.2. Циклоалкены и циклоалкадиены.....	128
3.2.1. Номенклатура. Изомерия.....	128
3.2.2. Строение и основные химические свойства циклоалкенов и циклоалкадиенов	129
Глава 4. Ароматические углеводороды (арены).	
Ароматичность и правило Хюккеля. Классификация аренов	132
4.1. Одноядерные ароматические углеводороды	133
4.1.1. Бензол и его гомологи. Строение. Номенклатура. Изомерия	133
4.1.2. Энергия сопряжения бензола. Основные закономерности химических реакций	136
4.1.3. Реакции замещения производных бензола. Классификация заместителей.....	138
4.1.3.1. Влияние заместителей I рода на реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре	139
4.1.3.2. Влияние заместителей II рода на реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматическом ядре	142
4.1.3.3. Ориентация у дизамещенных бензолов.....	144
4.1.3.4. Реакции замещения в алифатическом радикале арилалканов	145

4.1.4. Способы получения бензола и его гомологов	146
4.1.4.1. Из природных источников	146
4.1.4.2. Синтетические способы получения	147
4.1.5. Физические свойства бензола и его гомологов	149
4.1.6. Химические свойства бензола и его гомологов.....	149
4.1.6.1. Реакции замещения	150
4.1.6.2. Реакции присоединения	155
4.1.6.3. Окисление бензола	156
4.1.6.4. Реакции углеводородного радикала.....	157
4.1.7. Отдельные представители и применение бензола и его гомологов	159
4.2. Многоядерные ароматические соединения	160
4.2.1. Многоядерные ароматические углеводороды с неконденсированными (изолированными) ядрами	160
4.2.1.1. Дифенил.....	160
4.2.1.2. Ди- и полифенилалканы.....	160
4.2.2. Многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными ядрами.....	164
4.2.2.1. Нафталин и его физические свойства	164

Часть III. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

РАЗДЕЛ 1. ГАЛОГЕНОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 5. Галогенуглеводороды

5.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия.....	171
5.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций галогенуглеводородов	173
5.2.1. Нуклеофильное замещение	173
5.2.1.1. Нуклеофильное замещение в насыщенных галогенуглеводородах	173
5.2.1.2. Нуклеофильное замещение в ненасыщенных и ароматических углеводородах	176
5.2.2. Реакции отщепления (элиминирования)	178
5.2.2.1. Реакции β -элиминирования	179
5.2.2.2. Реакции α -элиминирования.....	180
5.2.3. Реакции углеводородного радикала	181
5.3. Способы получения галогенуглеводородов	182
5.3.1. Замещение атомов водорода углеводородов на галоген.....	182
5.3.1.1. Радикальное замещение	183
5.3.1.2. Электрофильное замещение	183
5.3.2. Присоединение атомов галогенов	184
5.3.3. Замещение функциональных групп.....	185
5.4. Физические свойства галогенуглеводородов	186
5.5. Химические свойства галогенуглеводородов	186
5.5.1. Реакции нуклеофильного замещения	186
5.5.2. Восстановительное замещение	188
5.5.3. Металлирование	189
5.5.4. Реакции элиминирования	189
5.5.5. Свойства углеводородного радикала.....	189
5.6. Особенности получения и свойства фторуглеводородов.....	190
5.6.1. Способы получения.....	190
5.6.2. Физико-химические свойства и применение	191

5.7. Отдельные представители и применение галогенуглеводородов	192
РАЗДЕЛ 2. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	194
Глава 6. Спирты	194
6.1. Классификация спиртов	194
6.2. Одноатомные спирты	194
6.2.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия	194
6.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций одноатомных спиртов	196
6.2.2.1. Кислотно-основные свойства	196
6.2.2.2. Реакции нуклеофильного замещения.....	197
6.2.2.3. Реакции дегидратации.....	199
6.2.2.4. Реакции окисления	200
6.2.3. Способы получения одноатомных спиртов	201
6.2.3.1. Присоединение воды к алкенам (гидратация алкенов).....	201
6.2.3.2. Гидролиз галогенуглеводородов	202
6.2.3.3. Восстановление карбонил- и карбоксилсодержащих соединений	202
6.2.3.5. Ферментативное сбраживание углеводов	204
6.2.3.6. Получение одноатомных спиртов из природных источников.....	204
6.2.4. Физические свойства одноатомных спиртов	204
6.2.5. Химические свойства одноатомных спиртов	206
6.2.5.1. Реакции с разрывом связи RO–H	206
6.2.5.2. Реакции с разрывом связи R–OH	209
6.2.5.3. Окисление спиртов	211
6.2.6. Отдельные представители и применение одноатомных спиртов	212
6.3. Многоатомные спирты	214
6.3.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия	215
6.3.2. Электронное строение многоатомных спиртов.....	215
6.3.3. Способы получения многоатомных спиртов	216
6.3.4. Физические свойства многоатомных спиртов.....	217
6.3.5. Химические свойства многоатомных спиртов	217
6.3.5.1. Кислотность	217
6.3.5.2. Образование сложных эфиров.....	217
6.3.5.3. Алкилирование	218
6.3.5.4. Галогенирование.....	218
6.3.5.5. Дегидратация	218
6.3.5.6. Окисление.....	219
6.3.6. Отдельные представители и применение многоатомных спиртов.....	220
Глава 7. Фенолы. Нафтолы	223
7.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия.....	223
7.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций фенольных соединений	224
7.3. Способы получения фенолов и нафтолов.....	226
7.3.1. Разложение гидроперекисей алкилбензолов	226
7.3.2. Щелочное плавление соли бензолсульфокислоты	227
7.3.3. Гидролиз хлорбензола	228
7.3.4. Выделение из каменноугольной смолы	229

7.3.5. Получение фенолов из солей диазония	229
7.3.6. Гидроксилирование бензола	230
7.3.7. Выделение фенолов из растительного сырья	230
7.4. Физические свойства фенолов и нафтолов	230
7.5. Химические свойства фенолов и нафтолов	231
7.5.1. Реакции фенольного гидроксила	231
7.5.1.1. Кислотность	231
7.5.1.2. Алкилирование фенольного гидроксила	232
7.5.1.3. Ацилирование фенольного гидроксила	233
7.5.1.4. Комплексообразование с металлами	234
7.5.1.5. Замещение фенольного гидроксила	235
7.5.2. Окисление фенолов	235
7.5.2.1. Окисление неорганическими окислителями	235
7.5.2.2. Окисление кислородом воздуха. Антиоксидантные свойства	236
7.5.3. Реакции электрофильного замещения бензольного кольца	237
7.5.3.1. Галогенирование	237
7.5.3.2. Нитрование	238
7.5.3.3. Нитрозирование	238
7.5.3.4. Сульфирование	239
7.5.3.5. Алкилирование	239
7.5.3.6. Ацилирование	239
7.5.3.7. Образование азосоединений	240
7.5.3.8. Карбоксилирование	240
7.5.3.9. Синтез ароматических альдегидов с гидроксильной группой	240
7.5.3.10. Конденсация с оксоединениями	241
7.5.4. Реакции присоединения бензольного кольца	243
7.5.5. Образование комплексов с переносом заряда	243
7.6. Отдельные представители и применение фенолов и нафтолов	244
Глава 8. Простые эфиры	246
8.1. Классификация	246
8.2. Нециклические простые эфиры	246
8.2.1. Номенклатура. Изомерия	246
8.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций простых эфиров	247
8.2.3. Способы получения простых эфиров	248
8.2.3.1. Межмолекулярная дегидратация спиртов	248
8.2.3.2. Взаимодействие алколюлятов щелочных металлов с галогенуглеводородами (реакция Вильямсона)	249
8.2.3.3. Алкилирование спиртов алкенами	249
8.2.3.4. Взаимодействие спиртов с алкинами	249
8.2.4. Физические свойства простых эфиров	249
8.2.5. Химические свойства простых эфиров	250
8.2.5.1. Основность. Образование комплексов	250
8.2.5.2. Расщепление связи R–OR	250
8.2.5.3. Реакции элиминирования	251
8.2.5.4. Реакции углеводородного радикала	251
8.2.6. Отдельные представители и применение простых эфиров	252
8.3. Циклические простые эфиры	252

8.3.1. Классификация. Номенклатура.....	252
8.3.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций циклических простых эфиров	253
8.3.3. Способы получения циклических простых эфиров	254
8.3.3.1. Получение α -окисей.....	254
8.3.3.2. Получение пяти- и шестичленных циклических простых эфиров	255
8.3.4. Физические свойства циклических простых эфиров	256
8.3.5. Химические свойства циклических простых эфиров	257
8.3.5.1. Шестичленные циклические эфиры.....	257
8.3.5.2. Пятичленные циклические эфиры	257
8.3.5.3. Трехчленные циклические эфиры (α -окиси)	258
8.3.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение циклических простых эфиров.....	259
Глава 9. Карбонильные соединения	260
9.1. Классификация.....	260
9.2. Монокарбонильные соединения (альдегиды и кетоны)	260
9.2.1. Номенклатура. Строение. Изомерия	260
9.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций монокарбонильных соединений	262
9.2.2.1. Строение и свойства карбонильной группы	262
9.2.2.2. Реакции углеводородных радикалов. Кето-енольная таутомерия.....	263
9.2.3. Способы получения монокарбонильных соединений.....	265
9.2.3.1. Окисление спиртов	265
9.2.3.2. Дегидрирование спиртов	266
9.2.3.3. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот	266
9.2.3.4. Окисление алкилбензолов	266
9.2.3.5. Термическое разложение алифатических карбоновых кислот и их солей	267
9.2.3.6. Гидролиз геминальных дигалогенуглеводородов	268
9.2.3.7. Гидратация ацетилена и его гомологов (реакция Кучерова).....	268
9.2.3.8. Оксосинтез	269
9.2.3.9. Кислотное разложение гидроперекисей алкилбензолов	269
9.2.3.10. Пинаколиновая перегруппировка	270
9.2.3.11. Ацилирование аренов.....	270
9.2.3.12. Формилирование аренов	270
9.2.3.13. Получение алифатических циклических кетонов (циклоалканонов)	270
9.2.4. Физические свойства альдегидов и кетонов	271
9.2.5. Химические свойства альдегидов и кетонов	271
9.2.5.1. Реакции карбонильной группы.....	271
9.2.5.2. Реакции углеводородных радикалов.....	291
9.2.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение альдегидов и кетонов.....	294
9.3. Дикарбонильные соединения (диальдегиды, дикетоны и альдегидокетоны)	296
9.3.1. Способы получения дикарбонильных соединений	297
9.3.2. Электронное строение и свойства дикарбонильных соединений	299

9.3.2.1. α -Дикарбонильные соединения	299
9.3.2.2. β -Дикарбонильные соединения.....	300
9.3.2.3. γ -Дикарбонильные соединения	303
Глава 10. Карбоновые кислоты и их производные.....	305
10.1. Классификация.....	305
10.2. Одноосновные насыщенные и ароматические карбоновые кислоты.....	305
10.2.1. Номенклатура. Изомерия.....	305
10.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций монокарбоновых кислот	307
10.2.3. Способы получения монокарбоновых кислот	310
10.2.3.1. Окисление органических соединений.....	310
10.2.3.2. Оксосинтез	311
10.2.3.3. Гидролиз нитрилов	311
10.2.3.4. Гидролиз тригалогенуглеводородов	312
10.2.3.5. Гидролиз сложных эфиров (триацилглицеридов)	312
10.2.3.6. Карбоксилирование металлоорганических соединений	313
10.2.3.7. Декарбоксилирование двухосновных органических кислот	313
10.2.3.8. Синтез с использованием малонового эфира.....	313
10.2.4. Физические свойства монокарбоновых кислот	314
10.2.5. Химические свойства монокарбоновых кислот	315
10.2.5.1. Кислотные свойства	315
10.2.5.2. Реакции нуклеофильного замещения в карбоксильной группе	317
10.2.5.3. Реакции замещения в углеводородном радикале	321
10.2.5.4. Декарбоксилирование карбоновых кислот.....	322
10.2.6. Отдельные представители и применение монокрбоновых кислот	323
10.3. Одноосновные ненасыщенные карбоновые кислоты.....	325
10.3.1. Номенклатура. Изомерия.....	325
10.3.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций ненасыщенных монокрбоновых кислот	326
10.3.3. Способы получения ненасыщенных монокрбоновых кислот	328
10.3.3.1. Реакции образования двойной связи.....	328
10.3.3.2. Реакции образования карбоксильной группы	328
10.3.3.3. Специальные методы	329
10.3.4. Физические свойства ненасыщенных монокрбоновых кислот	330
10.3.5. Химические свойства ненасыщенных монокрбоновых кислот	330
10.3.5.1. Свойства карбоксильной группы	330
10.3.5.2. Свойства углеводородного радикала	331
10.3.6. Отдельные представители и применение ненасыщенных монокрбоновых кислот	334
10.4. Двухосновные кислоты	335
10.4.1. Номенклатура. Изомерия.....	335
10.4.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций	336
10.4.3. Способы получения двухосновных кислот.....	338
10.4.4. Физические свойства двухосновных кислот.....	339
10.4.5. Химические свойства двухосновных кислот	339
10.4.5.1. Особые химические свойства	339
10.4.6. Отдельные представители и применение двухосновных кислот.....	340

10.5. Производные карбоновых кислот	343
10.5.1. Ангидриды карбоновых кислот	343
10.5.1.1. Строение. Номенклатура	343
10.5.1.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций ангидридов карбоновых кислот	344
10.5.1.3. Способы получения ангидридов карбоновых кислот	345
10.5.1.4. Физические свойства ангидридов карбоновых кислот	345
10.5.1.5. Химические свойства ангидридов карбоновых кислот	345
10.5.1.6. Отдельные представители и применение ангидридов карбоновых кислот	348
10.5.2. Галогенангидриды карбоновых кислот	349
10.5.2.1. Строение. Номенклатура	349
10.5.2.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций галогенангидридов карбоновых кислот	350
10.5.2.3. Способы получения галогенангидридов карбоновых кислот	351
10.5.2.4. Физические свойства галогенангидридов карбоновых кислот	351
10.5.2.5. Химические свойства галогенангидридов карбоновых кислот	351
10.5.2.6. Отдельные представители и применение галогенангидридов карбоновых кислот	353
10.5.3. Сложные эфиры карбоновых кислот	353
10.5.3.1. Строение. Номенклатура. Изомерия	353
10.5.3.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций сложных эфиров карбоновых кислот	354
10.5.3.3. Способы получения сложных эфиров карбоновых кислот	356
10.5.3.4. Физические свойства сложных эфиров карбоновых кислот	357
10.5.3.5. Химические свойства сложных эфиров карбоновых кислот	357
10.5.3.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение сложных эфиров карбоновых кислот	364
Глава 11. Гидроксикислоты	367
11.1. Номенклатура. Структурная изомерия	367
11.2. Стереои́зомерия гидроксикислот	368
11.3. Электронное строение и основные закономерности химических реакций гидроксикислот	370
11.4. Способы получения гидроксикислот	372
11.4.1. Введение гидроксильной группы в молекулу карбоновой кислоты	372
11.4.1.1. Гидролиз галогензамещенных кислот	372
11.4.1.2. Гидратация ненасыщенных кислот	372
11.4.1.3. Восстановление оксокислот	372
11.4.1.4. Реакция Реформатского	373
11.4.1.5. Гидролиз диазотированных аминокислот	373
11.4.2. Введение карбоксильной группы в молекулы спиртов или фенолов	373
11.4.2.1. Карбоксилирование фенолов (реакция Кольбе — Шмитта)	373

11.4.2.2. Гидролиз гидроксинитрилов	374
11.4.2.3. Окисление гидроксиальдегидов	374
11.5. Физические свойства гидроксикислот	375
11.6. Химические свойства гидроксикислот	375
11.6.1. Свойства карбоксильной группы	375
11.6.2. Свойства гидроксильной группы	376
11.6.3. Особые химические свойства гидроксикислот	377
11.6.3.1. Восстановление α -гидроксикислот	377
11.6.3.2. Разложение α -гидроксикислот	377
11.6.3.3. Образование комплексных соединений	378
11.6.3.4. Дегидратация гидроксикислот	378
11.7. Отдельные представители, распространение в природе и применение гидроксикислот	379
Глава 12. Оксокислоты	383
12.1. Номенклатура. Изомерия	383
12.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций оксокислот	384
12.3. Способы получения оксокислот	387
12.3.1. Введение карбонильной группы	387
12.3.2. Введение карбоксильной группы	387
12.3.3. Специальные методы	387
12.4. Физические свойства оксокислот	388
12.5. Химические свойства оксокислот	388
12.5.1. Реакции карбоксильной группы	388
12.5.1.1. Кислотные свойства	388
12.5.1.2. Замещение гидроксильной группы	389
12.5.1.3. Восстановление карбоксильной группы	389
12.5.2. Реакции карбонильной группы	389
12.5.2.1. Восстановление	389
12.5.2.2. Нуклеофильное присоединение	390
12.5.2.3. Замещение карбонильного кислорода на галоген	390
12.5.2.4. Реакция Канниццаро	390
12.5.3. Реакции углеводородного радикала	390
12.5.3.1. Окисление	390
12.5.3.2. Галогенирование	391
12.5.4. Особые химические свойства оксокислот	391
12.5.4.1. Декарбоксилирование	391
12.5.4.2. Декарбонилирование	391
12.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение оксокислот	391
12.7. Ацетоуксусный эфир	392
12.7.1. Получение ацетоуксусного эфира	393
12.7.2. Строение. Кето-енольная таутомерия	393
12.7.3. Химические свойства ацетоуксусного эфира	394
12.7.3.1. Реакции кетонной формы	394
12.7.3.2. Реакции енольной формы	395
12.7.3.3. Кислотно-основные и нуклеофильные свойства. Синтезы с ацетоуксусным эфиром	396

РАЗДЕЛ 3. СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	399
Глава 13. Меркаптаны (тиолы и тиофенолы).....	399
13.1. Номенклатура. Изомерия	400
13.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций меркаптанов	400
13.3. Способы получения тиолов и тиофенолов	402
13.4. Физические свойства тиолов и тиофенолов	403
13.5. Химические свойства тиолов и тиофенолов	403
13.5.1. Кислотные свойства. Образование солей.....	403
13.5.2. Нуклеофильные свойства	404
13.5.2.1. Реакции алкилирования	404
13.5.2.2. Реакции ацилирования	405
13.5.3. Реакции окисления и восстановления. Гомолитическое расщепление S–H-связи.....	405
13.5.4. Реакции гидролиза и элиминирования.....	406
13.6. Отдельные представители, распространение в природе и применение меркаптанов	407
Глава 14. Сульфиды и дисульфиды.....	408
14.1. Сульфиды	408
14.1.1. Номенклатура. Изомерия.....	408
14.1.2. Способы получения сульфидов	408
14.1.3. Физические свойства сульфидов	408
14.1.4. Химические свойства сульфидов.....	409
14.1.4.1. Основно-нуклеофильные свойства	409
14.1.4.2. Элиминирование.....	410
14.1.4.3. Окисление.....	410
14.2. Дисульфиды	410
14.2.1. Способы получения дисульфидов	410
14.2.2. Физические свойства дисульфидов	410
14.2.3. Электронное строение и химические свойства дисульфидов	411
14.2.3.1. Восстановление.....	411
14.2.3.2. Окисление.....	411
14.2.3.3. Гидролиз.....	411
14.2.3.4. Гомолитическое расщепление дисульфидной связи	412
14.3. Отдельные представители, распространение в природе и применение сульфидов и дисульфидов	412
Глава 15. Сульфокислоты и их производные	413
15.1. Номенклатура. Изомерия	413
15.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций сульфокислот и их производных.....	414
15.3. Способы получения сульфокислот и их производных.....	416
15.3.1. Сульфирование ароматических углеводородов	416
15.3.2. Сульфохлорирование ароматических углеводородов	416
15.3.3. Сульфохлорирование алкановых углеводородов.....	416
15.3.4. Сульфоокисление алкановых углеводородов.....	417
15.3.5. Окисление тиолов и дисульфидов	417
15.4. Физические свойства сульфокислот	417
15.5. Химические свойства сульфокислот и их производных	417
15.5.1. Химические свойства сульфокислотной группы	417
15.5.1.1. Кислотность сульфокислот. Образование солей	417

15.5.1.2. Образование сульфохлоридов	418
15.5.1.3. Образование сложных эфиров.....	418
15.5.1.4. Образование амидов сульфокислот	418
15.5.2. Реакции замещения сульфогруппы в ароматических сульфокислотах	419
15.5.2.1. Электрофильное замещение	419
15.5.2.2. Нуклеофильное замещение.....	419
15.5.3. Реакции бензольного кольца	420
15.6. Отдельные представители и применение сульфокислот и их производных	420
РАЗДЕЛ 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	422
Глава 16. Нитросоединения.....	422
16.1. Классификация.....	422
16.2. Номенклатура. Изомерия	423
16.3. Электронное строение и основные закономерности химических реакций нитросоединений	423
16.4. Способы получения нитросоединений	426
16.4.1. Нитрование углеводородов	426
16.4.1.1. Нитрование алифатических углеводородов	426
16.4.1.2. Нитрование ароматических углеводородов	427
16.4.2. Взаимодействие галогеналкилов с солями азотистой кислоты	428
16.4.3. Окисление первичных ароматических аминов.....	429
16.5. Физические свойства нитросоединений	429
16.6. Химические свойства нитросоединений.....	430
16.6.1. Свойства нитрогруппы	430
16.6.1.1. Восстановление нитросоединений.....	430
16.6.1.2. Кислотные свойства. Образование солей.....	431
16.6.2. Свойства алифатического углеводородного радикала.....	432
16.6.2.1. Взаимодействие с азотистой кислотой	432
16.6.2.2. Конденсация с альдегидами	433
16.6.2.3. Галогенирование.....	434
16.6.2.4. Окислительно-восстановительные реакции.....	435
16.6.3. Реакции бензольного кольца ароматических нитросоединений.....	436
16.6.3.1. Электрофильное замещение	436
16.6.3.2. Нуклеофильное замещение.....	437
16.6.3.3. Образование комплексов с переносом заряда.....	438
16.7. Отдельные представители и применение нитросоединений	439
Глава 17. Амины.....	441
17.1. Классификация.....	441
17.2. Номенклатура. Изомерия	441
17.3. Электронное строение и основные закономерности химических реакций аминов.....	442
17.3.1. Основность и нуклеофильность аминов	443
17.3.2. Кислотные свойства аминов.....	448
17.3.3. Окисление аминов.....	449
17.3.3.1. Окисление аминов реагентами радикального типа	449
17.3.3.2. Окисление аминов перекисными кислотами	451
17.3.3.3. Окисление аминов соединениями металлов переменной валентности.....	451
17.3.4. Реакции бензольного кольца ароматических аминов	452

17.4. Способы получения аминов.....	452
17.4.1. Восстановление нитросоединений. Реакция Зинина	452
17.4.2. Аминирование ароматических галогенуглеводородов.....	453
17.4.3. Алкилирование аммиака (реакция Гофмана)	453
17.4.4. Восстановительное аминирование	454
17.4.5. Восстановление нитрилов и изонитрилов.....	455
17.4.6. Расщепление амидов карбоновых кислот (перегруппировка Гофмана).....	455
17.4.7. Получение диаминов	456
17.5. Физические свойства аминов.....	457
17.6. Химические свойства аминов	457
17.6.1. Свойства аминогруппы.....	458
17.6.1.1. Основность. Образование солей и гидроокисей	458
17.6.1.2. Образование комплексных соединений металлов	459
17.6.1.3. Кислотные свойства	459
17.6.1.4. Алкилирование аминов	459
17.6.1.5. Ацилирование аминов.....	460
17.6.1.6. Взаимодействие с карбонильными соединениями	461
17.6.1.7. Взаимодействие с азотистой кислотой	462
17.6.1.8. Образование галогенаминов	463
17.6.1.9. Окисление аминов	464
17.6.1.10. Изонитрильная реакция	467
17.6.2. Реакции бензольного кольца	468
17.6.2.1. Сульфирование	468
17.6.2.2. Галогенирование.....	468
17.6.2.3. Нитрование.....	468
17.6.2.4. Нитрозирование.....	469
17.6.2.5. Азосочетание.....	469
17.6.2.6. Конденсация с карбонильными соединениями. Трифенилметановые красители	469
17.7. Алифатические четвертичные аммониевые соединения.....	470
17.7.1. Получение	470
17.7.2. Строение и свойства	471
17.8. Отдельные представители. Распространение в природе и применение аминов	472
Глава 18. Диазо- и азосоединения. Азокрасители	474
18.1. Диазосоединения	474
18.1.1. Классификация. Строение. Номенклатура.....	474
18.1.2. Электронное строение и основные закономерности химических реакций диазосоединений	475
18.1.2.1. Алифатические диазосоединения	475
18.1.2.2. Ароматические диазосоединения.....	476
18.1.3. Способы получения диазосоединений	479
18.1.3.1. Реакция диазотирования аминов.....	479
18.1.3.2. Диазотирование нитрозосоединений	481
18.1.4. Физические свойства диазосоединений	481
18.1.5. Химические свойства диазосоединений	481
18.1.5.1. Реакции, протекающие с выделением азота (замещение диазогруппы).....	481
18.1.5.2. Реакции, протекающие без выделения азота.....	484

18.2. Азосоединения	486
18.2.1. Классификация. Номенклатура.....	486
18.2.2. Строение азосоединений	487
18.2.3. Способы получения азосоединений	487
18.2.4. Физические свойства азосоединений	488
18.2.5. Химические свойства азосоединений.....	488
18.2.5.1. Основные свойства	488
18.2.5.2. Окисление.....	488
18.2.5.3. Восстановление.....	489
18.3. Азокрасители.....	489
РАЗДЕЛ 5. БИООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	492
Глава 19. Аминокислоты. Пептиды. Белки.....	492
19.1. Аминокислоты	492
19.1.1. Классификация	492
19.1.2. Номенклатура. Изомерия.....	492
19.1.3. Строение аминокислот. Кислотно-основные свойства. Изоэлектрическая точка	495
19.1.4. Способы получения аминокислот.....	497
19.1.4.1. Получение α -аминокислот	497
19.1.4.2. Получение β -аминокислот	498
19.1.4.3. Получение γ -аминокислот	499
19.1.4.4. Синтез δ - и ϵ -аминокислот.....	499
19.1.4.5. Синтез ароматических аминокислот.....	499
19.1.5. Физические свойства аминокислот	500
19.1.6. Химические свойства аминокислот	501
19.1.6.1. Кислотно-основные свойства аминокислот	501
19.1.6.2. Образование комплексов с металлами	501
19.1.6.3. Реакции карбоксильной группы	502
19.1.6.4. Реакции аминогруппы	503
19.1.6.5. Отношение аминокислот к нагреванию	504
19.1.7. Распространение в природе и применение аминокислот	505
19.2. Пептиды.....	506
19.2.1. Классификация. Строение и свойства	506
19.2.2. Определение последовательности расположения аминокислот в пептидах	508
19.2.3. Синтез пептидов.....	509
19.2.4. Распространение в природе и применение пептидов.....	510
19.3. Белки	510
19.3.1. Строение белков	511
19.3.2. Выделение и свойства белков	514
19.3.3. Цветные реакции белков	515
19.3.3.1. Биуретовая реакция	515
19.3.3.2. Ксантопротеиновая реакция	516
19.3.3.3. Сульфгидрильная реакция	516
19.3.3.4. Реакция Миллона.....	516
19.3.4. Классификация белков.....	517
19.3.5. Применение белков.....	518
Глава 20. Углеводы.....	519
20.1. Определение. Классификация	519
20.2. Моносахариды.....	520

20.2.1. Строение моносахаридов.....	520
20.2.1.1. Полигидроксикарбонильная форма. Доказательство строения. Стереохимия. Номенклатура	520
20.2.1.2. Циклические формы. Доказательство строения. Аномеры и конформационная изомерия. Таутомерия моносахаридов	526
20.2.2. Способы получения моносахаридов.....	532
20.2.2.1. Промышленные способы	532
20.2.2.2. Лабораторные способы	532
20.2.3. Физические свойства моносахаридов.....	534
20.2.4. Химические свойства моносахаридов.....	535
20.2.4.1. Реакции карбонильной группы.....	535
20.2.4.2. Реакции гидроксильных групп	537
20.2.4.3. Изомеризация в щелочной среде.....	540
20.2.4.4. Окисление моносахаридов.....	543
20.2.4.5. Брожение гексоз.....	546
20.2.5. Отдельные представители. Распространение в природе и применение	547
20.2.5.1. Пентозы	547
20.2.5.2. Гексозы	550
20.2.5.3. Фосфорные эфиры моносахаридов и природные гликозиды	556
20.2.5.4. Витамин С	557
20.3. Олигосахариды. Дисахариды.....	558
20.3.1. Строение дисахаридов	559
20.3.2. Номенклатура	560
20.3.3. Физические свойства дисахаридов	560
20.3.4. Химические свойства дисахаридов	561
20.3.5. Отдельные представители и распространение дисахаридов в природе.....	561
20.3.5.1. Восстанавливающие дисахариды.....	561
20.3.5.2. Невосстанавливающие дисахариды.....	566
20.4. Полисахариды	569
20.4.1. Крахмал.....	571
20.4.1.1. Состав, строение и свойства крахмала	571
20.4.1.2. Фракции крахмала: строение и свойства.....	573
20.4.1.3. Применение крахмала	575
20.4.2. Гликоген.....	576
20.4.3. Целлюлоза.....	576
20.4.3.1. Строение целлюлозы.....	577
20.4.3.2. Получение целлюлозы	577
20.4.3.3. Физические свойства целлюлозы.....	578
20.4.3.4. Химические свойства целлюлозы	578
20.4.4. Инулин	582
20.4.5. Пектиновые вещества	582
20.4.6. Гемицеллюлозы, растительные камеди и слизи	583
Глава 21. Липиды	585
21.1. Классификация и функции омыляемых липидов.....	585
21.2. Простые липиды	586
21.2.1. Глицериды (жиры и масла)	586
21.2.1.1. Строение. Карбоновые кислоты глицеридов. Изомерия.....	586

21.2.1.2. Номенклатура.....	589
21.2.1.3. Способы получения глицеридов	590
21.2.1.4. Физические свойства глицеридов	591
21.2.1.5. Химические свойства глицеридов.....	591
21.2.2. Производные глицерина с простой эфирной связью (алкильные липиды, плазмалогены).....	601
21.2.3. Диольные липиды	602
21.2.4. Воски	602
21.2.4.1. Определение. Классификация. Спирты восков.....	602
21.2.4.2. Воски в природе. Способы получения.....	603
21.2.4.3. Свойства и применение восков	603
21.2.5. Гликолипиды	604
21.3. Сложные липиды	604
21.3.1. Фосфолипиды	604
21.3.1.1. Основные группы фосфолипидов	605
21.3.1.2. Свойства, получение и применение фосфолипидов.....	608
21.3.2. Сфинголипиды	608
21.3.2.1. Фосфосфинголипиды	608
21.3.2.2. Гликофинголипиды	609
21.4. Анализ липидов.....	609
Глава 22. Гетероциклические соединения.....	612
22.1. Классификация.....	612
22.2. Номенклатура.....	612
22.3. Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом.....	615
22.3.1. Строение	616
22.3.2. Основные способы получения	617
22.3.2.1. Циклизация 1,4-дикарбонильных соединений.....	617
22.3.2.2. Взаимопревращения фурана, тиафена и пиррола.....	619
22.3.2.3. Получение тиафена и пиррола из ацетиленов.....	619
22.3.2.4. Получение фурана и пиррола из гликолевой или сахарной кислоты и их аммонийных солей	620
22.3.2.5. Получение фурана из фурфурола.....	621
22.3.2.6. Получение тиафена из бутана	621
22.3.2.7. Выделение из природных источников.....	621
22.3.3. Физические свойства.....	621
22.3.4. Химические свойства.....	622
22.3.4.1. Кислотно-основные свойства	622
22.3.4.2. Реакции электрофильного замещения	623
22.3.4.3. Реакции присоединения	627
22.3.4.4. Окисление.....	629
22.3.4.5. Замена гетероатома	630
22.3.5. Отдельные представители. Применение и распространение в природе.....	630
22.4. Конденсированные ароматические системы, содержащие пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом	632
22.4.1. Индол. Строение.....	632
22.4.2. Способы получения индола.....	633
22.4.2.1. Реакция А. Е. Чичибабина	633
22.4.2.2. Метод Э. Фишера.....	633
22.4.2.3. Получение индола из природных источников	634

22.4.3. Физические свойства индола	634
22.4.4. Химические свойства индола.....	634
22.4.4.1. Кислотно-основные свойства	634
22.4.4.2. Реакции электрофильного замещения	635
22.4.4.3. Восстановление.....	638
22.4.4.4. Окисление.....	638
22.4.5. Отдельные представители. Применение и распространение в природе индола и его производных.....	639
22.5. Пятичленные ароматические гетероциклы с двумя гетероатомами. Общие сведения	640
22.5.1. Строение. Основные закономерности химических реакций.....	640
22.5.2. Физические свойства	642
22.5.3. Применение. Распространение в природе.....	643
22.6. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом.....	643
22.6.1. Пиридиновые соединения. Пиридин	643
22.6.1.1. Строение и основные закономерности химических реакций пиридина и его гомологов.....	644
22.6.1.2. Способы получения пиридина и его гомологов	645
22.6.1.3. Физические свойства пиридина и его гомологов	646
22.6.1.4. Химические свойства пиридина и его гомологов.....	647
22.6.1.5. Отдельные представители. Распространение в природе и применение пиридина и его гомологов	653
22.6.2. Пираны. Общие сведения	654
22.6.3. Пирилиевые соединения. Общие сведения.....	655
22.6.4. Пироны. Общие сведения.....	655
22.7. Конденсированные ароматические соединения, содержащие шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом.....	656
22.7.1. Хинолин. Изохинолин	656
22.7.1.1. Строение и основные закономерности химических реакций	656
22.7.1.2. Химические свойства хинолина	657
22.7.1.3. Распространение в природе. Применение хинолина и изохинолина	660
22.7.2. Бензопирилиевые соединения.....	660
22.7.2.1. Электронное строение и основные типы химических реакций.....	660
22.7.2.2. Химические свойства	661
22.7.2.3. Распространение в природе и применение бензопирилиевых соединений. Антоцианы	662
22.7.3. Хромоны и флавоны	663
22.7.3.1. Электронное строение и основные типы химических реакций.....	663
22.7.3.2. Физические свойства	663
22.7.3.3. Химические свойства	663
22.7.3.4. Распространение в природе и применение флавоноидов	665
22.8. Шестичленные ароматические гетероциклы с двумя атомами азота (диазины). Общие сведения.....	666
22.8.1. Пиримидин. Строение и основные закономерности химических реакций	666
22.8.2. Получение	668
22.8.3. Распространение в природе и применение	668
22.9. Конденсированные азотистые бигетероциклы. Пурины.....	668

22.10. Понятия о нуклеозидах, нуклеотидах и нуклеиновых кислотах	670
РАЗДЕЛ 6. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	674
Глава 23. Кремнийорганические соединения	674
23.1. Классификация.....	674
23.2. Способы получения кремнийорганических соединений	674
23.3. Строение и физические свойства кремнийорганических соединений.....	675
23.4. Химические свойства и применение кремнийорганических соединений.....	676
Список используемой литературы.....	678
1. Основная литература.....	678
2. Дополнительная литература	678

*Алексей Петрович НЕЧАЕВ,
Владимир Михайлович БОЛОТОВ,
Елена Владимировна КОМАРОВА,
Павел Николаевич САВВИН*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК

Зав. редакцией литературы по химии, пищевой биотехнологии и технологии продуктов питания *Т. В. Карненко*
Ответственный редактор *Е. О. Сапарова*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028 от 14.04.2016 г.,
выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 01.11.23.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100_{1/16}.
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 56,88. Тираж 30 экз.

Заказ № 1260-23.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.