МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. В. Захарова

ХИМИЯ.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Благовещенск
Дальневосточный ГАУ
2022

УДК 547
ББК 24.2
З-38

Рецензент – Антонина Павловна Пакусина,
доктор химических наук, профессор кафедры химии
Дальневосточного государственного аграрного университета

Рекомендовано к использованию в учебном процессе
методическим советом технологического факультета
Дальневосточного государственного аграрного университета

Захарова, Елена Викторовна.

З-38 Химия. Органическая химия : учебное пособие / Е. В. Захарова ; Дальневост. гос. аграр. ун-т. – Благовещенск : Дальневосточный ГАУ, 2022. – 240 с.

ISBN 978–5–9642–0533–3

В учебном пособии большое внимание уделяется основным вопросам органической химии: строению органических соединений, номенклатуре, физическим и химическим свойствам, механизмам химических реакций, способам получения и применению основных веществ в современном мире. Каждая тема завершается контрольными вопросами по теоретическому материалу.
Учебное пособие предназначено для обучающихся высших учебных заведений по специальности 36.05.01 «Ветеринария».

УДК 547
ББК 24.2

ISBN 978–5–9642–0533–3 © Захарова Е. В., 2022
© ФГБОУ ВО «Дальневосточный
государственный аграрный университет», 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 5
Тема 1. Общие понятия органической химии 6
1.1 Развитие органической химии как науки 6
1.2 Теория строения органических соединений 7
1.3 Теория А. М. Бутлерова 8
1.4 Классификация органических соединений 10
1.5 Применение некоторых органических соединений 12
Контрольные вопросы 14
Тема 2. Алифатические углеводороды 15
2.1 Предельные углеводороды 15
2.1.1 Алканы 15
Контрольные вопросы 27
2.2 Непредельные углеводороды 27
2.2.1 Алкены 27
Контрольные вопросы 38
2.2.2 Алкадиены 39
Контрольные вопросы 45
2.2.3 Алкины 45
Контрольные вопросы 54
Тема 3. Ароматические углеводороды 55
3.1 Бензол и его гомологи 55
3.2 Соединения с конденсированными бензольными ядрами 69
Контрольные вопросы 75
Тема 4. Гомофункциональные соединения 76
4.1 Галогенопроизводные углеводородов 76
Контрольные вопросы 84
4.2 Спирты 84
Контрольные вопросы 94
4.3 Глицерин как представитель трёхатомных спиртов 95
Контрольные вопросы 99
4.4 Фенолы 99
Контрольные вопросы 109

4.5 Простые эфиры 109
Контрольные вопросы 114
4.6 Альдегиды и кетоны 114
Контрольные вопросы 132
4.7 Карбоновые кислоты 132
4.7.1 Общая характеристика. Классификация 132
4.7.2 Дикарбоновые кислоты 141
4.7.3 Непредельные одноосновные карбоновые кислоты 145
Контрольные вопросы 150
4.8 Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры 150
Контрольные вопросы 158
4.9 Нитросоединения 159
Контрольные вопросы 165
4.10 Амины 165
Контрольные вопросы 173
4.11 Амиды карбоновых кислот 174
Контрольные вопросы 177
Тема 5. Гетерофункциональные соединения 178
5.1 Углеводы 178
Контрольные вопросы 199
5.2 Аминокислоты 199
Контрольные вопросы 207
5.3 Пептиды и белки 208
Контрольные вопросы 219
Тема 6. Гетероциклические соединения 220
6.1 Общие представления о гетероциклических соединениях 220
6.2 Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом 223
6.3 Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом 227
6.4 Гетероциклы с несколькими гетероатомами 232
Контрольные вопросы 237
Список использованной литературы 238
Список рекомендуемой литературы 239

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия относится к числу фундаментальных дисциплин, так как составляет основу знаний о материальном мире, его структуре и происходящих в нём превращениях, о его законах и закономерностях.

Основная задача пособия: привести содержание органической химии в современную форму, удобную для познания, обучения и дальнейшего развития предмета.

Учебное пособие предназначено для обучения и самоконтроля знаний обучающихся. Темы разработаны в соответствии с программой подготовки обучающихся по специальности 36.05.01 «Ветеринария» и охватывают шесть основных тем органической химии: «Общие понятия органической химии», «Алифатические углеводороды», «Ароматические углеводороды», «Гомофункциональные соединения», «Гетерофункциональные соединения», «Гетероциклические соединения». Каждая тема содержит несколько глав, в которых рассмотрены строение, номенклатура, свойства, получение, приведены примеры практического применения конкретных органических соединений, как в ветеринарии, так и других областях. В учебном пособии рассмотрены теоретические понятия: представления об электронном строении атома углерода и его химических связей, взаимное влияние атомов в молекуле, основные типы и механизмы органических реакций.

Материал по важнейшим классам органических соединений рассмотрен по функциональному принципу, что позволяет сформировать более глубокие знания и умения творческого сопоставления свойств соединений отдельных классов. После каждой темы предложены вопросы для самоконтроля, с целью закрепления и проверки степени усвоения материала.

ТЕМА 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1 Развитие органической химии как науки

Раньше всего человек познакомился с теми органическими веществами, которые встречаются в природе и служат ему в повседневной жизни. Уже на ранней стадии развития человечества люди использовали для своих нужд такие процессы переработки органических веществ, как сжигание дерева для обогревания и освещения или варки пищи. Земледелие и скотоводство давали не только продукты питания, но и материал для выделки различных предметов обихода, в том числе одежды и обуви. Многовековые навыки позволили людям применять при этом сложную технологию переработки органических веществ, не имея представления об их природе. Таково, например, приготовление напитков, сбраживанием виноградного сока; получение уксуса при окислении вина, что привело человека к знакомству с органической уксусной кислотой, которая была известна ещё в древности; изготовление мыла обработкой жиров известью или щелочами природного происхождения.

Широкое применение получили различные смолы, как выделяемые из растений, так и ископаемые. Они применялись как «бальзамы», лаки, а из смолы хвойных деревьев получали скипидар и канифоль.

В течение минувших столетий лекарственные растения с большим или меньшим успехом применялись в медицине и ветеринарии. В последние двести лет химики уделяли этим растениям большое внимание и выделили из них ряд активных веществ, многие из которых теперь получают синтетическим путём. Кроме того, сегодня очень широко проводятся фармацевтические испытания с целью установить, какие соединения пригодны в качестве лекарственных веществ и выявить их воздействие на организм животных и человека.

Только тогда, когда исследуемое соединение всесторонне удовлетворяет специальным требованиям, предъявляемым к лекарственным веществам, оно начинает производиться в необходимых количествах промышленностью.

Органическая химия, прежде чем стать наукой, в том смысле, как об этом говорит А. М. Бутлеров, прошла несколько стадий в своём развитии:

1. Когда об органических веществах накапливались лишь эмпирические сведения.

2. Когда были сделаны первые попытки обобщения этих сведений, проявившиеся в том, что органические вещества стали отличать от минеральных.

3. Когда химики пришли к правильному выводу об особенностях в составе органических соединений и органическая химия получила своё современное наименование.

4. Создание первых теорий, пытавшихся связать состав органических соединений со свойствами.

1.2 Теория строения органических соединений

Начиная с 20-х годов XIX века, стали появляться, сменяющие друг друга теории, претендующие на обобщённое описание строения органических соединений. Одной из них была **теория типов**, разработанная в 40–50-х годах французским учёным Ш. Жераром. Согласно этой теории все органические соединения рассматривались как производные простейших неорганических веществ, принятых за типы. Так как по этой теории одно и тоже соединение можно было отнести к нескольким типам, теория не получила дальнейшего развития.

Незадолго до появления теории строения А. М. Бутлерова, немецким химиком А. Кекуле (1857) была разработана применительно к органическим со-

единениям **теория валентности**, установившая такие факты, как четырехвалентность атома углерода и его способность образовывать углеродные цепи за счёт соединения с атомами углерода. В 1861 г. А. М. Бутлеров впервые высказал идею о том, что химические и физические свойства вещества зависят от строения его молекулы.

Теория химического строения определила дальнейшее бурное развитие органической химии: Кекуле предложил формулу бензола, позднее высказал идею об осцилляции связей (1865); В. В. Марковников и А. М. Зайцев сформулировали ряд правил, впервые связавших направление химической реакции с химическим строением вступающего в реакцию вещества.

Экспериментальные данные И. Вислиценуса (1873) об идентичности структурных формул (+) – молочной кислоты (из кислого молока) и (±) – молочной кислоты послужили толчком для создания стереохимической теории (Я. Вант-Гофф и Жозеф Ашиль Ле Бель (1874)), в которой постулировалось тетраэдрическое строение фрагмента с четырёхвалентным атомом углерода, что в случае четырёх различных заместителей предсказывало существование пространственно-зеркальных изомеров; для соединений с двойной связью (тетраэдры соединяются по ребру) – наличие геометрической изомерии. На этой основе возникла стереохимия – наука о трёхмерной ориентации атомов в молекулах и вытекающих отсюда следствиях, касающихся свойств соединений [8].

1.3 Теория А. М. Бутлерова

Ни одна из ранних теорий не была всеобщей. Лишь А. М Бутлерову удалось создать логически завершенную теорию строения, которая по сей день служит научной основой органической химии.

Основные положения теории:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом химическими связями, в соответствии с их валентностью.

2. Атомы в молекулах органических веществ соединяются между собой в определенной последовательности, что обуславливает химическое строение молекулы.

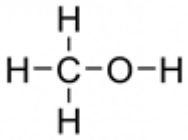
3. Свойства органических соединений зависят не только от числа и природы входящих в их состав атомов, но и от химического строения молекул.

4. В молекулах существует взаимное влияние атомов, как связанных, так и непосредственно друг с другом не связанных.

5. Химическое строение вещества можно определить в результате изучения его химических превращений и, наоборот, по строению вещества можно характеризовать его свойство.

Для изображения строения органических соединений используются формулы строения, называемые **структурными формулами** (изображение последовательности связи атомов в молекуле).

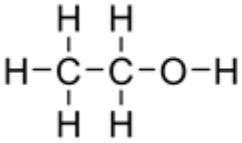
В структурных формулах органических соединений каждая химическая связь обозначается чертой между химическими символами связываемых атомов. Например, для метилового спирта можно представить единственно возможную последовательность связи с учетом валентности связываемых атомов в виде формулы:



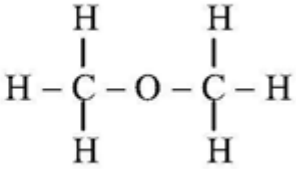
или сокращённо CH_3OH.

Одному и тому же составу могут соответствовать два или несколько различных органических соединения, отличающихся строением, то есть последовательностью связи атомов. Такими соединениями, например, будут этиловый

спирт (жидкое вещество) и диметиловый эфир (газообразное вещество), отличающиеся физическими и химическими свойствами:



этиловый спирт
температура кипения 78 ºС



диметиловый эфир
температура кипения минус 24 ºС

На данном примере легко убедиться в проявлении действия одного из основных положений теории строения, а именно, зависимости свойств веществ не только от состава, но и от строения молекул. С другой стороны, этот пример показывает сущность свойственного органическим соединениям явления – **изомерии** [9].

У изомеров при изменении строения происходит изменение химических свойств, так как внутри молекулы существует взаимное влияние атомов друг на друга. Доказательством данного положения теории А. М. Бутлерова служит **правило В. В. Марковникова**, согласно которому при присоединении галогеноводородных соединений к несимметричным олефинам водород присоединяется к более гидрогенизованному (более богатому водородом) атому углерода, а галоген – к менее гидрогенизованному [3].

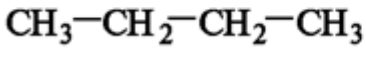
1.4 Классификация органических соединений

В классификации органических соединений принимаются за основу два важнейших признака: строение углеродного скелета и наличие в молекуле функциональных групп.

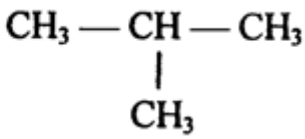
Органические соединения делятся на три большие группы:

1. **Ациклические** (алифатические) соединения, имеющие открытую углеродную цепь как неразветвленную, так и разветвлённую.

Например, незамкнутая цепь из четырех атомов углерода может быть неразветвленной (бутан) и разветвленной (изобутан):

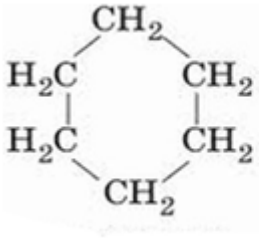


н-бутан

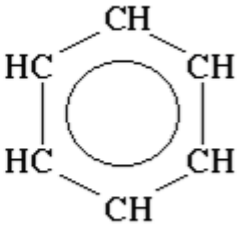


изобутан

2. **Карбоциклические соединения**, в которых углеродная цепь замкнута в цикл (кольцо). Например, замкнутая цепь из шести атомов углерода лежит в основе циклогексана и бензола:



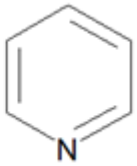
циклогексан



бензол

3. **Гетероциклические соединения**, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов, чаще всего азота, кислорода или серы. Например, в природных соединениях часто встречаются пятичленный (пиррол) и шестичленный (пиридин) циклы, содержащие атом азота:

пиррол

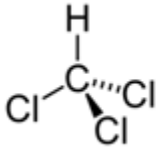


пиридин

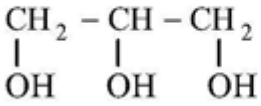
Признаком, по которому органические соединения относятся к тем или иным классам, является **природа функциональной группы**. Эта классификация важна потому, что именно функциональные группы во многом определяют химические свойства соединений.

Соединения могут содержать не одну, а несколько функциональных групп. Если эти группы одинаковые, то соединения называются **полифункци-**

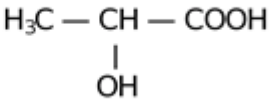
ональными, например, хлороформ, глицерин. Соединения, содержащие различные функциональные группы, называются **гетерофункциональными**. Их можно одновременно отнести к нескольким классам. Например, молочную кислоту можно рассматривать и как кислоту, и как спирт, а коламин – как амин и как спирт.



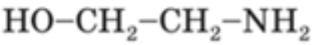
хлороформ



глицерин



молочная кислота



коламин

1.5 Применение некоторых органических соединений

Хлороформ. В конце XIX и начале XX вв. хлороформ использовался как анестетик при проведении хирургических операций. Впервые как средство для наркоза хлороформ был применён при хирургических операциях шотландским врачом Симпсоном (1848). В России хлороформ как средство для наркоза впервые применил Н. И. Пирогов. Однако в данной роли хлороформ впоследствии был заменён более безопасными веществами.

Хлороформ используется для производства хлордифторметана – фреона (хладона-22). Хлороформ применяют в качестве растворителя в фармакологической промышленности, для производства красителей и пестицидов. Хлороформ, содержащий дейтерий ($CDCl_3$) – наиболее общий растворитель, используемый в ядерном магнитном резонансе.

Глицерин. Используется как пищевая добавка Е422 в производстве кондитерских изделий для улучшения консистенции, для предотвращения проседания шоколада, увеличения объёма хлеба. Он делает макароны менее клейкими, уменьшает налипание крахмала при выпечке. Применяется при изготов-

лении экстрактов кофе, чая, имбиря и других растительных веществ, используется при производстве безалкогольных напитков, при заготовке табака (чтобы сохранить листья влажными и устранить неприятный вкус).

В медицине и в производстве фармацевтических препаратов его применяют для растворения лекарств, повышения вязкости жидких препаратов, предохранения от изменений при ферментации жидкостей, от высыхания мазей, паст и кремов. Используя его вместо воды, можно приготовить высококонцентрированные медицинские растворы. Глицерин хорошо растворяет йод, бром, фенол, тимол, хлорид ртути и алкалоиды, обладает антисептическими свойствами.

Глицерин усиливает моющую способность большинства сортов туалетного мыла, в которых он используется, придаёт коже белизну и смягчает её. В сельском хозяйстве он применяется для обработки семян. Используют глицерин в текстильной, бумажной, кожевенной, лакокрасочной промышленности, в производстве прозрачных упаковочных материалов.

В радиотехнике он находит широкое применение при производстве электролитических конденсаторов, алкидных смол, которые используются как изоляционный материал, при обработке алюминия и его сплавов.

Молочная кислота. Получила применение в ветеринарной медицине в виде раствора в очищенной воде. Она входит в состав мазей и паст. Применяют молочную кислоту и её соли для лечения жвачных животных, кроликов и птиц. При использовании внутрь кислота обладает антисептическим, противобродильным и раздражающим действием. Кислота способствует расслаблению кишечных и желудочных сфинктеров, подавляет развитие и рост гнилостной и условно патогенной микрофлоры желудочно-кишечного тракта, чем обусловлено уменьшение образования токсических продуктов распада в организме органических веществ. Молочная кислота активизирует моторику преджелудков и усиливает образование жвачки.

Наружно молочная кислота применяется как антисептическое (дезинфицирующее), кератолитическое и прижигающее средство. В ветеринарии её используют для аэрозольной санации помещений, в которых содержатся животные. Молочнокислые пары имеют бактерицидные свойства относительно стрептококков и стафилококков. Очистка воздуха парами молочной кислоты рекомендуется в случае обнаружения среди поголовья особей, больных респираторными заболеваниями, пуллорозом, пестереллезом.

Коламин (этаноламин). Присутствует в незначительном количестве в организме человека и животных при полноценном белковом питании. В организме он образуется при декарбоксилировании аминокислоты серина. Дальнейшие пути превращений связаны либо с синтезом одного из фосфатидов – кефалина, являющегося фосфатидилэтаноламином, либо с превращением этаноламина в холин. Коламин применяется в средствах для окраски волос в качестве заменителя раствора аммиака. Он является исходным веществом в промышленном синтезе таурина – серосодержащей аминокислоты. В свою очередь, таурин используется в медицине и пищевой промышленности. В последние годы он стал обычным компонентом «энергетических напитков» и продуктов спортивного питания.

Контрольные вопросы

1. Какова история развития органической химии как науки?

2. Какие теории предшествовали теории строения А. М. Бутлерова?

3. На каких примерах можно доказать каждое положение теории А. М. Бутлерова?

4. Напишите структурную и структурную сокращенную формулу изопропилового спирта.

5. Приведите области применения органических веществ.

ТЕМА 2. АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды – это органические соединения, молекулы которых состоят из атомов двух элементов: углерода и водорода.

В соответствии со строением углеродного скелета углеводороды делятся на **алифатические** (с открытой углеродной цепью) и **циклические** (с замкнутой углеродной цепью).

В зависимости от типа связей между атомами углерода алифатические углеводороды делятся на **насыщенные**, содержащие только σ-связи, и **ненасыщенные**, содержащие как σ-, так и π-связи.

2.1 Предельные углеводороды

2.1.1 Алканы

Алканами называются насыщенные углеводороды, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода, связанных между собой только σ-связями. Название «предельные» или «насыщенные» углеводороды исходит из того факта, что эти соединения не имеют возможности присоединять какие-либо атомы. Алканы называют «парафинами». Это исторически сложившееся название, отражающее свойства этих соединений (от лат. parrum affinis – «имеющий мало сродства, малоактивный») [4].

Общая формула алканов: C_nH_{2n+2}.

Алканы образуют прямую углеродную цепь, к которой присоединены атомы водорода и каждый атом углерода образует четыре простые связи.

Простейшим представителем алканов служит метан CH_4. Начиная с него, можно построить ряд, в котором каждый следующий углеводород будет отличаться от предыдущего на одну группу. Члены этого ряда называются гомологами, а сам ряд – гомологическим.

Таким образом, **гомологическим** называется ряд соединений, имеющих однотипное строение и обладающих близкими химическими свойствами, но различающихся по числу групп CH_2. Группа CH_2 - называется гомологической разностью. Гомологический ряд алканов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Гомологический ряд алканов

Органические вещества	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
Метан	CH_4	–162	–182
Этан	C_2H_6	–89	–183
Пропан	C_3H_8	–42	–187
Бутан	C_4H_{10}	–0,5	–135
Пентан	C_5H_{12}	+36	–131
Гексан	C_6H_{14}	+69	–94
Гептан	C_7H_{16}	+98	–90
Октан	C_8H_{18}	+126	–57
Нонан	C_9H_{20}	+151	–54
Декан	$C_{10}H_{22}$	+173	–30
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	+343	+36

Физические свойства

В обычных условиях (при температуре 25 °С и атмосферном давлении) первые четыре члена гомологического ряда алканов – газы. Нормальные алканы (от пентана до гептадекана) – жидкости, начиная с C_{18} и выше – твёрдые вещества. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, то есть с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов (табл. 2.1). При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные (линейные) алканы. Например, у бутана температура кипения составляет минус 0,5 °С, у его изомера изобутана – минус 11,7 °С.

Алканы практически нерастворимы в воде, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом и хорошо растворяются в неполярных органических растворителях.

Структурная изомерия

Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Каждый такой атом способен образовывать четыре одинарные σ-связи, как с атомами углерода, так и с атомами водорода. Например, в этане каждый атом углерода образует одну σ-связь за счёт осевого перекрывания гибридной орбитали с гибридной орбиталью другого атома углерода, и три σ- связи за счёт перекрывания гибридных орбиталей с s-орбиталями трёх атомов водорода (рис. 2.1).

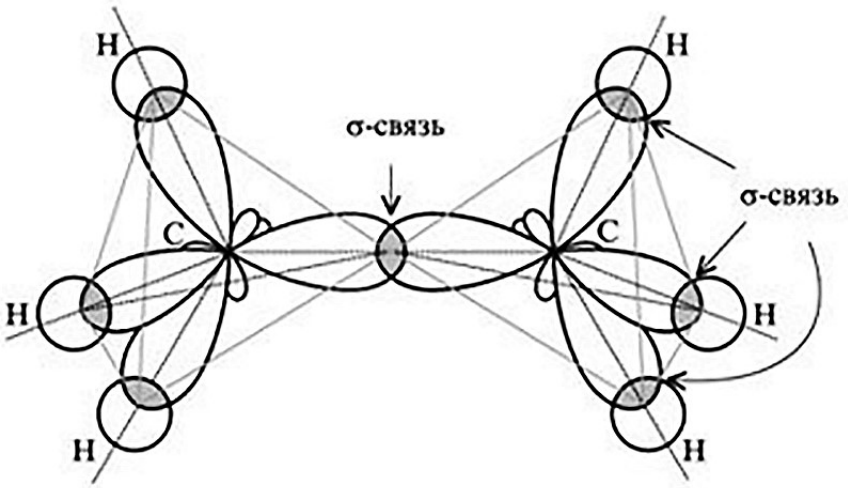


Рисунок 2.1 – Образование σ-связей в этане

За счёт изменения последовательности связывания атомов углерода, то есть изменения строения, появляются соединения с различными свойствами, имеющие один и тот же состав, выражаемые одной молекулярной формулой. Такие вещества называются **изомерами**, а явление в целом называется **структурной изомерией**. Соединения, имеющие неразветвленную углеродную

цепь, называются **нормальными**. Структурная изомерия обуславливает многообразие органических соединений, в частности алканов.

Первые члены гомологического ряда алканов (метан, этан, пропан) существуют только в одной форме, они не имеют изомеров. У бутана существуют два изомера. Для углеводорода состава C_5H_{12} (пентан) известны три изомера (рис. 2.2).

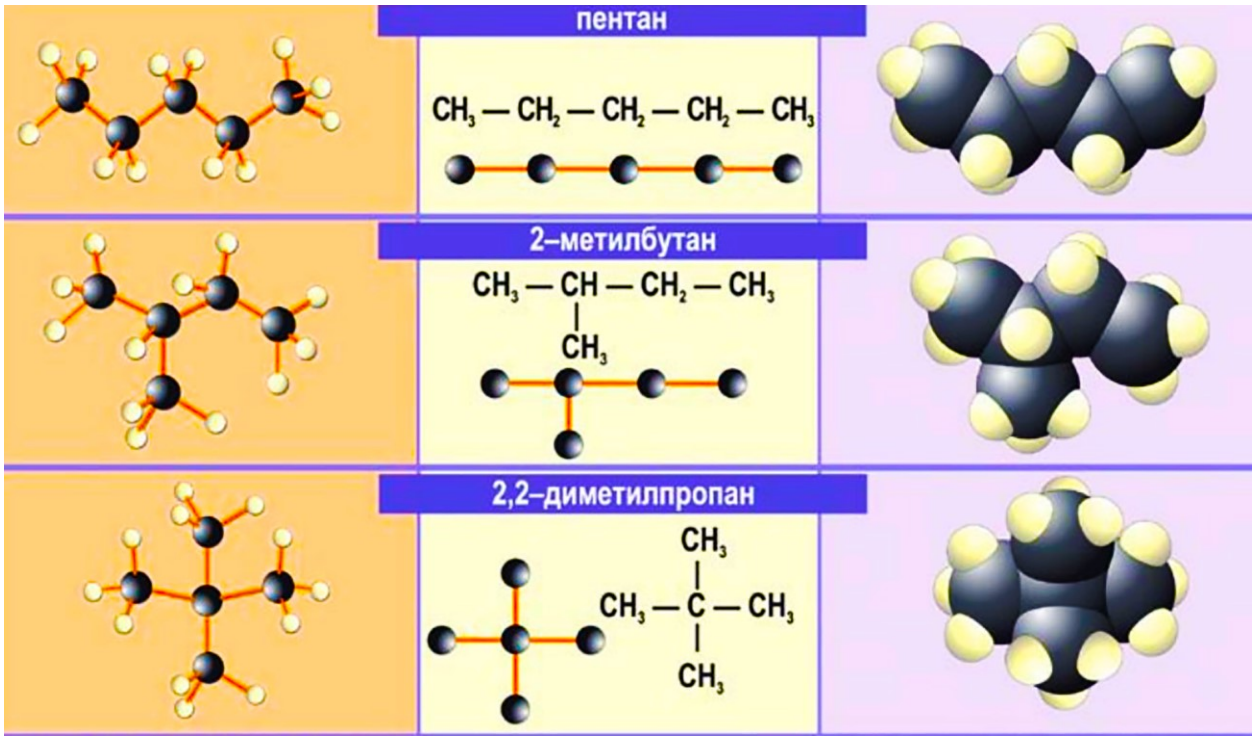


Рисунок 2.2 – Изомеры пентана

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле возрастает число теоретически возможных изомеров.

Атомы углерода в предельных углеводородах неравноценны: они могут быть соединены с разным числом атомов углерода и водорода. Если атом углерода затрачивает на углерод – углеродную связь одну единицу валентности, то его называют *первичным,* если две – *вторичным,* если три – *третичным,* если все четыре – *четвертичным*.

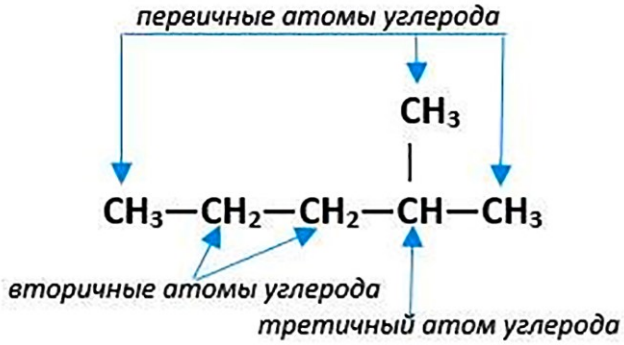
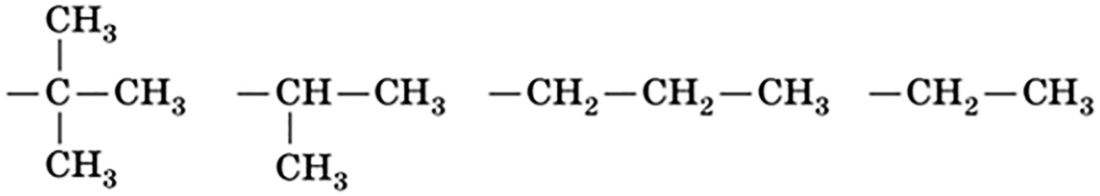


Рисунок 2.3 – Первичный, вторичный и третичный атомы углерода

В молекулах нормальных алканов бывают только первичные (на концах цепи) и вторичные (в середине цепи) атомы углерода.

Строение радикалов

Одновалентные остатки, получающиеся при отнятии атома водорода от алканов, называют **алкильными радикалами** или **алкилами.** Названия алкилов производят от названия соответствующих углеводородов с заменой окончания **-ан** на –**ил**. Например: CH_3 – метил, C_2H_5 – этил, C_3H_7 – пропил и т. д. Название алкилов широко используют в номенклатуре органических соединений. Алкилы могут быть **первичными, вторичными, третичными**, в зависимости от того, находится ли свободная валентность у первичного, вторичного или третичного атомов углерода:



трет-бутил (третичный) — изопропил (вторичный) — пропил (первичный) — этил (первичный)

изобутил (первичный) — *втор*-бутил (вторичный)

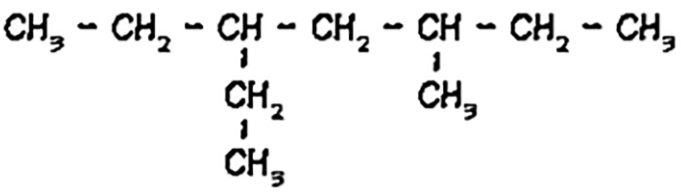
Номенклатура

Номенклатура определяет правила составления названий соединений. Название органического соединения должно отражать не только состав, но и строение его молекулы.

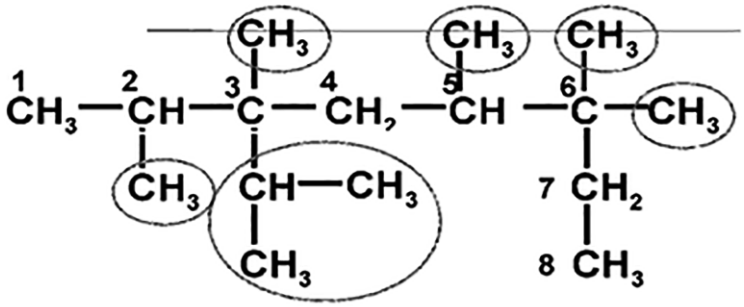
В 1892 г. на международном конгрессе химиков в Женеве были утверждены правила научной номенклатуры, получившей название «женевской». В её основе в названии любого органического вещества лежит название углеводорода, из которого данное соединение может быть получено путём замещения. Такую номенклатуру называют **заместительной**.

В настоящее время наиболее полными являются правила ИЮПАК, которые обобщают номенклатурный опыт целого столетия и являются современными международными правилами номенклатуры органических соединений. По этим правилам для многих типов соединений можно употреблять как рациональные (радикально-функциональные), так и заместительные названия.

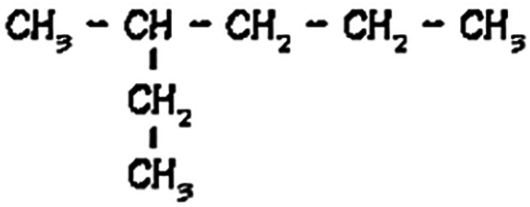
При составлении названия по современной заместительной номенклатуре углеводороды с разветвленной цепью рассматривают как производные нормальных алканов, в цепи которых вместо атомов водорода стоят углеводородные радикалы. Главную цепь выбирают максимальной длины, углеродные атомы нумеруют, начиная с конца, более близкого к разветвлению. В названии соединения цифрой указывают номер углеродного атома, при котором находится замещающий радикал, затем название радикала и название главной цепи. Если радикалы повторяются, то перечисляют цифры, указывающие их положение, а число одинаковых радикалов указывают приставками ди-, три-, тетра-, и т. д. Например,



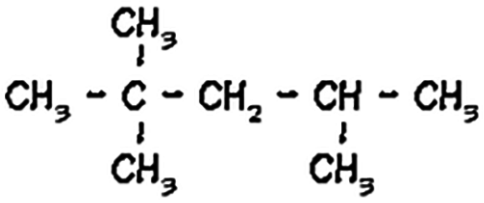
3-метил-5-этилгептан



2,3,5,6,6-пентаметил-3-изопропилоктан

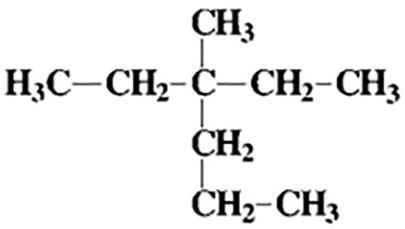


3-метилгексан

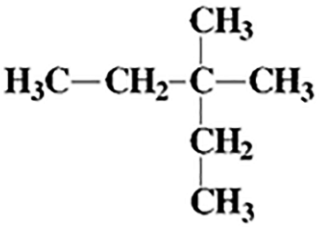


2,2,4-триметилпентан

По **рациональной** номенклатуре название всех алканов образуются из названия простейшего члена гомологического ряда – метана, перед которым помещают обозначение углеводородных радикалов, замещающих в нем атомы водорода. Радикалы перечисляют от простого к сложному. Если имеются несколько одинаковых радикалов, то число их указывают с помощью приставок (числительных): ди-, три-, тетра-. Например,



метилдиэтилпропилметан



диметилдиэтилметан

Рациональная номенклатура удобна для не очень сложных соединений.

Тривиальные названия часто отражают историю открытия соединения, источник его получения, свойства соединения, но не отражают строения вещества. Первые четыре алкана носят тривиальные названия: метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}) [3].

Корень «мет» в химии обозначает группировку, содержащую один атом углерода: метил CH_3, метилен (метилиден) CH_2, метин (метилидин) CH. Первым таким веществом в истории химии был метиловый (он же древесный) спирт, метанол, который раньше получали сухой перегонкой древесины. Слово «метил» происходит от греческих methy – вино и hile – лес (так сказать, «древесное вино»). Отсюда же и название болотного газа метана CH_4. Название «этан» происходит от латинского слова «эфир», так как радикал C_2H_5 входит в состав эфира.

Способы получения алканов

Основными промышленными источниками алканов служат нефть и природный газ. Из нефти и газа можно выделить индивидуально алканы: $C_1 – C_5$.

Существуют несколько способов получения алканов:

1. Гидрирование непредельных углеводородов в присутствии катализаторов – платины, палладия или никеля, при температуре 25 °C:

$$R – CH = CH – R' + H_2 \rightarrow R – CH_2 – CH_2 – R'$$

2. Крекинг. При нагревании парафинов при температуре выше 400 °C происходит разрыв углерод-углеродных связей и образуется смесь более простых насыщенных и ненасыщенных углеводородов:

$$C_5H_{12} \rightarrow C_3H_8 + C_2H_4$$

пентан пропан этен

3. Сплавление солей одноосновных карбоновых кислот с щелочами:

$$CH_3 – COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

ацетат натрия метан

4. Реакция Вюрца (1855 г.) основана на действии металлического натрия на алкилгалогениды:

$$2CH_3I + 2Na \rightarrow CH_3 – CH_3 + 2NaI$$

иодметан этан

5. Прямой синтез из элементов. Метан образуется в вольтовой дуге между угольными электродами в присутствии водорода:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

Реакции такого типа, проводимые в иных условиях, получили практическое значение в процессе гидрирования угля.

6. Каталитическое гидрирование монооксида углерода над железом, кобальтом, никелем при температуре 200–400 °С приводит к смеси жидких углеводородов (синтетический бензин):

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

Химические свойства

В химическом отношении алканы малоактивны, за что и были названы парафинами. Известный русский химик М. И. Коновалов образно называл парафины «химическими мертвецами» за их пассивность. Химическое поведение насыщенных углеводородов определяется характером и прочностью имеющихся в их молекулах связей. Устойчивость углерод-углеродной связи обусловлена малым размером атомов углерода и его тетраэдрической конфигурацией в состоянии sp^3-гибридизации, что способствует максимальной концентрации электронного заряда между ядрами.

Для алканов характерны радикальные реакции, в результате которых получаются соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов.

Следовательно, алканы вступают в реакции протекающие **по механизму радикального замещения:**

1. Галогенирование. В промышленности используют термическое хлорирование алканов при температурах до 300 °С или используют ультрафиолетовое излучение. Реакция протекает в несколько стадий:

1) инициирование: под действием ультрафиолетового излучения происходит распад молекулы хлора на два свободных радикала: Cl : Cl → 2Cl-;

2) рост цепи: радикал хлора атакует связь С – Н в молекуле алкана, вырывает радикал водорода и образует нейтральную молекулу хлороводорода (HCl); молекула алкана превращается в свободный радикал, в котором атом углерода находится в состоянии sp^2-гибридизации; радикал атакует молекулу хлора и образуется молекула галогеналкана и свободный радикал хлора; радикал хлора снова атакует молекулу алкана и далее повторяются описанные выше реакции; таким образом идёт образование ди-, три- и т. д. хлорзамещенных алканов; в результате перечисленных превращений получается смесь продуктов различной степени хлорирования; процессы такого типа называют **цепными**, так как один свободный радикал хлора мог бы инициировать хлорирование всех молекул алкана, имеющихся в реакционной среде;

3) обрыв цепи: последовательно идущие реакции роста цепи могут прерваться, если произойдёт исчезновение свободного радикала; чаще всего обрыв цепи происходит за счёт взаимодействия радикалов хлора между собой.

$$\underset{\text{метан}}{CH_4} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{хлорметан}}{CH_3Cl} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{дихлорметан}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{хлороформ}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{тетрахлорметан}}{CCl_4}$$

2. Нитрование. При действии на алканы разбавленной 10-процентной азотной кислотой, при температуре около 140 °С и небольшом давлении происходит замещение атома водорода на нитрогруппу. Реакция носит название реакции Коновалова:

$$\underset{\textbf{пропан}}{CH_3-CH_2-CH_3} + HONO_2 \rightarrow \underset{\textbf{2-нитропроп}}{\overset{\displaystyle CH_3-\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}H-CH_3}{}} + H_2O$$

3. Сульфоокисление проводят действием на алканы диоксида серы и кислорода. Образуются сульфокислоты:

$$RH + SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow RSO_2OH$$

4. Окисление. В промышленности алканы окисляют кислородом воздуха на марганцевых катализаторах при температуре около 200 °С. При этом расщепляются С-С связи и получаются низкомолекулярные кислородсодержащие соединения – спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты:

$$\rightarrow\ CH_3OH$$ – метиловый спирт

CH_4 (метан) $\rightarrow$ $HCH{=}O$ – формальдегид

$\rightarrow$ $HCOOH$ – муравьиная кислота

Алканы **горят** на воздухе с выделением большого количества тепла:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 890\ кДж/моль$$

Поэтому они широко используются в быту и технике в качестве высококалорийного топлива.

5. Крекинг. Нагревание до температуры 400–600 °С сообщает молекулам алканов достаточно энергии для того, чтобы произошёл гомологический разрыв С-С связей. Процесс расщепления молекул высококипящих углеводородов на молекулы более простых низкокипящих носит название крекинг. При крекинге алканов образуются более простые насыщенные и ненасыщенные углеводороды:

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3} \rightarrow \underset{\text{этан}}{CH_3 - CH_3} + \underset{\text{этилен}}{CH_2 = CH_2}$$

6. Наряду с крекингом идёт процесс **изомеризации** алканов, сопровождающийся перестройкой углеродного скелета:

$$\underset{\text{пентан}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3} \xrightarrow{AlCl_3,\ 100\ ^oC} \underset{\text{изопентан}}{CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3}$$

Под действием ещё более высоких температур (1000 °С и выше) молекулы алканов распадаются на элементы.

Применение алканов

Алканы встречаются в природных газах и в нефти. Важнейшие нефтепродукты – бензин, горючие и смазочные масла представляют собой смеси различных углеводородов. Очищенные углеводороды широко используются для изготовления косметических средств.

Парафин применяется для пропитки различных материалов (бумага, ткани, древесина), для придания им гидрофобных свойств, то есть несмачиваемости водой. В медицине используется для физиотерапевтических процедур.

Озокерит (горный воск) применяется в медицине с той же целью, что и парафин.

Вазелин представляет смесь жидких и твердых алканов до C_{25} и используется в медицине как основа мазей.

Вазелиновое масло – смесь алканов до C_{15}, используется в медицине и парфюмерии. В технике составляет основу кислотостойких, неокисляющихся смазочных масел.

Пропан и бутан в виде смеси используются в быту как топливо. Бутан используется для получения бутадиена, являющегося сырьём для производства синтетического каучука.

Этан проявляет слабое наркотическое действие. Получается из попутного нефтяного газа и газов нефтекрекинга, используется как сырьё в химической промышленности.

Метан – основная составляющая природных газов, высококалорийное топливо, сырьё для многих промышленных синтезов.

Контрольные вопросы

1. Пользуясь значениями таблицы 2.1, вычислите, на какую величину меняется температура кипения по мере увеличения углеводородного радикала на два атома углерода? Какие из перечисленных углеводородов являются жидкостями?

2. Напишите структурные формулы 3-этилпентана и 4-этилоктана. Назовите эти соединения по радикало-функциональной номенклатуре.

3. Напишите для алкана C_6H_{14} структурный изомер с четвертичным атомом углерода и структурный изомер с двумя третичными атомами углерода.

4. Какой углеводород получится при каталитическом гидрировании этилена $CH_2 = CH_2$? Напишите схему реакции.

5. Какие монохлорпроизводные могут быть получены при хлорировании изобутана и 2-метилбутана? Напишите схемы реакций.

2.2 Непредельные углеводороды

2.2.1 Алкены

Алкенами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь. Общая формула гомологического ряда алкенов $\mathbf{C_nH_{2n}}$**.** Ненасыщенными (непредельными) их называют потому, что не все валентности атомов углерода насыщены атомами водорода.

Для алкенов сохранилось тривиальное название олефины, связанное с тем, что первый представитель – газообразный этилен C_2H_4 при взаимодействии с хлором превращался в тяжёлую маслянистую жидкость состава $C_2H_4Cl_2$ (поэтому получил название «маслородный газ»). Гомологами этилена являются пропилен C_3H_6, бутен C_4H_8, пентен C_5H_{10} и другие.

Физические свойства

Алкены по физическим свойствам близки к алканам. Однако, температуры кипения их несколько ниже, чем у соответствующих алканов, а плотности несколько выше. Первые три члена гомологического ряда (C_2 – C_4) – газы, от C_5 до C_{17} – жидкости, C_{18} и выше – твёрдые вещества.

Таблица 2.2 – Физические свойства некоторых алкенов

Соединение	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
Этилен	$CH_2=CH_2$	–105,0	–169,0
Пропилен	$CH_2=CH-CH_3$	–47,8	–185,5
Бутен-1	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	–6,3	–130
Бутен-2	$CH_3-CH=CH-CH_3$		
цис-		+3,5	–138,9
транс-		+0,9	–105,5

Все алкены имеют плотность меньше единицы, обладают характерным запахом, в воде плохо растворимы.

Строение двойной связи

Характерная особенность строения алкенов – наличие в молекуле одной двойной углерод-углеродной связи. Двойная связь образуется при помощи двух пар обобщенных электронов. Углеродные атомы, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2-гибридизации, каждый из них образует три σ-связи, лежащие в одной плоскости под углом 120 °. Негибридизованные орбитали р-электронов расположены перпендикулярно к плоскости σ-связей и параллельно друг другу, и, вследствие «бокового» перекрывания, образуют вторую связь, называемую π-связью. Электронное облако π-связи частично расположено над плоскостью, а частично под плоскостью, в которой лежат атомы.

Таким образом, две пары электронов образуют различные по своей природе, геометрии и прочности связи σ и π. Двойная связь представляет собой

сочетание σ- и π-связей. Боковое перекрывание негибридизованных p-орбиталей, образующих π-связь, сближает атомы углерода и расстояние между ними становится короче – длина двойной C = C связи составляет 0,133 нанометров (длина простой C – C – связи – 0,154 нанометров).

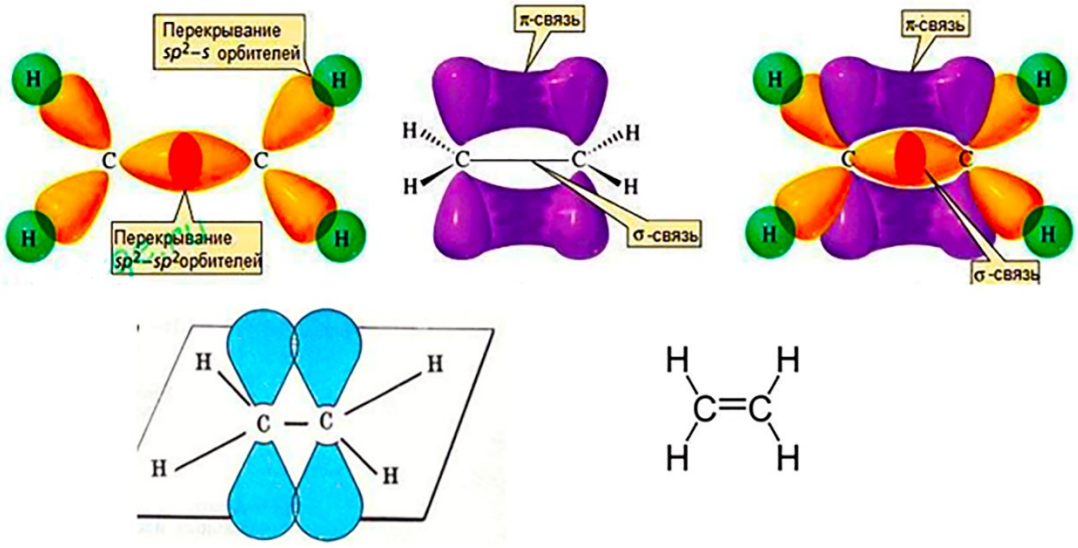
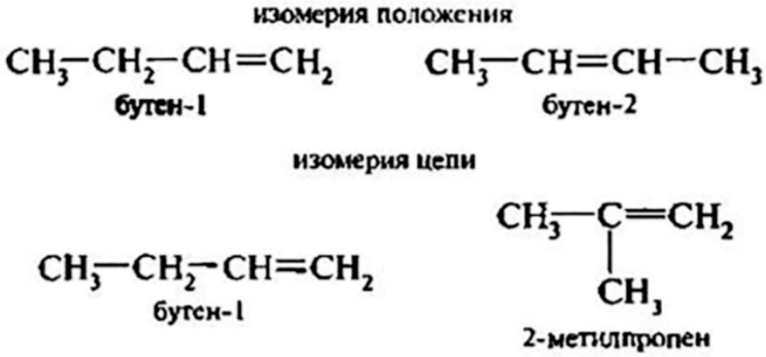


Рисунок 2.4 – Строение двойной связи

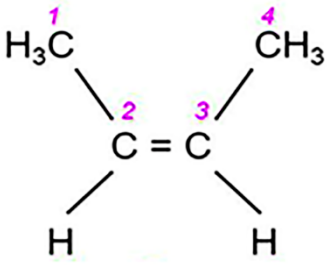
Изомерия алкенов

1. Структурная изомерия. Структурные изомеры алкенов могут отличаться строением углеродной цепи (изомерия углеродного скелета) и положением двойной связи (изомерия положения). Первый из этиленовых углеводородов, для которого возможны изомеры, имеет четыре атома углерода. Тривиальное название этого углеводорода бутен C_4H_8. Для него известны три изомера:

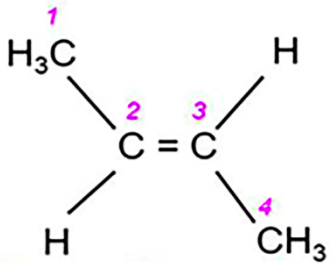


Данный пример показывает, что число изомеров у алкенов выше, чем у алканов.

2. Цис-транс-изомерия. Этиленовым соединениям свойственна пространственная изомерия, которая связана с расположением заместителей по отношению к плоскости двойной связи. Эта изомерия наблюдается в тех случаях, когда каждый из атомов углеродов, связанных двойной связью, затрачивает остальные две единицы валентности на связь с двумя различными заместителями. Расположение пары одинаковых заместителей по одну сторону плоскости двойной связи даёт цис-изомер, по разные стороны плоскости транс-изомер:



цис-бутен-2

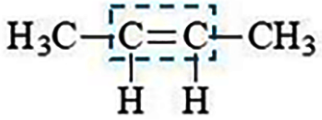


транс-бутен-2

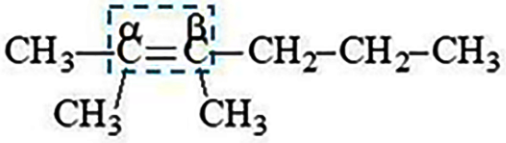
Номенклатура

Тривиальные названия алкенов характеризуются окончанием **-илен**: этилен, пропилен, бутилен.

Рациональная номенклатура рассматривает алкены как производные этилена, содержащие вместо атомов водорода углеводородные радикалы. Дизамещенные этилены по одному атому углерода обозначают префиксом несимм.- (несимметричный), а по разным атомам – симм.- (симметричный). В случае необходимости уточняют положение радикалов у разных атомов этиленовой группировки, обозначая их греческими буквами α и β, например,



симм.-диметилэтилен



α,β-диметил-α-этил-β-пропилэтилен

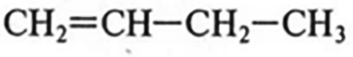
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$

несимм.- этилэтилен (бутен-1)

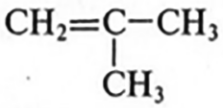
$CH_3 - CH = CH - CH_3$

симм.- диметилэтилен
α, β-диметилэтилен (бутен-2)

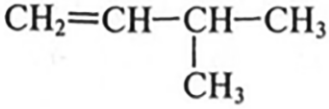
По **заместительной номенклатуре** название алкенов строят подобно названиям алканов, но окончание **-ан** заменяют на окончание **-ен**, откуда и происходит общее название **алкены**. В качестве главной цепи выбирают цепь, включающую двойную связь, даже если эта цепь и не является самой длинной. Нумерацию проводят так, чтобы атом углерода, от которого начинается двойная связь, получил наименьший номер. Этим номером указывают положение двойной связи. В качестве примеров применения этой номенклатуры можно привести названия следующих соединений:



бутен-1



2-метилпропен-1



3-метилбутен-1

Общее название радикалов, образованных из алкенов – **алкенилы**. Наиболее часто встречающиеся радикалы:

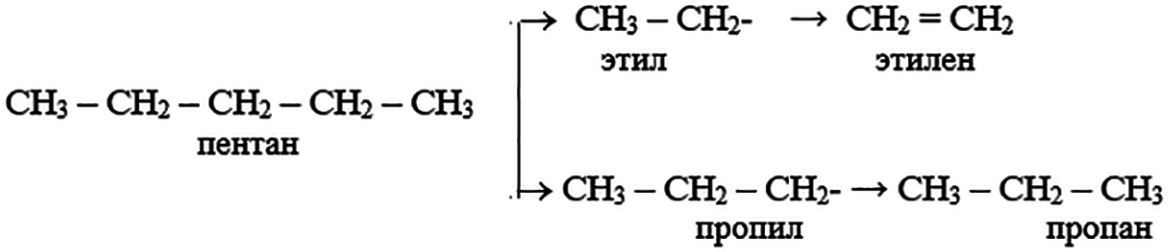
1. $CH_2 = CH$ – винил (этенил).
2. $CH_3 - CH = CH$ – пропенил.
3. $CH_2 = CH - CH_2$ – аллил.

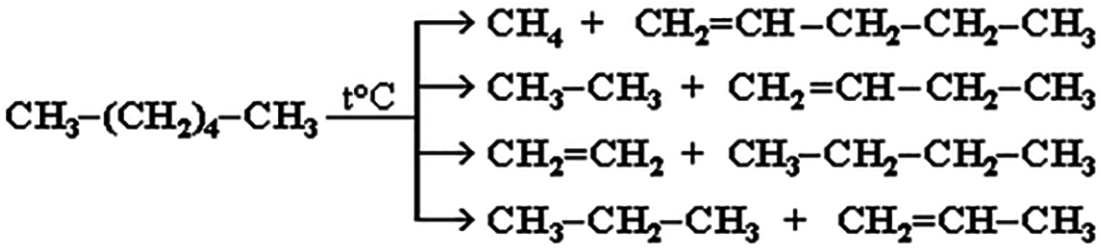
Способы получения

Алкены являются ценным сырьём для промышленного органического синтеза. В природе они практически не встречаются, поэтому разработано много методов получения алкенов различного строения.

1. Пиролиз – самый эффективный промышленный способ производства низших алкенов.

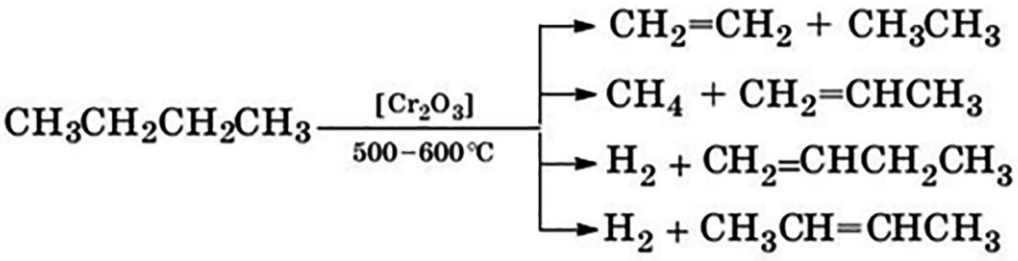
Структура продуктов и их выходы зависят от используемого сырья и условий процесса. Под действием сильного нагревания в молекулах алканов расщепляются σ-связи С-С и С-Н. При этом образуются разнообразные свободные радикалы. В результате взаимодействия свободных радикалов с молекулами алканов и друг с другом образуется смесь низкомолекулярных алканов, алкенов и водорода:





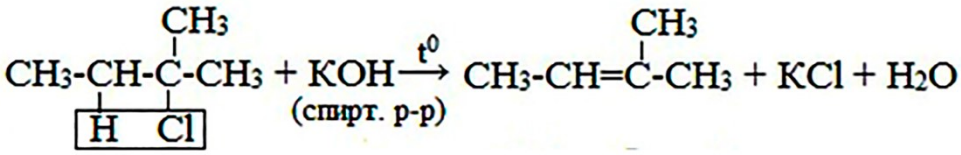
Пиролиз отличается от крекинга тем, что он протекает при пониженном давлении и при более высоких температурах (700–800 °С и выше). Сырьём для процессов пиролиза служит низкооктановый бензин, керосин или газообразные углеводороды.

2. Крекинг – это реакции расщепления углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов:



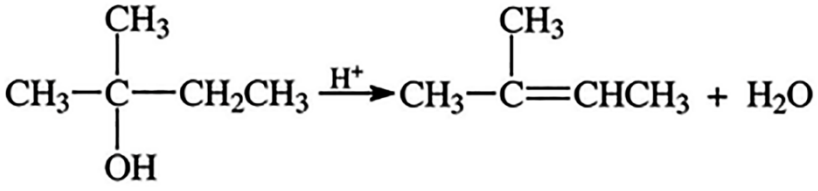
3. Реакции элиминирования. Эта группа реакций лежит в основе наиболее широко используемых способов получения алкенов. Элиминирование – это отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π-связи:

1) дегидрогалогенирование имеет место, когда соседние атомы углерода не одинаковы; отщепление атома водорода происходит от наименее гидрогенизованного атома углерода, то есть имеющего меньшее число атомов водорода (правило Зайцева).



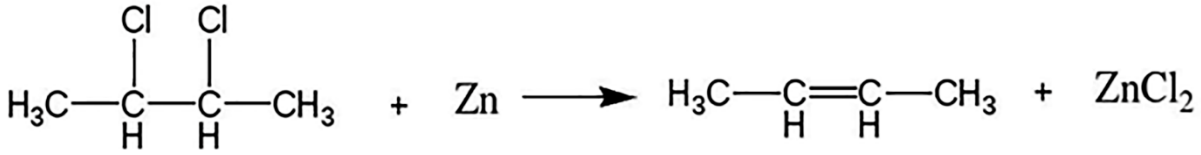
2-метил-2-хлорбутан 2-метилбутен-2

2) дегидратация – при нагревании спиртов с водоотнимающими веществами (концентрированная серная или фосфорная кислота), или пропускании паров спирта над катализатором – оксидом алюминия Al_2O_3 или оксидом тория ThO_2 (при температуре 300–400 °С) происходит отщепление молекулы воды, и образуются алкены; кислотно-катализируемая дегидратация спиртов не отличается требуемой региоселективностью, и в большинстве случаев получаются смеси различных изомерных алкенов:



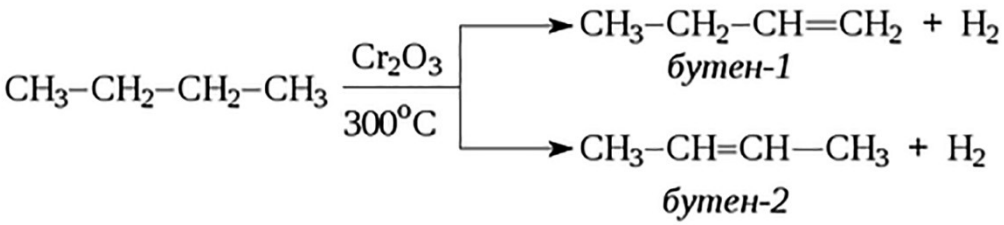
2-метилбутанол-2 2-метилбутен-2

3) дегалогенирование галогеналканов:



2, 3 – дихлорбутан бутен – 2

4) дегидрирование алканов: при нагревании алканов в присутствии катализатора оксида хрома (III) Cr_2O_3 происходит отщепление молекулы водорода и образуются алкены:



Химические свойства

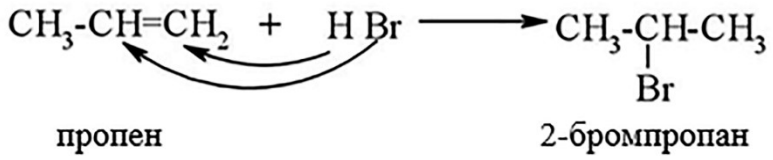
Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Многие реакции алкенов протекают по механизму электрофильного присоединения.

Реакции электрофильного присоединения – это ионные процессы, протекающие в несколько стадий. Решающей стадией таких реакций является взаимодействие электрофильного реагента с π-электронным облаком двойной связи.

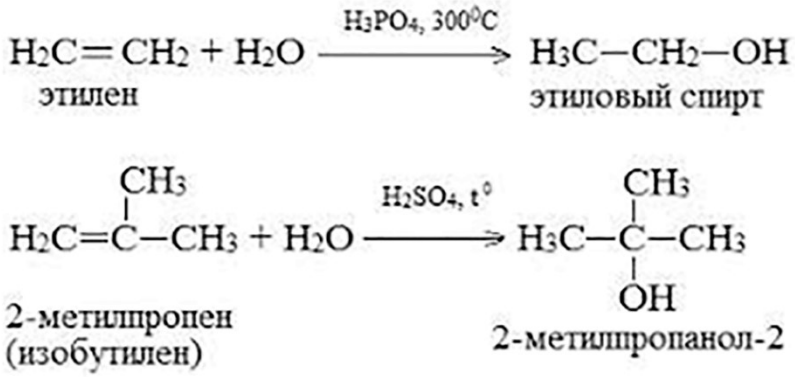
Часто в роли электрофильного реагента выступает протон H^+, образующийся при диссоциации минеральных кислот. Протон способствует образованию карбкатиона, то есть частицы с положительным зарядом на атоме углерода. На второй стадии процесса карбкатион взаимодействует с анионом, что приводит к образованию нового соединения. Обычно первая стадия идет медленнее, чем вторая.

К реакция электрофильного присоединения относят:

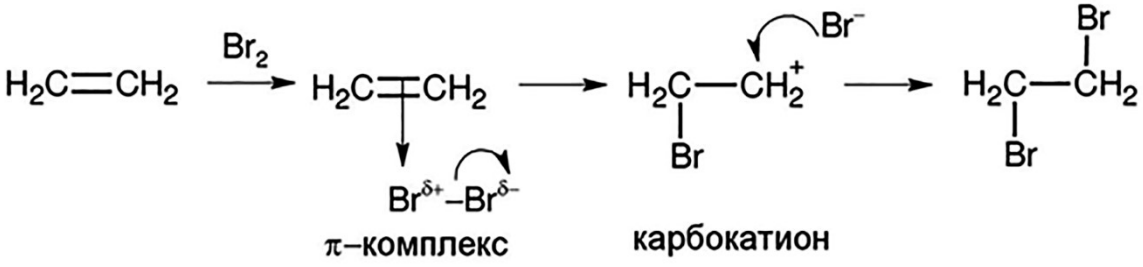
1. Гидрогалогенирование. При взаимодействии алкенов с галогеноводородами (HCl, HBr) образуются галогеналканы. По правилу Марковникова, при присоединении галогеноводородов к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизованному атому углерода, а галоген – к другому, связанному с первым двойной связью.



2. Гидратация. При взаимодействии алкенов с водой в присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной) образуются спирты. Минеральные кислоты выполняют роль катализаторов и являются источниками протонов. Реакция идёт по правилу Марковникова:



3. Галогенирование. Алкены при обычных условиях присоединяют галогены, особенно легко хлор и бром. При добавлении к алкену брома (в виде бромной воды) бурая окраска брома быстро исчезает. Эта реакция является качественной для обнаружения двойной связи:



4. Гидрирование (восстановление). При взаимодействии с водородом в присутствии активных катализаторов, таких как платина, палладий и никель, алкены образуют алканы:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{этан}}{CH_3{-}CH_3}$$

5. Присоединение серной кислоты. В результате данной реакции образуются алкилсерные кислоты (кислые эфиры серной кислоты):

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2 = CH_2} + HOSO_2OH \rightarrow \underset{\text{этилсерная кислота}}{CH_3 - CH_2 - OSO_2OH}$$

6. Окисление. Алкены легко подвергаются действию различных окислителей. В зависимости от условий окисления образуются разные продукты.

1) в самых *жёстких условиях,* при сжигании на воздухе, алкены превращаются в диоксид углерода и воду:

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

2) в более *мягких условиях* окисление идет по месту двойной связи; осторожное окисление щелочным раствором перманганата калия приводит к двухатомным спиртам – гликолям; эта реакция носит имя Е. Е. Вагнера; реакция протекает быстро на холоде и является качественной пробой на двойную связь:

$$\underset{\substack{\text{пропен}\\\text{(пропилен)}}}{3CH_3{-}CH{=}CH_2} + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\text{пропан-1,2-диол}\\\text{(1,2-пропиленгликоль)}}}{3CH_3{-}CHOH{-}CH_2OH} + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

3) при окислении перманганатом калия в кислой среде или хромовой смесью происходит полный разрыв двойной связи с образованием продуктов окисления; эту реакцию называют окислительным расщеплением двойной связи:

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 \xrightarrow{[O]} 2CH_3 - COOH$$

бутен-2 уксусная кислота

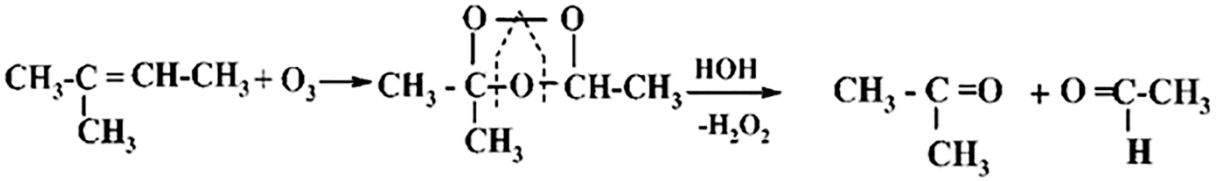
4) каталитическое окисление кислородом воздуха в присутствии катализатора и при нагревании, приводит к образованию α-оксидов, имеющих большое значение в органическом синтезе; например, получают важный технический продукт – этиленоксид:

$$2CH_2 = CH_2 + O_2 \rightarrow 2CH_2 - CH_2 \quad (O)$$

этилен кислород этиленоксид

7. Озонирование. Алкены легко реагируют с озоном, образуя продукты присоединения – циклические пероксиды, называемые озонидами. Озониды очень неустойчивы, легко взрываются. Обычно их не выделяют, а сразу после получения разлагают водой.

Так, при озонировании 2-метилбутена-2 сначала образуется его озонид, затем при разложении водой – кетон и альдегид:



2-метилбутен-2 озон озонид ацетон ацетальдегид

8. Полимеризация. Молекулы алкенов могут вступать во взаимодействие друг с другом. Молекулы алкена, вступающие в реакцию полимеризации называются **мономерами**. Соединения, состоящие из большого числа мономеров называют **полимерами**.

Полимеры получили широкое применение в промышленности. Путём полимеризации из этилена получают полиэтилен:

$$nCH_2 = CH_2 \rightarrow (-CH_2 - CH_2-)_n$$

Применение алкенов

Этилен в медицине используют в качестве обезболивающего средства. В смеси с кислородом этилен применялся для наркоза вплоть до середины 1980-х гг. в СССР и на ближнем Востоке [9].

Продукт полимеризации этилена – полиэтилен широко применяют в быту и технике в виде посуды, плёнок, изоляции электропроводок. Из полиэтилена высокой плотности изготавливают: пробирки, стерилизаторы, пипетки, штоки и уплотнители для шприцов.

Полипропилен – продукт полимеризации пропена значительно прочнее полиэтилена, поэтому его используют при изготовлении различных изделий для химических производств: труб, деталей аппаратуры.

При изготовлении корпусов ингаляторов, специальных трубок и шлангов, цилиндров для медицинских шприцов используют определённые сорта полипропилена, полистирола, сополимера стирола и акрилонитрила, отвечающие фармакопейным требованиям.

Контрольные вопросы

1. Опишите схему образования π-связи. Какие орбитали участвуют в её образовании?

2. Напишите формулы структурных и пространственных изомеров алкена состава C_4H_8. Назовите их.

3. Какие исходные соединения можно взять для получения 2-метилпропена?

4. Сформулируйте правило Марковникова. Объясните действие этого правила с точки зрения электронных эффектов в молекуле.

5. Как качественно обнаружить наличие двойной связи в соединении?

2.2.2 Алкадиены

Алкадиенами называются ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2}.

Строение алкадиенов. Сопряжение

Если двойные связи разделены в цепи одним или более sp^3-гибридизированными атомами углерода, то такие связи считаются **изолированными,** например, пентадиен-1,4:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$$

Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями такие же, как и у алкенов, с той разницей, что в реакции могут вступать не только одна, но и две двойные связи независимо друг от друга.

Если двойные связи разделены только одной σ-связью, то их называют **сопряженными** двойными связями. В этом случае в соединении двойные и одинарные связи чередуются, например, в бутадиене-1,3:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

Соединения с чередующимися двойными и одинарными связями называются **сопряженными.**

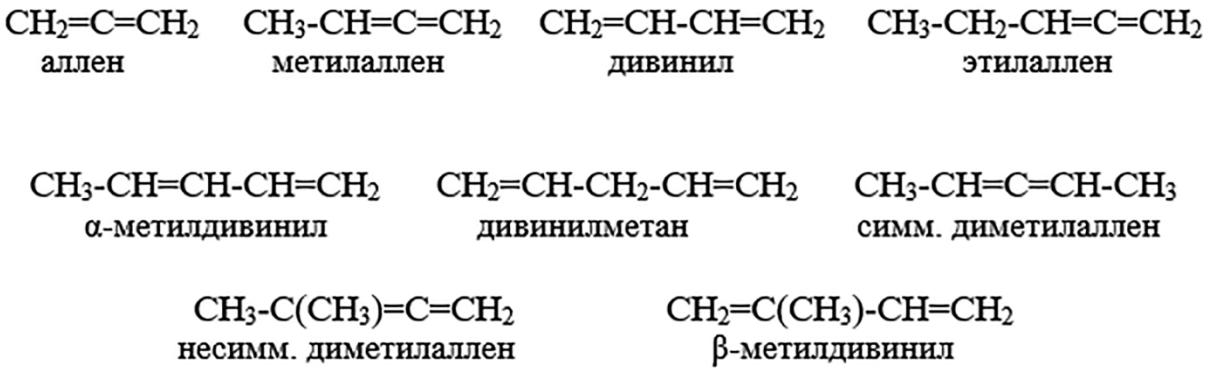
Сопряжение – это образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибридизованных p_z-орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями.

Простейшим сопряженным алкадиеном является бутадиен-1,3. Все четыре атома углерода в бутадиене-1,3 находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Они лежат в одной плоскости и составляют σ-скелет молекулы. Негибридизированные p_z-орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости σ-скелета и параллельны друг другу, что создает условия для их взаимного перекрывания. При перекрывании четырех p_z-орбиталей происходит образование

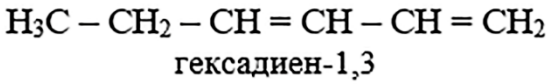
единого π-электронного облака, то есть сопряжение двух двойных связей. В сопряженной системе π-электроны делокализованы. В результате образования сопряженной системы происходит частичное выравнивание длин связей: одинарная становится короче, а двойная – длиннее. За счет эффекта сопряжения теплота гидрирования сопряженных диенов меньше, чем соответствующих диенов с изолированными двойными связями.

Номенклатура

Особенности составления названия диеновых углеводородов по **рациональной номенклатуре** зависят от взаимного размещения кратных связей в молекуле. Если двойные углерод-углеродные связи в соединении являются кумулированными или сопряженными, то вещество считают производным аллена или дивинила соответственно. Если двойные связи изолированные, то есть если между ними расположены две и более одинарных, то вещества именуют как производные метана или этана, кратные связи при этом находятся в заместителях:

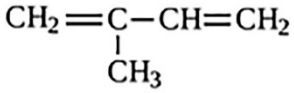


По **заместительной номенклатуре** о наличии двух двойных связей в молекуле алкадиена говорит суффикс -**диен**. Для указания положения каждой двойной связи главную углеродную цепь нумеруют так, чтобы в неё входили обе двойные связи, а атомы углерода, связанные двойными связями, получили наименьшие номера:



гексадиен-1,3

Для некоторых алкадиенов продолжают использоваться тривиальные названия, например **изопрен** (2-метилбутадиен-1,3), продуктом полимеризации которого является каучук:

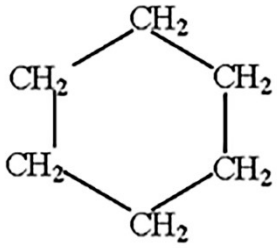


2–метилбутадиен–1,3

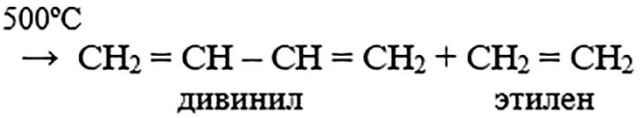
Способы получения

Бутадиен-1,3 (дивинил) – наиболее важный представитель гомологического ряда сопряженных диенов.

1. Дивинил получают **по способу,** разработанному **Н. Д. Зелинским**, который состоит в пропускании паров циклогексана над раскаленной проволокой:

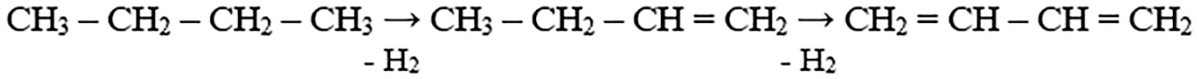


циклогексан



дивинил этилен

2. Бутадиен-1,3 получают из попутного **нефтяного газа** или используют бутановую фракцию **крекинг – процесса** нефти. При температуре 600 °С происходит ступенчатое дегидрирование бутана над смешанным катализатором – оксидом хрома (III) на оксиде алюминия:



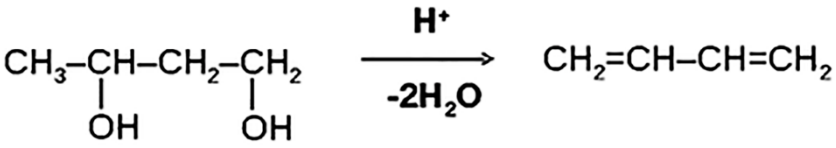
бутан бутен-1 бутадиен-1,3

3. Бутадиен-1,3 получают **по способу Лебедева.** *Для этой реакции используются смешанные катализаторы на основе оксида цинка и оксида алюминия:*

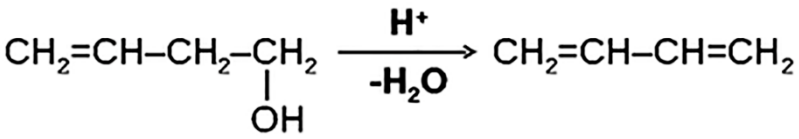
$$2C_2H_5OH \xrightarrow{440°C} CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

этанол — бутадиен-1,3

4. Дегидратация спиртов:



бутандиол-1,3 — бутадиен-1,3



бутен-3-ол-1 — бутадиен-1,3

Химические свойства алкадиенов

1. Гидрирование:

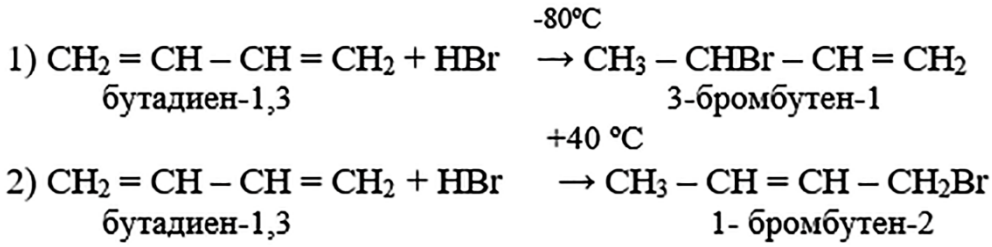
$$1)\ CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pd} CH_3-CH_2-CH=CH_2$$

бутадиен1,3 — бутен-1

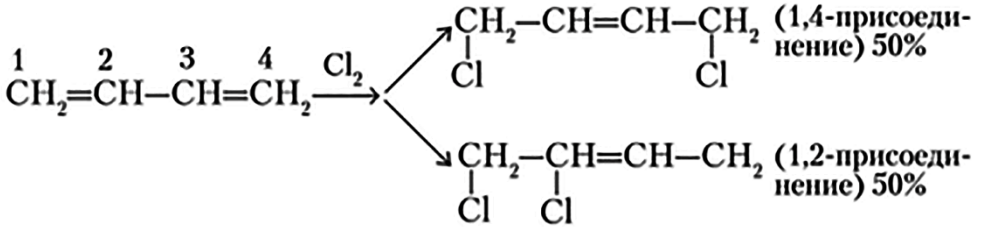
$$2)\ CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{+2C_2H_5OH+2Na} CH_3-CH=CH-CH_3$$

бутадиен-1,3 — бутен-2

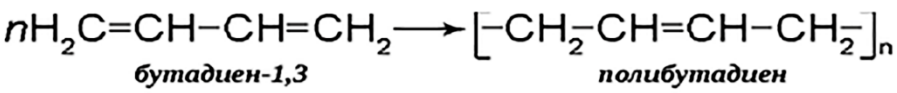
2. Гидробромирование:

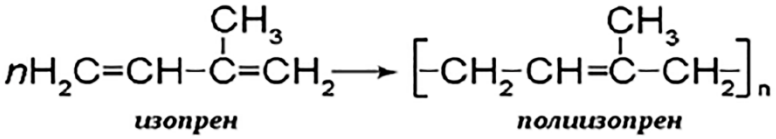


3. Присоединение галогенов. При взаимодействии хлора с бутадиеном образуется два продукта – 1,4-дихлорбутен-2 и 1,2-дихлорбутен-2:

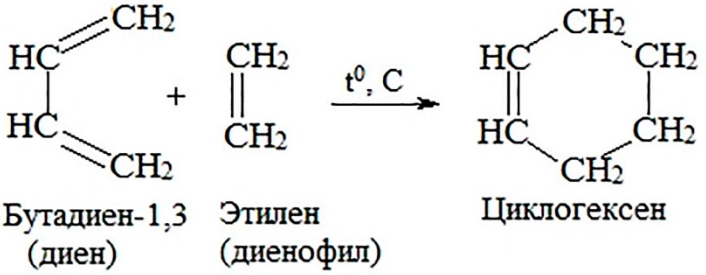


4. Полимеризация. Важнейшее свойство диенов – способность к полимеризации, которая используется для получения синтетических каучуков:



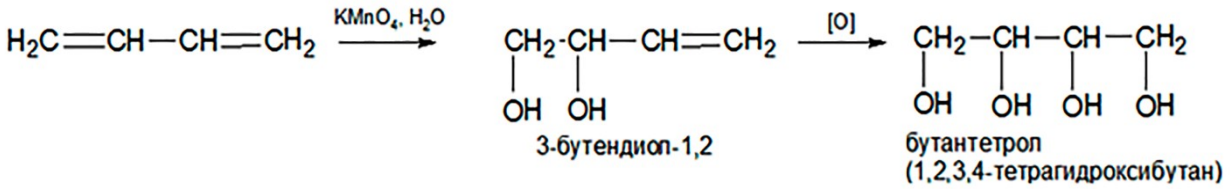


5. Диеновый синтез (реакция Дильса – Альдера). В органическом синтезе широко применяется реакция присоединения к сопряженным диенам соединений, содержащих кратные связи (так называемых диенофилов). Реакция идет как 1,4-присоединение и приводит к образованию циклических продуктов:

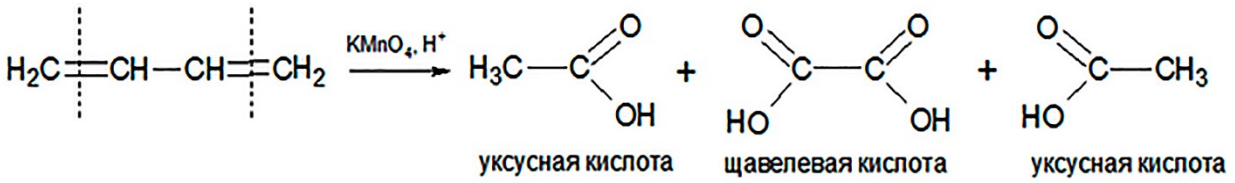


6. Окисление раствором перманганата калия ($KMnO_4$) является качественной реакцией на непредельные углеводороды. По обесцвечиванию малинового раствора $KMnO_4$ судят о присутствии в исследуемом соединении кратных С-С связей:

а) в нейтральной среде (водный раствор $KMnO_4$):



б) в кислой среде:



7. Горение (полное окисление). Алкадиены сгорают до углекислого газа и воды:

$$2C_4H_6 + 11O_2 \rightarrow 8CO_2 + 6H_2O$$

Применение алкадиенов

Полиизопрен является натуральным каучуком, который получают из млечного сока (латекса) некоторых тропических растений – каучуконосов. Как натуральные, так и синтетические каучуки находят широкое применение для изготовления изделий медицинского и санитарно-гигиенического назначения.

Медицинские перчатки традиционно изготавливаются из **латекса** (эмульсия частиц каучука в водном растворе). Существуют природные или синтети-

ческие каучуки. Натуральный латекс более чем на 60 % состоит из полиизопреновых частиц, что позволяет считать полиизопреновые перчатки наиболее близкими по своим свойствам к обычным латексным.

Поршни для медицинских шприцов изготовляют из высококачественной натуральной (натуральный каучук) и искусственной (силиконовый каучук) резины.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «сопряжение». Какое строение должен иметь алкадиен, чтобы образовать сопряженную систему?

2. Напишите структурные формулы алкадиенов состава C_6H_{10} с 1,3-, 1,4- и 2,4- расположением двойных связей.

3. Какие продукты получаются в результате взаимодействия 2-метилпентадиена-1,3 с хлороводородом? Назовите их.

4. Какие продукты получаются при взаимодействии 2-метилгексадиена-1,3 с бромом? Назовите их.

5. Напишите схему полимеризации хлоропрена.

2.2.3 Алкины

Алкинами называются ненасыщенные углеводороды, имеющие в своём составе одну тройную связь. Общая формула алкинов $C_nH_{2n–2}$. Простейшим представителем алкинов является ацетелен C_2H_2, поэтому их часто называют ацетиленовыми углеводородами.

Физические свойства

По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Низшие алкины C_2 – C_4 представляют собой газы, C_5 – C_{16} – жидкости, высшие – твёрдые вещества. Температуры кипения и плавления алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Физические свойства некоторых алкинов

Органические вещества	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
Этин (ацетилен)	$HC{\equiv}CH$	–84	–81
Пропин (метилацетилен)	$CH_3\text{-}C{\equiv}CH$	–23	–103
Бутин-1	$C_2H_5\text{-}C{\equiv}CH$	+9	–123
Бутин-2	$CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3$	+27	–32
Пентин-1	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CH$	+40	–98
Пентин-2	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3$	+56	–101

Растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем растворимость алкенов и алканов.

Строение тройной связи

Первая картина наглядного строения тройной связи была дана в теории валентных связей.

В образовании тройной связи участвуют три пары обобщенных электронов (шестиэлектронная связь). Углеродные атомы, образующие тройную связь, находятся в состоянии sp-гибридизации. Каждый из них образует две σ-связи, направленные под углом 180 °. Две негибридизованные p-орбитали каждого углеродного атома расположены под прямым углом друг к другу. Они попарно перекрываются, образуя две π-связи, расположенные в двух взаимно

перпендикулярных плоскостях. Тройная связь представляет собой сочетание одной σ-связи и двух π-связей.

При образовании тройной связи атомы углерода сближаются ещё больше, чем при образовании двойной связи. Длина тройной углерод – углеродной связи составляет 0,120 нанометров (рис. 3.5).

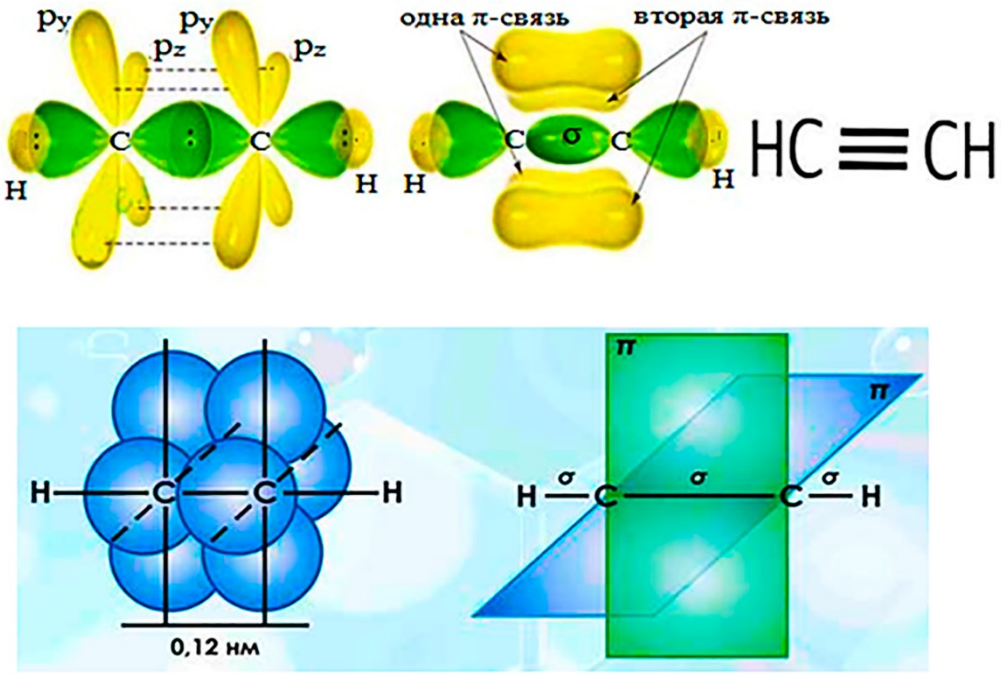


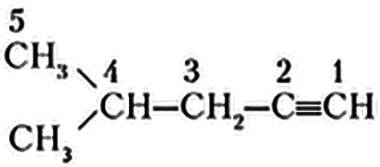
Рисунок 3.5 – Строение тройной связи

Изомерия

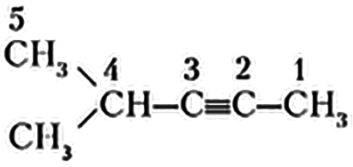
Изомерия алкинов обусловлена строением углеродной цепи и положением тройной связи. В этом у них сходство с алкенами. Но для ацетиленовых углеводородов невозможно существование *цис-транс*-изомеров, так как две σ-связи, образованные углеродным атомом в состоянии *sp*-гибридизации, направлены под углом 180 °, то есть лежат на одной прямой. Все четыре атома, составляющие ацетилен, находятся на одной линии – молекула линейна.

Номенклатура

Принцип построения названия алкинов тот же, что и алкенов. По рациональной номенклатуре соединения рассматриваются как производное ацетилена. По современной заместительной номенклатуре названия алкинов имеют окончание -**ин**. При составлении названия выбор главной цепи и начало нумерации определяет тройная связь, то есть атомы связанные тройной связью должны получать наименьшие номера:



изобутилацетилен
4-метилпентин-1



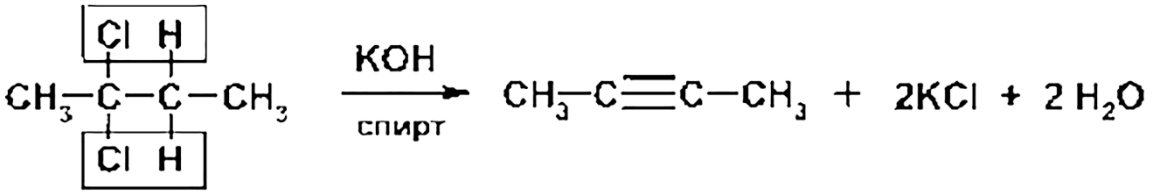
метилизопропилацетилен
4-метилпентин-2

Наиболее часто встречающиеся радикалы алкинов имеют названия:

$CH \equiv C$ – **этинил**; $CH \equiv C - CH_2$ – **пропин-2-ил (пропаргил)**

Способы получения

1. Дегидрогалогенирование дигалогензамещенных алканов, содержащих атомы галогена либо у двух соседних атомов углерода, либо у одного и того же атома углерода. Реакция идёт через промежуточное образование галогензамещенного алкена. Отщепление галогеноводорода происходит под действием спиртового раствора гидроксида калия или гидроксида натрия:



2,2-дихлорбутан бутин-2

2. Из алкилгалогенидов и ацетиленидов натрия или магния:

а) $CH \equiv C - Na + CH_3I \rightarrow CH \equiv C - CH_3 + NaI$

ацетиленид натрия — иод-метан — пропин-1 — иодид натрия

б) $CH \equiv C - MgBr + Br - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH \equiv C - CH_2 - CH_3 + MgBr_2$

ацетиленид магний бром — бромэтан — бутин-1 — бромид магния

3. Ацетилен получают **термическим крекингом** или **электрокрекингом** метана:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500°C} CH \equiv CH + 3H_2$$

Из гомологов метана ацетилен образуется при более низкой температуре (1200 °С).

4. Окислительный пиролиз – сожжение метана с недостаточным количеством воздуха:

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500°C} 2CH \equiv CH + 2CO + 10H_2$$

5. Ацетилен образуется при **сухой перегонке** многих органических веществ, всегда содержится в светильном газе (смесь водорода (50 %), метана (34 %), угарного газа и других горючих газов) каменноугольного происхождения (коксовый газ).

6. Прокаливанием угля в смеси с оксидом кальция в электрических печах получают карбид кальция, при разложении которого водой образуется ацетилен:

$$3C + CaO \xrightarrow{2500°C} CaC_2 \xrightarrow{2H_2O} CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

Химические свойства

Для алкинов, имеющих ацетиленовый атом водорода, характерны реакции присоединения по тройной связи и реакции замещения этого водорода на другие группы.

1. Реакции электрофильного присоединения. Данные реакции протекают аналогично соответствующим реакциям алкенов, но в две последовательные стадии. Механизм на примере реакции ацетилена с бромоводородом можно представить схемой:

$$CH \equiv CH \xrightarrow{H^+} CH_2 = C^+ - H \xrightarrow{Br^-} CH_2 = CHBr \xrightarrow{H^+} CH_3 - CH^+Br \xrightarrow{Br^-} CH_3 - CHBr_2$$

ацетилен — 1-бромэтен — 1,1-дибром этан

2. Реакция нуклеофильного присоединения. Примером реакции нуклеофильного присоединения является реакция взаимодействия ацетилена с циановодородом:

$$CH \equiv CH \xrightarrow{{}^-CN} CH = CH - CN \xrightarrow{H^+} CH_2 = CH - CN$$

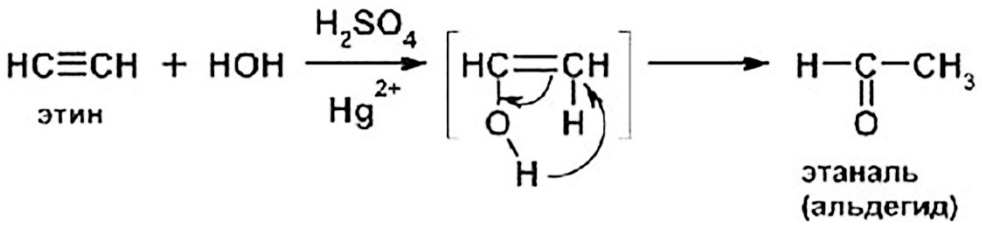
ацетилен — акрилонитрил

3. Галогенирование. Обесцвечивание бромной воды – качественная реакция на кратную связь:

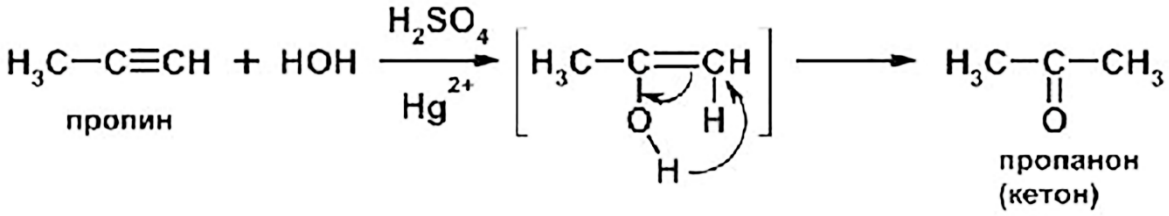
$$CH \equiv CH \xrightarrow{Br_2} BrCH = CHBr \xrightarrow{Br_2} Br_2CH - CH - Br_2$$

ацетилен — 1,2-дибромэтен — 1,1,2,2 – тетрабромэтан

4. Гидратация. Реакция протекает легче, чем для алкенов. Катализатором служит разбавленная серная кислота и соли ртути (II). Эта реакция была открыта М. Г. Кучеровым (1881). Первоначально образуется неустойчивый продукт с гидроксильной группой у атома углерода, связанного двойной связью – виниловый спирт, который изомеризуется в ацетальдегид:



Из пропина тем же способом можно получить кетон:



5. Реакции замещения:

а) под действием **сильных оснований** (амидов щелочных металлов в жидком аммиаке) идёт замещение водорода щелочным металлом и образуется ацетиленид:

$$HC \equiv CH + NaNH_2 \rightarrow HC \equiv C - Na + NH_3\uparrow$$

ацетилен — амид натрия — ацетиленид натрия — аммиак

б) при действии **магнийорганических соединений** образуются магнийацетилениды:

$$HC \equiv CH + CH_3MgI \rightarrow HC \equiv C - MgI + CH_4$$

ацетилен — метил-магнийиод — ацетиленид магнийиод — метан

в) **качественной реакцией** на атом водорода при тройной связи является образование ацетиленида серебра, а также ацетиленида меди (I); при пропускании ацетилена через аммиачные растворы нитраты серебра или хлорида меди (I) образуются характерные осадки: $AgC \equiv CAg$ белого цвета и $CuC \equiv CCu$ красно - бурого цвета; в сухом состоянии они взрывчатые.

$$\underset{\text{ацетилен}}{CH \equiv CH} + 2Ag(NH_3)_2OH \rightarrow \underset{\substack{\text{ацетиленид}\\ \text{серебра}}}{Ag - C \equiv C - Ag} + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$$

$$\underset{\text{пропин}}{CH_3 - C \equiv CH} + Cu(NH_3)_2OH \rightarrow \underset{\text{метилацетиленид меди}}{CH_3 - C \equiv C - Cu} + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

г) взаимодействие ***с гидридом натрия*** *(сильное основание):*

$$\underset{\text{пропин}}{2CH_3 - C \equiv CH} + \underset{\substack{\text{гидрид}\\ \text{натрия}}}{2NaH} \rightarrow \underset{\substack{\text{метилацетиленид}\\ \text{натрия}}}{2CH_3 - C \equiv C - Na} + H_2\uparrow$$

Таким образом, реакции замещения указывают на способность алкинов проявлять слабые кислотные свойства.

6. Окисление. Алкины легко окисляются различными окислителями, в частности перманганатом калия:

$$\underset{\text{бутин-2}}{CH_3 - C \equiv C - CH_3} \xrightarrow{[O];\ H_2O} \underset{\text{уксусная кислота}}{2CH_3 - COOH}$$

7. Восстановление (гидрирование). Реакция протекает в присутствии катализаторов: платины, палладия или никеля.

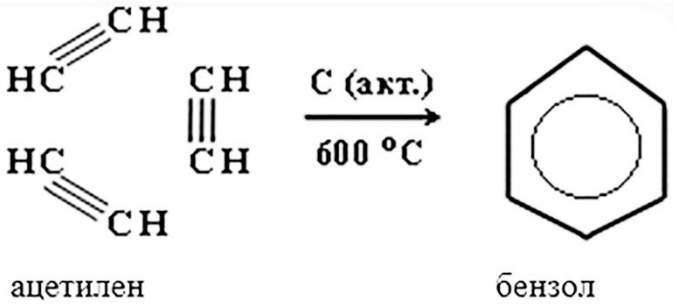
$$\underset{\text{пропин}}{CH_3 - C \equiv CH} \xrightarrow{+H_2} \underset{\text{пропен}}{CH_3 - CH = CH_2} \xrightarrow{+H_2} \underset{\text{пропан}}{CH_3 - CH_2 - CH_3}$$

8. Полимеризация. В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причём в зависимости от условий образуются различные продукты:

а) под действием водного раствора хлорида меди (I) и хлорида аммония ацетилен димеризуется, давая винилацетилен, обладающий большой реакционной способностью:

$$CH \equiv CH + CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH - C \equiv CH$$

б) при пропускании ацетилена над активированным углем при температуре 600 °С образуется бензол (Зелинский Н. Д., Казанский Б. А.):



ацетилен бензол

Применение алкинов

При горении **ацетилена** в кислороде выделяется большое количество тепла, и температура пламени достигает 3 000 °С. На этом основано применение ацетилена для резки и сварки металлов.

Ацетилен является исходным продуктом для многих важнейших химических производств. Например, из ацетилена получают различные галогенопроизводные, являющиеся хорошими растворителями.

Ацетилен важен в производстве уксусной кислоты, которая широко используется в ряде промышленных синтезов. Из ацетилена получают синтетический каучук.

Общая анестезия предполагает применение алкинов. Ацетилен является одним из тех газов, которые используются при ингаляционном наркозе. Но повсеместное его применение в этом качестве осталось в прошлом. Сейчас появились более современные и безопасные способы анестезии.

Ацетилен и бутиловый спирт – сырьё для получения **винилбутилового эфира,** который является основой бальзама Шостаковского (винилин).

Активное вещество поливинокса – **поливинилбутиловый эфир,** проявляет противомикробное, противовоспалительное, репаративное действие. Винилин – бальзам, который назначают для лечения ран и язвенных поражений,

заболеваний желудочно-кишечного тракта. Антисептическое действие бальзама Шостаковского обусловлено способностью активного вещества вызывать коагуляцию белка, что приводит к гибели патогенов.

Из **винилацетилена** и ацетона советский химик, академик И. Н. Назаров получил универсальный карбинольный клей, в годы войны широко применявшийся для ремонта военной техники. А позже, продолжая исследования винилацетилена, И. Н. Назаров получил известный обезболивающий препарат **промедол.** Промедол назначают в акушерской практике с целью обезболивания родов и в качестве легкого стимулятора родовой деятельности. Промедол – анальгезирующее наркотическое средство с противошоковым, спазмолитическим и снотворным действием.

Контрольные вопросы

1. Напишите структурные формулы 4,4-диметилпентина-2 и 3-метилбутина-1. Назовите их по радикало-функциональной номенклатуре.

2. Напишите структурные формулы алкинов состава C_5H_8 и назовите их. Какими изомерами они являются?

3. Опишите схему образования тройной связи. Какие орбитали участвуют в образовании π-электронного облака?

4. Напишите схемы реакций получения пропина из соответствующих дигалогеналканов.

5. Напишите схемы реакций взаимодействия 3-метилбутина-1 с избытком бромоводорода. Назовите промежуточный и конечный продукты.

ТЕМА 3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

3.1 Бензол и его гомологи

Название **ароматические** соединения возникло для группы веществ, которые были выделены из природных источников, в основном из приятно пахнущих растительных смол и бальзамов, еще в начале XIX в. В дальнейшем это название укрепилось за большим семейством органических соединений, обладающих общими признаками строения и химических свойств. Эти общие признаки, отличающие их от других классов органических соединений, объединяются понятием **ароматичности.**

Среди ароматических соединений наибольшее значение имеют вещества, в молекулах которых содержатся одно или несколько бензольных колец. Структурным родоначальником этих веществ служит углеводород бензол C_6H_6. Углеводороды бензольного ряда носят общее название – арены. Общая формула аренов – C_nH_{2n-6}.

Физические свойства

Первые члены гомологического ряда бензола – бесцветные жидкости со специфическим запахом. Плотность их меньше единицы, то есть они легче воды.

В воде они не растворимы, но хорошо растворяются в органических растворителях и смешиваются с ними в любых соотношениях: многие из них хорошо перегоняются с водяным паром. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ.

Все арены горят сильно коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах [5].

Пары и жидкости токсичны, некоторые вещества канцерогенны (являются возбудителями раковых заболеваний), при работе с ними требуется осторожность.

Таблица 3.1 – Физические свойства некоторых аренов

Соединение	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
Бензол	80,1	+5,5
Толуол	110,5	–95
Этилбензол	136,2	–94
Ксилол (диметилбензол) *о-* *м-* *п-*	 144,4 139,1 138,4	 –25 –47 +13
Пропилбензол	159,2	–99
Кумол (изопропилбензол)	152,4	–96
Стирол (винилбензол)	145,0	–31
Фенилацетилен	142,0	–45

Строение бензола. Ароматичность

Бензол C_6H_6 – простейший представитель ароматических углеводородов, который открыт Фарадеем в 1825 г. в светильном газе. В 1845 г. Гофман выделил его из каменноугольной смолы.

Из многочисленных формул строения, предлагавшихся для бензола в 60-х гг. XIX в., наиболее удачной оказалась формула Кекуле (1865), согласно которой бензол представляет собой циклогексатриен-1, 3, 5 – шестичленный циклический углеводород с тремя сопряженными двойными связями. Такая структура правильно отразила равноценность всех шести атомов углерода бензола и некоторые другие особенности этого вещества. Однако, формула Кекуле не могла объяснить, почему бензол не обладает свойствами ненасыщенного углеводорода: не обесцвечивает бромную воду и щелочной раствор перманганата калия.

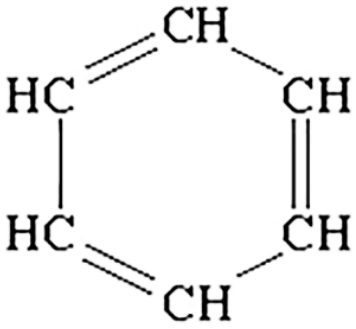


Рисунок 3.1 – Формула Кекуле

Для бензола и его производных характерны термическая устойчивость (бензол не разлагается при нагревании почти до 900 °С), лёгкость образования. Ароматическое ядро оказывает специфическое влияние на свойства связанных с ним заместителей.

Реальная молекула бензола обладает меньшей энергией, чем если бы она представляла собой циклогексатриен, где электроны жестко закреплены в двойных и простых связях. По современным представлениям молекула бензола является правильным плоским шестиугольником. Все шесть атомов углерода находятся в sp^2-гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует σ-связи с двумя атомами углерода и одним атомом водорода, лежащим в плоскости цикла. Валентные углы между тремя σ-связями равны 120 °. Таким образом атомы углерода образуют σ-скелет молекулы (рис. 3.2).

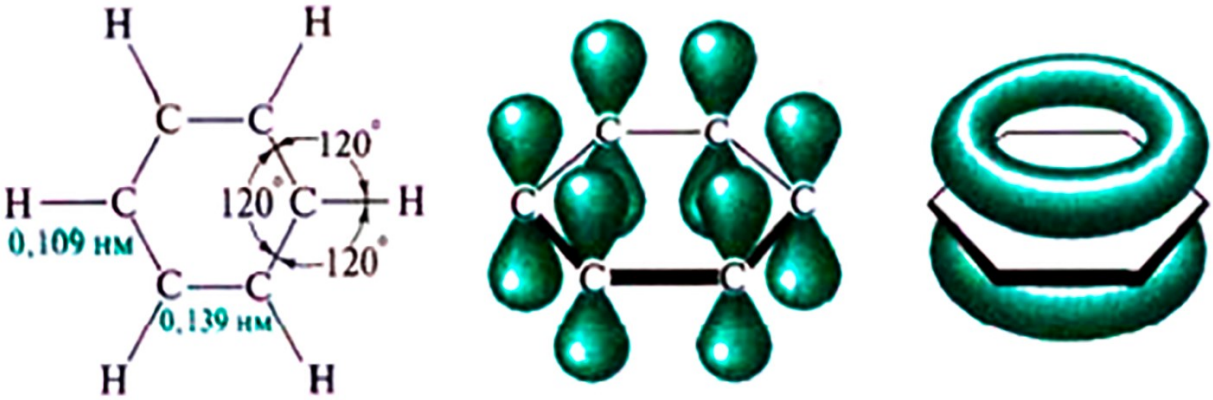


Рисунок 3.2 – Строение молекулы бензола

Каждый атом углерода в молекуле бензола имеет одну негибридизованную *p*-орбиталь. Шесть этих орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ-скелету и параллельно друг другу. При их взаимном перекрывании образуется единое π-электронное облако, то есть осуществляется круговое сопряжение. В результате все связи между атомами углерода в бензоле выровнены и имеют длину 0,139 нанометров. Эта величина является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах (0,154 нанометров) и длиной двойной связи в алкенах (0,133 нанометра).

Круговое сопряжение в цикле дает выигрыш в энергии, составляющий 150 кДж/моль. Эта величина энергии составляет **энергию сопряжения** или **энергию делокализации.** Именно такое количество энергии нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола. Вид формулы с делокализованными связями представлен на рисунке 3.3.

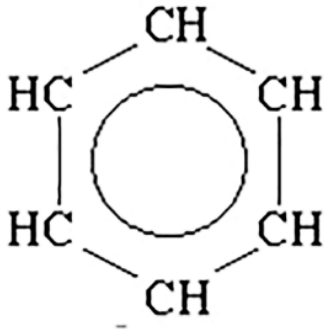


Рисунок 3.3 – Формула бензола с делокализованными связями

Совокупность свойств бензола принято называть проявлением ароматичекого характера, или **ароматичности.**

Согласно **правилу Хюккеля,** ароматические молекулы должны иметь плоский циклический σ-скелет и число обобщенных π-электронов, равное (4п+ +2), где п = 0, 1, 2, 3, и т. д. Только в этом случае молекула будет обладать ароматическим характером.

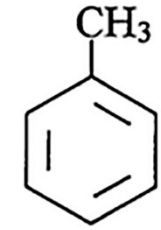
Номенклатура и изомерия

Арены можно разделить на две группы – производные бензола и арены с конденсированными ядрами.

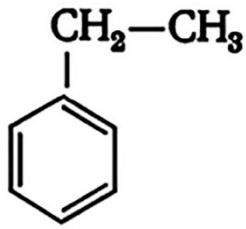
Производные бензола, которые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода бензола алкильными радикалами, называют **гомологами бензола.**

Первым членом гомологического ряда ароматических углеводородов является бензол, который при составлении названий по заместительной номенклатуре принимается за родоначальную структуру. Заместители обозначаются в виде префиксов с указанием их местоположения в бензольном ядре.

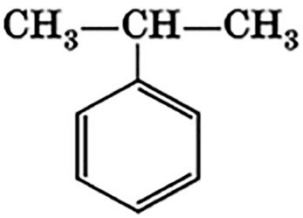
В ряду аренов сохранились тривиальные названия:



метилбензол
(толуол)

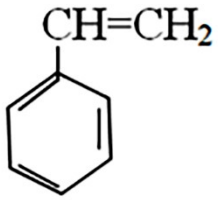


этилбензол

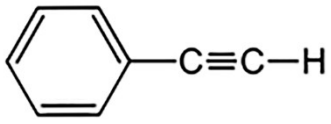


изопропилбензол
(кумол)

Существуют производные бензола с ненасыщенными боковыми цепями:



винилбензол
(стирол)



этинилбензол
(фенилацетилен)

Общее название ароматических радикалов – **арилы.** Примеры названий радикалов:

1. C_6H_5 – фенил.
2. $C_6H_5CH_2$ – бензил.
3. C_6H_4 – фенилен (*о-, м-, п-*).

4. C_6H_5CH – бензилиден.

5 $CH_3C_6H_4$ – толил *(о-, м-, п-*).

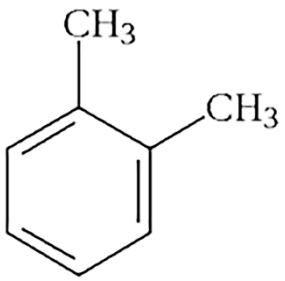
Названия фенил, фенилен происходят от старинного названия бензола – **фен.**

Структурная изомерия в гомологическом ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в ядре.

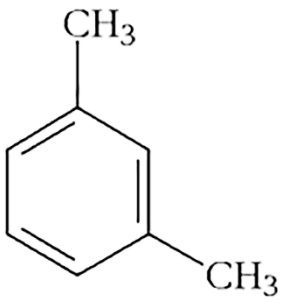
Монозамещенные производные бензола не имеют изомеров положения, так как все атомы в бензольном ядре равноценны.

Дизамещенные производные существуют в виде трех изомеров, различающихся взаимным расположением заместителей.

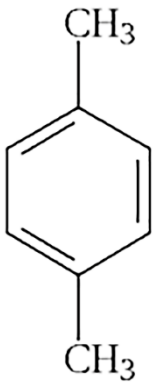
Положение заместителей указывают цифрами или приставками: о*рто – (о-), мета – (м-), пара – (п -).* Например, *орто* – ксилол (положение метильных заместителей рядом, то есть у соседних углеродных атомов цикла бензола).



о-ксилол
(1,2-диметилбензол)



м-ксилол
(1,3-диметилбензол)



п-ксилол
(1,4-диметилбензол)

Мезомерный эффект. Правила замещения в производных бензола

Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов. В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие **эффекта сопряжения,** или

мезомерного эффекта. Химические свойства аренов определяются наличием в их молекулах сопряженной системы.

Молекула бензола является сопряженной системой с равномерным распределением электронной плотности. Однако, это равномерное распределение π-электронного облака нарушается, если в бензольное кольцо вводится какой-нибудь заместитель. Под влиянием заместителя происходит перераспределение электронной плотности в бензольном кольце. В результате этого меняется реакционная способность ароматического кольца, прежде всего в реакциях электрофильного замещения.

Заместители можно разделить на две группы в зависимости от проявляемого ими мезомерного эффекта: **электронодонорные** и **электроноакцепторные.**

Электронодонорные заместители проявляют положительный мезомерный эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе. Они являются заместителями первого рода и ориентируют атомы или группы атомов соединений, с которыми реагируют, в *орто-* или *пара-положения.* К ним относятся алкильные радикалы, групп -OH, $-NH_2$, $-NHR_2$, $-NR_2$, галогены.

Электроноакцепторные заместители проявляют отрицательный мезомерный эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. Они являются заместителями второго рода и направляют атомы и группы атомов в **мета- положение.** К мета- ориентантам относятся группы $-CF_3$, $-NO_2$, $-SO_3H$, -COOH, -CN и др.

Химические свойства бензола и его гомологов

Арены склонны к таким реакциям, в результате которых сохраняется ароматичность, то есть к реакциям замещения. Реакции окисления и присоединения осуществляются в жёстких условиях и сопровождаются нарушением ароматичности.

Арены вступают в ионные реакции, протекающие по **механизму электрофильного замещения,** *обозначаемого* S_E. Реакция начинается с возникновения π-комплекса, из которого затем образуется σ-комплекс, и завершается стабилизацией σ-комплекса за счет отщепления протона:

1) образование π-комплекса; электрофильный реагент E^+ атакует π-электронное облако ароматического кольца, и за счёт слабого электростатического взаимодействия образуется неустойчивый π-комплекс; ароматическая система при этом не нарушается;

2) образование σ-комплекса; на этой медленной стадии идёт образование ковалентной связи между электрофильной частицей и одним из атомов углерода бензольного кольца; связь образуется за счёт двух электронов кольца и сопровождается переходом одного из атомов углерода из sp^2- в sp^3-гибридное состояние, то есть он становится тетраэдрическим; ароматическая система при этом нарушается; четыре оставшиеся π-электрона распределяются между пятью атомами углерода цикла и молекулы бензола превращаются в карбкатион, или σ-комплекс;

3) отщепление протона; нарушение ароматичности энергетически не выгодно, поэтому структура σ-комплекса менее устойчива, чем ароматическая структура; для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом; при этом два электрона возвращаются в π-систему и тем самым восстанавливается ароматичность:

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду имеют большое значение для синтезов, используемых в лаборатории и промышленности. Наиболее важные из них:

1. Галогенирование. Реакция протекает в присутствии катализаторов, которыми чаще всего являются безводные галогениды алюминия и железа. В результате галогенирования образуются галогензамещенные арены. Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из неё электрофильной частицы:

$$Cl - Cl + FeCl_3 \rightarrow Cl^+[Fe\ Cl_4]^-$$

$$C_6H_6 + Cl^+[Fe\ Cl_4]^- \xrightarrow{25^\circ C} C_6H_5Cl + HCl + FeCl_3$$

бензол — хлорбензол

При действии избытка галогена могут быть получены ди- и полигалогензамещенные, вплоть до полного замещения всех атомов водорода ядра (C_6Cl_6 – гексахлорбензол, $C_6Cl_5CH_3$ – пентахлортолуол).

В отсутствии катализатора при нагревании или освещении гомологов бензола идет радикальная реакция замещения в боковой цепи. Влияние бензольного кольца на алкильные заместители приводит к замещению атома водорода у атома углерода, непосредственно связанного с ароматическим кольцом:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} C_6H_5CCl_3$$

толуол — **бензил-хлорид** — **бензилиден-дихлорид** — **бензотри-хлорид**

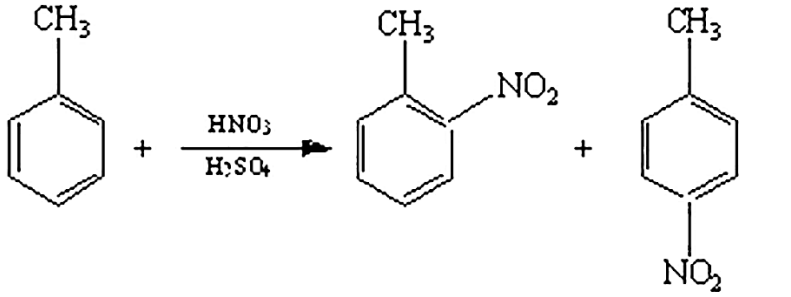
2. Нитрование. При действии на бензол смеси концентрированных азотной и серной кислот, так называемой нитрующей смеси, легко происходит реакция нитрования, замещение водорода в ядре на нитрогруппу. Атакующей электрофильной частицей в этой реакции является нитроил – катион NO_2^+, который образуется при взаимодействии азотной и серной кислот [3]:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow[H_2SO_4,\ 50°C]{} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

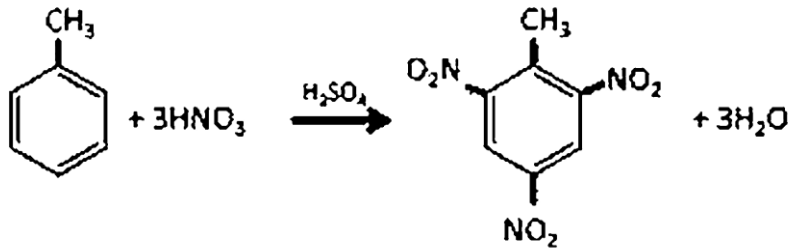
бензол — **нитробензол**

При нитровании толуола образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров, так как алкильные радикалы являются заместителями первого рода:



орто-толуол — *пара*-толуол

Нитрование толуола может привести к образованию тротила или тола (2,4,6-тринитротолуола):



толуол — 2,4,6-тринитротолуол

3. Сульфирование. *Бензол взаимодействует с дымящейся серной кислотой при комнатной температуре.* Дымящейся называется серная кислота, в которой растворен оксид серы (VI).

$$\underset{\text{бензол}}{C_6H_6} + SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4,\ 25°C} \underset{\text{бензолсульфокислота}}{C_6H_5SO_3H}$$

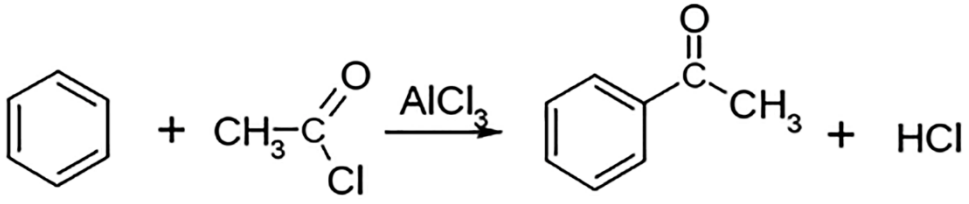
Сульфирование аренов является обратимой реакцией. При нагревании с водой в кислой среде идет десульфирование и образуется исходный арен.

4. Алкилирование. В результате этой реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола – алкилбензолов. Эта реакция известна под названием алкилирования по Фриделю – Крафтсу (1877). Алкилирование протекает в присутствии катализаторов – галогенидов алюминия. С их помощью образуется электрофильная частица:

$$CH_3 - Cl + AlCl_3 \rightarrow \mathbf{CH_3^+} + [AlCl_4]^-$$

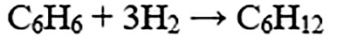
$$\underset{\text{бензол}}{C_6H_6} + \underset{\text{метилхлорид}}{CH_3Cl} \rightarrow \underset{\text{толуол}}{C_6H_5CH_3} + HCl$$

5. Ацилирование. Процесс ацилирования аренов подразумевает введение в ядро ацильной группы, в результате чего образуются кетоны:



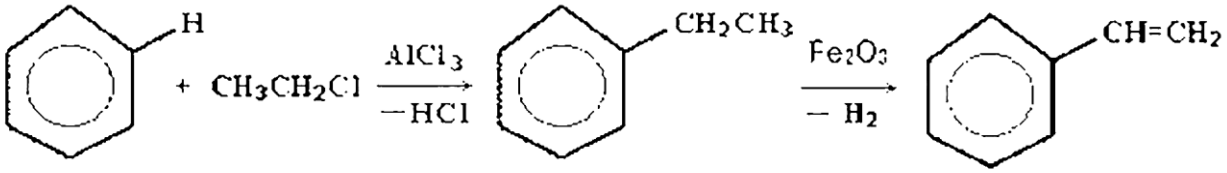
бензол — хлорангидрид уксусной кислоты — метилфенилкетон

6. Восстановление. Присоединение водорода к бензолу идёт в жёстких условиях в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Молекула бензола присоединяет три молекулы водорода и превращается в циклогексан, а гомологи бензола – в производные циклогексана:



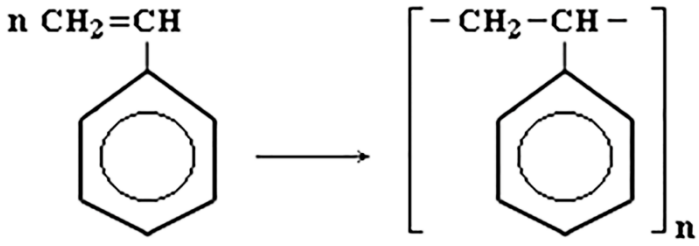
бензол циклогексан

7. Дегидрирование алкилароматических соединений:



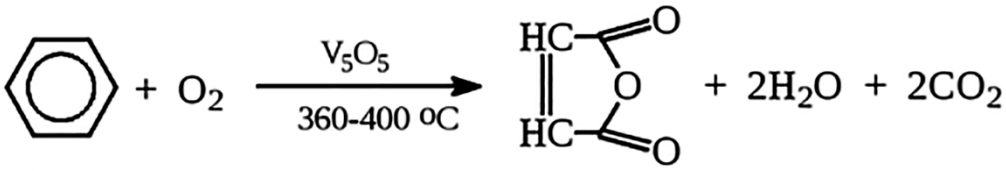
Бензол Этилбензол Стирол

8. Гомологи бензола, имеющие заместители с кратными связями, вступают в **реакции полимеризации.** Так, при полимеризации стирола образуется полистирол. Стирол может превращаться в полимер как полярной, так и радикальной полимеризацией. В обоих случаях степень полимеризации является функцией температуры: высокомолекулярный полистирол получается путем полимеризации при низкой температуре, и наоборот, по мере повышения температуры молекулярный вес полимера падает. Полимерный стирол впервые получил Симон в 1839 г.



Стирол Полистирол

9. Окисление. К окислителям бензол более устойчив, чем алканы. При действии кислорода воздуха на бензол в присутствии катализатора, оксида ванадия (V), при высокой температуре (400 °С) получается малеиновый ангидрид:



бензол — малеиновый ангидрид

При действии окислителей на гомологи бензола окислению подвергаются боковые цепи – алкильные радикалы. Боковой алкильный радикал независимо от длины углеродной цепи окисляется в карбоксильную группу. Продуктами окисления являются ароматические карбоновые кислоты:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH \xleftarrow{[O]} C_6H_5CH_2CH_3$$

толуол — бензойная кислота — этилбензол

Способы получения аренов и его гомологов

Ароматические углеводороды можно синтезировать, исходя из ароматических и неароматических соединений.

Из **неароматических** соединений арены получают несколькими способами:

1. Каталитическое **дегидрирование** циклогексана и его производных. Эта реакция открыта Н. Д. Зелинским в 1911 г. (катализатор – палладиевая чернь, 300 °С):

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

циклогексан — бензол

2. Каталитическая **дегидроциклизация** алканов отщеплением водорода с одновременным замыканием цикла. Катализатором выступает платенированный уголь при температуре 300 °С, а также оксиды хрома, молибдена, ванадия:

$$\underset{\text{гептан}}{CH_3—(CH_2)_5—CH_3} \rightarrow \underset{\text{толуол}}{C_6H_5—CH_3} + 4H_2.$$

Обе рассмотренные реакции лежат в основе ароматизации нефти.

3. Полимеризация ацетилена и его гомологов. При нагревании ацетилена до 600 ºС в присутствии активированного древесного угля происходит тримеризация ацетилена с замыканием цикла и образуется бензол. Реакция была открыта Н. Д. Зелинским и Б. А. Казанским (1922):

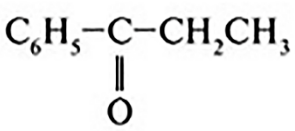
$$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

Из **ароматических** соединений арены получают следующими способами:

1. Алкилирование ароматических углеводородов галогенпроизводными и олефинами (реакция Фределя – Крафтса):

$$\underset{\text{бензол}}{C_6H_6} + \underset{\text{этилхлорид}}{CH_3 – CH_2 – Cl} \xrightarrow{AlCl_3\ (\text{обезв.})} \underset{\text{этилбензол}}{C_6H_5 – CH_2 – CH_3} + HCl$$

2. Восстановление ароматических кетонов:



$$\xrightarrow{+\,4H\ (Zn + HCl)} \underset{\text{пропилбензол}}{C_6H_5 – CH_2 – CH_2 – CH_3} + H_2O$$

фенилэтилкетон

3. Синтез Вюрца – Фиттига (1864), представляющий обработку смеси арилгалогенида и алкилгалогенида металлическим натрием:

$$\underset{\text{фенилбромид}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{этилбромид}}{BrC_2H_5} + 2Na \rightarrow \underset{\text{этилбензол}}{C_6H_5 – C_2H_5} + 2NaBr$$

4. Сплавление щелочных солей ароматических кислот со щелочью или натронной известью:

$$\underset{\substack{\text{натриевая соль}\\ \text{бензойной кислоты}}}{C_6H_5 – COONa} + NaOH \rightarrow \underset{\text{бензол}}{C_6H_6} + Na_2CO_3$$

5. Декарбоксилирование ненасыщенных ароматических кислот:

$$\underset{\text{коричная кислота}}{C_6H_5 - CH = CH - COOH} \xrightarrow{\text{нагревание}} \underset{\text{стирол}}{C_6H_5 - CH = CH_2} + CO_2$$

3.2 Соединения с конденсированными бензольными ядрами

Наиболее важные представители многоядерных ароматических соединений такого типа – нафталин, антрацен, фенантрен.

Нафталин $C_{10}H_8$ открыт в 1819 г. в каменноугольной смоле. Это бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом, легко возгоняется, не растворим в воде, легко растворим в органических растворителях.

Углеродный скелет молекулы нафталина состоит из двух бензольных ядер, сконденсированных при помощи двух общих соседних углеродных атомов (рис. 3.4).

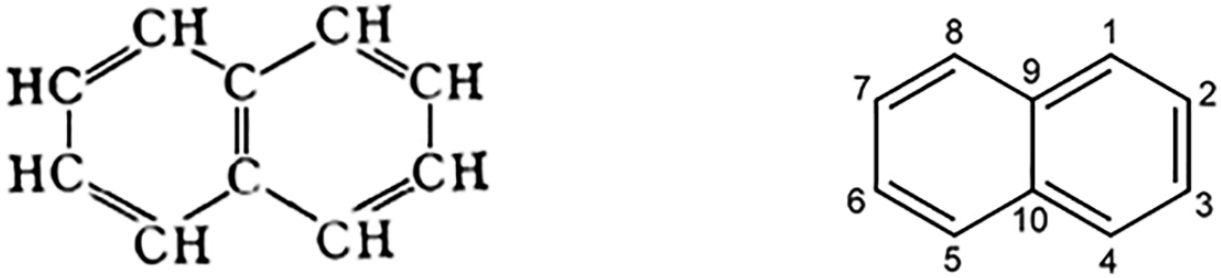


Рисунок 3.4 – Строение молекулы нафталина

В молекуле нафталина не все атомы углерода равноценны. Различают α-углеродные (положения 1, 4, 5, 8) и β-углеродные (положения 2, 3, 6, 7) атомы.

По химическим свойствам нафталин является ароматическим углеводородом и напоминает бензол, так как легко нитруется, сульфируется, взаимодействует с галогенами, вступает в реакции ацилирования (рис. 3.5).

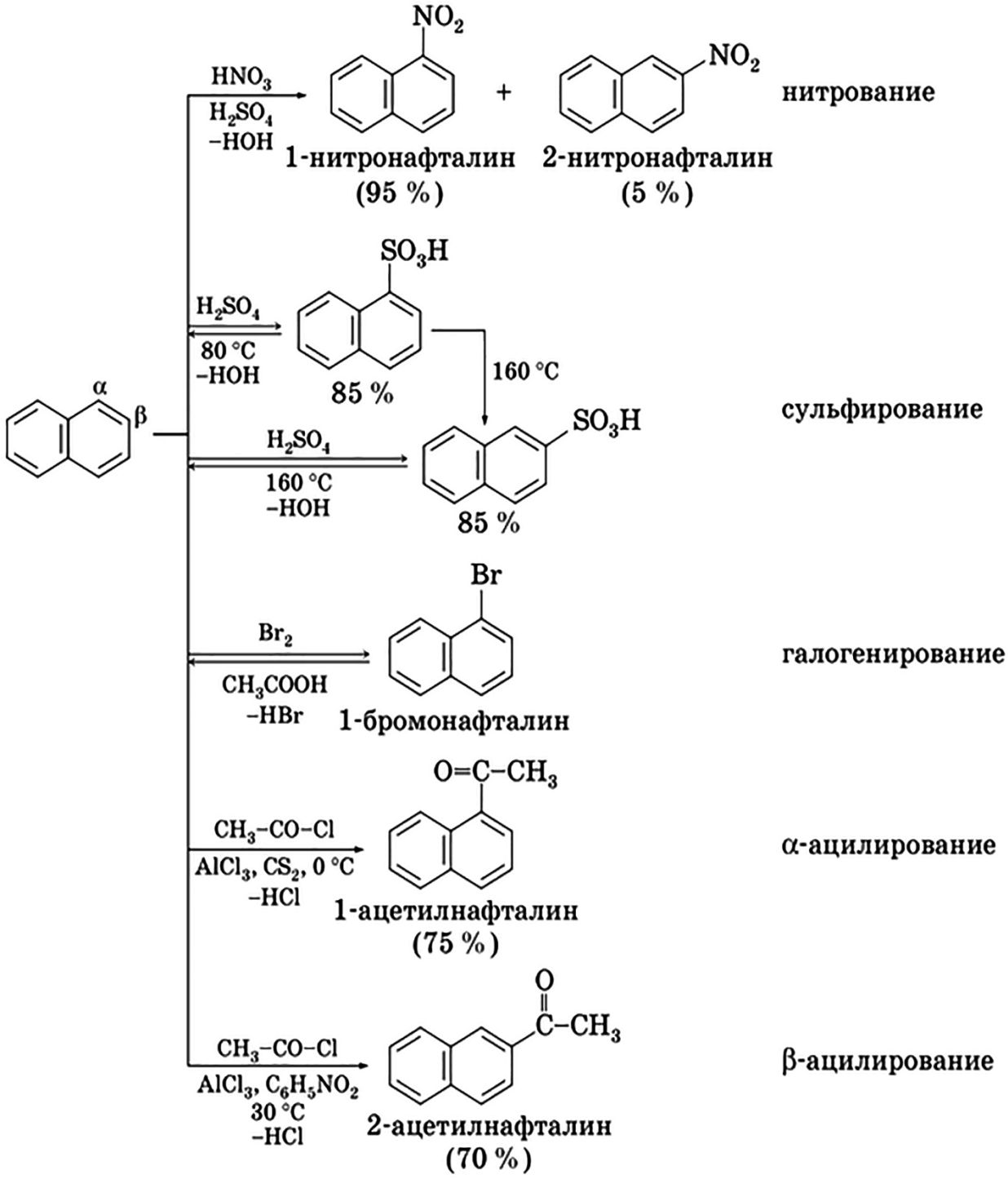


Рисунок 3.5 – Химические свойства нафталина

Антрацен $C_{14}H_{10}$ содержится в большом количестве в каменноугольной смоле, в антраценовом масле, из которого его выделяют путем кристаллизации

и очищают возгонкой. Чистый антрацен бесцветное кристаллическое вещество с голубой флуоресценцией, не растворим в воде, хорошо растворим в горячем бензоле.

Антрацен представляет собой многоядерный ароматический углеводород с тремя линейно конденсированными бензольными ядрами плоского строения (рис. 3.6).

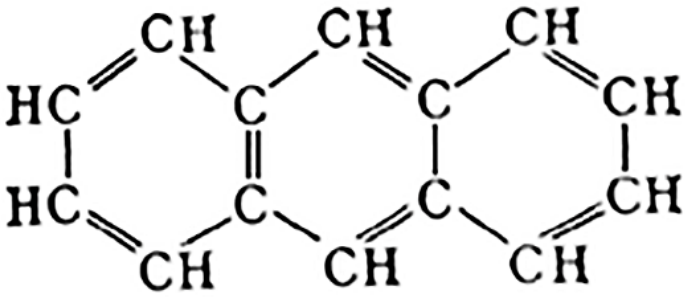
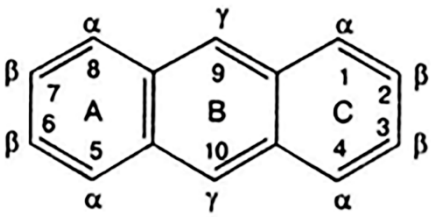


Рисунок 3.6 – Строение молекулы антрацена

В молекуле антрацена не все атомы углерода равноценны. Различают положения: α- (1, 4, 5, 8), β- (2, 3, 6, 7) и *мезо*- (9, 10). Таким образом, однозамещенные антрацены могут иметь три изомера:



По химическим свойствам антрацен сходен с нафталином и бензолом, но активнее их.

Фенантрен $C_{14}H_{10}$ изомерен антрацену, но отличается от него расположением бензольных ядер (рис. 3.7).

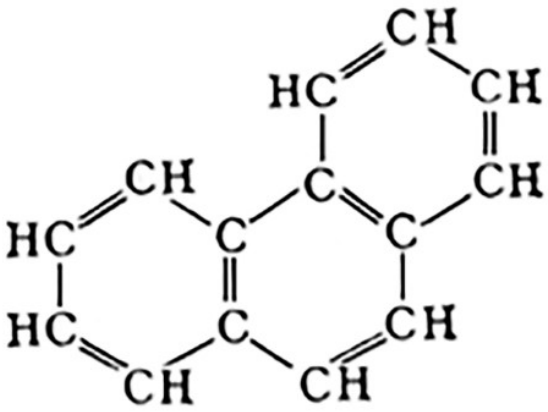


Рисунок 3.7 – Строение молекулы фенантрена

Это бесцветное кристаллическое вещество содержится в антраценовой фракции каменноугольной смолы. Фенантрен обладает ароматическим характером. По химическим свойствам он напоминает нафталин, но отличается большей ненасыщенностью. Фенантрен лежит в основе стероидов, половых гормонов, в основе витамина D.

Применение ароматических углеводородов

Главные **сырьевые источники** ароматических соединений – каменный уголь и нефть. Из продуктов коксования угля получают большое число ароматических соединений. Коксовый газ содержит около 25–35 г/м^3 ароматических углеводородов. Каменноугольная смола, полученная при высоких температурах (1 000 °С и выше), содержит до 300 различных ароматических веществ. Каменноугольную смолу перегоняют, обычно выделяя следующие фракции: лёгкое масло (содержит бензол, толуол, ксилолы, стирол, этилбензол, пиридин), среднее масло (содержит нафталин, фенол, крезолы), тяжёлое масло (содержит нафталин и его производные), антраценовое масло (содержит антрацен, фенантрен) и пек – твёрдый смолянистый остаток после перегонки, который применяется для изготовления строительных материалов, брикетов топлива. Основное количество аренов образуется при ароматизации нефти.

Бензол используется как исходный продукт для получения различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола, применяемых в производстве лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ.

Толуол применяется в производстве красителей, используют как добавку к моторному топливу, как растворитель и для синтеза взрывчатых веществ. Проявляя слабое наркотическое действие, он получил применение в фармацевтической промышленности.

Ксилолы в виде смеси трёх изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов). Технический ксилол применяется как растворитель и исходный продукт для синтеза многих органических соединений.

Изопропилбензол (кумол) – исходное вещество для получения фенола и ацетона, высокооктановая добавка к авиационным бензинам и растворитель.

Винилбензол (стирол) используется для получения ценного полимерного материала полистирола, который в свою очередь применяют в медицине для изготовления некоторых элементов аппаратов по переливанию крови или одноразовых инструментов.

Нафталин использовался в сельском хозяйстве, как сильнейший инсектицид. Производные нафталина широко используется в химии красителей. Ингаляции с кристаллами нафталина оказывают терапевтическое воздействие при болезнях дыхательных путей. Также вещество эффективно при инфекционных заболеваниях, так как его пары убивают вредные бактерии на слизистых. Но следует помнить, что такие методы лечения осуществляются только под контролем специалиста, иначе можно отравиться, не рассчитав дозировку. Иногда нафталином лечат и патологии кожных покровов (экзема, псориаз), однако этот способ относится к народной медицине, и официальной наукой не приветствуется. Тем не менее, прикладывание измельчённых кристаллов к давним трудно заживающим ранам оказывает положительное воздействие, и

облегчает страдания больного. Способность нафталина поглощать гной раньше использовали в военной медицине, наряду с заживляющими препаратами. Нафталин применяют в качестве ветеринарного средства – из него получают наружное лекарство для животных от ран, язв, а также для избавления от паразитов. Препарат нафталина используют против вшивости животных, для борьбы с клещами.

Антрацен – сырьё для получения антрахинона. Производные антрахинона применяются как красители (например, ализарин). В сельском хозяйстве применяется для отпугивания птиц после проведения посевных работ. В Евросоюзе антрахинон запрещён, как опасный для здоровья потребителей и потенциально канцерогенный пестицид. По расположению фенольных групп антрахиноновые гликозиды делятся на производные хризацина и производные ализарина. Хризацин – сенна, крушина, жостер, ревень, конский щавель, алое. Ализарин – марена.

Производные хризацина обладают слабительным действием, а производные ализарина – нефролитическим (применяются для растворения почечных камней).

Фенантрен не нашел такого широкого применения, как антрацен. Однако значение его очень велико. Ядро фенантрена лежит в основе большого ряда соединений, обладающих физиологическим действием, например, в морфине и кодеине. В медицине применяют производные морфина, в частности, гидрохлорид (для инъекций) и сульфат (в качестве перорального препарата) как болеутоляющее (анальгетик, слабый анестетик, успокаивающее), лекарственное средство. Морфин способен эффективно подавлять ощущение сильной физической боли и боли психогенного происхождения, подавляет кашлевой рефлекс. Понижая возбудимость болевых центров, он оказывает также противошоковое действие при травмах. Используют при остром инфаркте миокарда.

Морфином иногда пользуются в рентгенологической практике при исследовании желудка, двенадцатиперстной кишки, желчного пузыря. Кодеин также применяют в медицинской практике. Препарат обладает противокашлевым, анальгетическим и антидиарейным действием.

Контрольные вопросы

1. Опишите схему образования сопряженной системы в бензоле. Дайте определение понятия «энергия сопряжения».

2. Напишите структурные формулы гомологов бензола состава C_8H_{10} и назовите их.

3. Напишите структурные формулы следующих аренов: 1,2-диметил-4-этилбензола; *п*-диизопропилбензола; 1,3,5-триметилбензола.

4. Напишите схему реакции образования ароматического углеводорода при циклизации трёх молекул пропина. Назовите его.

5. Напишите схему реакции окисления пропилбензола.

ТЕМА 4. ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1 Галогенопроизводные углеводородов

Галогенопроизводными называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены атомами галогена. По характеру галогена различают фтор-, хлор-, бром- и йод-производные углеводородов. По числу атомов галогена различают моно-, ди- и поли-галогенопроизводные углеводородов. В зависимости от природы углеводородного радикала галогенопроизводные углеводородов делятся на алифатические, алициклические и ароматические.

Физические свойства некоторых галогенопроизводных

В зависимости от числа атомов углерода галогенопроизводные подразделяются на низшие, средние и высшие гомологи. Разделение это условно. Низшие галогеналканы при обычных условиях – газообразные или жидкие вещества, средние – жидкости, а высшие – жидкости или твёрдые вещества.

Физические свойства галогенопроизводных зависят от характера галогена. При одинаковых углеводородных радикалах температуры кипения возрастают в ряду фтор-, хлор-, бром-, йод-замещенных.

С увеличением длины углеводородного радикала, а также числа атомов галогена в молекуле возрастают температуры кипения и плавления галогенопроизводных.

Относительная плотность галогеналканов зависит от природы галогена. Хлориды несколько легче воды, а бромиды и иодиды – тяжелее. Низшие галогеналканы почти не растворимы в воде, но растворяются в спиртах и других органических растворителях.

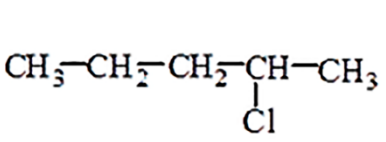
Производные гомологов бензола с галогеном в боковой цепи обычно имеют раздражающий запах, токсичны.

Фторированные углеводороды отличаются по свойствам от других галогенопроизводных. К ним относят углеводороды, в молекулах которых все атомы водорода заменены на атомы фтора. Фторированные углеводороды чрезвычайно устойчивы, не горючи и не токсичны, выдерживают нагревание до температуры 400–500 °С.

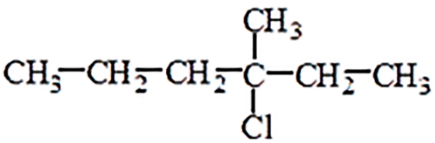
Номенклатура

При составлении названий алифатических галогенсодержащих соединений по **заместительной номенклатуре** сначала цифрой указывают положение галогена и называют его, а затем обозначают главную углеродную цепь.

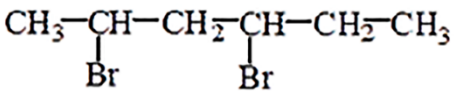
Нумерацию углеродной цепи начинают с того конца, ближе к которому находится атом галогена. Если в молекуле имеются углеводородные заместители, то их наличие также отражается префиксом. Названия галогенов ставят до углеводородных радикалов:



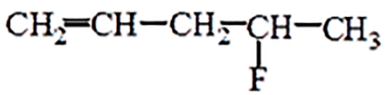
2-хлорпентан



3-хлор-3-метилгексан

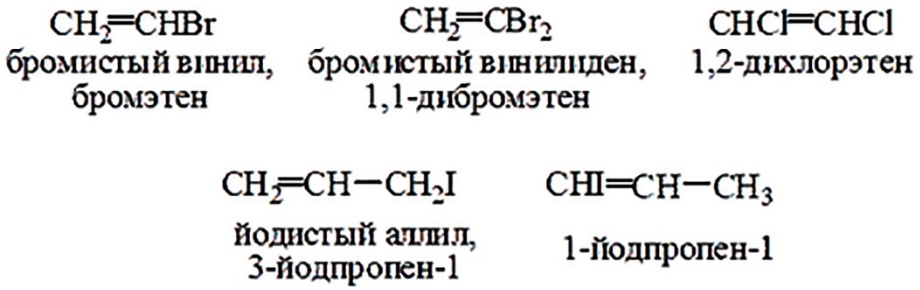


2,4-дибромгексан

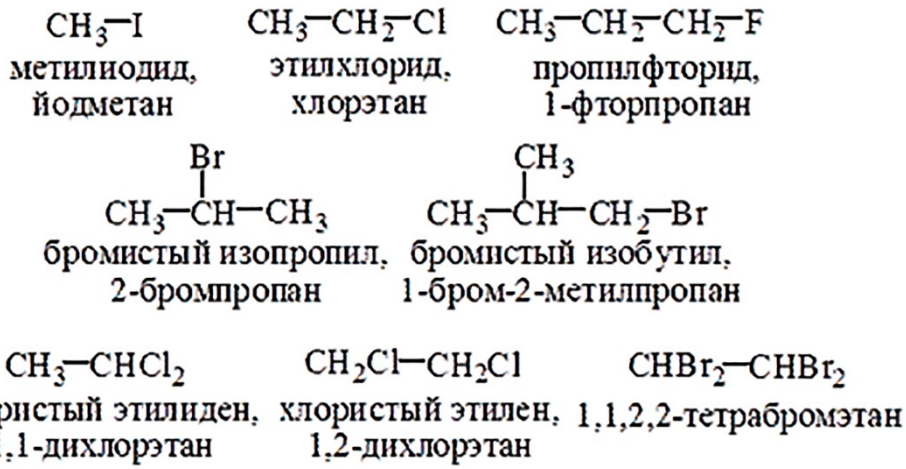


4-фторпентен-1

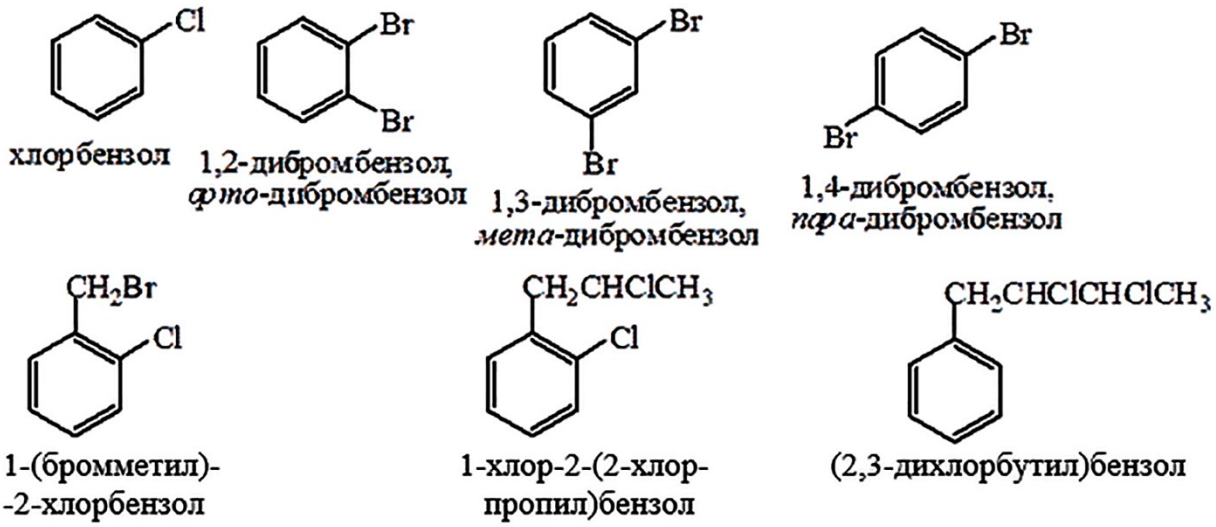
В ненасыщенных галогенопроизводных начало нумерации определяет кратная связь – она получает наименьший возможный номер:



Кроме заместительной номенклатуры для названия галогенопроизводных продолжают использовать **радикало-функциональную номенклатуру.** В этом случае названия производят от радикала, связанного с галогеном, с добавлением названия класса – галогениды:



Покажем примеры номенклатуры галогенопроизводных ароматических соединений:



В зависимости от того, с каким атомом углерода связан галоген, различают первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные. Например, 1-хлорбутан – первичный, 2-хлорбутан – вторичный, 2-бром-2-метилпропан – третичный, так как атом галогена связан соответственно со вторичным и третичным атомами углерода.

В ряде случаев сохранились тривиальные названия, например, трихлорметан ($CHCl_3$) называют хлороформом.

Структурная изомерия

Структурная изомерия галогенопроизводных зависит от изомерии углеродной цепи и положения галогена. Моногалогенопроизводные метана и этана не имеют изомеров. На основе пропана возможны два изомера (например, 1-йод- и 2-йодпропан), обусловленные положением галогена. Для бромбутана (C_4H_9Br) существует четыре изомера (рис. 4.1).

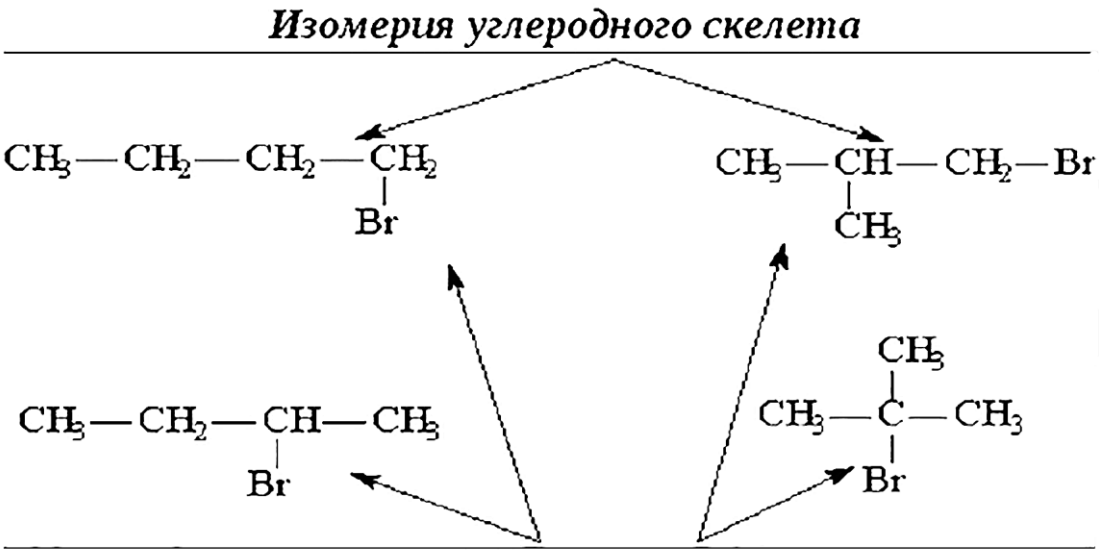
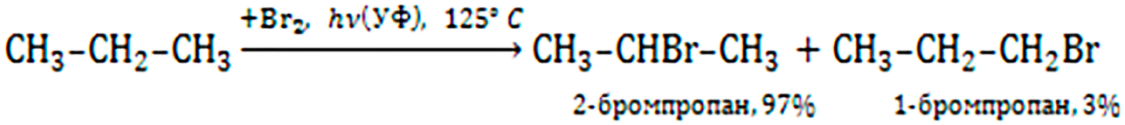


Рисунок 4.1 – Изомерия бромбутана

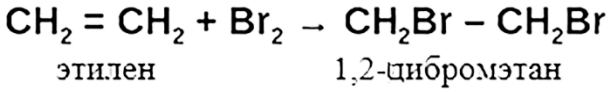
Способы получения галогенопроизводных

Выделяют следующие способы получения **насыщенных** галогенпроизводных:

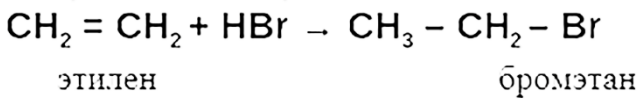
1. Галогенирование алканов:



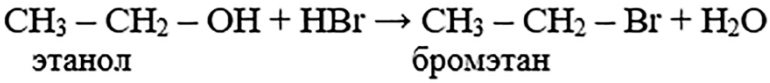
2. Галогенирование алкенов:



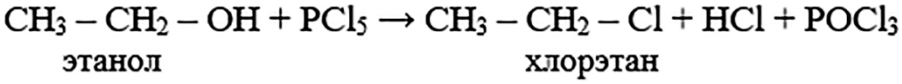
3. Гидрогалогенирование алкенов:

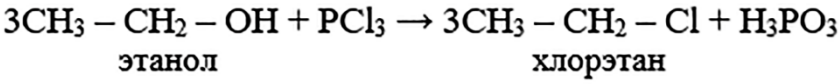


4. Действие галогеноводородов на спирты:

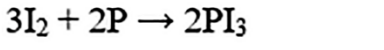


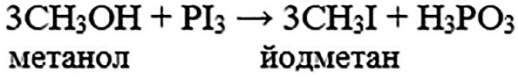
5. Действие галогенпроизводных фосфора на спирты:





6. Для получения йодпроизводных используют спирт, свободный йод и красный фосфор:

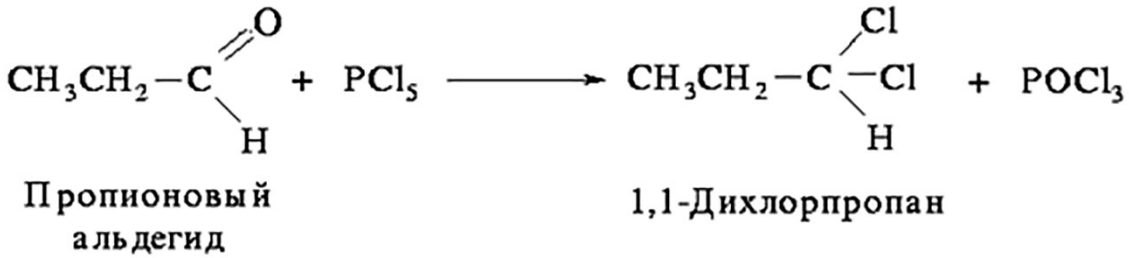




7. Взаимодействие с тионилхлоридом:

$$\underset{\text{пропанол-1}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH} + SOCl_2 \rightarrow \underset{\text{1-хлорпропан}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - Cl} + HCl + SO_2$$

8. Получение из альдегидов и кетонов:



Пропионовый альдегид — 1,1-Дихлорпропан

бутанон — 2,2-дихлорбутан

Получение **ненасыщенных** галогенпроизводных производят следующими способами:

1. Термическое хлорирование этилена (при температуре от 300 до 600 °С) приводит к образованию винилхлорида:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2 = CH_2} + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{винилхлорид}}{CH_2 = CHCl} + HCl$$

2. При термическом галогенировании гомологов этилена происходит замещение водорода в аллильном положении. Так, пропилен при хлорировании по Львову – Шешукову (при температуре 500 °С в газовой фазе) даёт аллилхлорид (3-хлорпропен-1):

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_2 = CH - CH_3} + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{аллилхлорид}}{CH_2 = CH - CH_2Cl} + HCl$$

Эта реакция используется в синтезе глицерина из нефтяного сырья.

Химические свойства

1. Гидролиз (в щелочной или кислой среде):

$$\underset{\text{бензилхлорид}}{C_6H_5 - CH_2Cl} + HOH \rightarrow \underset{\text{бензиловый спирт}}{C_6H_5 - CH_2OH} + HCl$$

2. Обмен галогена на алкоксигруппу OR в реакции с алкоголятами щелочных металлов. При этом образуются простые эфиры:

$$\underset{\text{этилбромид}}{CH_3 - CH_2Br} + \underset{\text{метилат натрия}}{NaOCH_3} \rightarrow \underset{\text{метилэтиловый эфир}}{CH_3 - CH_2 - O - CH_3} + NaBr$$

3. Образование нитрилов:

$$\underset{\text{этилиодид}}{CH_3 - CH_2I} + KCN \rightarrow \underset{\text{пропионитрил}}{CH_3 - CH_2 - CN} + KI$$

4. Получение нитросоединений реакцией нуклеофильного замещения:

$$\underset{\text{этилбромид}}{C_2H_5Br} \xrightarrow{AgNO_2} \underset{\text{нитроэтан}}{C_2H_5 - NO_2} + \underset{\text{этилнитрит}}{C_2H_5 - O - NO}$$

5. Взаимодействие с аммиаком:

$$\underset{\text{метилбромид}}{CH_3Br} + NH_3 \rightarrow \underset{\text{метиламин}}{CH_3 - NH_2} + HBr$$

6. Образование магнийорганических соединений:

$$\underset{\text{иодметан}}{CH_3I} + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} \underset{\text{метилмагнийиод}}{CH_3MgI}$$

7. Взаимодействие с йодоводородом:

$$\underset{\text{иодоктан}}{C_8H_{17}I} + HI \rightarrow \underset{\text{октан}}{C_8H_{18}} + I_2$$

8. Дегидрогалогенирование первичных галогеналканов (реакция элиминирования):

$$CH_3 - CH_2 - CH_2Cl + KOH \xrightarrow[-KCl,\ -H_2O]{\text{спиртовой раствор}} CH_3 - CH = CH_2$$

1-хлорпропан — пропен

Применение галогенопроизводных

Многие галогенопроизводные, независимо от природы углеводородного радикала, обладают наркотическими свойствами. Некоторые алкилгалогениды обладают анестезирующим действием. Так, **этилхлорид** (C_2H_5Cl) – сильное охлаждающее средство, поэтому его используют для местной анестезии. **Йодоформ** (CHI_3) – хороший безвредный антисептик.

Хлороформ ($CHCl_3$) раньше очень широко использовался для ингаляционного наркоза. В настоящее время для этой цели применяют фторотан-1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтан.

Галогенопроизводные алканов – хорошие растворители. Например, хлористый метилен (CH_2Cl_2), хлороформ ($CHCl_3$), четырёххлористый углерод используются для растворения масел, жиров, эфирных масел.

Кроме того, **CCl_4** применяется в огнетушителях.

Некоторые галогенопроизводные, являются инсектицидами, например, **ДДТ** (дихлордифенилтрихлорэтан). В природе ДДТ очень стабилен и поэтому накапливается в окружающей среде, жировых тканях животных и молоке. Применение его в сельском хозяйстве во многих странах давно прекращено. Тем не менее, в своё время ДДТ сыграл очень важную роль в борьбе с малярией.

Соединения, содержащие в молекулах атомы хлора и фтора одновременно, называются фреонами. Они широко используются в качестве хладагентов.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называют галогенопроизводными и как они подразделяются в зависимости от природы углеводородного радикала?

2. Какие виды изомерии характерны для галогеналканов? Покажите на примере иодпентана.

3. Опишите механизм реакции элиминирования на примере дегидробромирования 2-бром-2-метилбутана. Покажите действие правила Зайцева.

4. Опишите механизм реакции нуклеофильного замещения на примере превращения 2-бромпропана в соответствующий спирт.

5. Какое из соединений (бензол или хлорбензол) будет легче вступать в реакции электрофильного замещения?

4.2 Спирты

Понятие о спиртах. Классификация спиртов

Спиртами называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на гидроксильные группы.

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты подразделяются на одно-, двух-, трехатомные и т. д. Двухатомные спирты называют **гликолями** по названию простейшего представителя этой группы – этиленгликоля. Спирты, содержащие большее количество гидроксильных групп, обычно объединяют общим названием **многоатомные** спирты (рис. 4.2).

В зависимости от характера углеводородного радикала спирты делятся на **алифатические, алициклические** и **ароматические.** Соединения, гидроксильная группа в которых непосредственно связана с ароматическим кольцом, называются фенолами (рис. 4.2) [4].

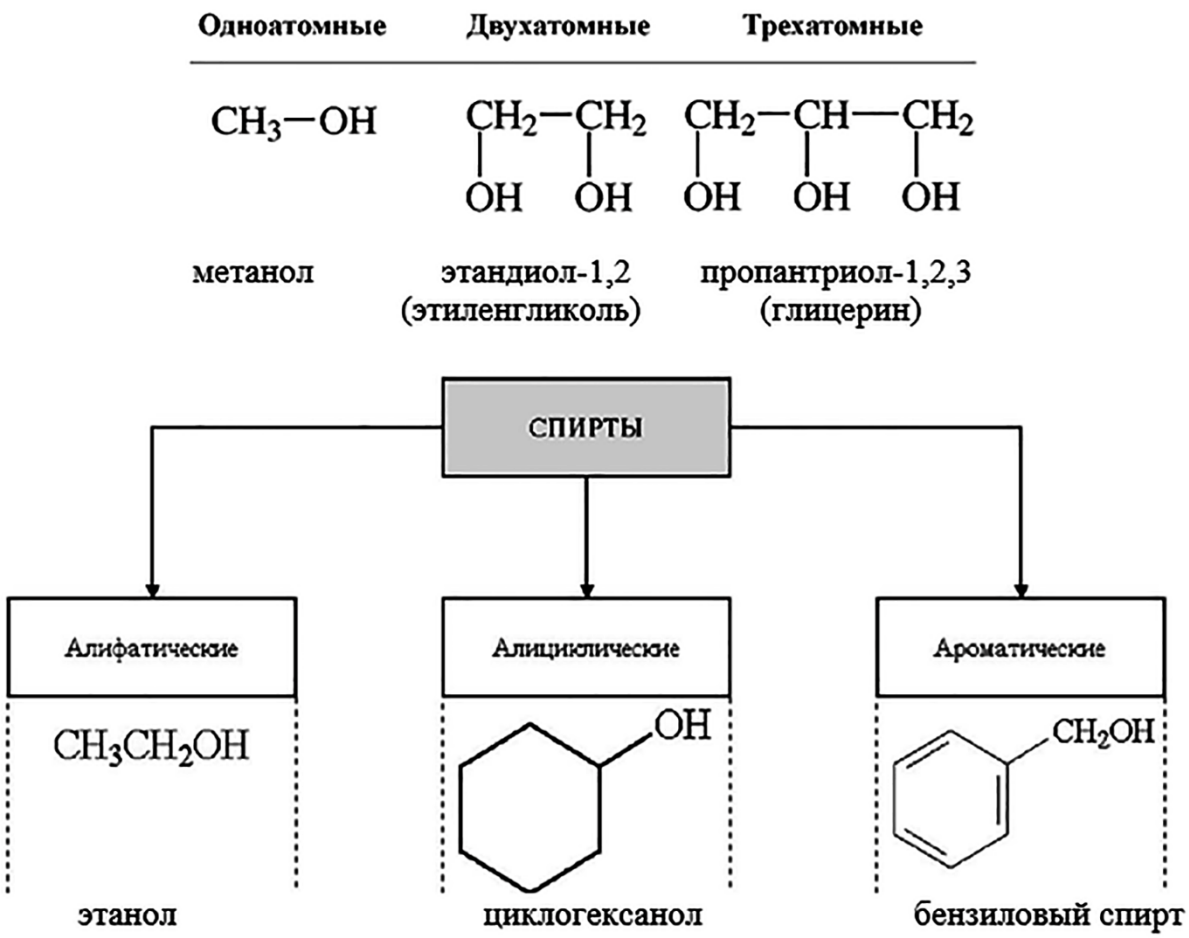


Рисунок 4.2 – Классификация спиртов

Физические свойства. Ассоциация спиртов. Водородная связь

Низшие и средние члены гомологического ряда предельных одноатомных спиртов (C_1 – C_{11}) – жидкости, температуры кипения которых возрастают по мере усложнения состава. Высшие спирты от C_{12} и выше – твёрдые вещества. Низшие представители имеют характерный алкогольный запах и жгучий вкус, средние (C_4 – C_6) – неприятный запах, высшие – лишены запаха.

Первые три члена ряда предельных спиртов смешиваются с водой во всех отношениях. По мере усложнения радикала растворимость уменьшается. Температуры кипения спиртов выше, чем у других соединений с близкой молекулярной массой. В этом проявляется сходство спиртов с водой.

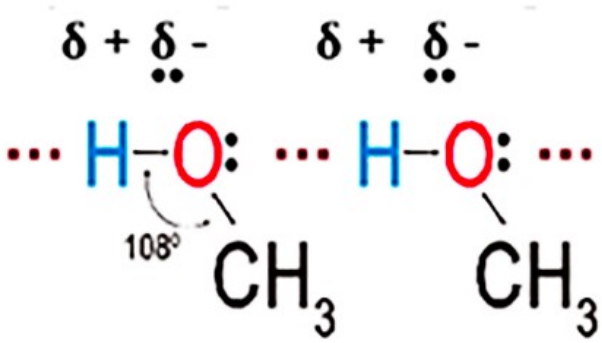
Молекулы спиртов как и молекулы воды, ассоциированы (объединены друг с другом), при этом существенно увеличивается молекулярная масса и,

следовательно, уменьшается летучесть вещества. Явление ассоциации объясняют возникновением между молекулами так называемых водородных связей.

Водородная связь – особый вид связи, возникающий за счет атома водорода таких функциональных групп, как OH, COOH, NH_2, и электроотрицательных атомов, обладающих свободными электронными парами. Происходит электростатическое взаимодействие частично положительно заряженного водорода одной функциональной группы и частично отрицательно заряженного атома X другой функциональной группы. Чем больше дробный положительный заряд атома водорода, тем легче образуется водородная связь, «водородный мостик». Обычно водородную связь обозначают тремя точками:

$$\cdots H - X \cdots H - X \cdots H - X \cdots$$

Энергия образования водородной связи, как правило, не превышает 20–30 кДж/моль, в то время, как средняя энергия ковалентной связи колеблется в пределах 330–460 кДж/моль. Расстояние между двумя атомами кислорода в двух ассоциированных молекулах спирта (или воды) равно 0,27 нанометров, среднее расстояние между молекулами неассоциированных веществ в жидком состоянии составляет 0,34 нанометров. Атом водорода находится ближе к тому из атомов кислорода, с которым он связан ковалентной связью:



При растворении спиртов в воде у них возникают новые водородные связи с молекулами воды (рис. 4.3).

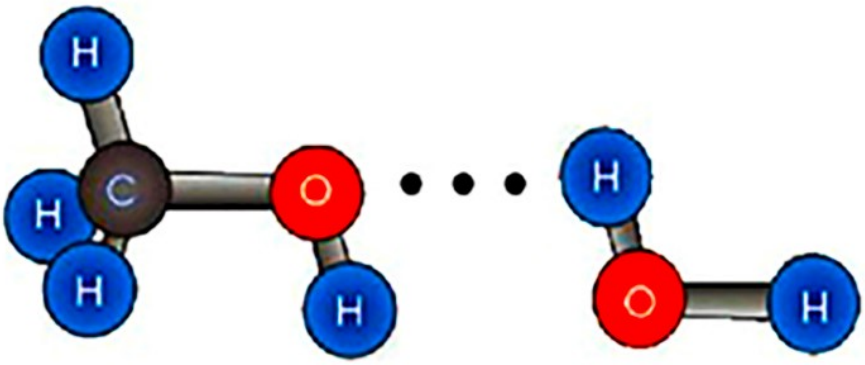


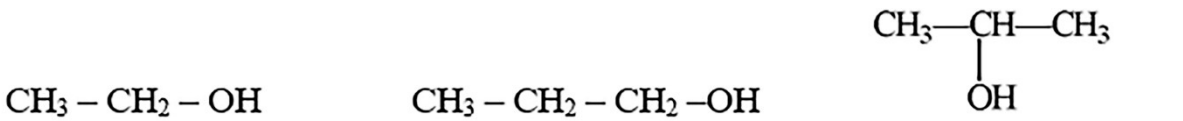
Рисунок 4.3 – Водородные связи спиртов с молекулами воды

Водородные связи относятся к межмолекулярным связям. Водородная связь может возникать и внутри одной и той же молекулы.

Изомерия и номенклатура спиртов

По **заместительной номенклатуре** названия спиртов составляют из названия родоначального углеводорода с прибавлением суффикса **-ол**. Если в молекуле несколько гидроксильных групп, то используют умножительную приставку: **ди-** (этандиол-1,2), **три-** (пропантриол-1,2,3). Нумерацию главной цепи начинают с того конца, ближе к которому находится гидроксильная группа.

По **радикало-функциональной** номенклатуре название производят от названия углеводородного радикала, связанного с гидроксильной группой, с прибавлением слова **спирт:**



этанол (этиловый спирт) | пропанол-1 (пропиловый спирт) | пропанол-2 (изопропиловый спирт)

В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксильная группа, различают **первичные** (пропанол-1, бутанол-1), **вторичные** (пропанол-2, бутанол-2) и **третичные** (2-метилпропанол-2) спирты.

Структурная изомерия спиртов определяется изомерией углеродного скелета (начиная с бутанола) и изомерией положения гидроксильной группы (начиная с пропанола) (рис. 4.4).

Кроме того, для спиртов характерна межклассовая изомерия (спирты изомерны простым эфирам).

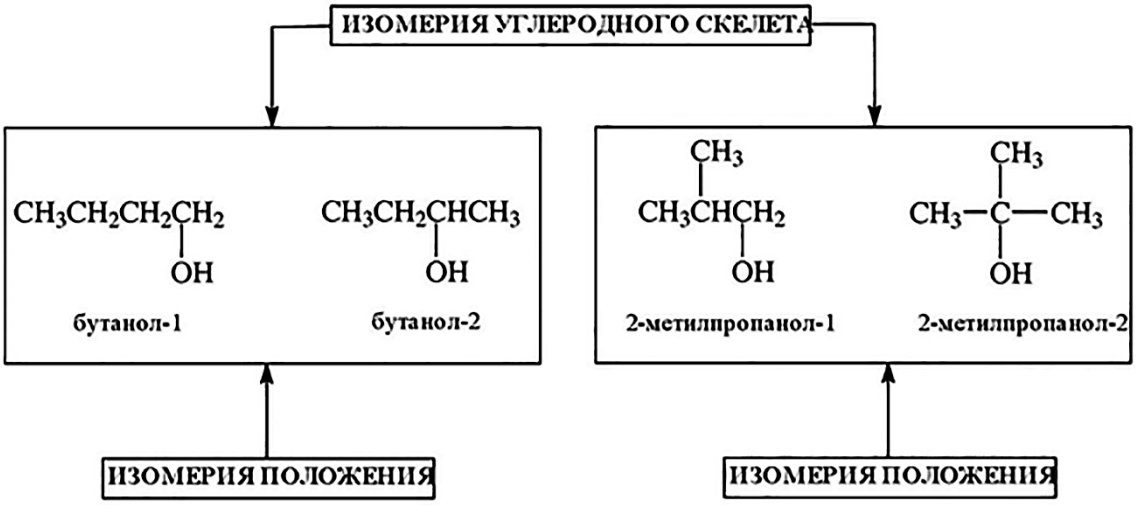


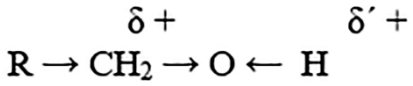
Рисунок 4.4 – Изомерия спиртов

Число структурных изомеров в гомологическом ряду спиртов быстро возрастает. Например, на основе бутана существует 4 изомера, пентана – 8, а декана – уже 567 [7].

Химические свойства

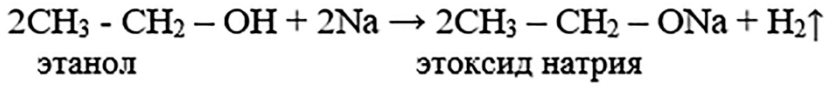
Следствием большой электроотрицательности атома кислорода в молекуле спирта является поляризация связей О–Н и С–О. На атомах водорода и углерода, непосредственно связанных с атомом кислорода, возникают частичные положительные заряды.

Полярности связей О–Н и С–О, определяют их склонность к гетеролитическому разрыву. Благодаря наличию в молекуле спирта атома кислорода с неподеленной парой электронов, спирты способны выступать в роли нуклеофильных реагентов в реакциях с другими соединениями [7].



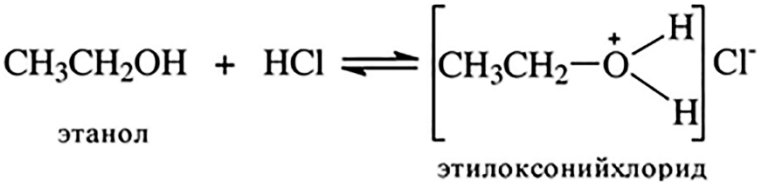
Спирты являются **амфотерными соединениями**, то есть могут проявлять как свойства кислот, так и свойства оснований.

1. Кислотные свойства. Спирты как кислоты взаимодействуют с металлическим натрием с образованием алкоголятов:



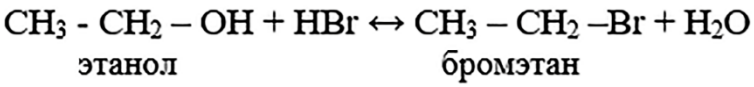
Доказательством слабых кислотных свойств спиртов является то, что они не способны образовывать алкоголяты при действии щелочей.

2. Основные свойства. При действии на спирты сильными кислотами происходит присоединение протона к атому кислорода гидроксильной группы и образуется неустойчивый алкилоксониевый ион:



3. Замещение гидроксильной группы галогеном:

1) при взаимодействии спиртов с галогеноводородами образуются галогенопроизводные; эти реакции относятся к реакциям нуклеофильного замещения:



2) спирты можно превратить в галогенопроизводные действием галогенидов фосфора (V) и фосфора (III):

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + PCl_5 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - Cl + POCl_3 + HCl$$
пропанол-1 — 1-хлорпропан

$$3CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH + PBr_3 \rightarrow 3CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Br + H_3PO_3$$
бутанол-1 — 1-бромбутан

3) спирты взаимодействуют с тионилхлоридом:

$$C_2H_5OH + SOCl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + SO_2 + HCl$$
этанол — хлорэтан

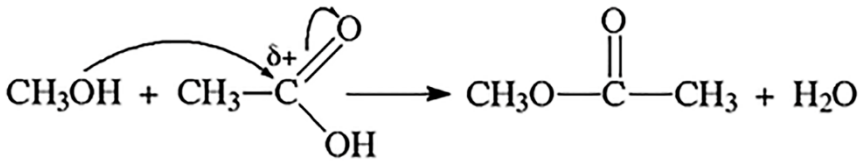
4. Образование сложных эфиров. Для спиртов характерны реакции с кислотами, приводящие к образованию сложных эфиров (реакции этерификации):

1) $CH_3 - CH_2 - OH + HOSO_3H \leftrightarrow [CH_3 - CH_2 - O^+H_2 + {}^-OSO_3H] \leftrightarrow$

$$\leftrightarrow CH_3 - CH_2 - OSO_3H + H_2O$$
этилсерная кислота

2) $CH_3 - CH_2 - OH + HONO_2 \leftrightarrow CH_3 - CH_2\,ONO_2 + H_2O$
этанол — этилнитрат

3)



метанол — уксусная кислота — метилацетат

5. Реакция элиминирования:

1) межмолекулярная дегидратация спиртов; при нагревании спирта в присутствии катализатора отщепляется молекула воды и образуется простой эфир:

$$2\,CH_3 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3 + H_2O$$
этанол — диэтиловый эфир

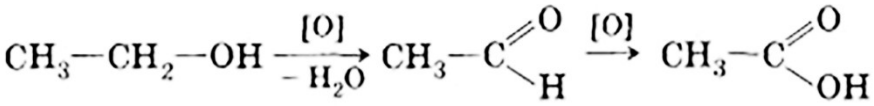
2) внутримолекулярная дегидратация спиртов; в жёстких условиях (при высокой температуре) каждая молекула спирта теряет молекулу воды с образованием алкена:

$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{Al_2O_3,\ 350^\circ C} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

этанол — этен

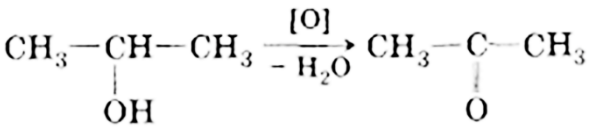
6. Реакции окисления. В зависимости от природы спирта, а также условий проведения реакции, могут образовываться различные продукты.

Так, первичные спирты дают сначала альдегиды, а затем кислоты с тем же числом атомов углерода:



этанол — этаналь — этановая кислота

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



пропанол-2 — ацетон

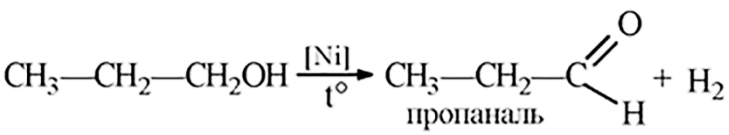
Третичные спирты более устойчивы к окислению, но под действием сильных окислителей возможен разрыв углерод-углеродной связи и образование кетонов и кислот, содержащих в молекуле меньше атомов углерода, чем исходный спирт.

Наиболее подходящим окислителем первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов в лабораторных условиях, является хромовая смесь. При сгорании спирты образуют диоксид углерода и воду:

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

метанол

7. Каталитическое дегедрирование спиртов:



пропаналь

8. Реакция Чугаева – Церевитинова. Взаимодействие спиртов с метилмагнийиодидом проходит по уравнению:

$$CH_3 - CH_2 - OH + CH_3 - MgI \rightarrow CH_3 - CH_2 - O - MgI + CH_4$$

этанол — метилмагний иодид — этоксимагнийиодид — метан

Для двух- и трёхатомных спиртов характерны все реакции одноатомных спиртов. Однако, в их химическом поведении есть особенности, обусловленные одновременным присутствием в молекуле двух и более гидроксильных групп.

Способы получения

1. Получение из алкенов. Кислотная гидратация алкенов исторически была первым синтетическим методом получения спиртов. Гидратация алкенов протекает **по механизму электрофильного присоединения**. Реакцию проводят в присутствии катализатора – серной кислоты. Присоединение воды происходит по правилу Марковникова:

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

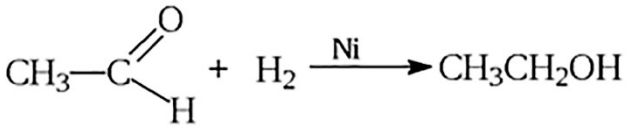
пропен — пропанол-2

2. Получение из галогенопроизводных. Галогеналканы гидролизуются под действием водных растворов щелочей. Реакция проходит по механизму нуклеофильного замещения и приводит к образованию спиртов:

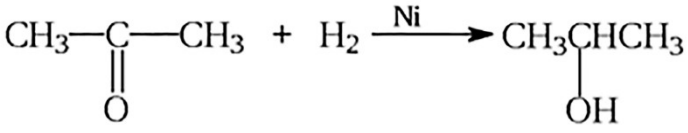
$$CH_3 - CH_2 - CH_2Br + KOH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + KBr$$

1-бромпропан — пропанол-1

3. Получение из оксосоединений. При восстановлении альдегидов образуются **первичные** спирты, а при восстановлении кетонов – **вторичные:**



ацетальдегид этанол



пропанон
ацетон

пропанол-2

4. Спиртовое брожение глюкозы. Углеводы в присутствии микроорганизмов подвергаются расщеплению:

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

глюкоза этанол

Применение спиртов

Метанол применяется как сырьё в промышленном органическом синтезе (синтез формальдегида, простых эфиров). Он является растворителем органических веществ, известен как топливо. Токсичен в любых дозах.

Этанол относится к числу наиболее важных технических продуктов. Его используют как растворитель для экстракции и кристаллизации, для изготовления лаков и красок, в парфюмерной промышленности для изготовления одеколона и духов, для консервирования анатомических препаратов, как дезинфицирующее средство в медицине, для изготовления лекарственных веществ (настоек, экстрактов). Этанол является одним из компонентов в составе сиропов от кашля, ранозаживляющих средств, жаропонижающих. Свойство спирта расширять кровеносные сосуды создает согревающий эффект, благодаря чему он используется для компрессов. Во время искусственной вентиляции легких этанол незаменим как пеногаситель.

В ветеринарии этанол применяют в качестве общевозбуждающего средства при истощении, общей прогрессирующей слабости, коллапсе, при длительных родах, при больших потерях крови, нарушении обмена веществ. Для дезинфекции рук, операционного поля, кожи, инструментов используют 50–70-процентный спирт.

Спирты используют для производства бутадиена, из которого в дальнейшем изготавливают синтетический каучук, для получения ряда фармацевтических препаратов (медицинского эфира, хлорэтана), для извлечения этановой кислоты и «фруктовых эссенций» (эфиров).

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются спиртами? Как подразделяются спирты в зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле и природы углеводородного радикала?

2. Приведите пример получения первичного спирта из галогеналкана. По какому механизму протекает эта реакция?

3. Какие свойства спиртов определяют их способность к ассоциации? Как отражается ассоциация спиртов на их физических свойствах?

4. Опишите механизм реакции пропанола-1 с хлороводородом. Объясните роль протона в этой реакции.

5. На примере бутанола-1 опишите механизм внутри- и межмолекулярной дегидратации. Приведите строение образующихся продуктов.

4.3 Глицерин как представитель трёхатомных спиртов

Глицерин – это бесцветная, вязкая, сиропообразная жидкость, сладкая на вкус, без запаха. Он гигроскопичен, хорошо смешивается с водой и этанолом (рис. 4.5).

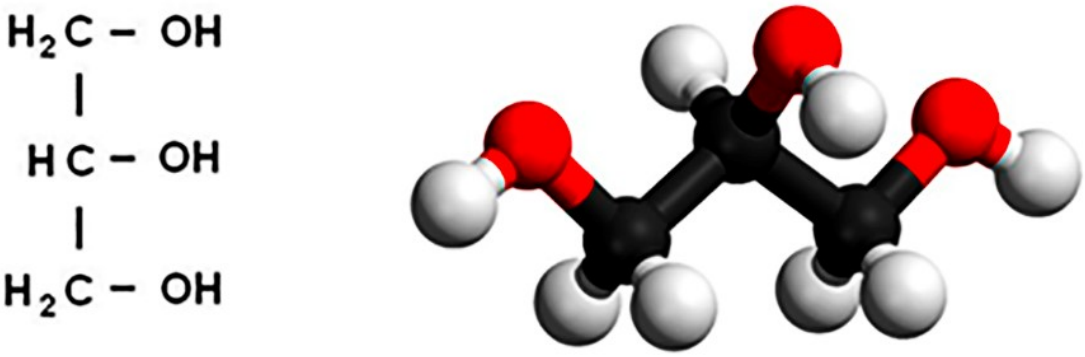


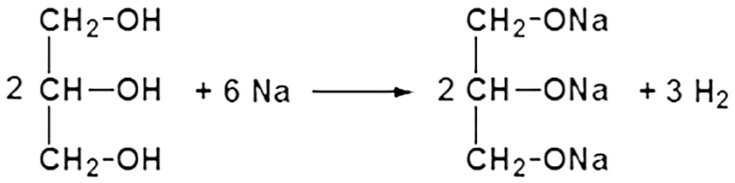
Рисунок 4.5 – Трёхатомный спирт – глицерин

Глицерин широко распространён в живой природе. Он играет важную роль в процессах обмена в организмах животных, входит в состав большинства липидов – жиров и других веществ, содержащихся в животных и растительных тканях и выполняющих в живых организмах важнейшие функции.

Химические свойства

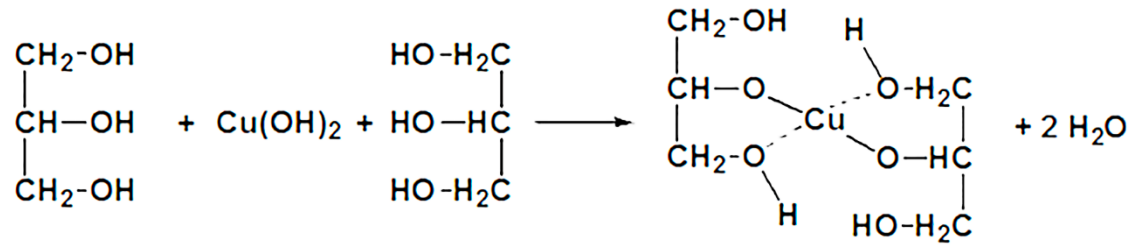
Для глицерина, как представителя гидроксилсодержащих соединений характерны те же реакции, что и для одноатомных спиртов:

1. Глицерин реагирует **с активными металлами (калием, натрием),** замещающими водород во всех гидроксильных группах, вступает в реакции с галогеноводородами (HCl, HBr), в реакции дегидратации, образуя различные эфиры:



глицерин глицерат натрия

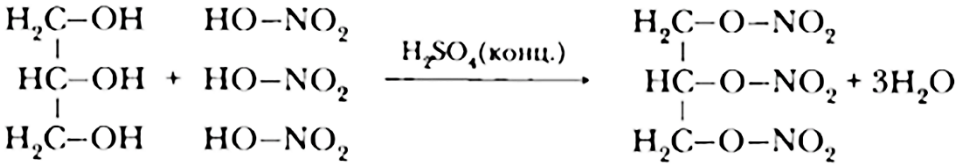
2. Глицерин имеет и специфические свойства, отличающие его от одноатомных спиртов: он вступает в реакцию, не только со щелочными металлами, но и с некоторыми основаниями, в том числе нерастворимыми, например **с гидроксидом меди (II):**



глицерин глицерат меди

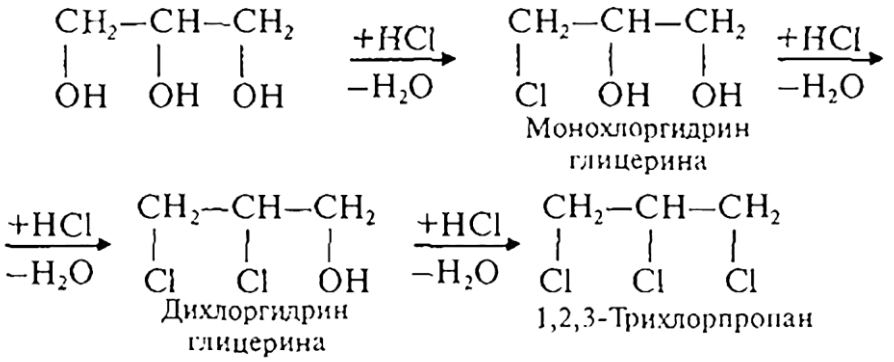
Результатом реакции глицерина с гидроксидом меди (II) является глицерат меди (сложное комплексное соединение ярко-синего цвета). Эта реакция – качественная реакция на многоатомные спирты.

3. Практическое значение имеет реакция **нитрования** глицерина, в результате которой образуется тринитроглицерин $C_3H_5(ONO_2)_3$:

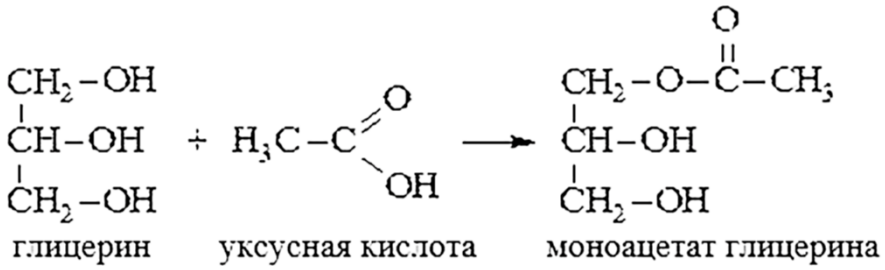


глицерин азотная кислота тринитроглицерин

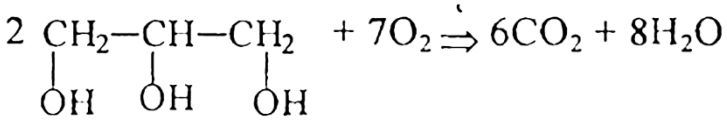
4. При взаимодействии глицерина **с соляной кислотой** происходит замещение гидроксильных групп на атомы хлора с образованием трихлоргидрина:



5. При взаимодействие глицерина **с органическими кислотами** образуются сложные эфиры. Могут получаться моно-, ди- и триглицериды, причем радикалы кислот могут быть разными:

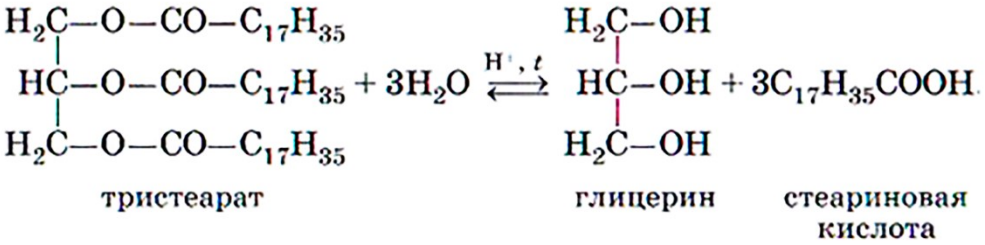


6. Полное **окисление** глицерина (горение):

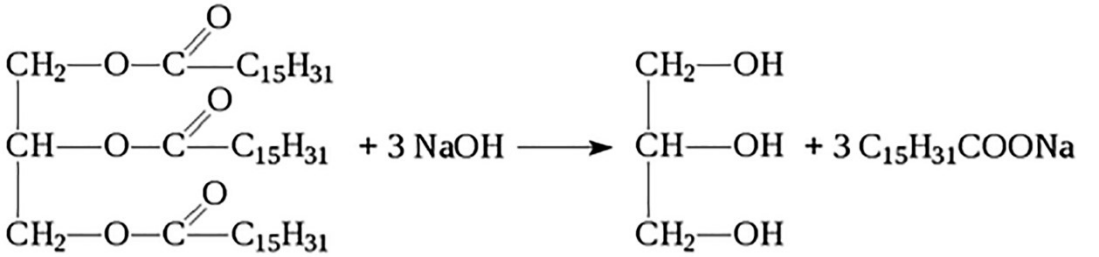


Способы получения

1. Получают глицерин **гидролизом жиров и масел:**

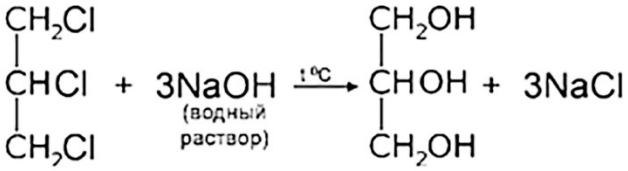


2. Щелочной гидролиз жиров обычно называют омылением, поскольку образующиеся при этом натриевые соли высших жирных кислот являются мылами:



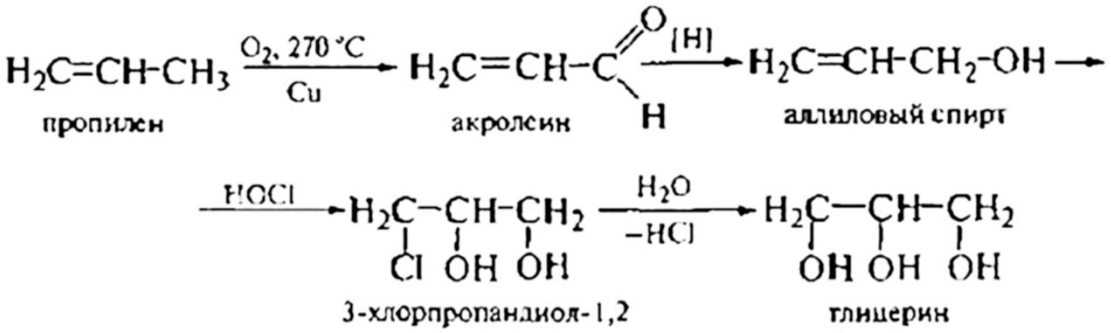
трипальмитат глицерин пальмитат натрия

3. Гидролиз галогенопроизводных алканов:



1,2,3 – трихлорпропан глицерин

4. В настоящее время глицерин получают **синтетическим путём из пропилена,** образующегося при крекинге нефти. При этом используют разные пути превращения пропилена в глицерин. Наиболее перспективный – окисление пропилена кислородом воздуха в присутствии катализатора и при высокой температуре. Процесс идет в несколько стадий:



пропилен акролеин аллиловый спирт

3-хлорпропандиол-1,2 глицерин

Применение

Пропантриол-1,2,3 (глицерин) гигроскопичен и предохраняет смазанные им предметы от высыхания, поэтому используется в кожевенной, текстильной, парфюмерно-косметической (как компонент средств личного ухода и

ухода за полостью рта) промышленности. Глицерин применяется в пищевой промышленности.

Трёхатомный спирт расходуется на получение нитроглицерина, который в виде разбавленных спиртовых растворов применяется при стенокардии, так как оказывает сосудорасширяющее действие. Нитроглицерин – сильное взрывчатое вещество, способное взрываться при нагревании или ударе. Он входит в состав динамита, пороха.

Контрольные вопросы

1. Какие физические свойства характерны для глицерина?
2. Опишите механизм реакции глицерина с соляной кислотой.
3. Какая реакция является качественной на глицерин? Напишите уравнение реакции.
4. Напишите уравнение реакции глицерина с металлическим калием.
5. Какое практическое применение имеет глицерин?

4.4 Фенолы

Понятие о фенолах

Фенолами называются производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода, непосредственно связанных с ароматическим кольцом, заменены на гидроксильные группы [5].

Гидроксогруппа и бензольное ядро оказывают большое влияние друг на друга: неподеленная пара кислорода вступает в сопряжение с π-электронами ядра.

В результате электронная плотность переходит частично на связь С–О, увеличивая при этом электронную плотность в *о*- и *п*-положениях в ядре.

Электронная пара связи O–H сильнее притягивается к атому кислорода, способствуя тем самым созданию положительного заряда на атоме H гидроксогруппы и отщеплению его в виде протона. В результате этого фенолы проявляют более сильный кислотный характер по сравнению со спиртами.

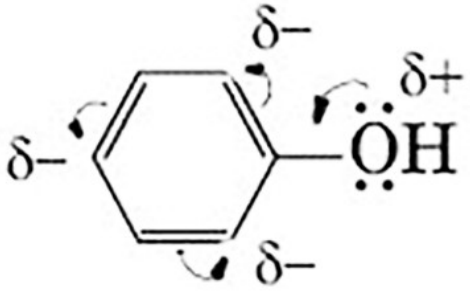


Рисунок 4.6 – Гидроксогруппа и бензольное ядро фенола

Физические свойства

Фенолы – кристаллические вещества или высококипящие жидкости, обладающие сильным характерным запахом. Плотность фенолов около единицы. Большая кислотность атома водорода гидроксильной группы по сравнению со спиртами отражается на физических свойствах фенолов.

Фенолы плохо растворимы в холодной воде, но хорошо – в горячей, водных растворах щелочей, органических растворителях. Вследствие образования водородных связей, обладают высокой температурой кипения и плавления. Являются токсичными веществами, вызывают ожоги кожи. При хранении на воздухе постепенно темнеют в результате окисления.

Классификация фенолов

В зависимости от числа гидроксильных групп фенолы делятся на одно-, двух- и трехатомные.

Монозамещенные производные фенола, например метилфенол (крезол), могут существовать в виде трёх структурных изомеров: *о*-, *м*- и *п*-крезолов

(смесь этих изомеров под названием трикрезол используется в качестве антисептического средства).

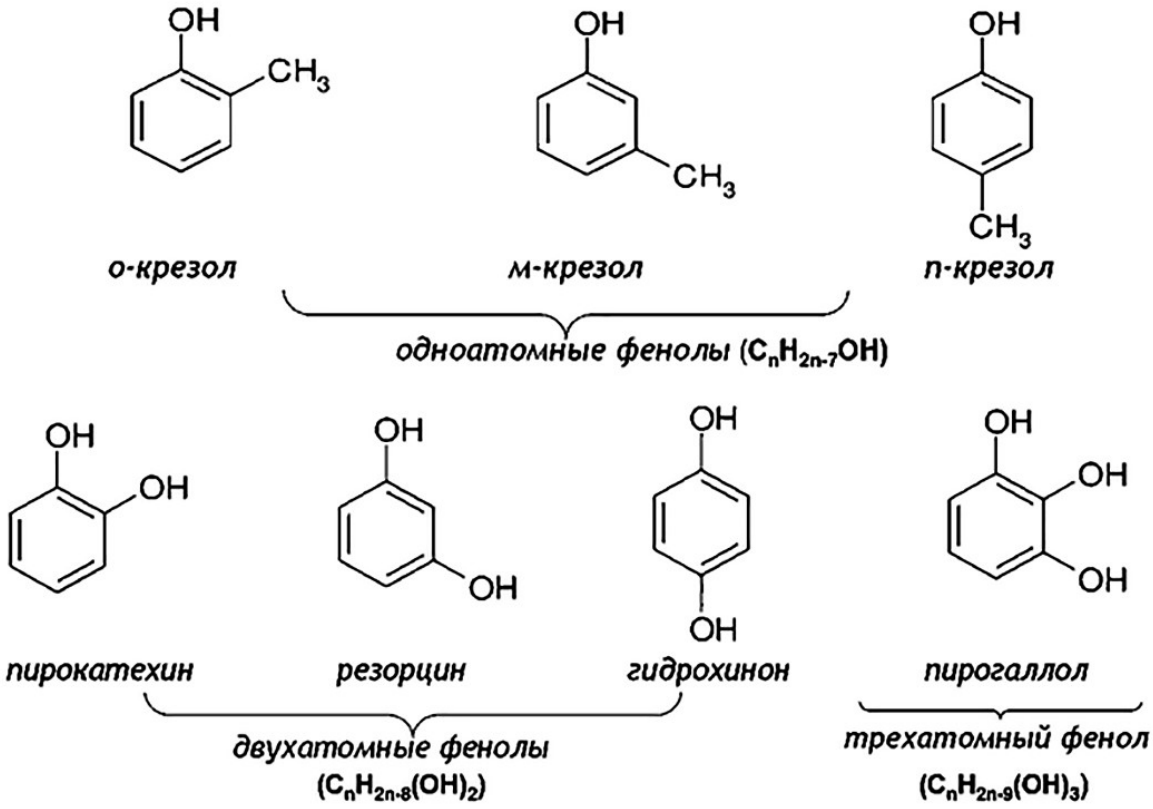
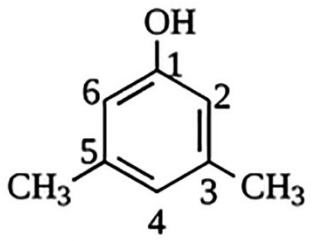


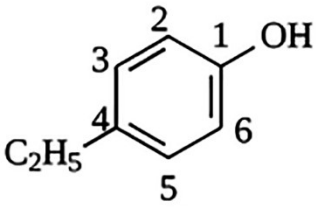
Рисунок 4.7 – Классификация фенолов

Номенклатура и изомерия

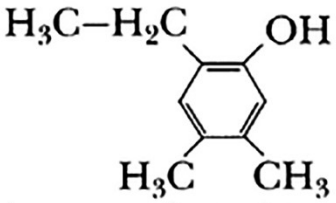
Названия фенолов составляют с учетом того, что для родоначальной структуры по правилам ИЮПАК сохранено тривиальное название «фенол». Нумерацию атомов углерода бензольного кольца начинают от атома, непосредственно связанного с гидроксильной группой (если она является старшей функцией), и продолжают в такой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера. Во многих случаях для производных фенолов используются тривиальные названия [7].



3,5-диметилфенол

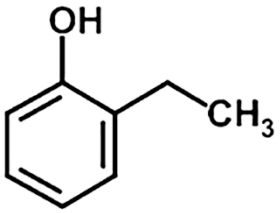


4-этилфенол

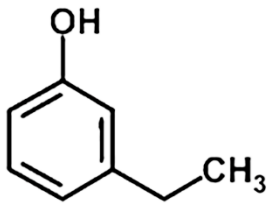


3,4-диметил-6-этилфенол

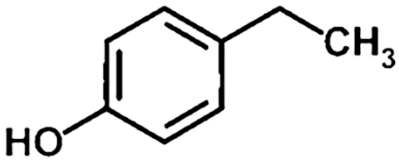
Структурные изомеры этилфенола:



1-гидрокси-2-этилбензол
орто-этилфенол
2-этилфенол



1-гидрокси-3-этилбензол
мета-этилфенол
3-этилфенол



1-гидрокси-4-этилбензол
пара-этилфенол
4-этилфенол

Химические свойства

Химические свойства фенолов определяются наличием в молекуле как гидроксильной группы, так и бензольного кольца, которые оказывают друг на друга взаимное влияние.

Реакции **фенольной гидроксильной группы:**

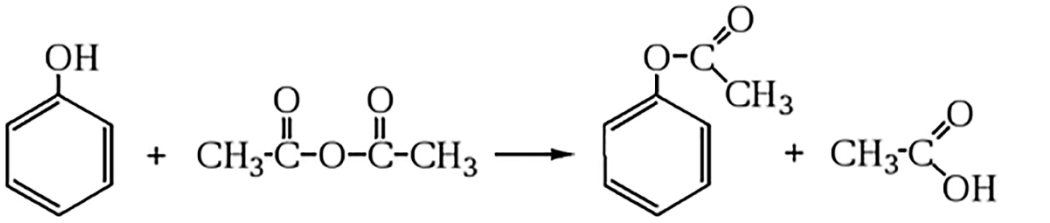
1. Образование солей. Кислотные свойства фенолов проявляются в том, что они при взаимодействии с водными растворами щелочей (в отличие от алифатических спиртов), способны образовывать соли – **феноляты**, которые легко гидролизуются:

$$\underset{\text{фенол}}{C_6H_5-OH} + NaOH \leftrightarrow \underset{\text{фенолят натрия}}{C_6H_5-ONa} + H_2O$$

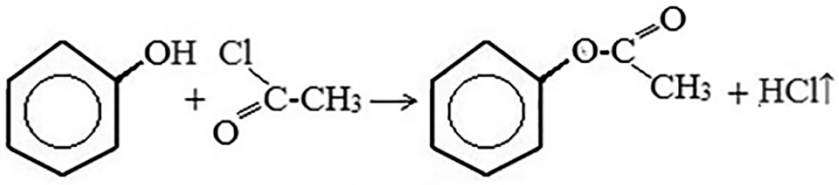
2. Образование **простых эфиров:**

$$\underset{\text{феноксид натрия}}{C_6H_5-ONa} + CH_3Cl \rightarrow \underset{\text{метилфениловый эфир}}{C_6H_5-O-CH_3} + NaCl$$

3. Ацилирование фенолов ангидридами карбоновых кислот (образование сложных эфиров):



фенол уксусный ангидрид фенилацетат уксусная кислота



фенол хлорангидрид уксусной кислоты фенилацетат

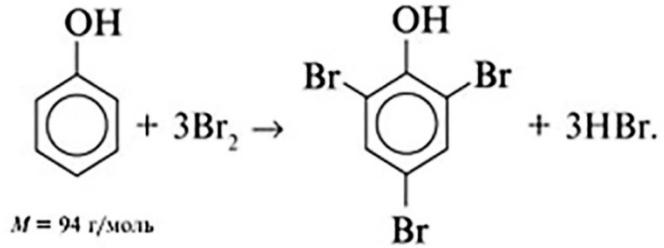
В отличие от спиртов фенолы не этерифицируются непосредственно карбоновыми кислотами.

4. Восстановление до аренов:

$$\underset{\text{фенол}}{C_6H_5-OH} + Zn \rightarrow \underset{\text{бензол}}{C_6H_6} + ZnO$$

Реакции бензольного ядра:

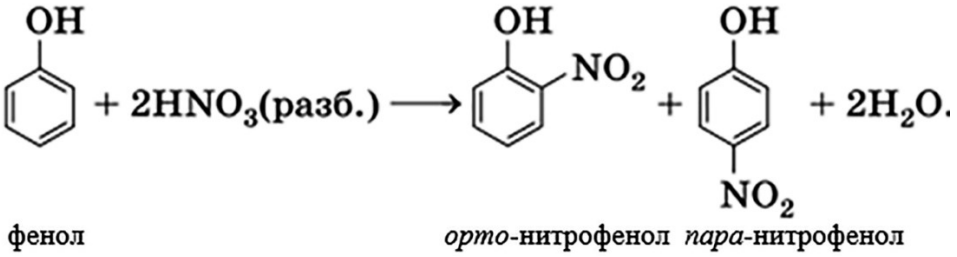
1. Галогенирование. При действии на фенолы бромной воды образуется 2,4,6-трибромфенол, который плохо растворим в воде и выпадает в осадок. Эта реакция используется для качественного обнаружения фенола:



M = 94 г/моль

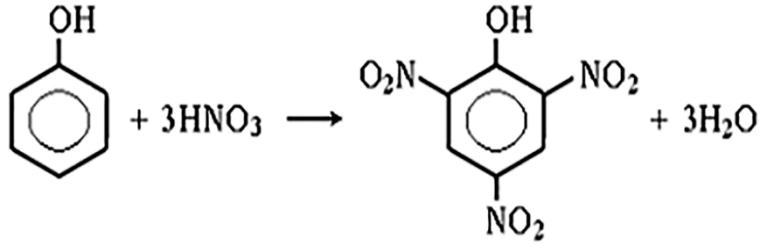
фенол 2,4,6-трибромфенол

2. Нитрование. Под действием 20-процентной азотной кислоты фенол легко превращается в смесь о- и п-нитрофенолов:



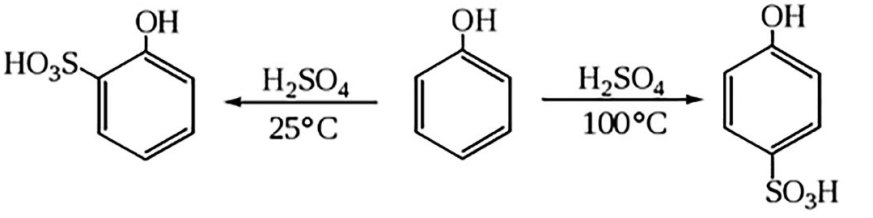
фенол *орто*-нитрофенол *пара*-нитрофенол

Если нитровать фенол с концентрированной азотной кислотой, то образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



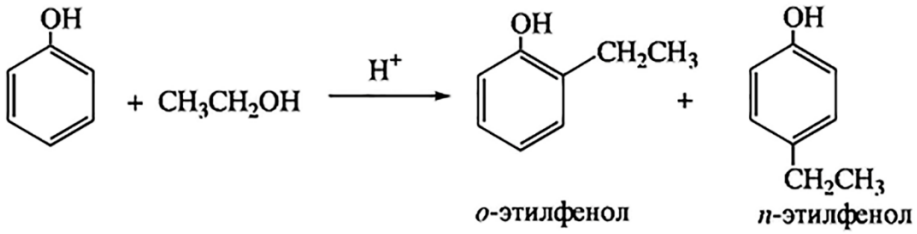
фенол пикриновая кислота

3. Сульфирование фенола при комнатной температуре даёт орто-фенолсульфокислоту (2-гидроксибензолсульфокислоту), а при более высокой температуре – п-фенолсульфокислоту:



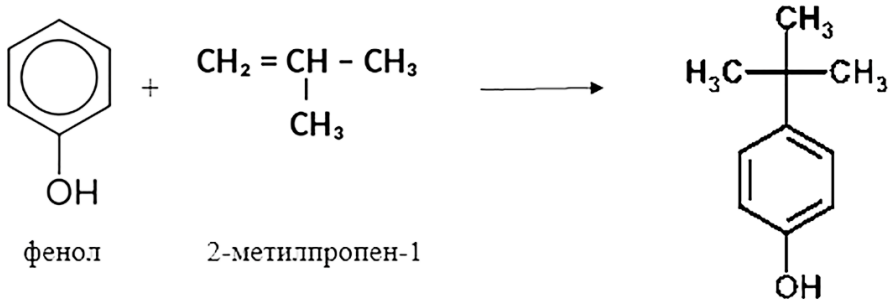
орто–фенолсульфокислота *пара*–фенолсульфокислота

4. Взаимодействие **с алифатическими спиртами:**



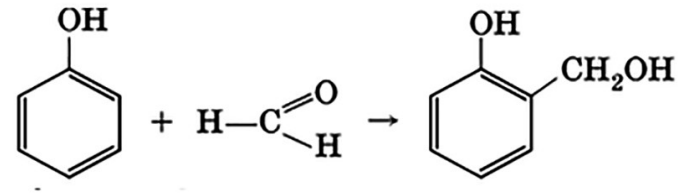
о-этилфенол *п*-этилфенол

5. Алкилирование по Фриделю – Крафтсу (в присутствии серной кислоты):



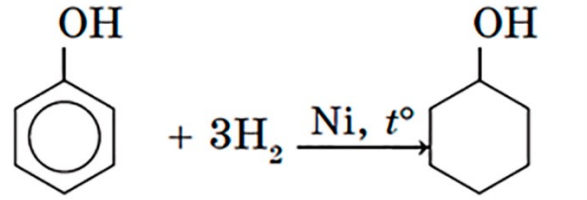
фенол 2-метилпропен-1 4-*трет*-бутилфенол

6. Конденсация с альдегидами может протекать как в кислой, так и в щелочной средах за счёт водородов орто- и пара-положений. Одной из практически важных реакций является конденсация фенола с формальдегидом с образованием гидроксиметилфенолов:



фенол формальдегид 2-гидроксиметилфенол

7. Гидрирование. Фенолы хорошо гидрируются в присутствии никелевого катализатора при температуре 250 °С:

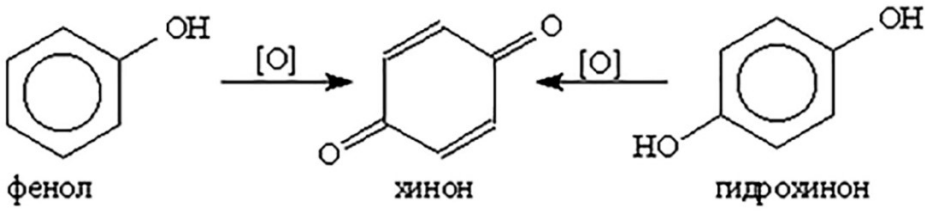


фенол циклогексанол

8. Окисление фенолов. Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. При окислении образуется смесь различных продуктов.

При энергичном окислении фенола хромовой смесью основным продуктом окисления является *п*-хинон, обычно называемый просто хиноном.

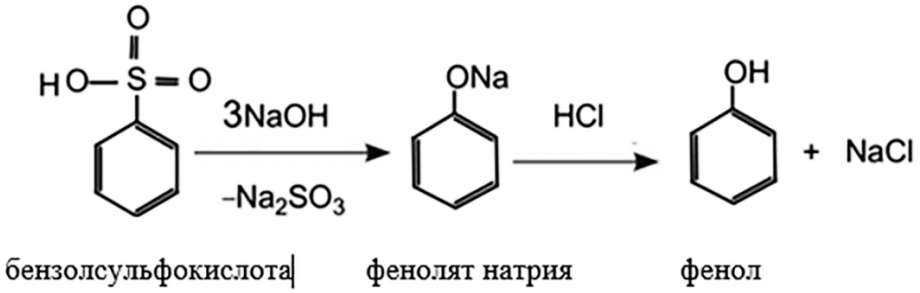
Двухатомные фенолы окисляются ещё легче. При окислении гидрохинона образуется *п*-хинон, а пирокатехин окисляется в *о*-хинон:



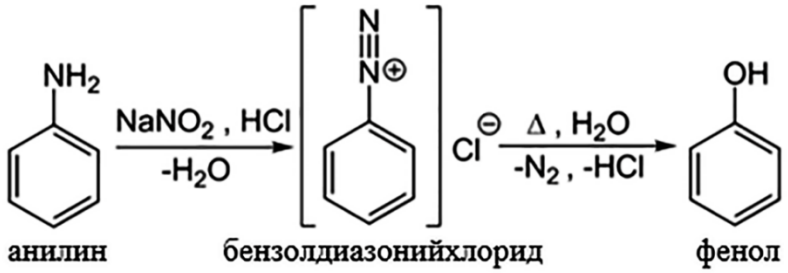
Способы получения фенолов

1. Получение из ароматических сульфокислот. Одним из наиболее старых способов получения фенолов является сплавление натриевых или калиевых солей сульфокислот со щелочами при температуре 300–350 °С (так называемая «реакция щелочного плава») [7].

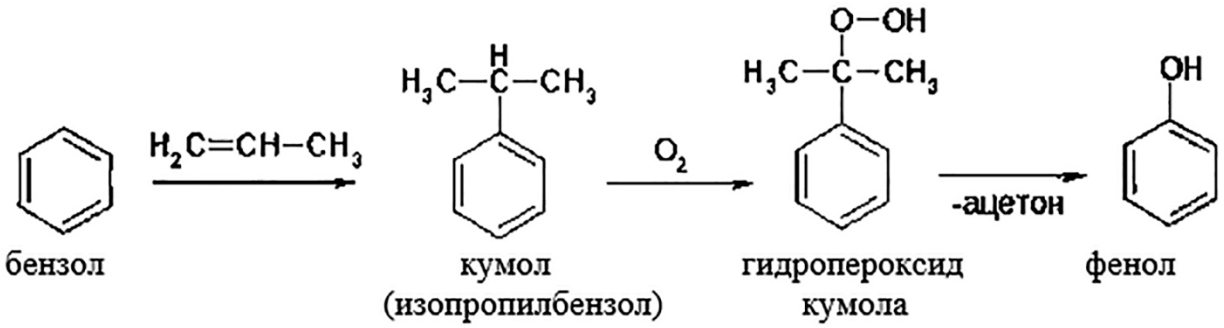
Первоначально образующиеся феноксиды обрабатывают минеральными кислотами для получения свободных фенолов:



2. Получение из анилина. В лабораторной практике широко используют реакцию диазотирования анилина и его производных с последующим разложением образующихся солей диазония:



3. Кумольный (метод Сергеева):



4. Из **каменноугольной смолы.** Каменноугольную смолу, содержащую в качестве одного из компонентов фенол, обрабатывают вначале раствором щелочи (образуются феноляты), а затем – кислотой:

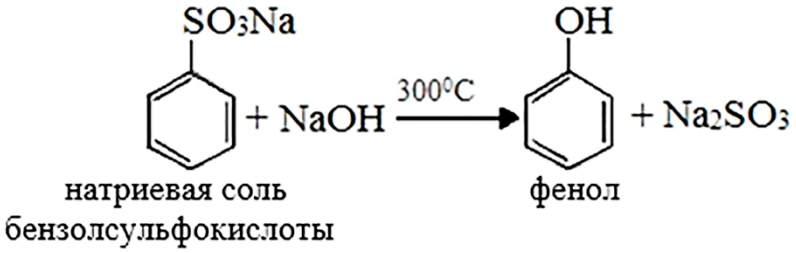
$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{фенолят натрия (промежуточный продукт)}}{C_6H_5 - ONa} + H_2O$$

$$C_6H_5ONa + H_2SO_4(\text{разб}) \rightarrow \underset{\text{фенол}}{C_6H_5 - OH} + NaHSO_4$$

5. Способ Рашига представляет окислительное хлорирование бензола смесью хлороводорода и воздуха с последующим гидролизом образующегося хлорбензола:

$$C_6H_6 + HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow[-H_2O]{200^\circ C} C_6H_5Cl \xrightarrow[-HCl]{+H_2O,\ 500^\circ C} C_6H_5OH$$

6. Сплавлением солей аренсульфокислот с твёрдыми щелочами:



Применение фенолов

Фенол и его производные обладают бактерицидным действием, поэтому их применяют как дезинфицирующие и антисептические средства в медицине и ветеринарии.

Разбавленные водные растворы фенола (карболка) применяют для дезинфекции помещений. Водные эмульсии крезолов с раствором мыла находят применение в ветеринарии.

Фенол используется для производства лекарственных препаратов, таких как салол, адреналин, папаверин, аспирин, салициловая кислота, фенолфталеин (пурген).

Фенол используют для получения фенолоформальдегидных смол и ряда красителей. Растворы фенолформальдегидных смол применяют в качестве однокомпонентного полимеризующегося клея БФ-6 (бутираль фенольный). Клей БФ-6 медицинский – раствор для наружного применения с ранозаживляющим и антисептическим действием. При нанесении на рану образует изолирующую пленку, устойчивую к механическим и химическим воздействиям. Это способствует защите раны от инфекции и быстрому её заживлению. Раствор применяют в стоматологии для покрытия корня зуба с целью изоляции микрофлоры мелких корневых канальцев от продуктов деструкции околокорневых тканей.

В химической промышленности фенол применяется для производства синтетических волокон (капрон и нейлон). В гуашь фенол добавляется в качестве консерванта.

Гидрохинон, пирокатехин применяются в фотографии в качестве проявителей. Пирокатехин используется для получения адреналина, являющегося одним из важнейших регуляторов жизнедеятельности организма. **Резорцин** применяется как антисептик при кожных заболеваниях.

Калийные и аммонийные соли пикриновой кислоты **(пикраты)**, являются сильными взрывчатыми веществами.

Контрольные вопросы

1. Как подразделяются фенолы в зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле?

2. Почему фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты?

3. Напишите схему реакции взаимодействия *о*-крезола с хлорангидридом уксусной кислоты.

4.Напишите схему реакции сульфирования 4-гидроксибензолсульфокислоты. Назовите полученный продукт.

5. Какое из соединений (нитробензол или фенол) будут легче хлорироваться? Опишите механизм реакции хлорирования фенола.

4.5 Простые эфиры

Определение и классификация простых эфиров

Простыми эфирами называются производные спиртов и фенолов, в которых атом водорода гидроксильной группы заменен на углеводородный радикал.

Простые эфиры имеют общую формулу R – O – R’. Эфир, оба радикала которого представляют собой остатки алифатических углеводородов, называют **алифатическим.** Эфир, содержащий два ароматических радикала, называют **ароматическим.** Например,

$CH_3 – O – CH_3$ – диметиловый эфир является алифатическим

$C_6H_5 – O – C_6H_5$ – дифениловый эфир является ароматическим

Если углеводородные радикалы одинаковые, то эфир **симметричный;** если разные, то эфир – **смешанный.** Например,

$C_2H_5 – O – C_2H_5$ – диэтиловый эфир является симметричным

$CH_3 – O – C_2H_5$ – метилэтиловый эфир является смешанным

Номенклатура и изомерия

При составлении названия простого эфира по **заместительной** номенклатуре за основу берут старший (наиболее длинный или наиболее разветвленный) радикал, к названию которого прибавляют приставку **алкокси-** (для алифатических) или **арилокси-** (для ароматических) групп.

Названия эфиров часто составляют по **радикало-функциональной** номенклатуре, перечисляя в алфавитном порядке радикалы и добавляя название класса – **эфир.** Например,

$CH_3 – O – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_3$ – метоксибутан (бутилметиловый эфир)

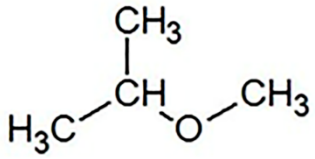
$CH_3 – CH_2 – O – CH_2 – CH_2 – CH_3$ – этоксипропан (пропилэтиловый эфир)

$CH_3 – CH_2$ - $O – C_6H_5$ – этоксибензол (фенилэтиловый эфир)

Для некоторых эфиров сохраняются **тривиальные названия.** Например, метоксибензол $CH_3 – O – C_6H_5$ называют **анизол**, а этоксибензол – **фенетол**.

Изомерия простых эфиров обусловлена строением радикалов и их составом:

$CH_3 – O – CH_2 – CH_2 – CH_3$
метилпропиловый эфир



изопропилметиловый эфир

$CH_3 – CH_2 – O – CH_2 – CH_3$
диэтиловый эфир

Простые насыщенные эфиры изомерны насыщенным одноатомным спиртам. Например, $CH_3 – O – CH_3$ и $CH_3 – CH_2 – OH$. Они имеют общую формулу

$C_nH_{2n+2}O$.

Физические свойства

Диметиловый и метилэтиловый эфиры при обычных условиях – газообразные вещества. Начиная с диэтилового эфира, алифатические простые эфиры представляют собой бесцветные жидкости, плотность которых меньше воды. Лишь эфиры, содержащие длинные (высшие) алифатические радикалы (от $C_{17}H_{35} – O – C_{17}H_{35}$ и более) – твёрдые вещества. Ароматические эфиры – часто твёрдые вещества. Простые эфиры кипят при более низких температурах, чем спирты, из которых они могут быть получены, несмотря на то, что содержат удвоенное количество атомов углерода. Например, температура кипения этанола 78 °С, а диэтилового эфира – 36 °С. Это различие объясняется неспособностью простых эфиров образовывать водородные связи. По той же причине плотность эфиров меньше, чем соответствующих спиртов. Так, плотность этанола 0,79, а диэтилового эфира – 0,71.

Способы получения

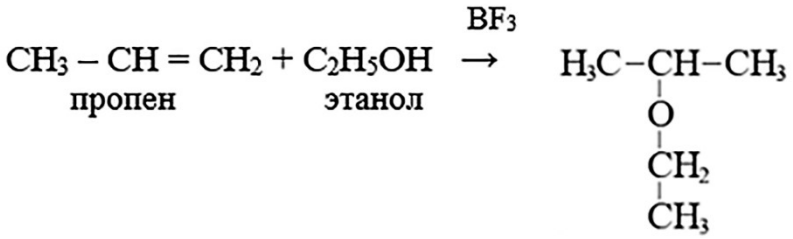
1. Дегидратация спиртов:

$$\underset{\text{метанол}}{2CH_3OH} \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^\circ C} \underset{\text{диметиловый эфир}}{CH_3 - O - CH_3} + H_2O$$

2. Синтез Вильямсона – действие алкоголятов на алкилгалогениды:

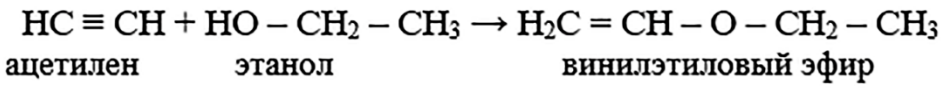
$$\underset{\text{этилат натрия}}{C_2H_5ONa} + CH_3I \rightarrow \underset{\text{метилэтиловый эфир}}{C_2H_5 - O - CH_3} + NaI$$

3. Присоединение спиртов к алкенам. Реакция идет в кислой среде в присутствии трифторида бора:



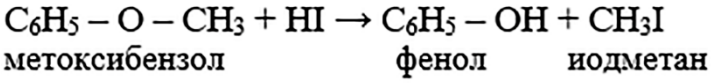
изопропилэтиловый эфир

4. Реакция А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского состоит в нагревании до температуры 150 °С ацетилена со спиртами и твердой щелочью под давлением 1,5–1,6 мегапаскаль:

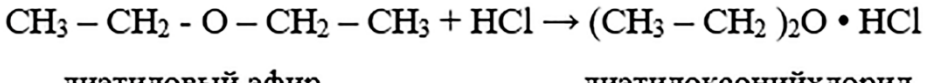


Химические свойства

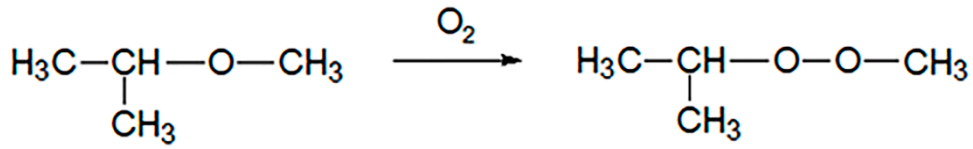
1. Реакция разложения – при нагревании с йодоводородом, йод связывается с низшим радикалом:



2. Реакция присоединения (взаимодействие с сильными кислотами):

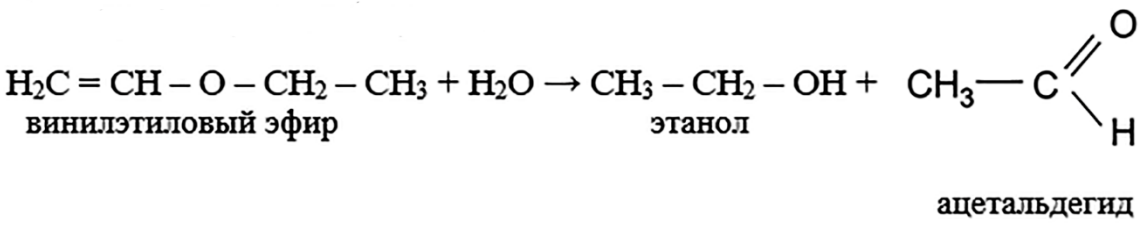


3. Аутоокисление. Многие эфиры легко подвергаются самоокислению при хранении в контакте с воздухом, особенно на свету:



изопропилметиловый эфир 2-(метилперокси)пропан

4. Гидролиз (в кислой среде):



винилэтиловый эфир — этанол — ацетальдегид

Применение простых эфиров

Простые эфиры фенолов имеют своеобразный цветочный запах и используются в парфюмерии. Наиболее важными в этом отношении являются анизол и фенетол, которые применяются в синтезе лекарственных препаратов и красителей. К арилалкиловым эфирам можно отнести и димедрол, который применяют как антигистаминный препарат.

Простые виниловые эфиры могут полимеризоваться и являются важными полупродуктами для производства высокомолекулярных соединений. **Поливинилбутиловый эфир (винилин)** применяется для лечения фурункулов, трофических язв, ожогов, обморожений.

Диэтиловый эфир используется как растворитель многих органических веществ, а также обладает анестезирующим действием. Диэтиловый эфир применяется: для проведения смешанного, потенцированного или комбинированного ингаляционного наркоза при хирургических вмешательствах; для растираний – наружно; в комбинации с кислородом и оксидом динитрогена, с миорелаксантами (лекарственными средствами, снижающими тонус скелетной мускулатуры) и барбитуратами (производными барбитуровой кислоты, оказывающими угнетающее влияние на центральную нервную систему) – для поддержания наркоза; в стоматологии при обработке корневых каналов и кариозных полостей перед пломбированием. Диэтиловый эфир применяют для изготовления настоев, экстрактов некоторых лекарственных форм для наружного применения. Его смесь с этанолом в пропорции (1:3) под названием капель Гофмана используют при головокружении.

Контрольные вопросы

1. Назовите по заместительной и радикало-функциональной номенклатурам следующие простые эфиры: $C_2H_5OC_3H_7$; $C_6H_5OCH_2(CH_2)_6CH_3$.

2. Какие продукты могут образовываться при совместном нагревании метанола и этанола в присутствии кислотного катализатора? Напишите схемы реакций. Объясните, почему данный способ мало эффективен для синтеза смешанного простого эфира.

3. Напишите схему реакции взаимодействия диэтилового эфира с бромоводородной кислотой.

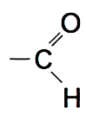
4. Напишите схему реакции взаимодействия метоксиэтана с концентрированной серной кислотой. Опишите механизм реакции.

5. Напишите схему реакции взаимодействия 2-иодбутана с феноксидом калия. Опишите механизм реакции и назовите полученный продукт.

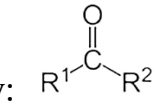
4.6 Альдегиды и кетоны

Общая характеристика. Классификация

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа – C = O, называются **оксосоединениями** или карбонильными соединениями. Их делят на две большие группы – альдегиды и кетоны.

Альдегиды содержат в молекуле карбонильную группу, обязательно связанную с атомом водорода, то есть альдегидную группу: 

.

Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеродными радикалами, то есть кетонную группу: 

.

В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды и кетоны бывают **алифатическими, алициклическими** и **ароматическими** (рис. 4.8).

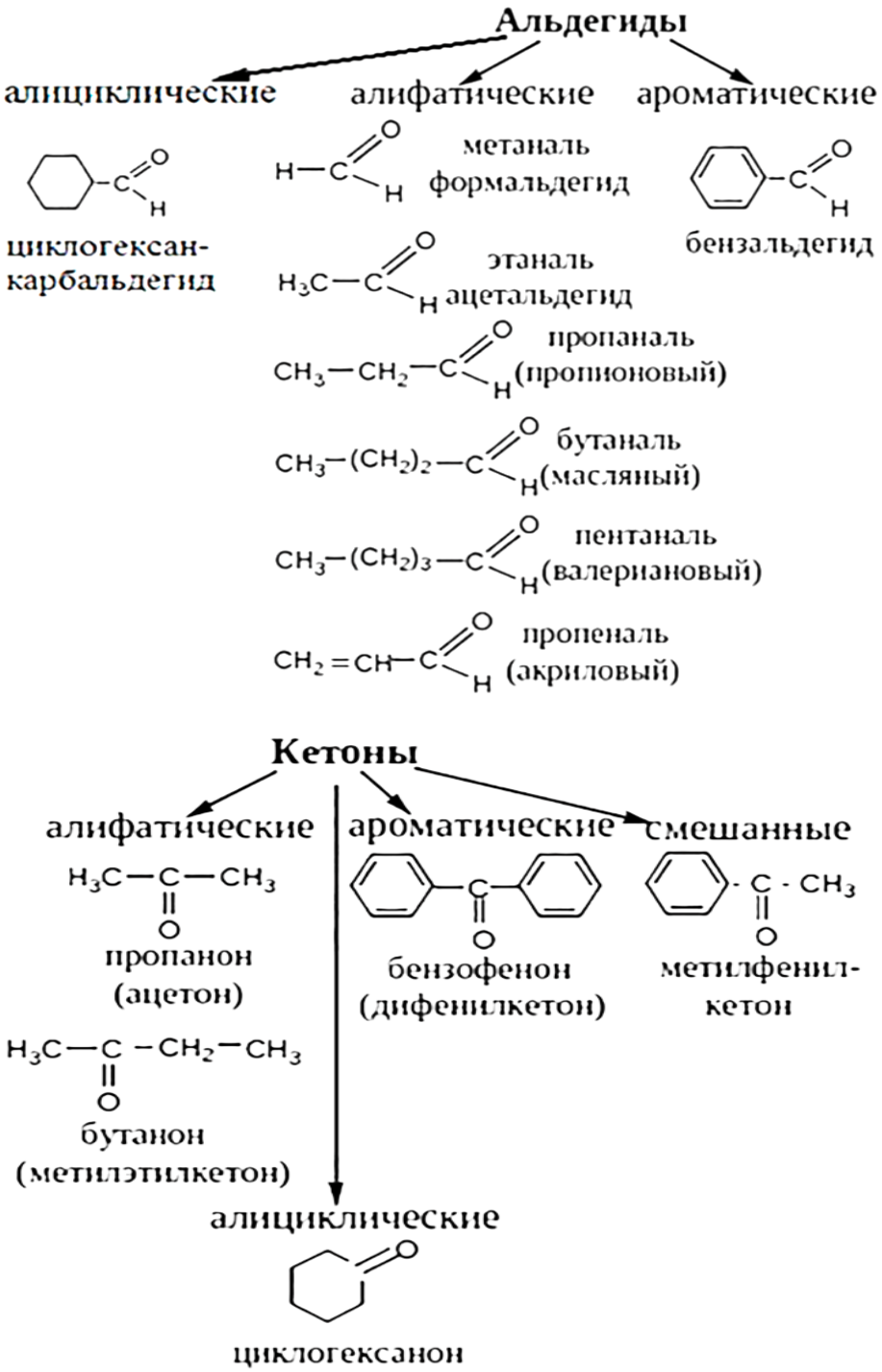


Рисунок 4.8 – Классификация оксосоединений

Строение карбонильной группы. Физические свойства

В функциональной группе альдегидов и кетонов связь между углеродом и кислородом двойная. Углеродный атом карбонильной группы находится в состоянии sp^2-гибридизации, и его конфигурация плоская. Вследствие большой электроотрицательности кислорода по сравнению с углеродом связь C = O сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π-связи к кислороду (рис. 4.9).

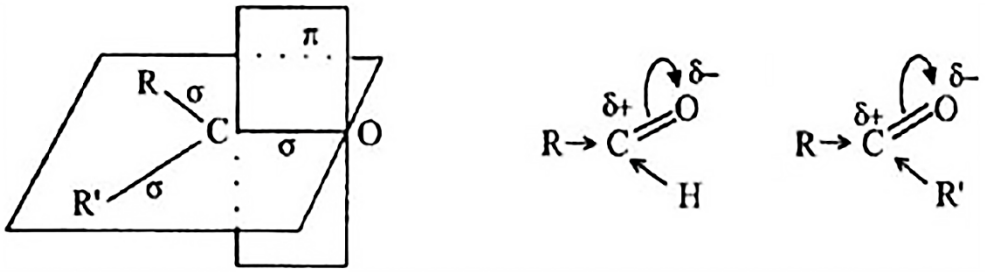


Рисунок 4.9 – Строение карбонильной группы

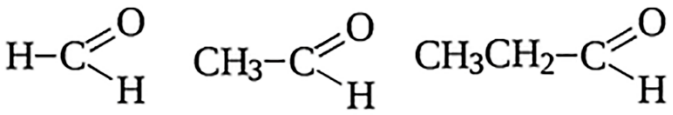
Полярность карбонильной группы сказывается на физических свойствах. Многие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде. Низшие смешиваются с водой во всех отношениях. Температуры кипения низших членов ряда альдегидов и кетонов выше, чем у соответствующих спиртов. Низшие альдегиды обладают резким запахом, многие высшие альдегиды и кетоны имеют приятный запах, напоминающий запах цветов, поэтому применяются в парфюмерии.

Номенклатура и изомерия

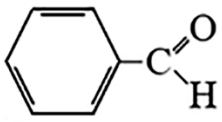
В названиях алифатических альдегидов по **заместительной** номенклатуре наличие альдегидной группы отражается суффиксом **–аль.** Основой служит название родоначального углеводорода (главной углеродной цепи). Нуме-

рация главной цепи начинается с атома углерода альдегидной группы. Альдегидная группа является концевой, так как она может быть связана только с одним углеводородным радикалом. В ряду альдегидов сохраняются **тривиальные** названия, образованные от названий кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении, с добавлением слова **альдегид**. Первый представитель ряда альдегидов (метаналь) называют формальдегидом, или муравьиным альдегидом, так как при окислении он превращается в муравьиную кислоту. Этаналь называют ацетальдегидом, или уксусным альдегидом, поскольку он окисляется в уксусную кислоту. Далее следует пропионовый (C_3), масляный (C_4), валериановый (C_5) альдегиды. Высшие альдегиды, встречающиеся в природе, тоже часто имеют тривиальные названия.

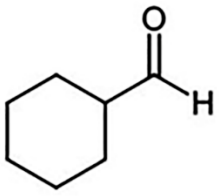
Названия алициклических альдегидов производят от названия соответствующего карбоцикла с добавлением суффикса **карбальдегид**, а ароматических альдегидов – от родоначальной структуры ряда **бензальдегида**.



метаналь (формальдегид) **этаналь (ацетальдегид)** **пропаналь (пропионовый альдегид)**



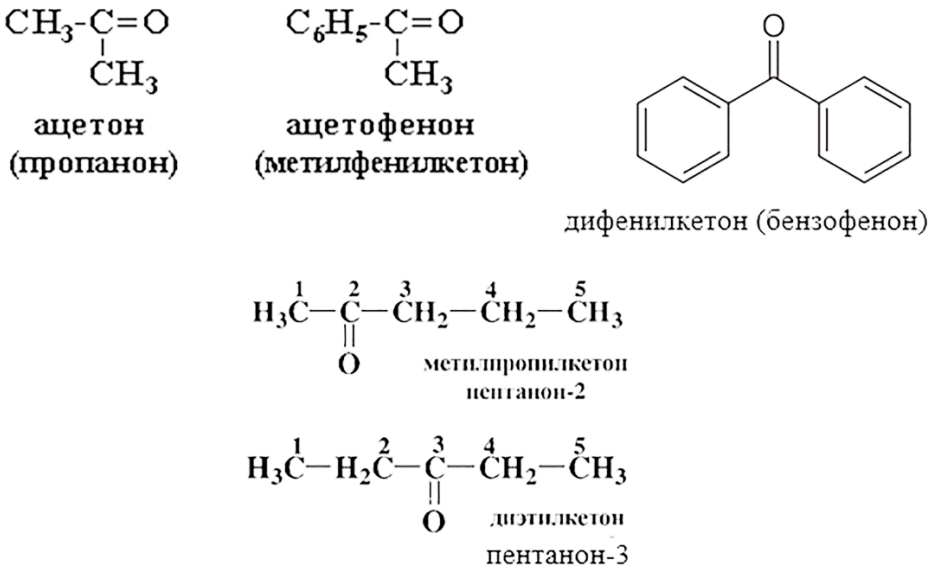
бензальдегид



циклогексанкарбальдегид

При составлении названий алифатических кетонов за основу принимают главную углеродную цепь, в состав которой входит атом углерода кетонной группы, с добавлением суффикса **-он.** Нумерацию главной цепи начинают с того конца, ближе к которому находится кетонная группа.

Для названия кетонов, особенно ароматических, используется радикало-функциональная номенклатура. В этом случае в названии перечисляются в алфавитном порядке радикалы, связанные с карбонильной группой, с добавлением суффикса -**кетон**. Многие кетоны имеют тривиальные названия (ацетон, бензофенон):



Изомерия альдегидов и кетонов представлена на рисунке 4.10.

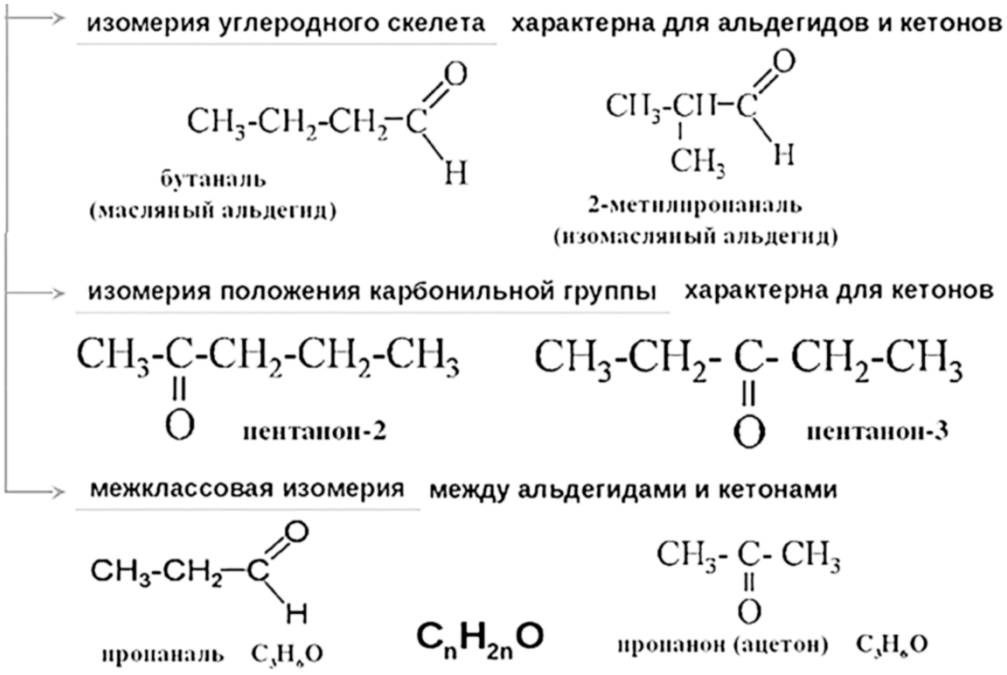


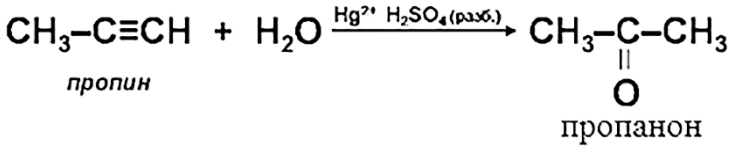
Рисунок 4.10 – Изомерия альдегидов и кетонов

Способы получения альдегидов и кетонов

Исходными соединениями для получения альдегидов и кетонов могут служить углеводороды, галогенопроизводные, спирты.

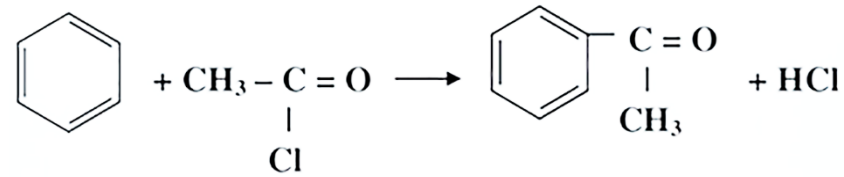
1. Получение из углеводородов:

1) гидратация алкинов: взаимодействие алкинов с водой происходит в присутствии катализатора по механизму электрофильного присоединения; присоединение протекает по правилу Марковникова; первоначально образуется неустойчивый непредельный спирт, который легко превращается в оксосоединение:



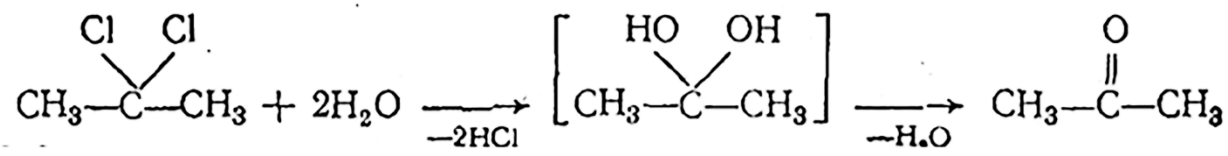
пропин пропанон

2) ацилирование ароматических углеводородов: реакция протекает по механизму электрофильного замещения, в присутствии катализатора хлорида алюминия:

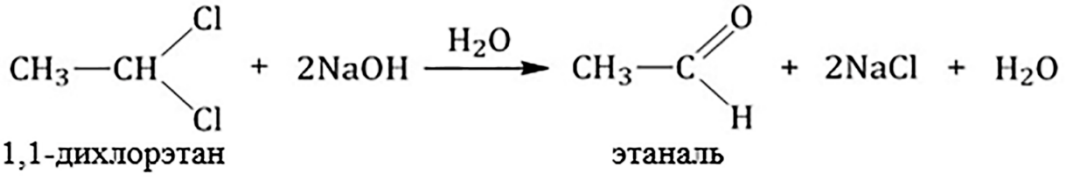


бензол хлорангидрид уксусной кислоты метилфенилкетон (ацетофенон)

2. Получение из дигалогенопроизводных. Из первичных дигалогенопроизводных образуются альдегиды, а из вторичных – кетоны. Гидролиз дигалогензамещенных алканов протекает по механизму нуклеофильного замещения:



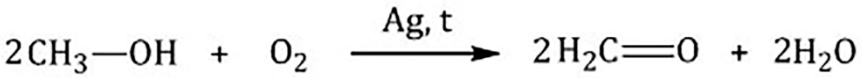
2,2-дихлорпропан пропандиол-2,2 ацетон



1,1-дихлорэтан — этаналь

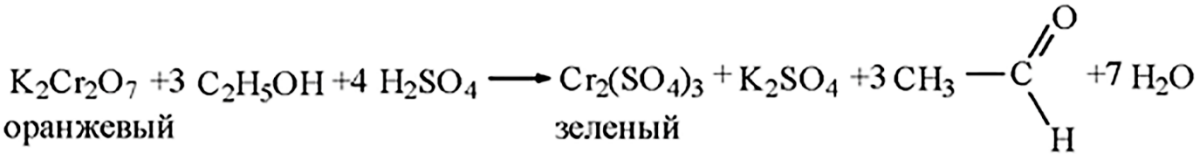
3. Получение из спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а вторичных – кетоны:

1) окисление спиртов кислородом: спирты окисляются кислородом воздуха при температуре 300–500 °С в присутствии катализаторов:



метанол — метаналь

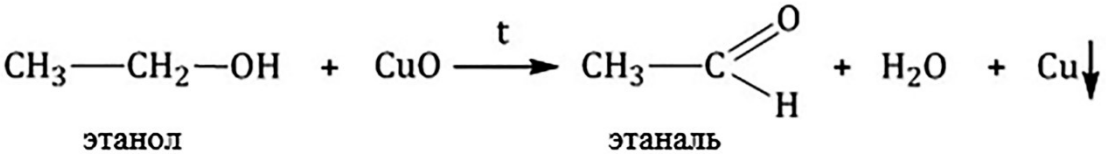
2) окисление спиртов сильными окислителями – хромовой смесью или перманганатом калия:



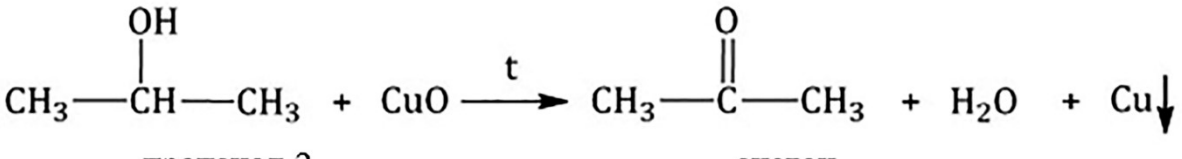
оранжевый — зеленый

бихромат калия — этанол — серная кислота — сульфат хрома — сульфат калия — этаналь — вода

3) окисление спиртов оксидом меди:

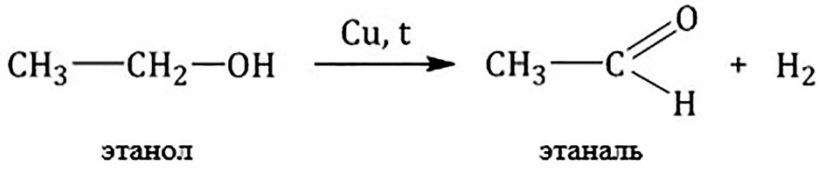


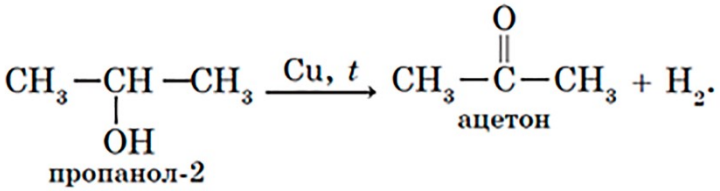
этанол — этаналь



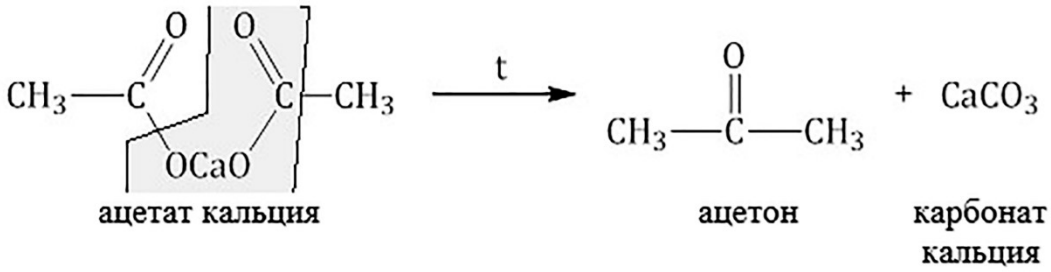
пропанол-2 — ацетон

4) дегидрирование спиртов: при пропускании паров спирта над катализатором (цинк, медь) при высоких температурах происходит дегидрирование первичных спиртов в альдегиды, а вторичных – в кетоны:





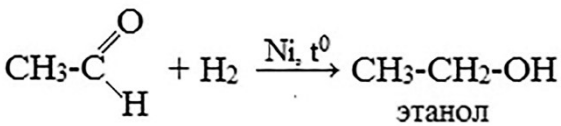
4. Пиролиз солей карбоновых кислот. При нагревании солей карбоновых кислот и двухвалентных металлов образуются неорганические соли (карбонаты) и кетоны:

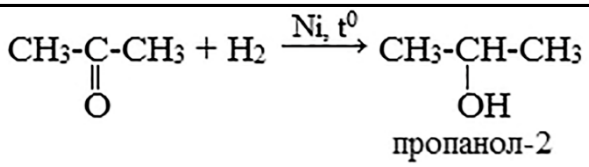


Химические свойства

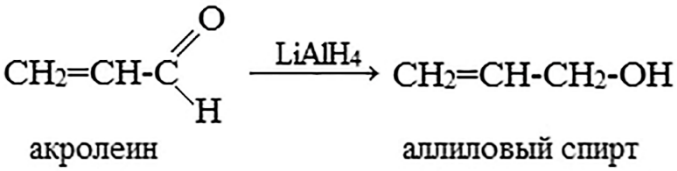
1. Реакции присоединения. Эти реакции являются процессами **нуклеофильного** присоединения. Они начинаются с взаимодействия положительно заряженного атома углерода карбонильной группы со свободной электронной парой нуклеофильного реагента, после чего к образовавшемуся аниону присоединяется протон (или другой катион):

1) присоединение **водорода** с образованием спиртов; в данном случае из альдегидов получаются первичные спирты, а из кетонов – вторичные:

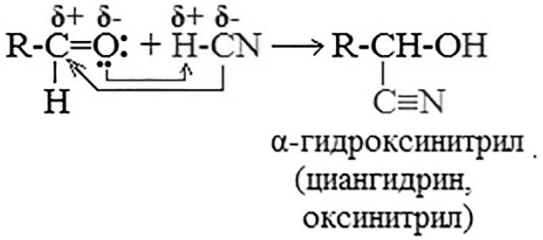




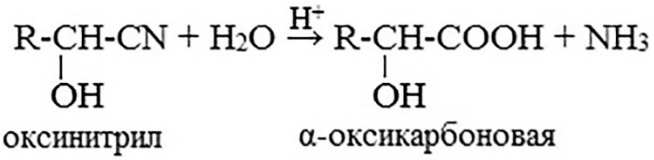
В лабораторных условиях для восстановления альдегидов и кетонов используется алюмогидрид лития (тетрагидроалюминат лития) $LiAlH_4$:



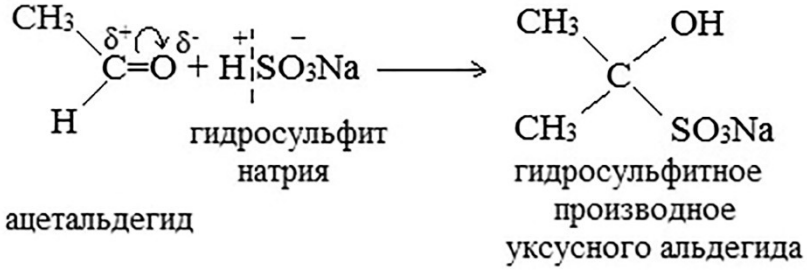
2) присоединение **циановодорода;** в результате этой реакции образуются циангидрины (гидроксинитрилы или нитрилы α-гидроксикислот); реакцию проводят с циановодородной кислотой или её солями; сама циановодородная кислота HCN мало диссоциирована; поэтому реакцию проводят в щелочной среде, где образуется цианид-ион, являющийся активной нуклеофильной частицей:



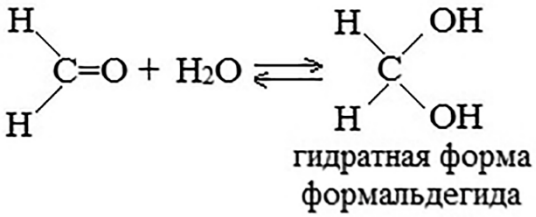
Образовавшееся соединение содержит на один атом углерода больше, чем исходный альдегид или кетон, поэтому подобные реакции используют для удлинения углеродной цепи:



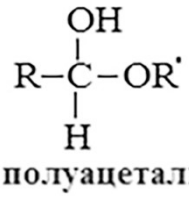
3) присоединение **гидросульфита натрия;** реакция протекает в водном растворе, образуются гидросульфитные соединения:



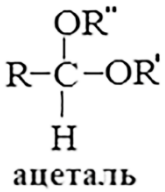
4) присоединение **воды;** только наиболее активные альдегиды, имеющие большой частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода, могут подвергаться атаке таким слабым нуклеофилом как вода; в результате присоединения молекулы воды образуется **диол,** содержащий две гидроксильные группы при одном атоме углерода; такие диолы являются **гидратами** соответствующих альдегидов:

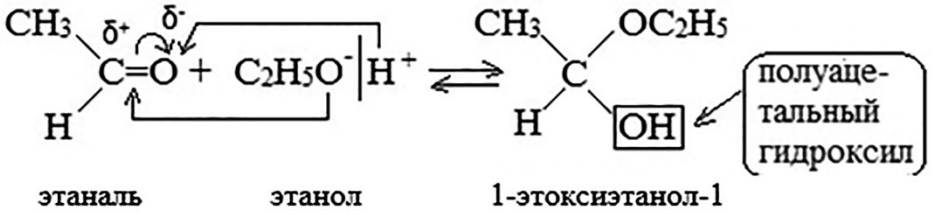


5) присоединение **спиртов;** при взаимодействии со спиртами альдегиды первоначально образуют **полуацетали** – неполные простые эфиры гем-диолов:

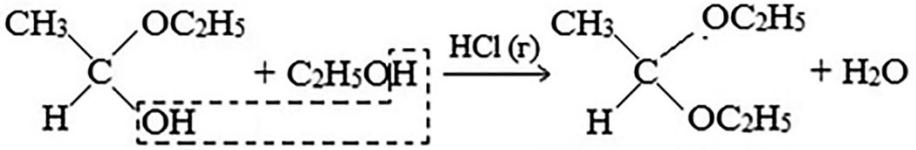


При нагревании с избытком спирта в присутствии хлороводорода образуются полные простые эфиры гидратных форм – **ацетали**:



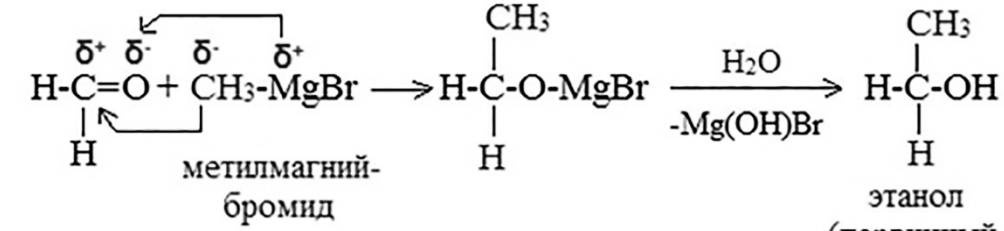


этаналь этанол 1-этоксиэтанол-1



1,1-диэтоксиэтан
(ацеталь)

6) присоединение **магнийорганических соединений;** при добавлении раствора галогеналкана в диэтиловом эфире к магниевой стружке легко происходит экзотермическая реакция, магний переходит в раствор и образуется реактив Гриньяра; взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить первичный спирт (кроме метанола); для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют с водой; в зависимости от характера используемого в реакции карбонильного соединения могут быть получены различные по строению спирты – из альдегидов образуются **вторичные,** а из кетонов – **третичные:**

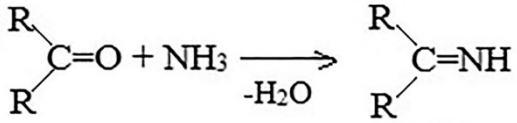


метилмагний-
бромид

формальдегид алкоголят этанол (первичный спирт)

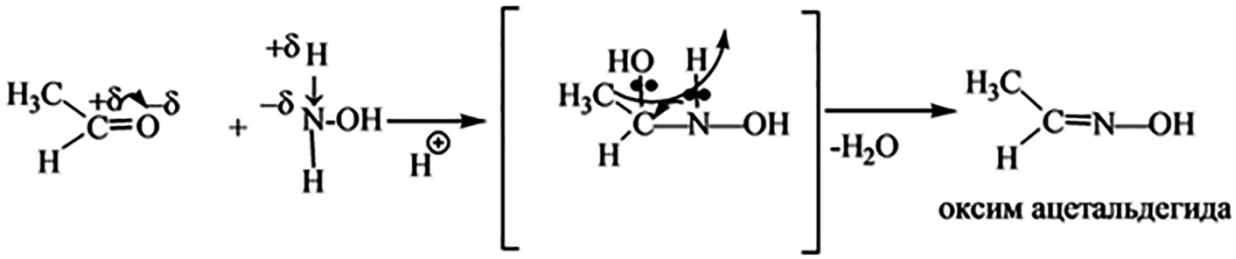
2. Реакции замещения кислорода карбонильной группы включают:

1) при взаимодействии с **аммиаком** образуются имины:



имин

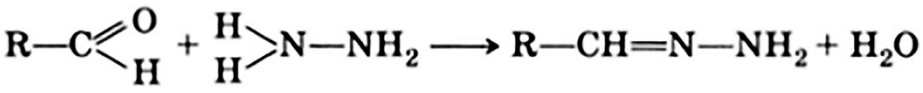
2) реакция с **гидроксиламином;** при действии на альдегиды и кетоны гидроксиламином образуются оксимы альдегидов (альдоксимы) и кетонов (кетоксимы):



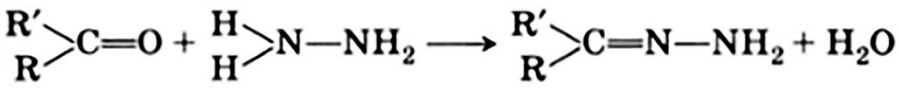
$$(CH_3)_2CO + NH_2OH \rightarrow (CH_3)_2C{=}NOH + H_2O$$

ацетон гидроксиламин ацетоксим вода

3) реакция с **гидразином** приводит к гидразонам:

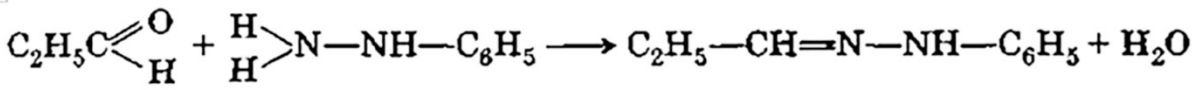


гидразон альдегида

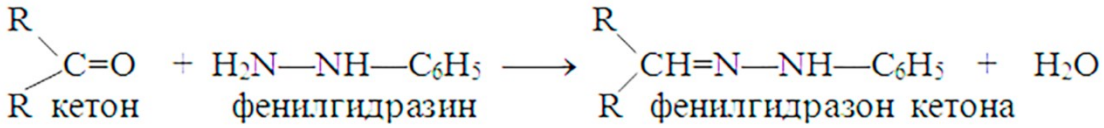


гидразон кетона

4) реакция **с фенилгидразином** приводит к фенилгидразонам:

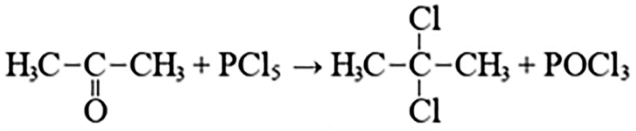


пропаналь фенилгидразин фенилгидразон пропионового альдегида



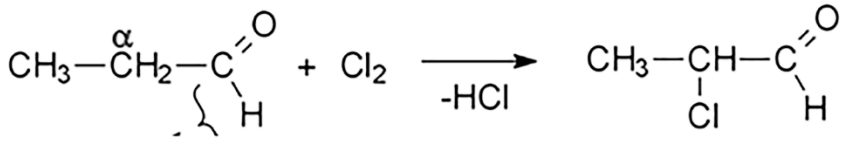
R кетон фенилгидразин R фенилгидразон кетона

5) замещение карбонильного атома кислорода **хлором;** реакция осуществляется при действии хлорида фосфора (V):

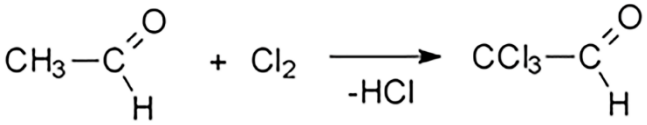


ацетон 2,2-дихлорпропан

3. Реакции **замещения водорода** в радикале:



пропаналь — 2-хлорпропаналь



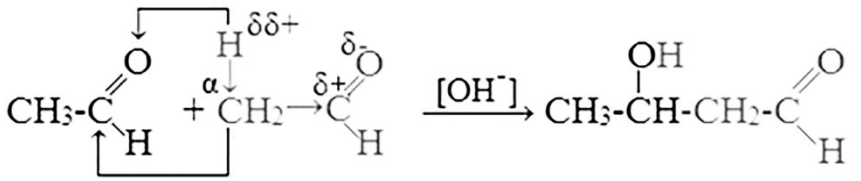
ацетальдегид — хлораль

4. Реакции **полимеризации.** При полимеризации происходит разрыв двойной связи карбонильной группы, и атом кислорода одной молекулы соединяется с атомом карбонильного углерода другой. В результате могут образоваться линейные и циклические продукты. Так, при стоянии водного раствора формальдегида постепенно выделяется белый осадок. Это линейный полимер параформ или полиоксиметилен:

$$n CH_2{=}O + H_2O \rightarrow HOCH_2[{-}OCH_2{-}]_{n\text{-}2}OCH_2OH \qquad (n{=}10\text{-}50)$$

5. Реакции **конденсации** составляют:

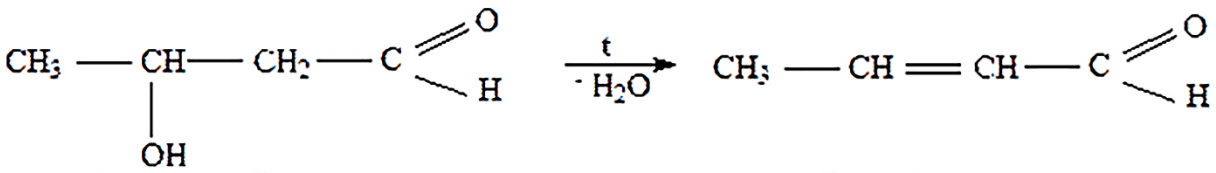
1) конденсация **альдегидов с альдегидами;** под действием оснований молекула карбонильного соединения превращается в карбанион, который является нуклеофилом; он взаимодействует с карбонильной группой другой молекулы оксосоединения; образовавшийся анион отрывает протон от воды, образуя β-гидроксиальдегид:



альдоль
(3-гидроксибутаналь)

Название **альдоль** указывает на наличие в молекуле двух функциональных групп – альдегидной и спиртовой. Описанная реакция носит название

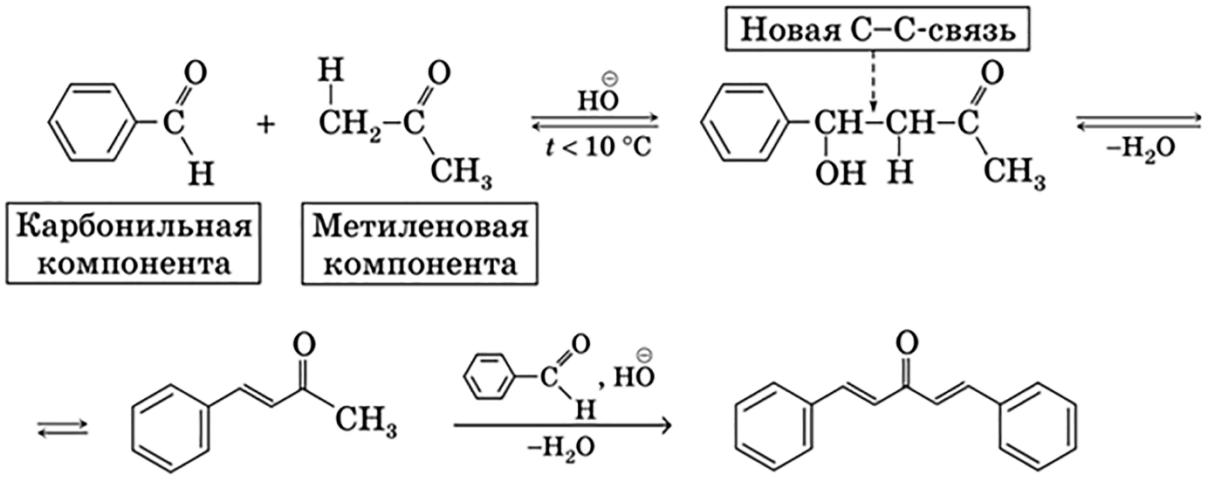
альдольной конденсации. При нагревании альдоля отщепляется вода и образуется кротоновый альдегид (бутен-2-аль):



3-гидроксибутаналь — бутен-2-аль

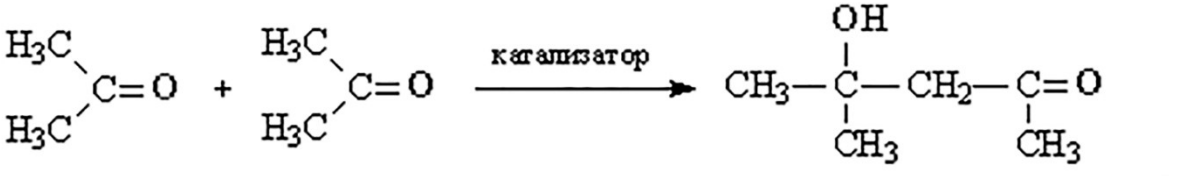
Реакция конденсации с отщеплением воды и образованием непредельного карбонильного соединения получила название **кротоновой конденсации.**

2) конденсация **альдегидов с кетонами;** в этой реакции кетоны выступают в качестве метиленового компонента, так как оксогруппа кетонов менее активна, чем у альдегидов:



4-фенилбут-3-ен-2-он (бензилиденацетон) — 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он

3) конденсация **кетонов с кетонами**:



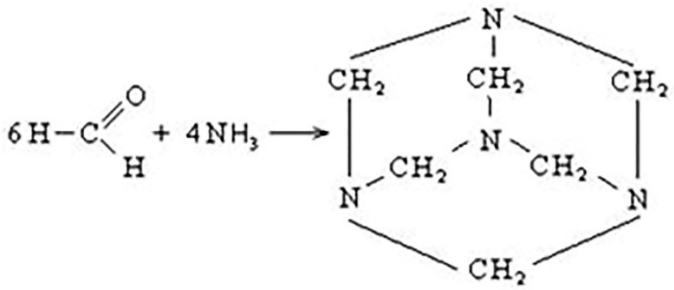
ацетон — ацетон — 4-гидрокси-4-метилпентанон-2 (диацетоновый спирт)

4) конденсация альдегидов и кетонов **с углеводородами**:

$$C_6H_6 + CH_2{=}O + C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_6 - CH_2 - C_6H_6 + H_2O$$

бензол; формальдегид; дифенилметан

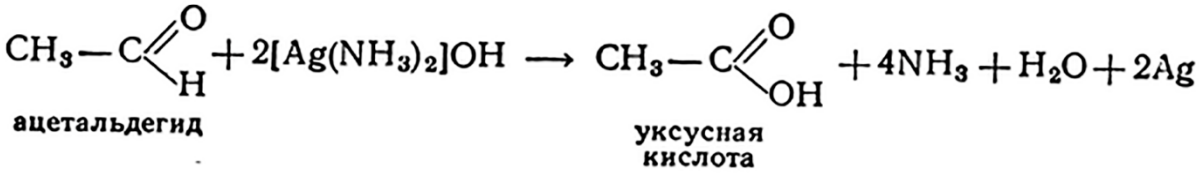
5) формальдегид способен вступать в реакцию конденсации **с аммиаком** с образованием уротропина:



метаналь; уротропин

6. Окисление альдегидов и кетонов. Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей.

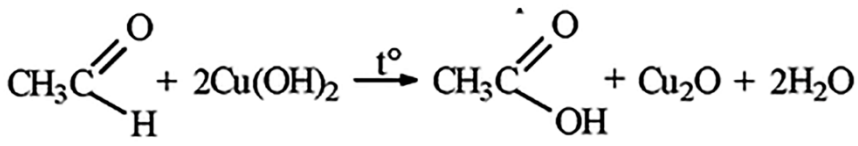
1) альдегиды окисляются слабыми окислителями, например аммиачным раствором нитрата серебра, содержащим комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]OH$; при этом на поверхности стеклянного сосуда образуется слой металлического серебра – «серебряное зеркало»:



ацетальдегид; уксусная кислота

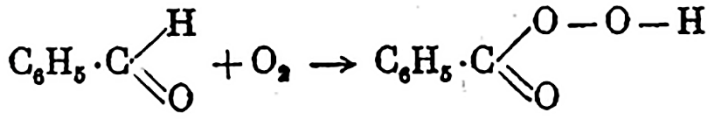
Эту реакцию, а также реакции восстановления фелинговой жидкости используют для идентификации альдегидов (кетоны этих реакций не дают).

б) окисление альдегидов гидроксидом меди (II):

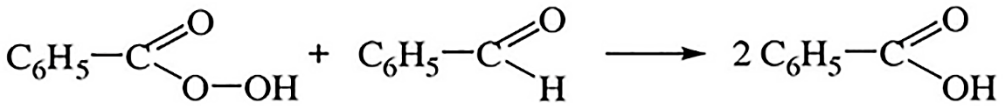


ацетальдегид; гидроксид меди (синий); уксусная кислота; оксид меди (красный); вода

3) многие альдегиды легко окисляются кислородом воздуха; в качестве промежуточных продуктов образуются пероксидные соединения – перокси-кислоты:

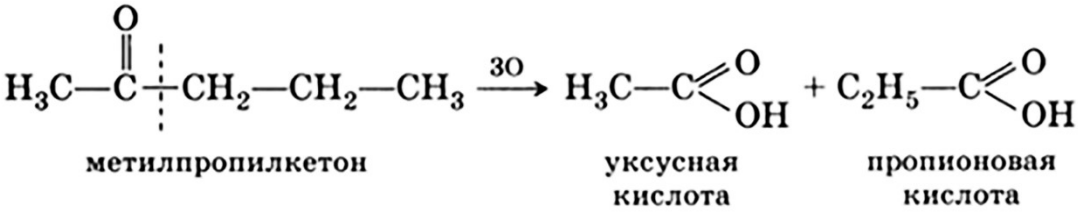


бензальдегид — пербензойная (надбезойная) кислота

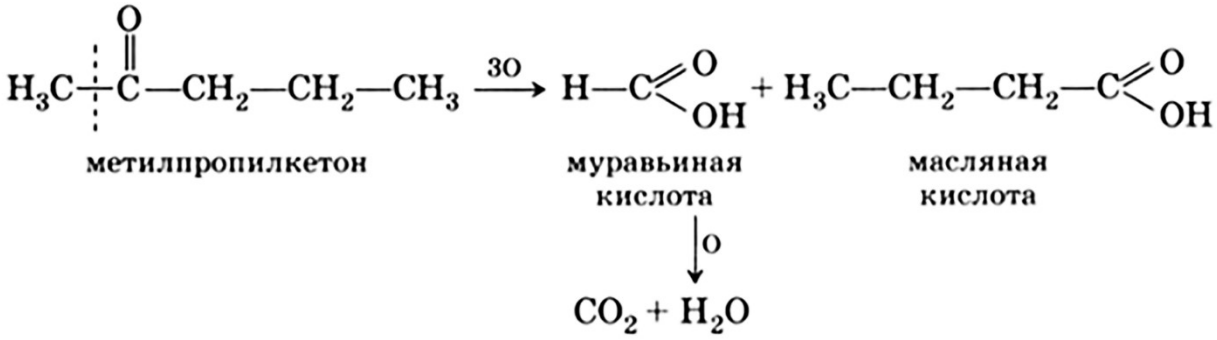


надбензойная кислота — бензальдегид — бензойная кислота

4) кетоны окисляются значительно труднее, они устойчивы к слабым окислителям и к кислороду воздуха; действие на кетоны сильных окислителей в жёстких условиях приводит к образованию смеси разных продуктов (кислот и кетонов) с меньшим числом атомов углерода, чем исходный кетон:



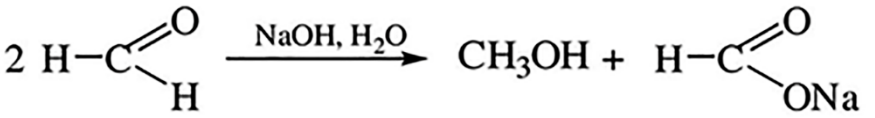
метилпропилкетон — уксусная кислота — пропионовая кислота



метилпропилкетон — муравьиная кислота — масляная кислота

$CO_2 + H_2O$

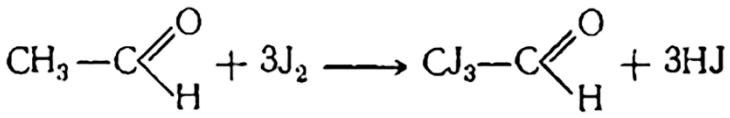
5) для альдегидов, не имеющих в молекуле α-углеродного атома, характерна **реакция Канниццаро** (1853) – окисление одной молекулы за счёт другой при действии концентрированных щелочей (одна молекула альдегида окисляется до кислоты, а другая восстанавливается до спирта):



метаналь метанол формиат натрия

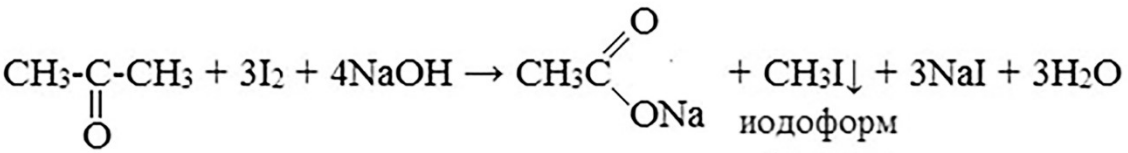
7. Реакции с участием углеводородного радикала (галогенирование) включают:

1) в молекулах наиболее активных альдегидов атомы водорода стоящие при α-углеродном атоме, способны замещаться на атомы галогена; примером такой реакции является превращение ацетальдегида в иодаль под действием йода в щелочной среде:



ацетальдегид иодаль

2) ацетон при совместном действии йода и щелочи образует йодоформ:



ацетон ацетат натрия иодоформ (желтое окрашивание)

Данное свойство используют в медицинской практике – определяют ацетоновые тела в моче.

Применение альдегидов и кетонов

Метаналь (формальдегид, муравьиный альдегид) используется в качестве исходного сырья для получения пластмасс. Он токсичен для микроорганизмов, вследствие чего применяется как дезинфицирующее средство, например для протравления семян перед посевом (уничтожает споры головни).

Метаналь используется для приготовления противовирусных вакцин, хранения анатомических препаратов, а уротропин, полученный путем взаимодействия метаналя и аммиака, находит применение при лечении воспалительных заболеваний мочевых путей. Действием азотной кислоты на уротропин получают гексоген – сильное взрывчатое вещество.

Этаналь (ацетальдегид, уксусный альдегид) используется, в основном, для производства уксусной кислоты и в качестве исходного сырья для синтеза многих органических веществ, например, этилацетата, надуксусной кислоты, производных пиридина, духов, красителей, пластических масс и синтетического каучука. Уксусный альдегид используется для серебрения зеркал, ускорения застывания волокон желатина, как денатурат этилового спирта и синтетический ароматизатор. Паральдегид (циклический тример ацетальдегида) применяется в медицинской практике как снотворное, противосудорожное и успокаивающее средство.

Цитраль (3,7-диметил-2,6-октадиеналь) представляет собой жидкость с большой вязкостью и сильным ароматом лимона. В природе содержится в эфирных маслах лимона, эвкалипта, сорго, кебаба. Понижает внутричерепное давление у детей и нормализует артериальное давление у взрослых, является компонентом лекарства для органов зрения. Это составная часть многих душистых веществ, противовоспалительное средство и антисептик, сырьё для синтеза ретинола, пищевой ароматизатор.

Бензальдегид используется для получения красителей, душистых и лекарственных веществ, приготовления бензальдегид-цианогидрина, корректирует вкус и запах эмульсии из рыбьего жира, известен как пищевой ароматизатор.

Пропанон (диметилкетон, ацетон) находит широкое применение в качестве растворителя, используется как исходное вещество для синтеза хлоро-

форма, йодоформа. В фармацевтической промышленности ацетон используется в виде основного сырья для синтеза ацетонциангидрина, метилметакрилата, дифенилопропана, изофорна, окиси мезитила, уксусного ангидрида, диацетонового спирта, метилизобутилкетона.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются оксосоединениями и на какие группы они подразделяются?

2. Напишите схему реакции получения пропаналя из соответствующего углеводорода.

3. Почему для оксосоединений наиболее характерны реакции, протекающие по механизму нуклеофильного присоединения?

4. Какое соединение образуется при взаимодействии бутаналя с цианидом натрия? Напишите схему реакции и опишите механизм.

5. Какое из соединений (бензальдегид или пропаналь) может вступать в реакцию альдольной конденсации? Опишите механизм реакции альдольной конденсации на примере соединения, способного в него вступить.

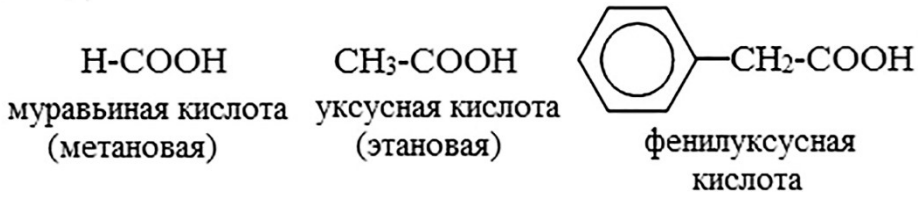
4.7 Карбоновые кислоты

4.7.1 Общая характеристика. Классификация

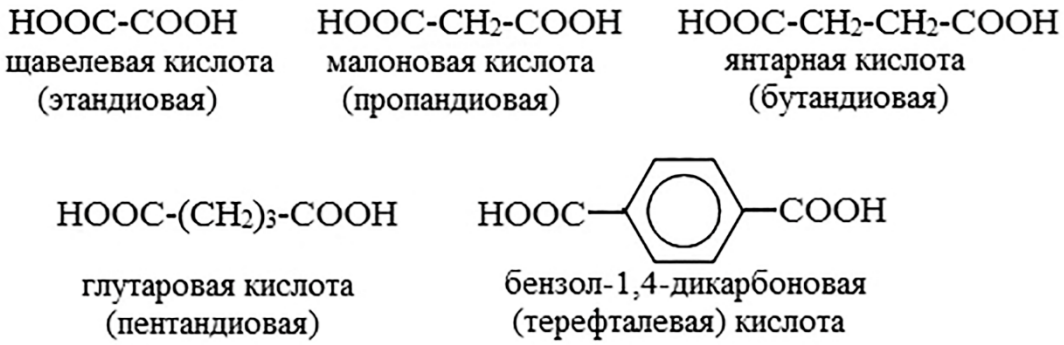
Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие карбоксильную группу – COOH.

По числу карбоксильных групп карбоновые кислоты подразделяются на **монокарбоновые**, или одноосновные (содержат одну группу COOH), **дикарбоновые**, или двухосновные (включают две группы COOH).

К одноосновным карбоновым кислотам относят:



К двухосновным карбоновым кислотам относят:



В зависимости от строения углеводородного радикала карбоновые кислоты могут быть **алифатическими, алициклическими** и **ароматическими.**

В свою очередь, алифатические кислоты делят на:

1) предельные (насыщенные), например,

H-COOH – метановая (муравьиная) кислота;

CH_3-COOH – этановая (уксусная) кислота;

CH_3-CH_2-COOH – пропановая (пропионовая) кислота;

CH_3-CH_2- CH_2-COOH – бутановая (масляная) кислота;

CH_3- CH_2-CH_2- CH_2-COOH – пентановая (валериановая) кислота;

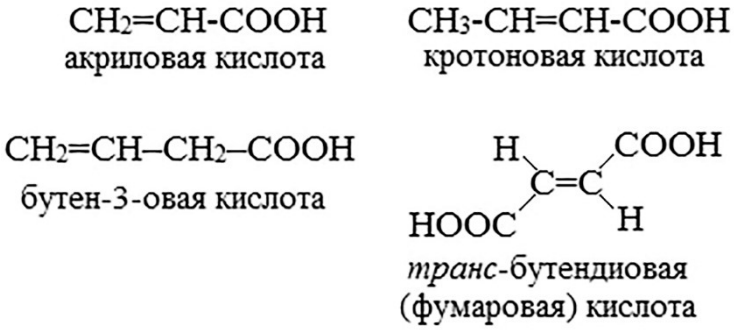
CH_3- CH_2-CH_2- CH_2- CH_2-COOH – гексановая (капроновая) кислота.

2) непредельные (ненасыщенные), например,

CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH олеиновая

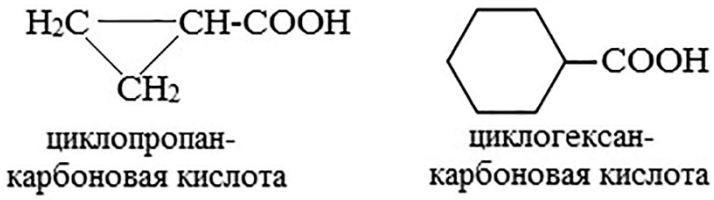
CH_3-$(CH_2)_4$-(CH=CH-CH_2)$_2$-$(CH_2)_6$-COOH линолевая

CH_3-CH_2-(CH=CH-CH_2)$_3$-$(CH_2)_6$-COOH линоленовая



Алифатические (от греч. – «жир») карбоновые кислоты с числом атомов углерода больше шести называют также жирными кислотами, поскольку в виде сложных эфиров они входят в состав природных жиров и масел.

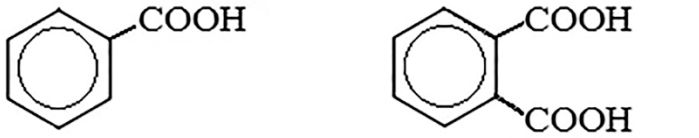
Алициклические карбоновые кислоты:



циклопропан-карбоновая кислота

циклогексан-карбоновая кислота

Ароматические карбоновые кислоты:



бензойная кислота

бензол-1,2-дикарбоновая (фталевая) кислота

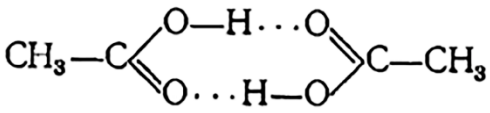
Физические свойства

Низшие монокарбоновые кислоты (C_1 – C_9) представляют собой бесцветные жидкости, высшие алифатические и ароматические кислоты – твёрдые вещества.

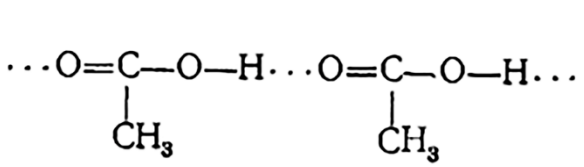
Первые гомологи – муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты обладают резким раздражающим запахом, при попадании на слизистые оболочки вызывают ожоги. С водой смешиваются в любых соотношениях. По мере увеличения гидрофобной углеводородной части молекулы растворимость в воде

уменьшается, что объясняется уменьшением сольватации молекул карбоновой кислоты молекулами воды.

Температуры кипения кислот значительно выше температур кипения спиртов и альдегидов с тем же числом атомов углерода. Это объясняется тем, что карбоновые кислоты в жидком состоянии образуют ассоциаты за счёт межмолекулярных водородных связей. Ассоциаты могут быть линейными и циклическими (димеры). Для разрыва водородных связей при переходе из жидкого состояния в газообразное требуется дополнительная энергия (нагревание). Однако даже в газообразном состоянии муравьиная и уксусная кислоты существуют в виде димеров:



димерный ассоциат



линейный ассоциат

Номенклатура и изомерия

Общая формула гомологического ряда предельных одноосновных кислот $C_nH_{2n+1}COOH$, $C_nH_{2n}O_2$.

Изомерия одноосновных кислот, как и альдегидов, обусловлена строением радикала.

Номенклатура. Для низших членов гомологического ряда карбоновых кислот наиболее употребительны **тривиальные** названия: муравьиная, уксусная, масляная.

По правилам **заместительной** номенклатуры название карбоновой кислоты составляется добавлением к названию углеводорода окончания **-овая** и слова **кислота**. Углеродный атом карбоксильной группы определяет начало нумерации и входит в счёт атомов главной углеродной цепи.

Во многих случаях кислоту рассматривают как продукт замещения атома водорода в углеводороде на карбоксильную группу [9]. Например, уксусную кислоту можно назвать метанкарбоновой, пропионовую – этанкарбоновой:

$CH_3 - COOH$	$(CH_3)_2CH - COOH$	$CH_3 - (CH_2)_2 - COOH$
этановая (метанкарбоновая); уксусная кислота	2-метилпропановая; (изопропилкарбоновая); диметилуксусная, изомасляная кислота	бутановая; (пропилкарбоновая); масляная кислота

Кислотным радикалом или **ацилом** называют одновалентный остаток R – CO, образующийся из молекулы кислоты при удалении гидроксильной группы. Названия ацилов произведены от латинских названий кислот:

$H-C(=O)-$	$CH_3-C(=O)-$	$CH_3-CH_2-C(=O)-$	$C_6H_5-C(=O)-$
формил	ацетил	пропионил	бензоил

Названия солей производят от названий ацилов с заменой окончания **-ил** на **-ат.** Например, соли кислот, соответствующих указанным ацилам, называют: формиат, ацетат, пропионат, бензоат, добавляя название соответствующего металла. Например, CH_3COONa – ацетат натрия.

Способы получения

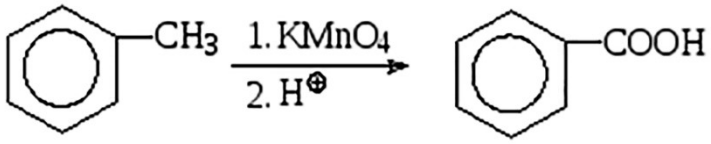
1. Получение из **первичных спиртов** и **альдегидов.** Первичные спирты окисляются в альдегиды, которые затем окисляются в карбоновые кислоты. В качестве окислителей используют перманганат $KMnO_4$ или дихромат $K_2Cr_2O_7$ калия, азотную кислоту и другие реагенты:

$$3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

уксусная кислота

2. Получение из **гомологов бензола.** Моноалкильные производные бензола (с одним углеводородным радикалом) окисляются в бензойную кислоту.

В лабораторных условиях в качестве окислителей обычно используют перманганат или дихромат калия при температуре 100 °С, концентрированную азотную кислоту, в промышленности – кислород воздуха:



толуол **бензойная кислота**

3. Получение из **алканов.** Предельные углеводороды окисляются кислородом воздуха в присутствии катализаторов с образованием смеси карбоновых кислот. Реакция протекает по цепному механизму. Этим методом в промышленности получают как низшие, так и высшие алифатические карбоновые кислоты, используя в качестве исходного сырья нефтяные фракции и газы крекинга. При окислении бутана единственным продуктом является уксусная кислота:

$$\underset{\textit{н}\text{-бутан}}{2CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + 5O_2 \xrightarrow{t,kat,p} \underset{\substack{\text{уксусная}\\ \text{кислота}}}{4CH_3COOH} + 2H_2O$$

4. Получение из **нитрилов (цианидов).** Алкилнитрилы и арилнитрилы гидролизуются в кислой и щелочной среде с образованием карбоновых кислот:

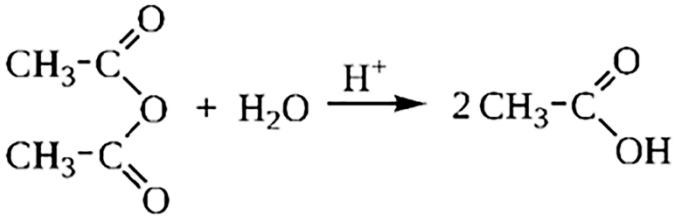
$$\underset{\text{бромметан}}{CH_3 - Br} + \underset{\text{цианид натрия}}{NaCN} \rightarrow \underset{\text{ацетонитрил}}{CH_3 - C \equiv N} + NaBr$$

$$\underset{\text{ацетонитрил}}{CH_3 - C \equiv N} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3 - COOH} + NH_3$$

5. Из **солей** карбоновых кислот:

$$R\text{-}COONa + HCl \rightarrow R\text{-}COOH + NaCl$$

6. Гидролиз ангидридов карбоновых кислот:



ангидрид уксусной кислоты уксусная кислота

Строение карбоксильной группы. Химические свойства

Химические свойства карбоновых кислот обусловлены наличием карбоксильной группы, которая имеет сложное строение.

Внутри функциональной группы имеется сопряжение. Сопряжение осуществляется за счет перекрывания р-орбитали атома кислорода гидроксильной группы с р-орбиталью атома углерода карбонильной группы. В результате происходит делокализация неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы и электронов π-связи карбонильной группы, то есть р, π-сопряжение.

Карбонильная группа по отношению к ОН-группе выступает в роли электроноакцептора, а гидроксильная группа за счет +М– эффекта – в роли электронодонора, подающего электронную плотность на карбонильную группу.

Электронная плотность в р, π-сопряженной системе смещена в сторону электроотрицательного атома кислорода карбонильной группы, неподеленные пары электронов которого не могут участвовать в сопряжении.

При таком электронном строении связь О←Н оказывается сильно поляризованной, что обуславливает появление в карбоксильной группе ОН-кислотного центра. Электрофильным центром карбоксильной группы является атом углерода (рис. 4.11).

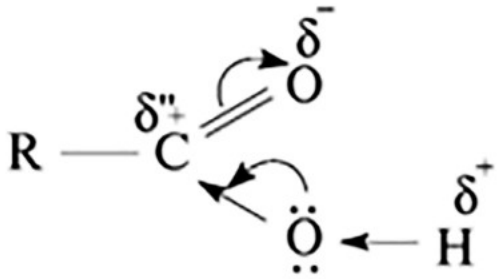


Рисунок 4.11 – Строение карбоксильной группы

1. Образование солей – разрыв О – Н-связи. Карбоновые кислоты легко реагируют с основаниями, основными оксидами, активными металлами. При этом атом водорода карбоксильной группы замещается металлом и образуются соли:

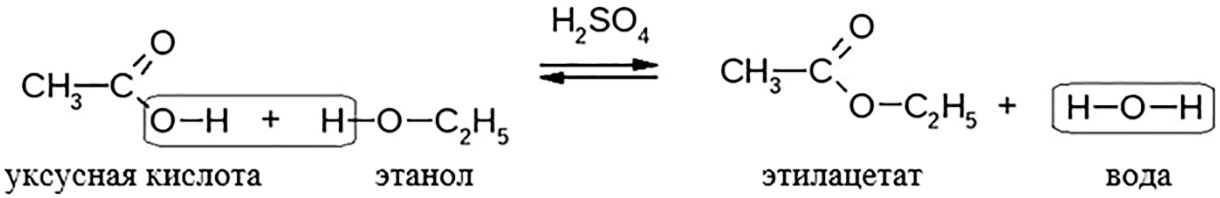
$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3 - COOH} + NaOH \rightarrow \underset{\text{ацетат натрия}}{CH_3 - COONa} + H_2O$$

2. Взаимодействие **с солями** более слабых кислот:

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow \underset{\text{ацетат натрия}}{2CH_3COONa} + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2HCOOH + Mg(HCO_3)_2 \rightarrow \underset{\text{формиат магния}}{(HCOO)_2Mg} + 2H_2O + 2CO_2\uparrow$$

3. Реакция **этерификации.** При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии сильных минеральных кислот образуются сложные эфиры:



4. Галогенирование:

1) при действии на карбоновые кислоты хлоридов фосфора (III) и фосфора (V), а также тионилхлорида $SOCl_2$, образуются хлорангидриды [7]:

$$CH_3 - COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3 - COCl + SO_2\uparrow + HCl$$
уксусная кислота — ацетилхлорид

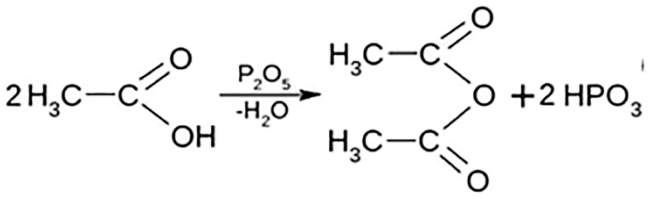
2) в присутствии брома и небольших количеств красного фосфора образуются α-бромзамещенные кислоты (**реакция Зелинского – Гелля – Фольгарда**):

$$CH_3 - CH_2 - COOH + Br_2 \rightarrow CH_3 - CHBr - COOH + HBr$$
пропионовая кислота — α-бромпропионовая кислота

3) **гидробромирование** акриловой кислоты происходит против правила Марковникова, то есть атом водорода присоединяется к менее гидрогенизированому атому углерода:

$$CH_2 = CH - COOH + HBr \rightarrow Br - CH_2 - CH_2 - COOH$$
акриловая кислота — 3-бромпропановая кислота

5. Образование ангидридов кислот. При действии на карбоновые кислоты оксида фосфора (V) образуются ангидриды кислот:



уксусная кислота — уксусный ангидрид

6. Образование амидов. При взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком получаются амиды. Вначале образуются аммониевые соли карбоновых кислот, которые при нагревании теряют воду и превращаются в амиды:

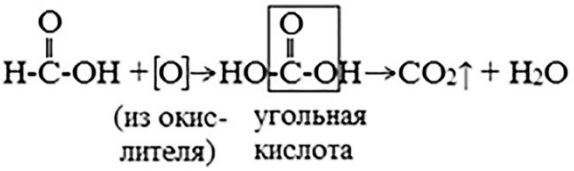
$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4 \xrightarrow{t^\circ C} CH_3CONH_2 + H_2O$$
уксусная кислота — ацетат аммония — ацетамид

7. Восстановление. Кислоты восстанавливаются с трудом. Под действием алюмогидрида лития или диборана B_2H_6 они восстанавливаются до первичных спиртов; иодоводород восстанавливает их в углеводороды. Легче восстанавливаются производные кислот:

а) $CH_3 – COOH + 4H \rightarrow CH_3 – CH_2 – OH + H_2O$
уксусная кислота этиловый спирт

б) $CH_3 – COOH + 6HI \rightarrow CH_3 – CH_3 + 2H_2O + 3I_2$
уксусная кислота этан

8. Окисление. Насыщенные кислоты с нормальной углеродной цепью окисляются с трудом. В отличие от других кислот муравьиная кислота легко окисляется с образованием двухосновной угольной кислоты, которая легко распадается на оксид углерода CO_2 и воду:



В атмосфере кислорода карбоновые кислоты сгорают с образованием оксида углерода (IV) CO_2 и H_2O:

$CH_3–COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
уксусная кислота

4.7.2 Дикарбоновые кислоты

Гомологический ряд и номенклатура

Простейшими представителями дикарбоновых кислот являются **щавелевая кислота** и ближайший её гомолог – **малоновая кислота.**

Удлиняя последовательно цепь на группу CH_2 -, можно получить гомологический ряд дикарбоновых (двухосновных) кислот:

HOOC – COOH – этандиовая (щавелевая) кислота, образует оксалаты;

HOOC – CH_2 – COOH – малоновая (пропандиовая) кислота, (малонаты);

$HOOC(CH_2)_2COOH$ – бутандиовая (янтарная) кислота, (сукцинаты);

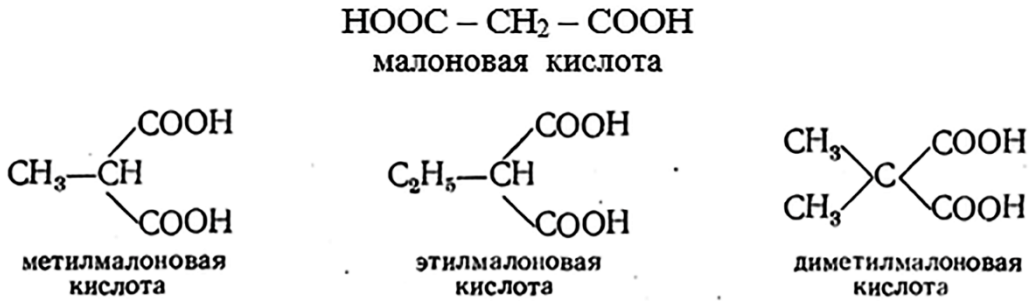
$HOOC(CH_2)_3COOH$ – пентандиовая (глутаровая) кислота, (глутараты);

$HOOC(CH_2)_4COOH$ – гександиовая (адипиновая) кислота, (адипинаты);

$HOOC(CH_2)_5COOH$ – гептандиовая (пимелиновая) кислота, (пимелинаты).

Многие кислоты носят тривиальные названия. В названиях по современной номенклатуре двухосновные кислоты получают окончание **-диовая** или **дикарбоновая** кислота. Например, щавелевая кислота – этандиовая кислота, малоновая – пропандиовая или метандикарбоновая.

От каждого из членов ряда двухосновных карбоновых кислот (кроме щавелевой) можно вывести свой гомологический ряд с одинаковым для всех членов ряда взаимным расположением карбоксильных групп:



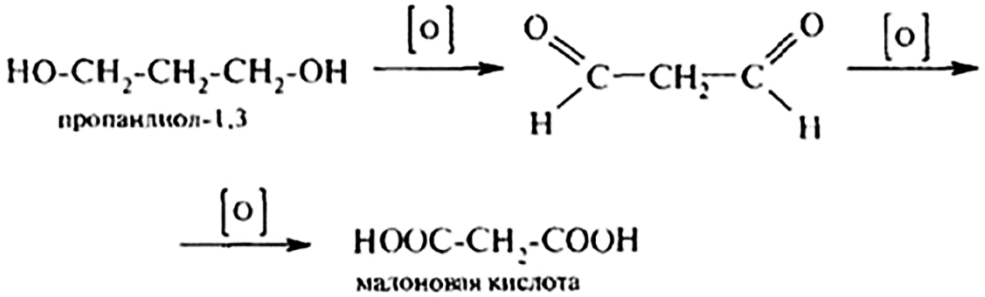
Физические свойства

Двухосновные кислоты – кристаллические вещества. Низшие члены ряда значительно растворимы в воде. С увеличением числа атомов углерода в молекуле растворимость уменьшается, но у соединений с нечётным числом атомов углерода растворимость выше. Температуры плавления у соединений с чётным числом атомов углерода выше, чем у соединений с нечётным числом углеродов. Дикарбоновые кислоты в водном растворе диссоциируют. Двухосновные кислоты по силе превосходят одноосновные.

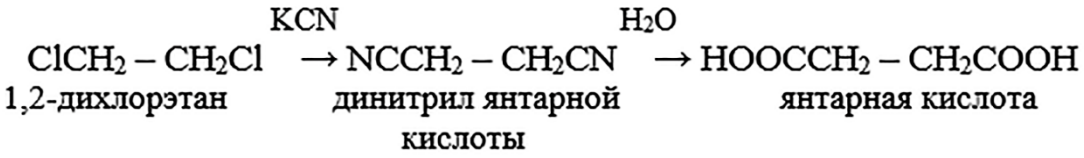
Способы получения

Дикарбоновые кислоты получают теми же способами, что и монокарбоновые кислоты, используя в качестве исходных веществ соответствующие бифункциональные соединения.

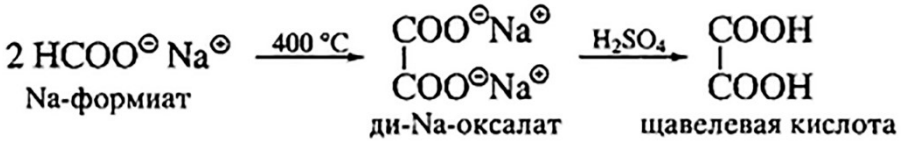
1. Окисление гликолей. Реакция идёт через промежуточное образование диальдегида:



2. Действие цианида калия на дигалогенопроизводные с последующим **гидролизом динитрилов:**

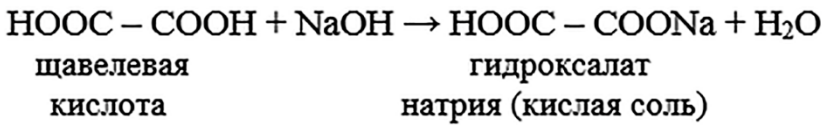


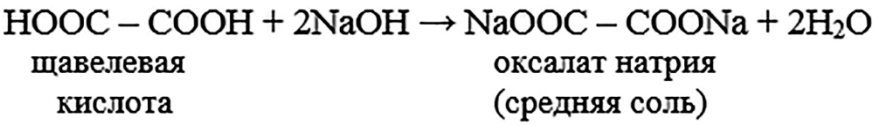
3. Получение из солей. Щавелевую кислоту получают при нагревании формиата натрия:



Химические свойства дикарбоновых кислот

По химическим свойствам дикарбоновые кислоты напоминают монокарбоновые. В зависимости от того, вступает ли в реакцию одна карбоксильная группа или две, получаются кислые и средние соли, кислые и средние сложные эфиры, полные и неполные хлорангидриды [1]:

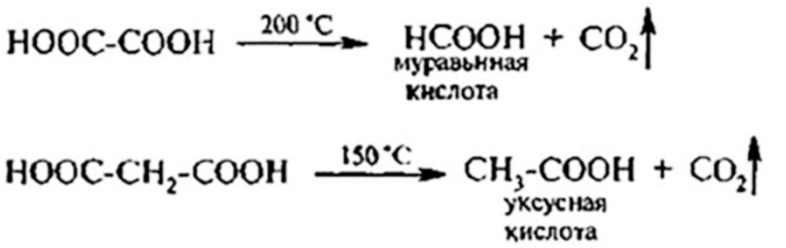




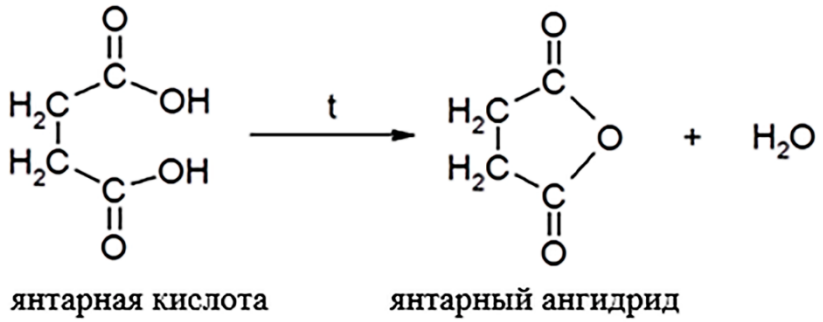
Специфические реакции дикарбоновых кислот

Взаимное расположение карбоксильных групп в дикарбоновых кислотах существенно влияет на их химические свойства:

1) первые гомологи, в которых COOH-группы сближены, щавелевая и малоновая кислоты – способны при нагревании до 200 °C отщеплять оксид углерода (IV), в результате чего удаляется карбоксильная группа; отсюда этот процесс называется **декарбоксилированием:**



2) следующие два члена гомологического ряда – янтарная и глутаровая кислоты, при нагревании не декарбоксилируются, а теряют молекулу воды и образуют циклические ангидриды; такой ход реакции обусловлен образованием устойчивого пяти- или шестичленного цикла:

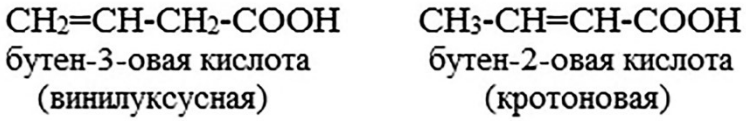


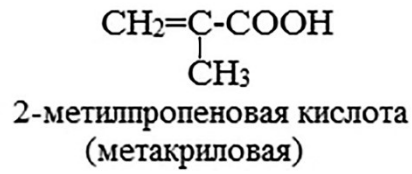
4.7.3 Непредельные одноосновные карбоновые кислоты

Изомерия

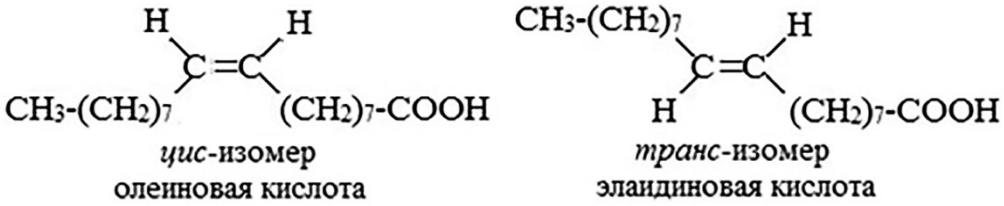
В молекулах непредельных кислот в радикале, связанном с карбоксильной группой, имеются кратные связи. Ненасыщенные кислоты с одной двойной связью в молекуле имеют общую формулу $C_nH_{2n-1}COOH$.

Простейшей является **акриловая кислота** $CH_2 = CH – COOH$. Изомерия её гомологов обусловлена изомерией углеродного скелета и положением двойной связи по отношению к карбоксильной группе:





Для ненасыщенных кислот возможна **цис-транс-изомерия**:



Способы получения

1. Дегидрогалогенирование галогензамещенных кислот:

$$\underset{\text{α-хлормасляная кислота}}{CH_3 – CH_2 – CHCl – COOH} \xrightarrow{\text{КОН, спирт}} \underset{\text{кротоновая кислота}}{CH_3 – CH = CH – COOH} + HCl$$

2. Дегидратация гидроксикислот:

$$HO-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow CH_2=CH-COOH + H_2O$$

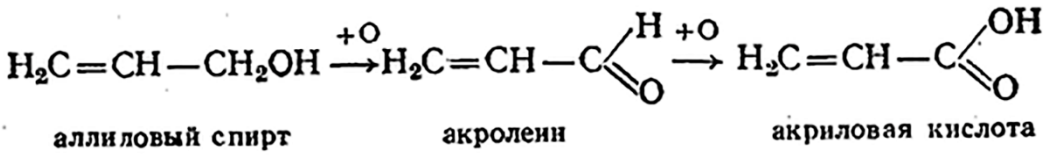
β – гидроксипропионовая кислота — акриловая кислота

3. Синтез через нитрилы:

$$CH_2=CH-Cl \xrightarrow{KCN} CH_2=CH-CN \xrightarrow{H_2O\,(H^+)} CH_2=CH-COOH$$

винилхлорид — акрилонитрил — акриловая кислота

4. Окисление ненасыщенных спиртов и альдегидов:



аллиловый спирт — акролеин — акриловая кислота

Физические и химические свойства непредельных кислот

При обычных условиях акриловая и метакриловая кислоты – бесцветные жидкости, кротоновая кислота – твёрдое вещество, олеиновая кислота – маслянистая жидкость.

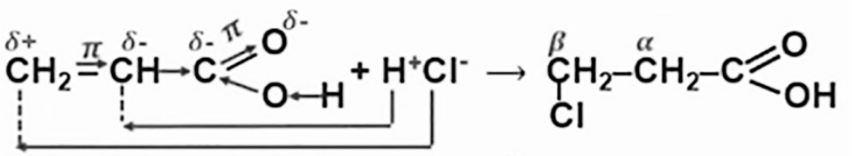
Кислотность непредельных кислот выше, чем у соответствующих предельных. Так, акриловая кислота примерно в четыре раза сильнее пропионовой. Влияние кратной связи особенно сказывается, если она находится в α, β-положении к карбоксильной группе. В этом случае протон отщепляется легче, так как образуется устойчивый вследствие сопряжения карбоксилат-анион $CH_2 = CHCOO^-$. По мере удаления кратной связи от карбоксильной группы её влияние уменьшается.

Ряд свойств непредельных кислот обусловлен свойствами карбоксильной группы (образование солей, сложных эфиров) и двойной связи (реакции присоединения).

Специфическими свойствами обладают кислоты с близко расположен-

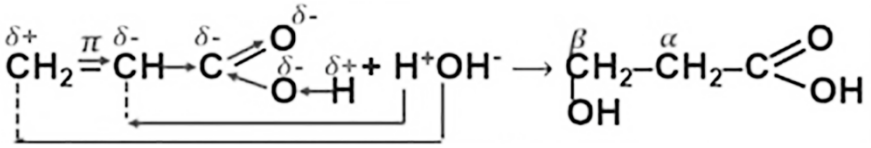
ной от карбоксила двойной связью – α, β-непредельные кислоты. Так, присоединение галогеноводородов и гидратация идут для них против правила Марковникова по типу 1,4-присоединения. На первой стадии протон присоединяется к кислороду карбоксильной группы, нуклеофил атакует β-углерод, а двойная связь переходит в положение 2,3. Далее промежуточный продукт изомеризуется.

1. Присоединение галогеноводорода:



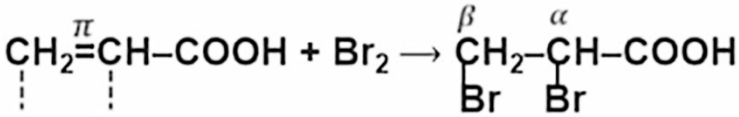
акриловая кислота β-хлорпропионовая кислота

2. Гидратация:



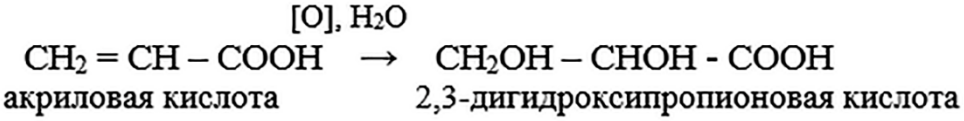
акриловая кислота β-оксипропионовая кислота

3. Для непредельных кислот характерна **реакция присоединения брома (или йода).** По количеству присоединившегося галогена можно определить число кратных связей:



акриловая кислота α,β-дибромпропионовая кислота

4. При **осторожном окислении** щелочным раствором перманганата калия образуются дигидроксикислоты:



акриловая кислота 2,3-дигидроксипропионовая кислота

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

$$\underset{\text{олеиновая кислота}}{CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH} \xrightarrow{[O]}$$

$$\underset{\text{пеларгоновая кислота}}{CH_3-(CH_2)_7-COOH} + \underset{\text{азелаиновая кислота}}{HOOC-(CH_2)_7-COOH}$$

Применение карбоновых кислот

Муравьиная (метановая) кислота обладает восстановительными свойствами и в органических реакциях часто используется в качестве восстановителя. В медицине используется для приготовления растворов пермуравьиной кислоты («первомур», или рецептура «С-4» (смесь перекиси водорода и муравьиной кислоты)). Первомур используют в хирургии в качестве предоперационного антисептического средства, как наружное обезболивающее средство, в фармацевтической промышленности для дезинфекции оборудования. В качестве пищевой добавки муравьиная кислота зарегистрирована как Е236. В сельском хозяйстве муравьиную кислоту широко используют для заготовки кормов. Она замедляет протекание процессов распада и гниения, что способствует более длительному сохранению сена и силоса. В пчеловодстве её применяют, как средство для борьбы с паразитами.

Уксусную (этановую) кислоту используют как вкусовую приправу и консервант. Консервирующее действие связано с тем, что создаваемая уксусной кислотой среда подавляет развитие гнилостных бактерий и плесневых грибков. Уксусную кислоту используют в производстве искусственных волокон на основе целлюлозы. Эфиры уксусной кислоты применяют в качестве растворителей лаков и красок. Многие эфиры и амиды уксусной кислоты используются в медицине в качестве лекарственных средств.

Бензойную кислоту применяют как полупродукт для синтеза лекарственных соединений, душистых веществ и красителей, а также в качестве консерванта для пищевых продуктов. Бензоат натрия используется в медицине как отхаркивающее средство.

Щавелевая кислота широко распространенная дикарбоновая кислота, поступающая в организм с пищей, а также образующаяся как конечный продукт окислительного дезаминирования глицина, выделяется с мочой в виде оксалата кальция. Щавелевая кислота применяется в фармацевтике для изготовления лекарств, предназначенных для лечения нервной системы, зрения, болезней сердца и сосудов [6].

Янтарная кислота. Препараты на основе янтарной кислоты в медицине используются для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, нарушений мозгового кровообращения, как противоядие при отравлениях, для лечения анемии, острых радикулитов, они улучшают процессы выделения пищеварительных соков. Янтарную кислоту назначают пожилым людям для профилактики и лечения сахарного диабета второго типа, поскольку она способна регулировать выработку инсулина. Вещество обладает антиоксидантными свойствами, улучшает работу печени, укрепляет иммунитет, препятствует развитию злокачественных новообразований, тормозит воспалительные процессы, восстанавливает работу нервной системы, способствует растворению камней в почках. Янтарная кислота в комбинации с глюкозой применяется спортсменами для поддержания организма в тонусе в период соревнований.

Янтарная кислота применяется в пищевой промышленности (в качестве добавки Е363), аналитической химии, при производстве пластмасс, смол.

Олеиновая кислота в медицине используется в качестве растворителя гормонов и витаминов, является компонентом гиполипидемических медикаментов. В медицинской практике применяется лекарственный препарат на основе олеиновой кислоты – линетол, который способствует заживлению ран и

ожогов, предупреждает атеросклеротических изменения. Комплекс из насыщенных и ненасыщенных жирных кислот обладает регенерирующими свойствами и оказывает антиоксидантный эффект.

Контрольные вопросы

1. Напишите структурные формулы следующих кислот: 3-метилпентановая, метилянтарная, бензол-1,4-дикарбоновая.

2. Какие спирты нужно окислить, чтобы получить следующие кислоты: изовалериановую, бензойную, янтарную? Напишите схемы реакций.

3. Напишите схемы реакций образования ацетата кальция и бензоата натрия из соответствующих кислот и гидроксидов металлов.

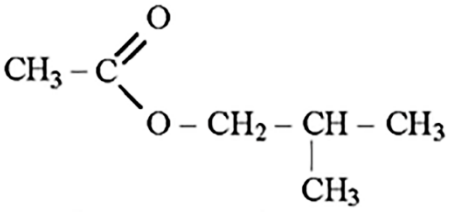
4. Напишите схему реакции образования кислой и средней калиевых солей янтарной кислоты.

5. Какими способами можно получить акриловую кислоту? Напишите уравнения реакций.

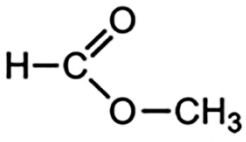
4.8 Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры

Сложные эфиры – это функциональные производные карбоновых кислот, в которых функциональная группа заменена остатком спирта или фенола – OR.

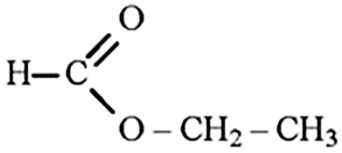
Названия сложных эфиров обычно производят от углеводородного радикала спирта и корня латинского названия кислоты с добавлением окончания **-ат** (или **-оат**) вместо окончания **-овая** в кислоте. Используют также названия, образуемые из названий спиртов и кислот, дающих эфир:



изобутиловый эфир уксусной кислоты (изобутилацетат)

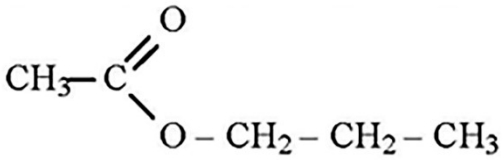


метиловый эфир муравьиной кислоты (метилформиат)

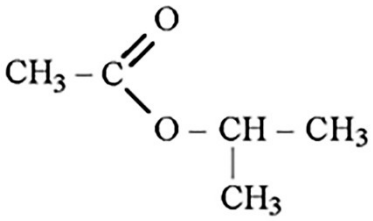


этиловый эфир муравьиной кислоты (этилформиат)

Для сложных эфиров характерна **изомерия углеродной цепи** (углеродного скелета), которая начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку – с пропилового спирта, например, этилбутирату изомерны этилизобутират, пропилацетат и изопропилацетат:

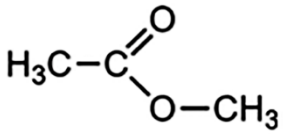


пропилацетат

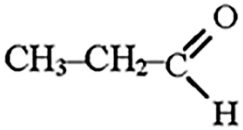


изопропилацетат

Сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам (**межклассовая изомерия).** Например, изомером метилацетата является пропановая кислота:



метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат)



пропановая кислота

Для сложных эфиров, содержащих непредельную кислоту или непредельный спирт, возможны ещё два вида изомерии: изомерия положения кратной связи и геометрическая (цис-, транс-) изомерия [4].

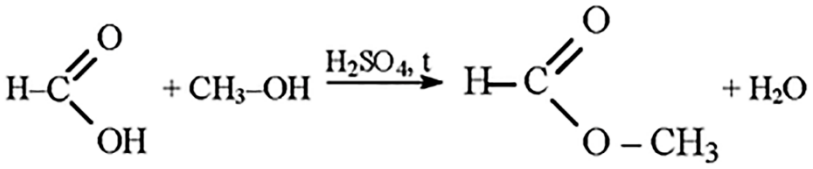
Физические свойства

Эфиры низших одноатомных спиртов и низших кислот – летучие жидкости с приятным запахом цветов, фруктов. Например, бутилацетат имеет грушевый аромат, метиловый эфир масляной кислоты – яблочный, этиловый эфир масляной кислоты – ананасовый, этиловый эфир изовалериановой кислоты – малиновый, изоамиловый эфир изовалериановой кислоты – банановый.

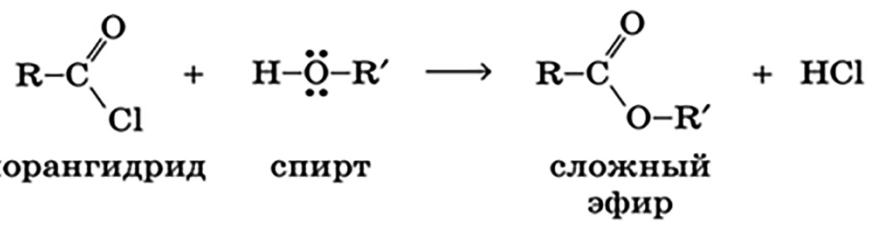
Эфиры малорастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях, сами являются растворителями. Температуры кипения сложных эфиров ниже, чем у соответствующих кислот, так как им не присуща ассоциация. Так, температура кипения уксусной кислоты составляет 118 °С, а этилацетата – 78 °С.

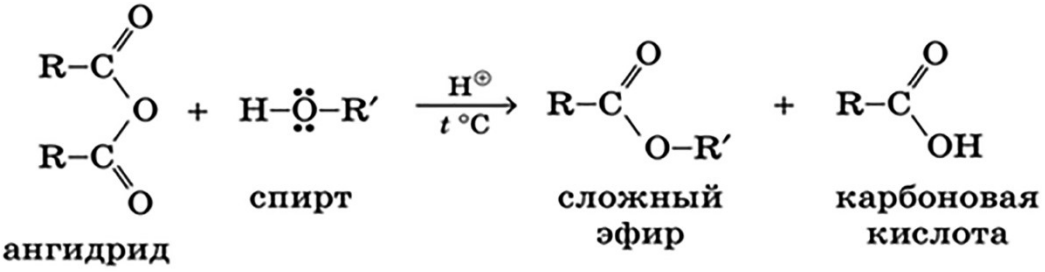
Способы получения

1. Важнейший способ получения сложных эфиров – взаимодействие карбоновых кислот со спиртами **(реакция этерификации).** В качестве катализатора используют серную кислоту [6]:

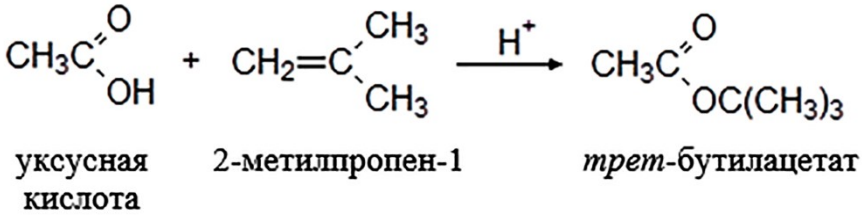


2. Сложные эфиры получают путем **ацилирования** спиртов хлорангидридами или ангидридами кислот:

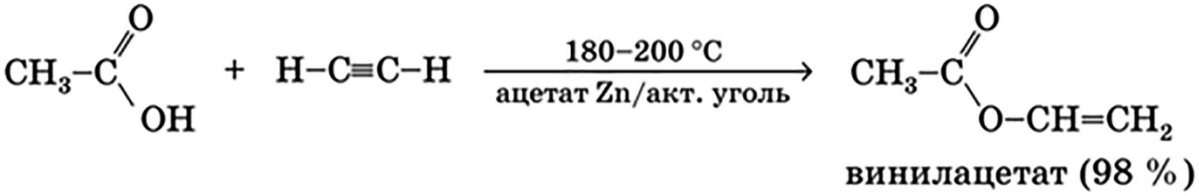




3. Промышленное значение имеет способ **присоединения карбоновых кислот к алкенам:**

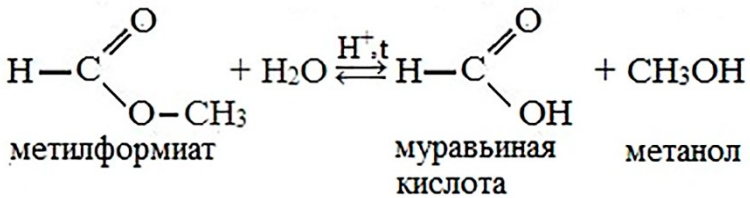


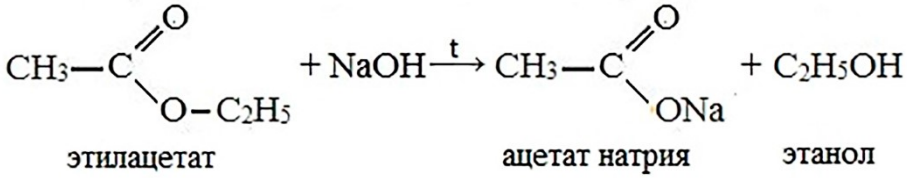
4. Присоединение карбоновых кислот **к ацетилену.** С применением этого способа получают сложные виниловые эфиры (при температуре 200 °С, в присутствии солей кадмия или цинка):



Химические свойства сложных эфиров

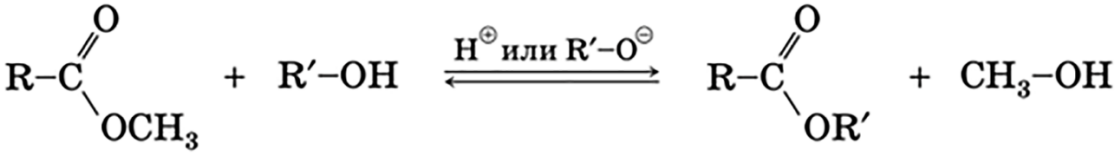
1. Гидролиз. Кислая или основная среда способствует этой реакции. В кислой среде реакция обратима, в результате образуется кислота и спирт; в щелочной – необратима, но протекает быстрее и её результатом является образование спирта и соли кислоты:



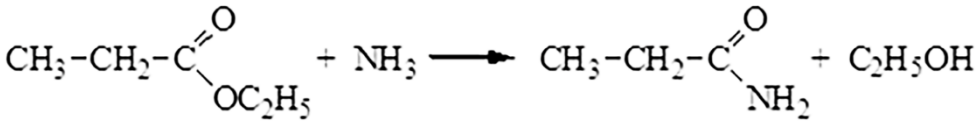


этилацетат ацетат натрия этанол

2. Переэтерификация. При нагревании сложных эфиров со спиртами в присутствии минеральной кислоты или алкоголята (щелочная среда) происходит обмен алкоксигрупп:

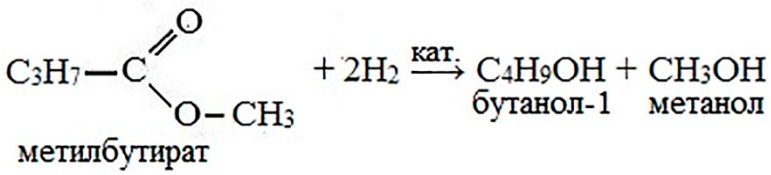


3. Аммонолиз. При взаимодействии сложного эфира с аммиаком образуются амиды кислот:



этилпропионат аммиак пропиониламид этанол

4. Восстановление (гидрирование) сложных эфиров протекает легче, чем самих кислот. В качестве восстановителя используют алюмогидрид лития, натрий в кипящем спирте, водород в присутствии медно-хромового катализатора:



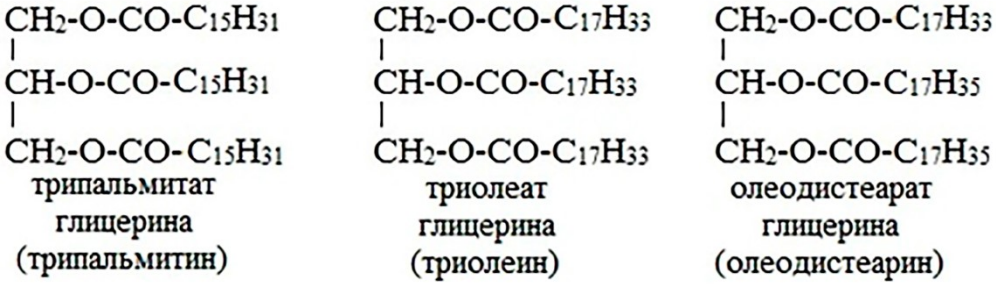
метилбутират

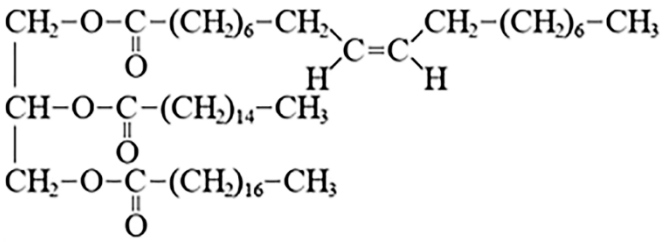
Жиры как представители липидов

Жиры – природные продукты, получаемые из жировых тканей животных или из семян и плодов растений. Растительные жиры называют **маслами.** Жиры и жироподобные вещества объединяют под общим названием **липиды.**

С химической точки зрения жиры представляют собой смесь триацилглицеринов – полных сложных эфиров, образованных глицерином и высшими жирными кислотами.

По систематической номенклатуре триацилглицерины называют как производные глицерина, в котором ацильные группы замещают атомы водорода гидроксильных групп. Названия ацильных остатков строят с использованием суффикса **-оил**. Особенность состоит в том, что при построении названий ацильных остатков высших жирных кислот используются тривиальные названия кислот. Например, ацильный остаток стеариновой кислоты называется – стеароил, пальмитиновой – пальмитоил, олеиновой – олеоил, линолевой – линолеоил, линоленовой – линоленоил:





1-олеоил- 2-пальмитоил -3-стеароилглицерин

Жиры (триглицериды) – вязкие жидкости или твёрдые вещества, легче воды, в воде не растворяются, растворяются в органических растворителях (бензине, бензоле). Жиры практически не растворимы в воде, но при добавлении специальных веществ, **эмульгаторов**, они способны образовывать стойкие эмульсии.

Консистенция жиров зависит от их состава: чем больше содержание

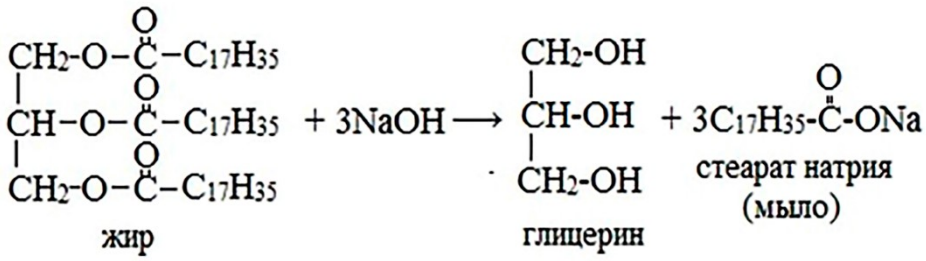
остатков насыщенных кислот в триацилглицеринах, тем выше температура застывания жира. Если в триацилглицеринах преобладают остатки ненасыщенных кислот, то жир имеет жидкую консистенцию.

Степень ненасыщенности жиров оценивается **иодным числом**, которое показывает массу иода в граммах, присоединяющегося к ста граммам жира. Присоединение иода происходит по двойным связям. Чем больше значение иодного числа, тем выше степень ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав триацилглицеринов.

Химические свойства жиров

Химические свойства жиров определяются их химической природой – принадлежностью к сложным эфирам и наличием в большинстве случаев двойных связей.

1. Гидролиз. В зависимости от условий гидролиз бывает – кислотный (в присутствии кислоты в качестве катализатора), щелочной (под действием щелочей), водный (без катализатора, при высоких температуре и давлении), ферментативный (происходит в живых организмах):

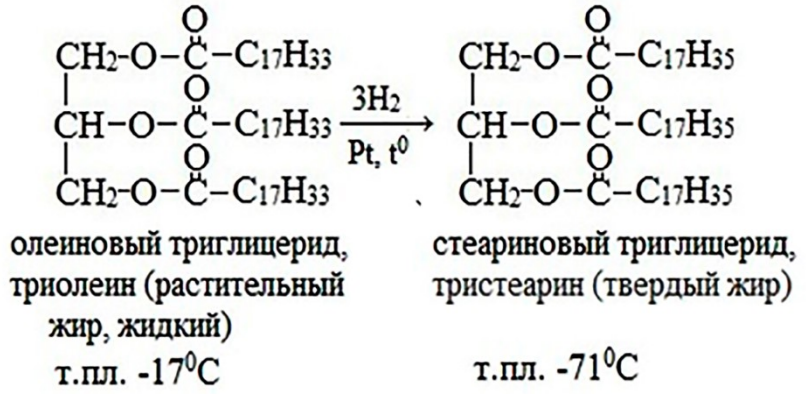


2. Окисление триацилглицеринов осуществляется по двойной связи остатков ненасыщенных кислот. Этот процесс приводит к разрыву двойной связи и образованию в качестве продуктов окисления альдегидов и карбоновых кислот с более короткой цепью.

Окисление жиров, или окислительное прогоркание представляет взаимодействие кислорода воздуха и остатков жирных кислот. Окисление жиров –

наиболее распространённый вид порчи жиров во время хранения.

3. Гидрогенизацию жиров проводят подобно алкенам действием водорода в присутствии катализаторов:



олеиновый триглицерид, триолеин (растительный жир, жидкий)
т.пл. -17^{0}C

стеариновый триглицерид, тристеарин (твердый жир)
т.пл. -71^{0}C

Применение сложных эфиров и жиров

Широкое применение сложные эфиры и жиры находят в медицине и ветеринарии.

Медицинский жир – светло-жёлтая масса, получаемая из печени тресковых рыб (рыбий жир, Oleum jecoris Aselli) или из подкожного сала морских млекопитающих (китов, тюленей). Медицинский жир хранят в тёмном месте при температуре не выше 10 ^{o}C, не более одного года. Рыбий жир (натуральный) содержит в одном грамме 350 единиц витамина А и 30 единиц витамина D_2. Его применяют для профилактики и лечения авитаминоза А и D (рахита). Рыбий жир применяют также наружно при лечении ран, термических и химических ожогов кожи и слизистых оболочек.

Жиры являются одной из важнейших групп биоорганических веществ, без них невозможно существование живых организмов, в которых они выполняют структурную, защитную, запасную, энергетическую и другие функции. Для животных, включая человека, жиры являются продуктом питания как самостоятельно, так и в составе смесей органических веществ.

Эфиры являются наиболее значительной группой веществ, встречающихся в эфирных маслах. Эфирное масло – это концентрированная, летучая смесь душистых веществ, получаемая из растительных материалов путём отжима, экстракции, дистилляции. Одно из широко используемых масел – эфирное масло прополиса. Прополис широко применяется в лечебных целях в ветеринарии: на кролиководческих, свиноводческих, овцеводческих фермах.

Эфирные масла отпугивают блох, клещей и других мелких паразитов. Эфирные масла обладают широким спектром антимикробного, антивирусного действия, являются иммуномодуляторами и стимулируют обменные процессы в организме животных и человека. Эфирные масла входят в состав различных мазей и гелей (масла с обезболивающим, раздражающим и антимикробным действием), а также являются составной частью многих бальзамов, настоек, микстур.

Сложные эфиры – главная составная часть воска (до 75 %). **Воск** – это биологически активное вещество, обладающее высокими бактерицидными свойствами. Воск присутствует в масках, бальзамах, кремах, пластырях, пастах, свечах, мазях, которые, в свою очередь, применяют в медицине и ветеринарии при лечении различных болезней, например, абсцессов, свищей, ран, угрей, гайморита, пародонтоза, полиартрита, радикулита, трофической язвы, мозолей, подошвенных бородавок, геморроя (внутреннего), трещин прямой кишки, растяжения связок, воспаления мышц, межреберной невралгии.

Контрольные вопросы

1. Опишите механизм кислотного гидролиза этилбензоата.

2. Напишите схему реакции получения этилбутаноата, используя ацилирующий агент.

3. Какие соединения получатся при нагревании изобутилацетата с пропанолом-1?

4. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе определения иодного числа, на примере 1-линоленоил-2-олеоил-3-стеароилглицерина.

5. Напишите структурные формулы стеариновой и линоленовой кислот. Какая из них является жидким, а какая твёрдым веществом при комнатной температуре?

4.9 Нитросоединения

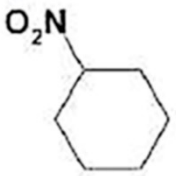
Классификация, номенклатура

Нитросоединениями называют органические вещества, содержащие в качестве функциональной группы нитрогруппу NO_2. Атом азота непосредственно связан с атомом углерода в отличие от эфиров азотистой кислоты, содержащих функциональную группу ONO, где связь осуществляется через атом кислорода. Эфиры азотистой кислоты изомерны нитросоединениям:

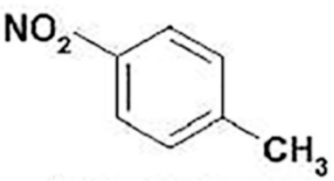
$R-NO_2$	$R-O-NO$
нитросоединение	**эфир азотистой кислоты**

В зависимости от природы органического радикала, с которым соединена нитрогруппа, различают **алифатические, алициклические, ароматические** и **гетероциклические** нитросоединения:

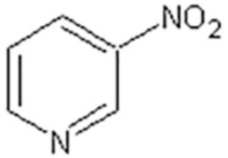
$CH_3-CH_2-NO_2$
нитроэтан



нитроциклогексан



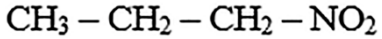
4-нитротолуол



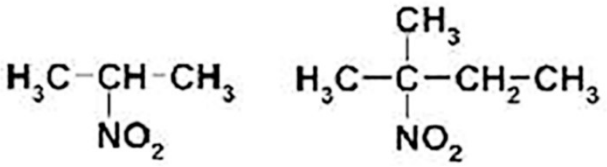
3-нитропиридин

По характеру углеродного атома, связанного с нитрогруппой, нитросоединения подразделяют на **первичные, вторичные** и **третичные.**

В состав молекулы может входить одна или несколько нитрогрупп:



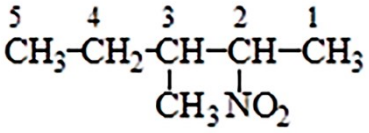
1-нитропропан
(первичный нитроалкан)



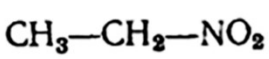
2-нитропропан (вторичный нитроалкан)

2-метил-2-нитробутан (третичный нитроалкан)

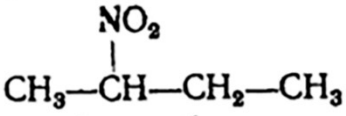
В названиях нитросоединений употребляют префикс **нитро-**. По систематической номенклатуре положение нитрогруппы обозначается цифрой:



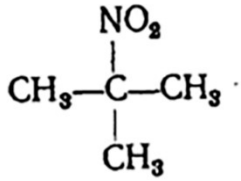
3-метил -2-нитропентан



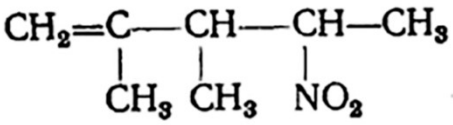
нитроэтан



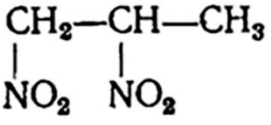
2-нитробутан, β-нитробутан



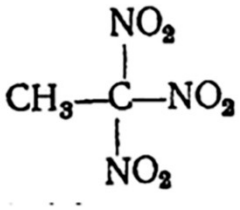
2-метил-2-нитропропан



2,3-диметил-4-нитропентен-1



1,2-динитропропан



1,1,1-тринитроэтан

Строение нитрогруппы

Входящие в состав нитрогруппы атомы образуют устойчивые октеты электронов. Кроме обычной ковалентной связи с помощью пары электронов,

азот и кислород связаны ещё и электрическим притяжением разноименных зарядов. Такая связь носит название **координационной** или **семиполярной,** или **донорно-акцепторной** (рис. 4.12):

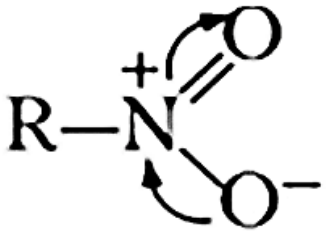


Рисунок 4.12 – Координационная связь нитрогруппы

Связи в нитрогруппе имеют промежуточный характер, распределение электронной плотности выравнивается, проявляется явление **мезомерии** (рис. 4.13):

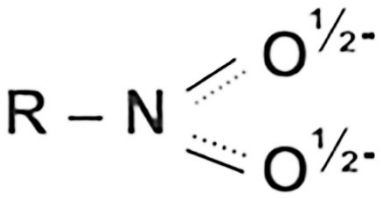


Рисунок 4.12 – Явление мезомерии в нитрогруппе

Мезомерная структура подтверждается тем, что обе связи N – O имеют одинаковую длину, промежуточную между длинами простой N – O (0,137 нм) и двойной N = O (0,122 нм) связями. Эта длина равна 0,129 нанометров.

Физические свойства

Физические свойства нитросоединений тесно связаны с особенностями строения нитрогруппы. Семиполярная связь создаёт значительный дипольный момент. Разноименные заряды полярных молекул притягиваются, и такие молекулы труднее оторвать друг от друга, чем неполярные.

Поэтому, полярные вещества имеют повышенные температуры плавления и кипения. Например, у нитроэтана температура кипения составляет 114 °С. Большая часть нитросоединений – жидкости. Ди- и полинитросоединения – твёрдые вещества. В чистом виде нитросоединения почти бесцветны, но обычно они содержат примеси, придающие им желтоватую окраску.

Плотность первых представителей гомологического ряда больше единицы, по мере роста углеводородного радикала она уменьшается, также как и уменьшается растворимость в воде. С органическими растворителями нитросоединения смешиваются в любых соотношениях и сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ.

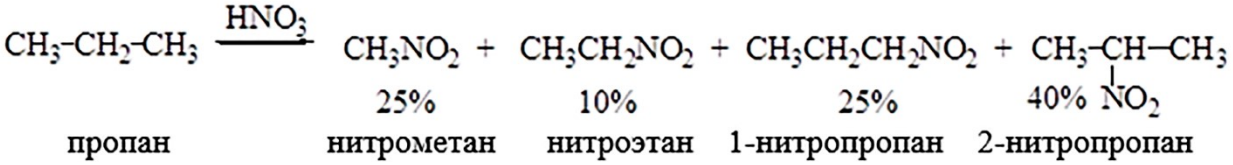
Способы получения

1. Взаимодействие **галоидных алкилов с нитритом серебра** приводит к получению нитроалканов:

$$\underset{\text{бромметан}}{CH_3Br} + AgNO_2 \xrightarrow{\text{эфир}} \underset{\text{нитрометан}}{CH_3NO_2} + AgBr$$

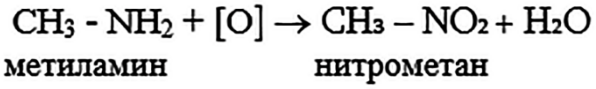
2. Реакция нитрования (замена водорода на нитрогруппу). Применяют различные нитрующие агенты – смесь азотной кислоты с серной, соли азотной кислоты в смеси с серной кислотой, оксиды азота и др. Нитрованию могут подвергаться самые разнообразные органические соединения – алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды, гетероциклы, а также многие вещества, уже содержащие в молекуле другие заместители.

Процесс нитрования всегда сопровождается частичной деструкцией органического вещества – окислением, разрывом углерод-углеродных связей. Так, например, при нитровании пропана лишь около 40 % его превращается в нитросоединения:



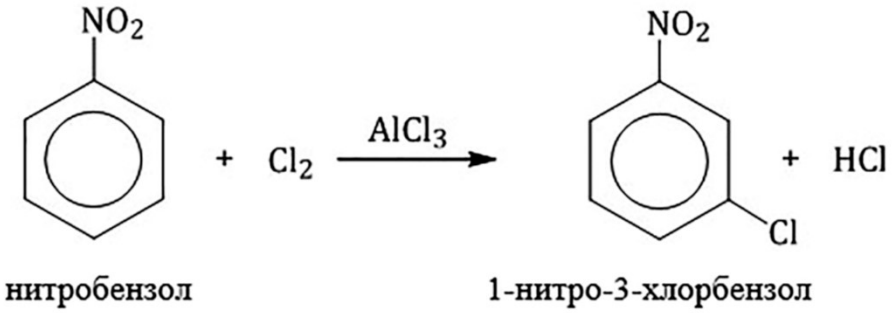
Иначе протекает замещение на нитрогруппу атома водорода ароматического ядра. Это реакция электрофильного замещения (механизм её рассматривался ранее).

3. Окисление аминов $KMnO_4$:

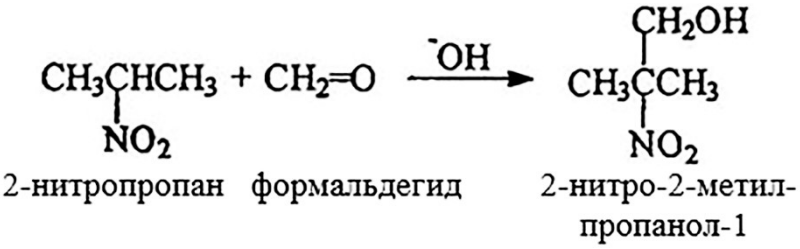


Химические свойства

1. Галогенирование ароматических нитросоединений. Нитрогруппа относится к заместителям второго рода, поэтому вступающий в реакцию заместитель направляется в мета-положение бензольного кольца:



2. Реакция конденсации:



3. Восстановление, в качестве катализатора используют медь:

$$CH_3 - NO_2 + 6H \rightarrow CH_3 - NH_2 + 2H_2O$$
нитрометан — метиламин

4. Эффективным восстановителем нитрогруппы является хлорид олова (II) в соляной кислоте или **металлический цинк в соляной кислоте:**

$$C_6H_5 - NO_2 + 3Zn + 6HCl \rightarrow C_6H_5 - NH_2 + 3ZnCl_2 + 2H_2O$$
нитробензол — анилин

5. Гидролиз в кислой среде:

$$CH_3NO_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4\ конц} HCOOH + NH_2OH + H_2SO_4$$
нитрометан — муравьиная кислота; гидроксиламин

6. Взаимодействие со щелочами:

$$C_6H_5 - CH_2 - NO_2 + NaOH \rightarrow C_6H_5 - CH = NO_2Na + H_2O$$
фенилнитрометан — натриевая соль фенилнитрометана

Применение нитросоединений

Алифатические нитросоединения применяют как растворители (в частности, для синтетических смол, каучуков), а также для различных синтезов – получения нитроспиртов, нитроалкенов и других соединений.

Все нитросоединения – сильные яды для центральной нервной системы. Некоторые из них обладают раздражающим действием. Таков, например, **нитротрихлорметан**, который под названием хлорпикрин применяли в качестве инсектицида. Хлорпикрин обладает сильным слезоточивым действием, в первой мировой войне его применяли как боевое отравляющее вещество.

Тетранитрометан используют как окислитель для ракетного топлива.

Нитроциклогексан превращают в циклогексаноноксим, и используют как сырьё для получения капролактама – исходного вещества в синтезе капрона.

Нитробензол применяют для восстановления в анилин $C_6H_5NH_2$.

Нитротолуолы восстанавливают в соответствующие амины, которые затем используют в синтезе красителей.

Тринитротолуол твёрдое взрывчатое вещество, которое применяют в пиротехнике.

Контрольные вопросы

1. Какой продукт получится при нитровании 2-метилбутана?

2. Напишите схему реакции восстановления *м*-хлорнитробензола и назовите конечный продукт реакции.

3. Осуществите галогенирование 1,4-динитробензола.

4. Какие соединения получатся при действии серной кислоты на нитробутан?

5. Осуществите реакцию конденсации между ацетальдегидом и нитроэтаном. Назовите продукты реакции.

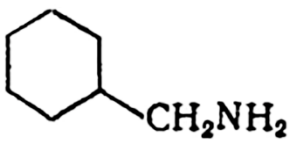
4.10 Амины

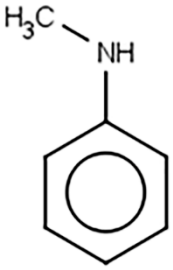
Классификация и изомерия

Амины – это органические производные аммиака, в которых один, два или три атома водорода заменены на углеводородные радикалы.

В зависимости от природы углеводородных радикалов амины делятся на *алифатические, алициклические* и *ароматические:*

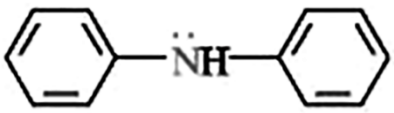
алифатические $CH_3 - CH_2 - NH_2$ этиламин

алициклические  аминометилциклогексан

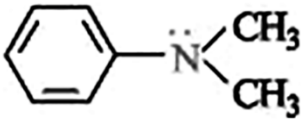


ароматические N-метиланилин

Ароматическими называют амины, у которых аминогруппа связана непосредственно с атомом углерода ароматического кольца. Если амин содержит различные радикалы (алифатический и ароматический), то он называется *смешанным:*

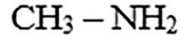


дифениламин



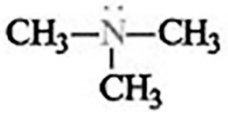
N,N-диметиланилин

В зависимости от числа углеводородных радикалов амины делятся на *первичные, вторичные* и *третичные:*



метиламин (первичный)

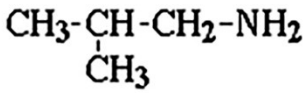
диметиламин (вторичный)



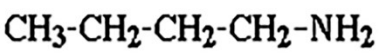
триметиламин (третичный)

Для аминов характерны разные типы изомерии:

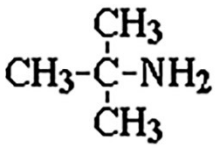
1. Изомерия **углеродного скелета:**



1-амино-2-метилпропан

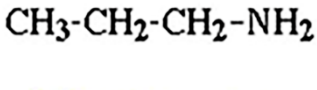


1-аминобутан

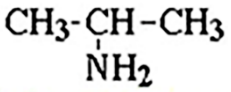


2-амино-2-метилпропан

2. Изомерия **положения аминогруппы:**

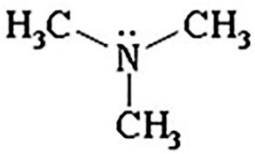


1-аминопропан

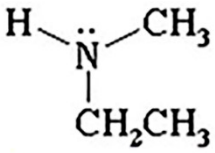


2-аминопропан

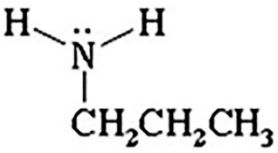
3. Изомерия **аминогруппы**, связанная с изменением степени замещенности атомов водорода при азоте:



триметиламин

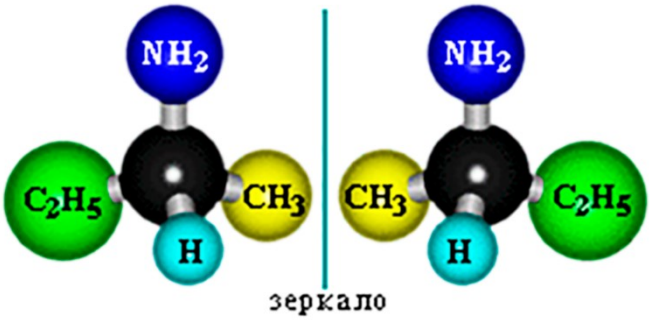


метилэтиламин



пропиламин

4. Пространственная изомерия**:**



Физические свойства

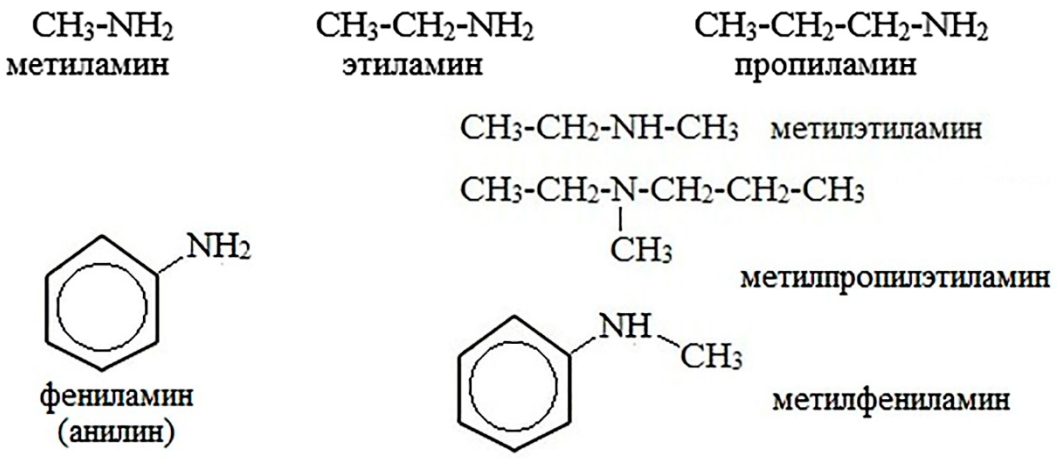
Простейшие алифатические амины (метиламин, диметиламин, триметиламин и этиламин) – газообразные вещества, амины с большим числом атомов углерода – жидкости, а начиная с $C_{12}H_{25}NH_2$ – твёрдые вещества.

Запах низших аминов напоминает запах аммиака. Первые представители ряда хорошо растворимы в воде, по мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается. Ароматические амины – высококипящие жидкости или твёрдые вещества, обладают своеобразным запахом, плохо растворимы в воде.

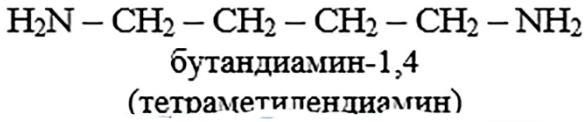
Номенклатура

По заместительной номенклатуре ИЮПАК названия первичных алифатических и алициклических аминов составляют, приняв за основу родоначальный углеводород и прибавляя суффикс **-амин**.

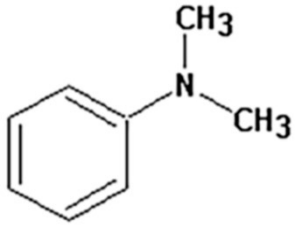
Названия вторичных и третичных аминов почти всегда строят по **радикало-функциональной номенклатуре,** широко применяющейся в случае аминов. Названия составляют, перечисляя в алфавитном порядке радикалы, *связанные с атомом азота, и добавляя название класса* – **амин:**



Если в состав соединения входят две или три аминогруппы, то при составлении названия по **заместительной номенклатуре** применяют умножительные приставки **ди**- или **три**- к суффиксу **-амин** (-диамин, -триамин) с последующим указанием цифрами положения аминогрупп в молекуле. Неразветвленные первичные алифатические диамины называют по **радикало-функциональной номенклатуре,** взяв за основу число метиленовых $–CH_2-$ групп между двумя аминогруппами:

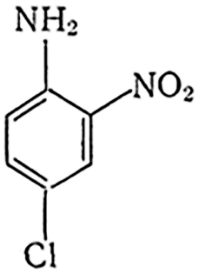


В случае смешанных аминов, у которых один из радикалов ароматический, а другой алифатический, за основу названия берут анилин и чтобы подчеркнуть, что алкильная группа связана с атомом азота, а не является заместителем в бензольном кольце, перед названием алифатического радикала ставят букву N:

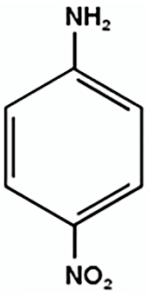


N,N-диметиланилин

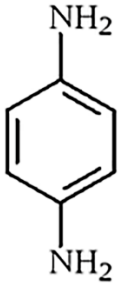
Названия ароматических аминов строят на основе названия родоначального представителя ряда – анилина. Ароматические диамины часто называют фенилендиаминами:



2-нитро-4-хлоранилин



4-нитроанилин
(*n*- нитроанилин)



1,4-диаминобензол
(*n*- фенилендиамин)

Способы получения

1. Получение из **галогеналканов** (аммонолиз, алкилирования аммиака и аминов). В результате этой реакции образуется смесь первичного, вторичного и третичного аминов и соль четвертичного аммониевого основания:

$$\underset{\text{хлорметан}}{CH_3Cl} + 2NH_3 \xrightarrow{t^0} \underset{\text{метиламин}}{CH_3\text{-}NH_2} + NH_4Cl$$

Образовавшийся метиламин далее может взаимодействовать с ещё одной молекулой хлорметана с образованием вторичного амина – диметиламина:

$$CH_3NH_2 + CH_3Cl \xrightarrow{t^0} \underset{\substack{\text{вторичный амин}\\ \text{диметиламин}}}{CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3} + HCl$$

Алкилирование диметиламина приводит к образованию третичного амина – триметиламина, который в свою очередь превращается в соль:

$$CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3 + CH_3Cl \rightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}\text{-}CH_3 + HCl$$

третичный амин
триметиламин

2. Аммонолиз спиртов:

$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[Al_2O_3]{360^\circ C} CH_3NH_2 + H_2O$$

метанол — метиламин

3. Получение из **нитросоединений.** В качестве восстановителя Зинин использовал сульфид аммония:

$$C_6H_5NO_2 + 3(NH_4)_2S \rightarrow C_6H_5NH_2 + 3S\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2H_2O$$

нитробензол — сернистый аммоний (сульфид аммония) — анилин

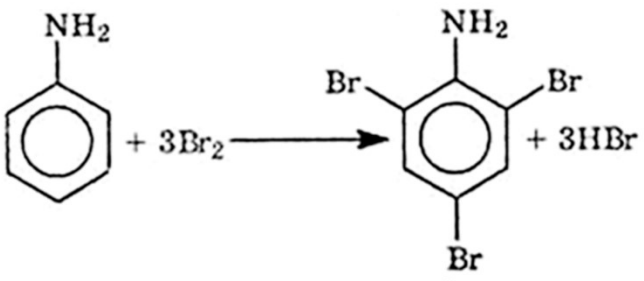
4. Получение из **нитрилов:**

$$CH_3 - C \equiv N \xrightarrow{[H]} CH_3 - CH_2 - NH_2$$

этанонитрил — этиламин

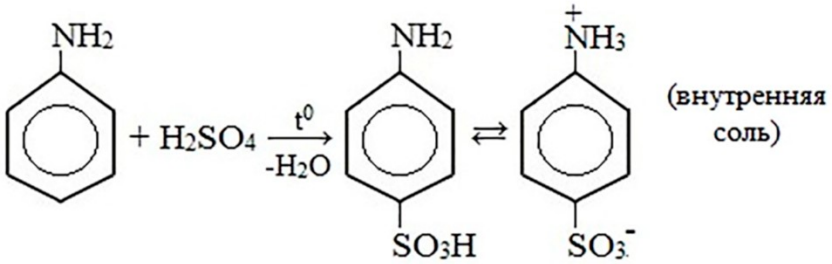
Химические свойства

1. Галогенирование. При действии на анилин бромной воды, при температуре 20 °С, образуется 2,4,6-трибромanилин:



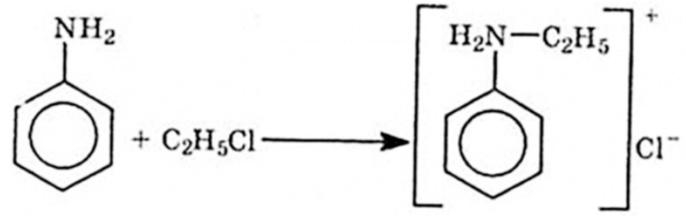
анилин — 2,4,6-трибромanилин

2. Сульфирование. При взаимодействии анилина с серной кислотой преимущественно образуется пара-изомер; п-аминобензолсульфокислоту часто называют сульфаниловой кислотой. Сульфаниловая кислота является важным промежуточным продуктом в синтезе лекарственных веществ и красителей.



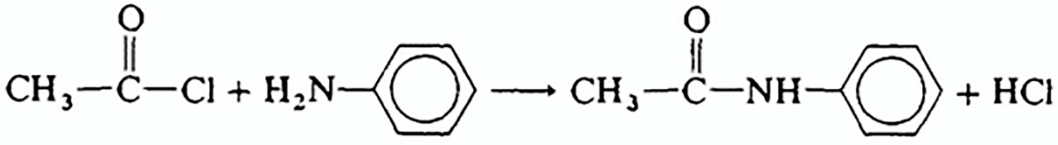
n-аминобензолсульфокислота
(сульфаниловая кислота)

3. Алкилирование. Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения. В качестве нуклеофила выступает молекула амина [5].



анилин этилхлорид хлорид фенилэтиламмония

4. Ацилирование. При взаимодействии аминов с хлорангидридами, ангидридами и сложными эфирами образуются амиды кислот:



хлорангидрид уксусной кислоты — анилин — анилид уксусной кислоты (ацетанилид)

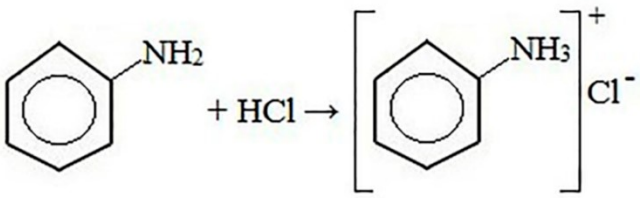
5. Основные свойства. Амины, как и аммиак, проявляют свойства оснований, что обусловлено наличием в молекуле амина атома азота, имеющего неподеленную пару электронов. Алифатические амины всегда более сильные

основания, чем ароматические. При взаимодействии с кислотами амины превращаются в аммониевые соли, которые под действием более сильного основания разрушаются с освобождением исходного амина:

$$C_2H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_2H_5N^+H_3]Cl^- \xrightarrow[-\,KCl,\,-\,H_2O]{+\,KOH} C_2H_5NH_2$$

этиламин — этиламмонийхлорид — этиламин

Анилин реагирует с сильными кислотами, образуя соли фениламмония, которые растворимы в воде, но не растворимы в неполярных органических растворителях:



хлорид анилина
(хлорид фениламмония,
солянокислый анилин)

Реакцию солеобразования часто используют для выделения и очистки аминов.

Применение аминов

Простейшие алифатические амины (метиламин, диметиламин, диэтиламин) применяют при синтезе лекарственных веществ, ускорителей вулканизации и других продуктов органического синтеза. Метиламин и диметиламин применяют в кожевенной промышленности.

Гексаметилендиамин ($H_2N – (CH_2)_6 – NH_2$) является одним из исходных веществ для получения полимерного материала – нейлона.

Анилин ($C_6H_5NH_2$) впервые был выделен из каменноугольной смолы. Широко применяют для получения красителей, пластических масс, фотографических проявителей и лекарственных средств, например сульфаниламидных препаратов [4].

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ используют для получения красителей и в других синтезах.

Диметиланилин $C_6H_5N(CH_3)_2$ выступает важным промежуточным продуктом при синтезе красителей, взрывчатых веществ, проявителей для цветной фотографии.

Римантадин $C_{12}H_{21}N$ – противовирусное средство, производное адамантана.

Амины, образовавшиеся при декарбоксилировании аминокислот, часто являются биологически активными веществами. Они выполняют функцию нейромедиаторов (серотонин, дофамин, ГАМК), гормонов (норадреналин, адреналин), регуляторных факторов местного действия (гистамин, карнозин, спермин).

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называют аминами? Приведите примеры первичного, вторичного и третичного аминов.

2. Напишите схему реакции взаимодействия бутиламина с хлорангидридом уксусной кислоты.

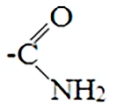
3. Предложите способ получения *п*-нитроанилина из анилина.

4. Какое соединение получится при взаимодействии бутиламина с серной кислотой? Напишите схему реакции и назовите продукт реакции.

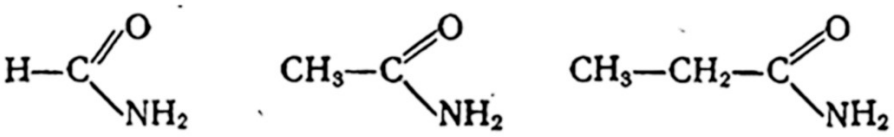
5. Напишите схему реакции восстановления пропанонитрила и назовите полученный продукт.

4.11 Амиды карбоновых кислот

Амиды карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа карбоксила замещена на аминогруппу.

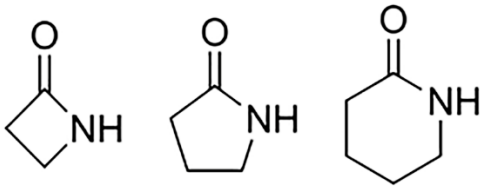
Функциональная группа амидов называется **амидогруппой:**  .

Названия амидов производят от названия кислот, из которых они образовались, с добавлением слова **амид**:



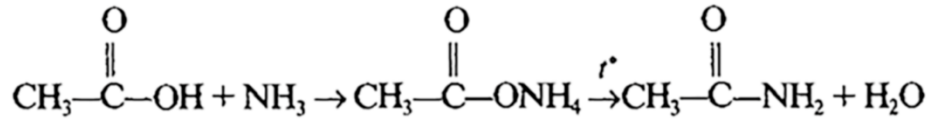
амид муравьиной кислоты (формамид) | амид уксусной кислоты (ацетамид) | амид пропионовой кислоты (пропиоамид)

Лактам – циклический амид. Количество атомов в цикле может быть указано с помощью префиксов, например β-лактам (4-членный), γ-лактам (5-членный), σ-лактам (6-членный цикл):



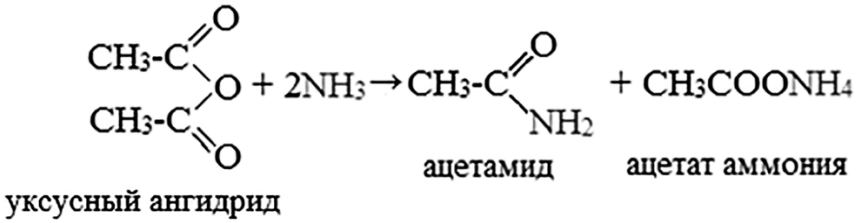
Получение

1. Амиды получают из **карбоновых кислот** и **аммиака** через стадию образования аммониевой соли, которую затем нагревают:



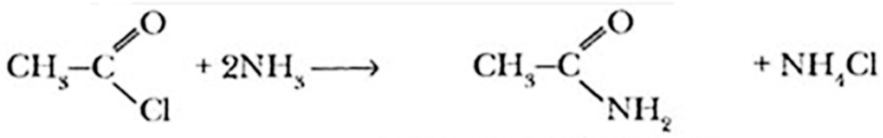
этановая кислота | аммониевая соль уксусной кислоты (аммоний уксуснокислый) | этанамид

2. Амиды получают из **ангидридов карбоновых кислот:**



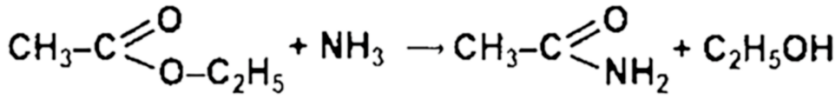
уксусный ангидрид — ацетамид — ацетат аммония

3. Амиды получают из **галогенангидридов карбоновых кислот:**



хлорангидрид уксусной кислоты — амид уксусной кислоты

4. Аминирование сложных эфиров:

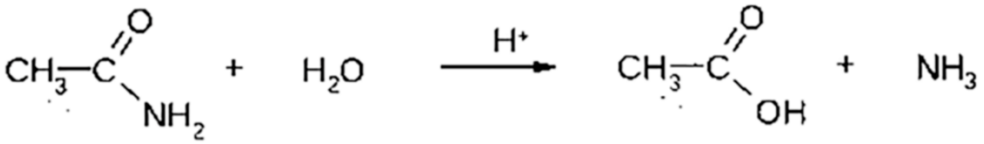


уксусноэтиловый эфир — амид уксусной кислоты

Химические свойства

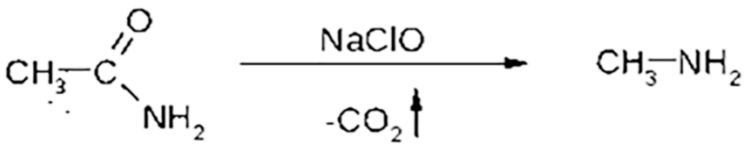
Амиды карбоновых кислот – это нейтральные соединения, которые проявляют амфотерные свойства.

1. Гидролиз:



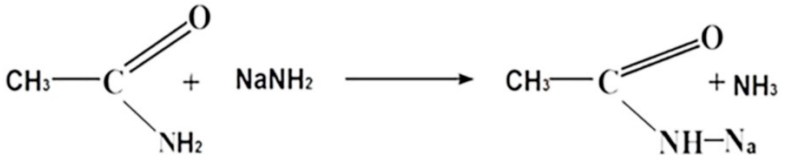
ацетамид — этановая кислота

2. Реакция Гофмана:



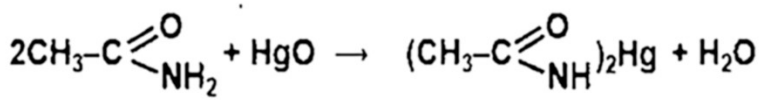
ацетамид — метиламин

3. Взаимодействие с амидом натрия:



ацетамид амид натрия N-натрий ацетамид

4. Взаимодействие с оксидом ртути:



амид уксусной кислоты ртутная соль амида уксусной кислоты

Применение

В промышленности амиды используются в качестве пластификаторов бумаги и искусственной кожи, для экстракции радиоактивных металлов, в качестве исходных соединений для синтеза полимеров, как промежуточные продукты в производстве красителей и сульфамидных препаратов.

Лактамы как биологически активные соединения входят в состав β-лактамных антибиотиков (лактамные противомикробные средства). К ним относятся пенициллины, цефалоспорины, карбапенемы, монобактамы. Отдельную группу составляют комбинированные препараты, состоящие из β-лактамного антибиотика (пенициллины, цефалоспорины) и ингибитора β-лактамаз (клавулановая кислота, сульбактам, тазобактам) и получившие название «ингибиторозащищенные β-лактамы».

К поли-N-виниламидам относится поли-N-винилпирролидон, который используется в качестве компонента плазмозаменителей и кровезаменителей, носителя различных лекарственных веществ, компонента лекарственных форм, средства, способствующего криосохранности органов и тканей.

Контрольные вопросы

1. Какое соединение можно получить из метилформиата и аммиака? Напишите уравнение реакции.

2. Какой амид может быть получен при нагревании аммонийкарбоксилата, образованного из уксусной кислоты и метиламина?

3. Какие химические свойства амидов карбоновых кислот вам известны?

4. Напишите уравнение реакции взаимодействия амида пропионовой кислоты и амида калия.

5. Рассмотрите применение амидов карбоновых кислот.

ТЕМА 5. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

5.1 Углеводы

Углеводы – вещества состава $C_nH_{2n}O_n$, имеющие первостепенное биохимическое значение, широко распространены в живой природе. К ним относятся различные сахаристые вещества, крахмал, целлюлоза (клетчатка). Название **углеводы** сохранилось за этими веществами с тех времён, когда строение соединений ещё не было известно, но установлен был их состав, отвечающей общей формуле $C_n(H_2O)_m$. По этой формуле углеводы рассматривали как гидраты углерода, то есть соединения углерода с водой – «угле-воды».

Все углеводы можно разделить на две основные группы: **простые углеводы,** или **моносахариды (монозы),** – вещества, не способные подвергаться гидролизу и **сложные углеводы** – вещества, способные гидролизоваться с образованием моносахаридов. Сложные углеводы в свою очередь подразделяются на: **олигосахариды** (сахароподобные углеводы, растворимые в воде, сладкие на вкус) и **полисахариды** (высокомолекулярные, несахароподобные углеводы, не сладкие на вкус и нерастворимые в воде).

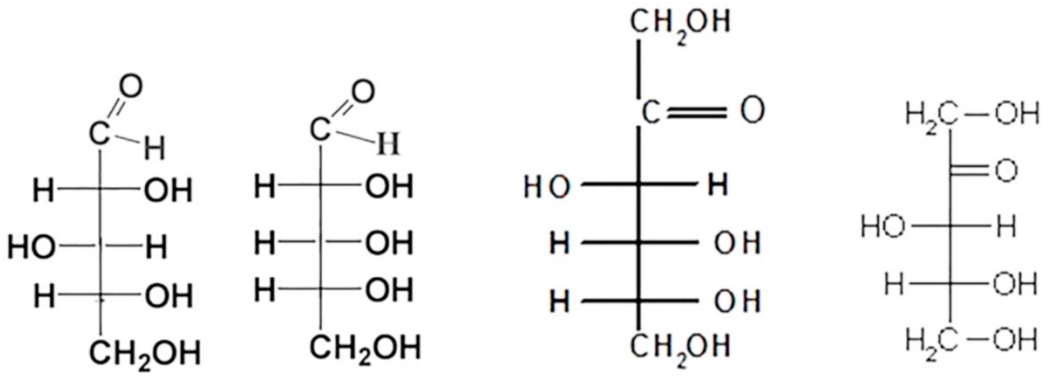
В зависимости от состава полисахариды можно разделить на **гомополисахариды,** состоящие из остатков одного и того же моносахарида и **гетерополисахариды,** состоящие из остатков различных моносахаридов.

Моносахариды. Классификация

Моносахариды – это гетерофункциональные соединения, содержащие оксогруппу и несколько гидроксильных групп, то есть полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны.

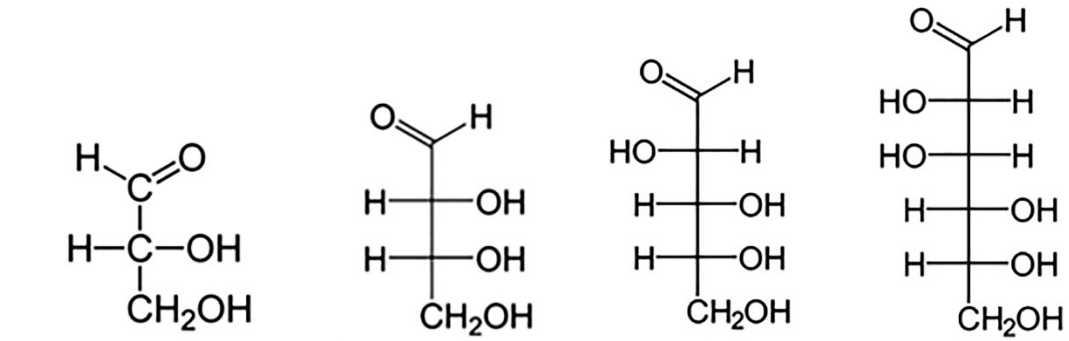
Если моносахариды содержат альдегидную группу, то они называются **альдозами**, если кетонную группу – **кетозами**. Для названий моносахаридов характерен суффикс **-оза**: глюкоза, рибоза, фруктоза.

Альдозы **Кетозы**



ксилоза рибоза фруктоза ксилулоза

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на триозы (три атома углерода), тетрозы (C_4, например эритроза), пентозы (C_5 – арабиноза, ксилоза, рибоза), гексозы (C_6 – глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза). Наиболее распространены пентозы и гексозы. Оба признака – характер оксогруппы и длина углеродной цепи, учитываются в классификации.



глицеральдегид (триоза) **эритроза** **арабиноза** **манноза**

Стереоизомерия

Моносахариды содержат несколько центров хиральности (асимметрических атомов углерода), и поэтому одной и той же структурной формуле соответствует несколько стереоизомеров (энантиомеров и диастереомеров).

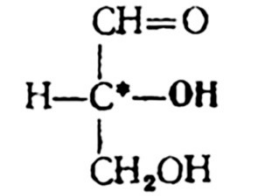
Хиральность – это свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным изображением. Например, в альдопентозе три центра хиральности. Следовательно, существует 8 (2^n, где n=3) стереоизомеров альдопентоз, составляющих четыре пары энантиомеров.

Энантиомеры – это стереоизомеры, относящиеся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Пример энантиомеров – D-глюкоза и L-глюкоза, которые имеют одинаковые химические и физические свойства (кроме знака оптического вращения).

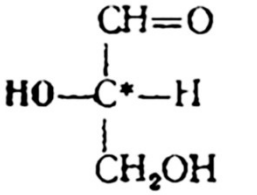
Диастереомерами называются стереоизомеры, не относящиеся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Так, диастереомерами в ряду гексоз будут D-глюкоза и D-галактоза, в ряду пентоз – D-рибоза и D-ксилоза. Все моносахариды D-ряда как диастереомеры имеют различные химические и физические свойства.

Отнесение моносахаридов к D- или L-стереохимическим рядам проводят по конфигурации хирального центра, наиболее удалённого от оксогруппы, независимо от конфигурации остальных центров. Для пентоз таким «определяющим» центром будет атом С-4, а для гексоз – С-5. Углеродная цепь в моносахаридах нумеруется с того конца, ближе к которому находится старшая функциональная группа – карбонильная.

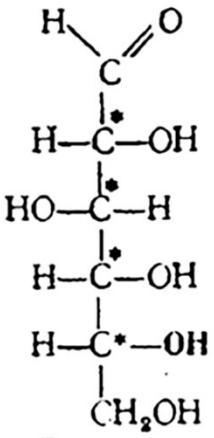
Моносахариды записывают в виде **проекционных формул Фишера**, располагая углеродную цепь вертикально так, чтобы на верху находился атом С-1. Расположение гидроксильной группы у «определяющего» хирального центра слева говорит о принадлежности моносахарида к L-ряду, справа – к D-ряду. Большинство природных моносахаридов принадлежит к D-ряду. Символы D и L никак не связаны с вращением плоскости поляризованного света вправо или влево, которое обозначается знаками (+) или (–) и определяется экспериментально.



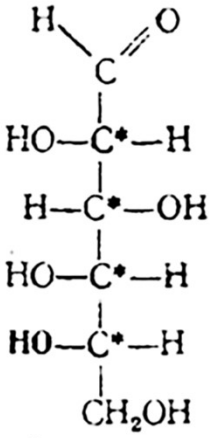
D-глицериновый альдегид



L-глицериновый альдегид



D-глюкоза



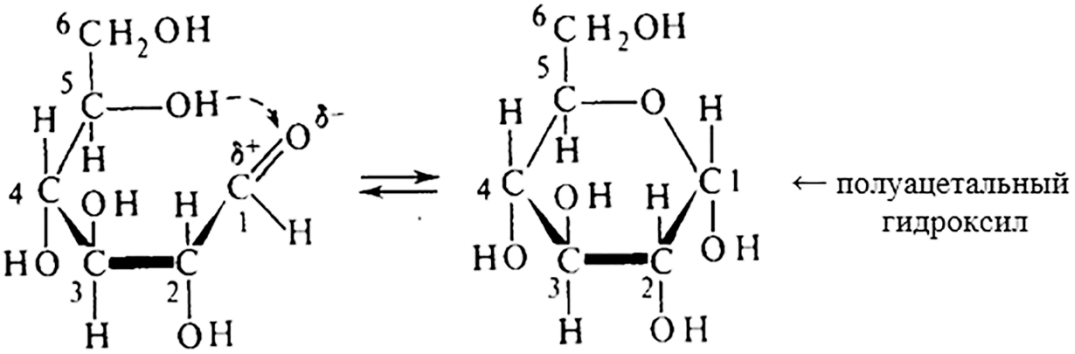
L-глюкоза

В химии углеводов продолжают применяться тривиальные названия, признанные международной номенклатурой.

Циклические формы

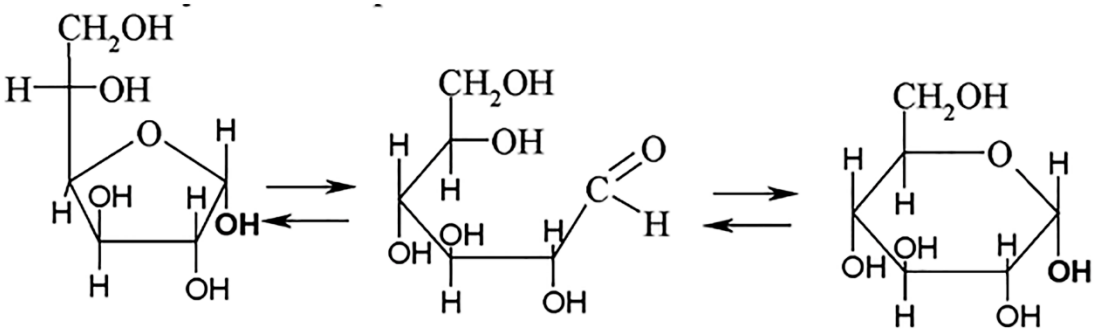
Впервые идея циклического строения углеводов была выдвинута русским химиком А. А. Колли (1870), а затем развита Б. Толлинсом (1883).

Возможность циклизации моносахаридов обусловлена двумя факторами. Во-первых, цепи из пяти и более атомов углерода могут принимать клешневидную конформацию, в результате чего оказываются сближенными карбонильная и гидроксильная группы при С-5 или при С-4. Во-вторых, взаимодействие гидроксильной и карбонильной групп, приводящее к полуацеталям, протекает в случае моносахаридов внутримолекулярно. Продуктом такого превращения является **циклический полуацеталь**:



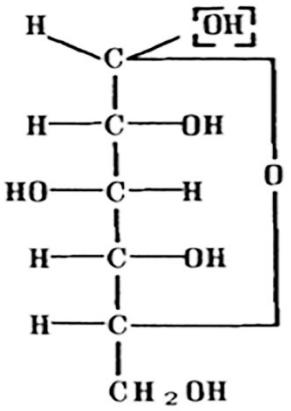
альдегидная форма циклическая (полуацетальная) форма

Если в образовании циклической формы принимает участие гидроксильная группа при С-5 альдоз, то образуется шестичленный цикл, называемый **пиранозным**. Образовавшаяся в результате циклизации полуацетальная гидроксильная группа называется **гликозидной**. При взаимодействии оксогруппы с гидроксильной группой при С-4 альдоз замыкается пятичленный цикл, называемый **фуранозным**:

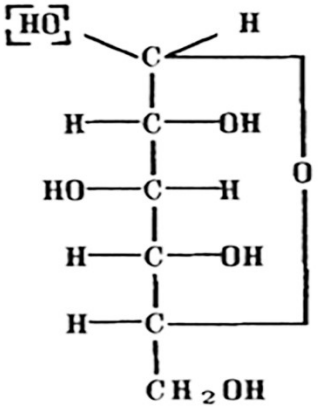


α-D-глюкофураноза D-глюкоза α-D-глюкопираноза

В циклической форме уже нет альдегидной группы, и атом С-1 становится sp^3-гибридизованным. При этом атом С-1 имеет четыре различных заместителя, что делает его хиральным и приводит дополнительно к двум новым стереоизомерам. Эти стереоизомеры называются **аномерами,** а сам атом С-1 **аномерным** центром. Для моносахаридов D-ряда конфигурацию аномерного центра обозначают α, если полуацетальный гидроксил расположен справа от углеродной цепи, и β – если эта группа находится слева:

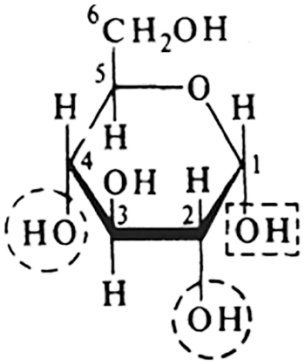


α-D-глюкопираноза

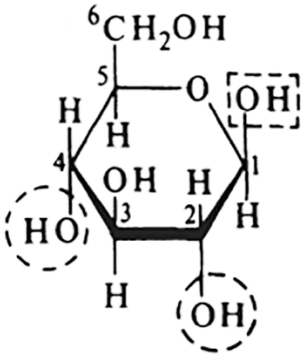


β-D-глюкопираноза

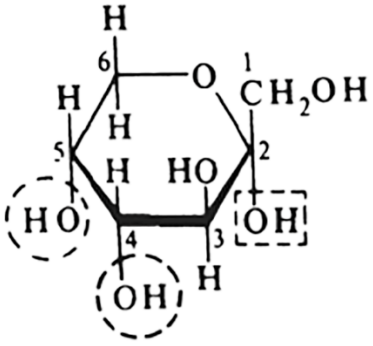
Более наглядными являются **формулы Хеуорса**, в которых пиранозные и фуранозные циклы изображаются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка. Атом кислорода в цикле располагается за плоскостью рисунка, причём для пираноз – в правом углу. Заместители располагаются над и под плоскостью цикла. Символы атомов углерода обычно опускаются:



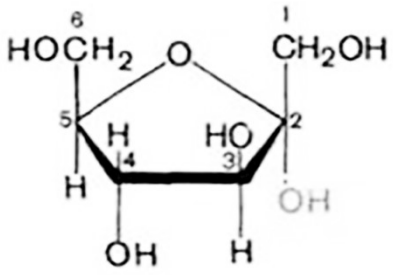
α-D-глюкопираноза



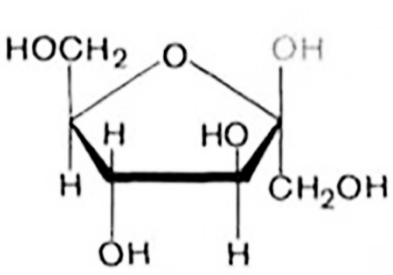
β-D-глюкопираноза



α-D-фруктопираноза

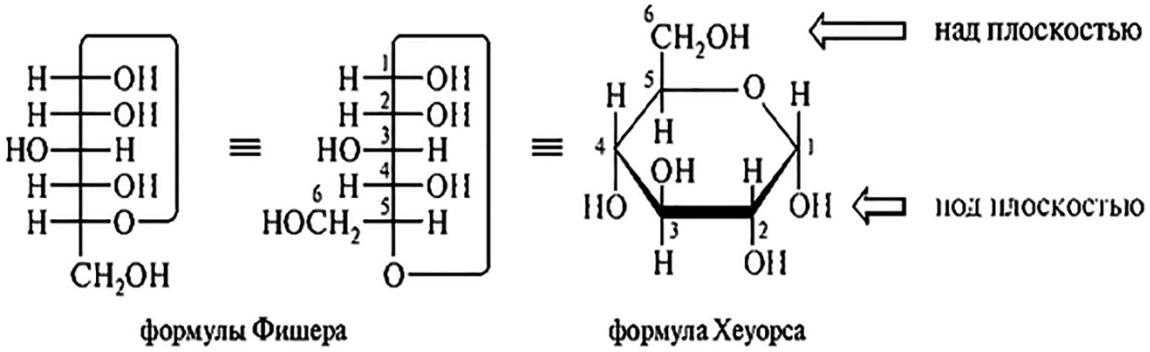


α-D-фруктофураноза



β-D-фруктофураноза

У пираноз D-ряда группа CH_2OH располагается над плоскостью цикла. Заместители, находящиеся справа от вертикальной линии углеродной цепи, в формуле Хеуорса оказываются под плоскостью цикла, и наоборот:



формулы Фишера — формула Хеуорса

Это значит, что у моносахаридов D-ряда полуацетальный гидроксил α-аномеров находится под плоскостью цикла, а β-аномеров – над нею.

Несмотря на то, что в формулах Хеуорса моносахариды изображаются в виде плоского многоугольника, в действительности они не имеют плоского строения. Пиранозы существуют в виде восьми более стойких конфигураций. Шесть этих конфигураций имеют форму «ванны» («лодки»), а две – форму «кресла». Более устойчивой, а потому часто встречающейся, является форма «кресла». В наиболее распространенных моносахаридах группа CH_2OH и большинство гидроксильных групп занимают энергетически выгодные экваториальные положения. Надо указать, что β-D-глюкопираноза – единственная гексоза, в которой все заместители расположены экваториально (рис. 5.1) [3].

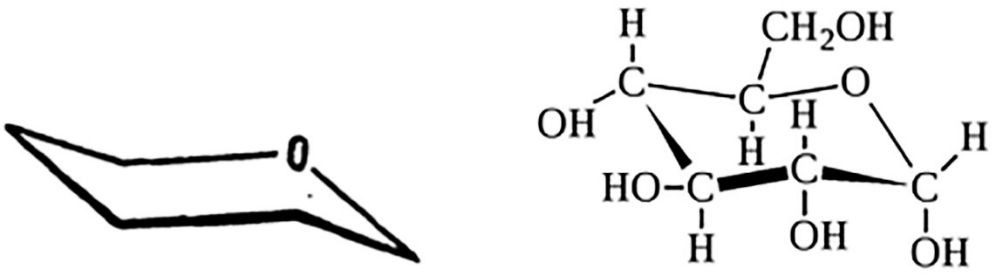


Рисунок 5.1 – Конформация «кресла» D-глюкопиранозы

Таутомерия моносахаридов

Для углеводов характерен особый вид изомерии – **таутомерия**, при которой монозы существуют в нескольких формах, переходящих одна в другую за счёт перемещения атомов водорода внутри молекулы. Например, наиболее распространённый в природе моносахарид глюкоза, существует в растворе в пяти таутомерных формах.

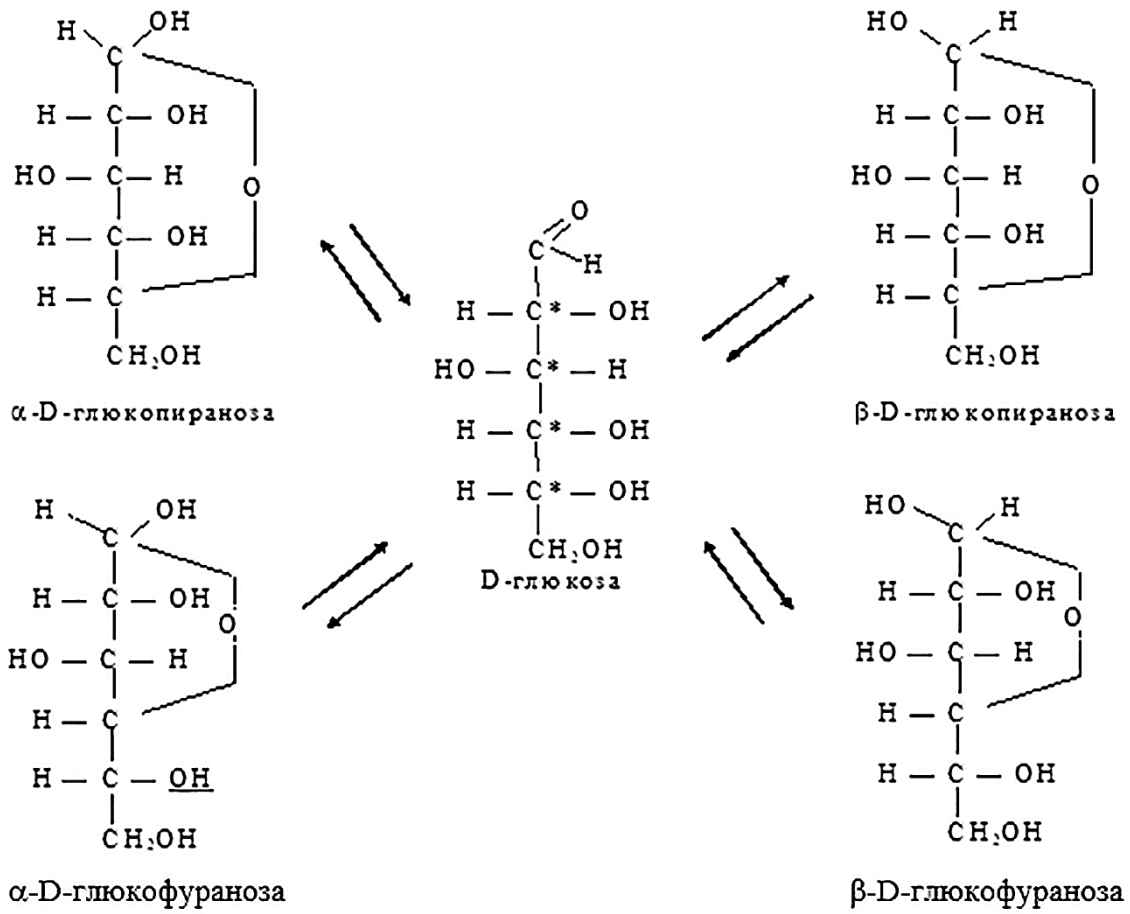


Рисунок 5.2 – Таутомерия D-глюкозы в растворе

Циклические и открытая формы моносахаридов находятся в растворе в динамическом (таутомерном) равновесии, и такой вид таутомерии называется **кольчато-цепной**, или **цикло-оксо-таутомерией**. Однако в равновесном со-

стоянии таутомерные формы находятся не в равных количествах, а с преобладанием энергетически более устойчивых изомеров. Такими, как правило, являются таутомеры с шестичленными циклами.

С явлением таутомерии связано изменение оптической активности моносахаридов – **мутаротация.** Мутаротация выражается в изменении оптического вращения свежеприготовленных растворов моносахаридов до достижения постоянного равновесного значения. Скорость мутаротации увеличивается при добавлении неорганических и органических кислот и оснований, а также катализаторов.

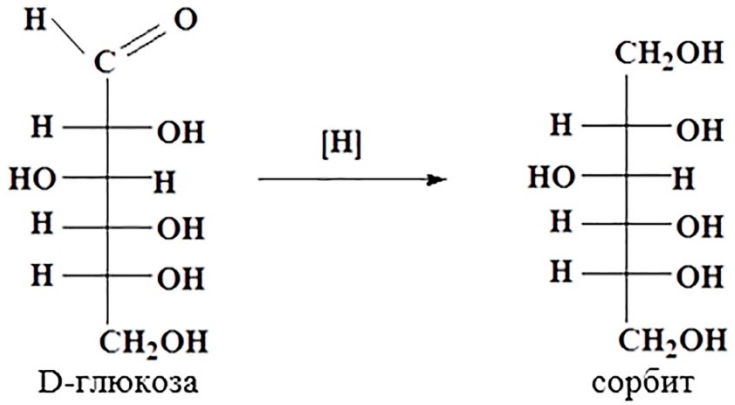
Таутомерия отражается на многообразии химических свойств моносахаридов.

Химические свойства моносахаридов

Моносахариды – альдегидоспирты и кетоспирты проявляют свойства альдегидов, кетонов, спиртов и полуацеталий.

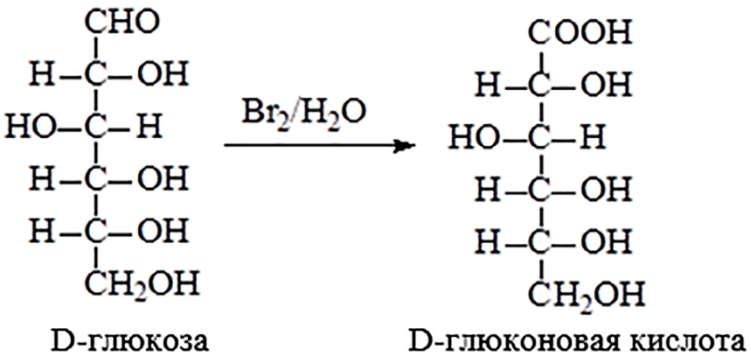
1. Реакции карбонильной группы включают:

1) восстановление: альдегидные и кетонные группы восстанавливаются до спиртовых групп; при действии восстановителей (амальгама натрия, борогидрид натрия) глюкоза превращается в шестиатомный спирт **сорбит.**



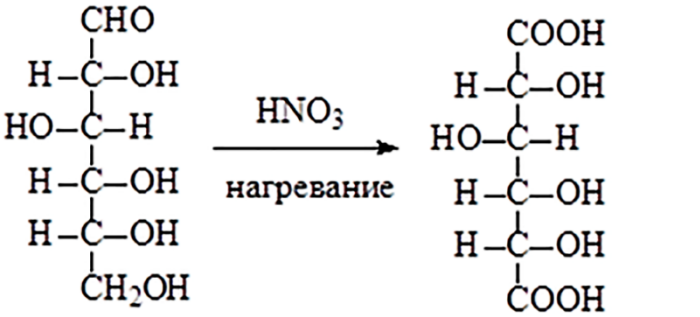
D-глюкоза сорбит

2) окисление: хлорная (или бромная) вода окисляет альдегидную группу моносахарида до карбоксильной группы; получающиеся соединения называют **альдоновыми кислотами.**



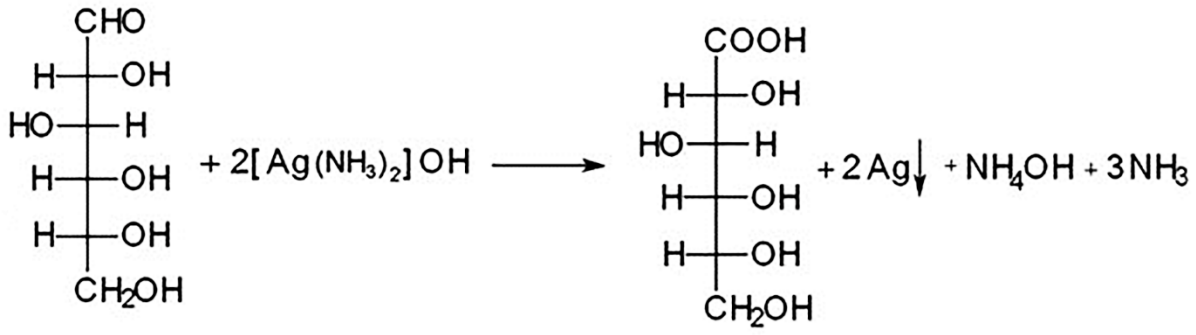
D-глюкоза D-глюконовая кислота

Более сильные окислители (например, концентрированная HNO_3) превращают в карбоксильную не только альдегидную, но и первичную спиртовую группу, причем образуются двухосновные кислоты:



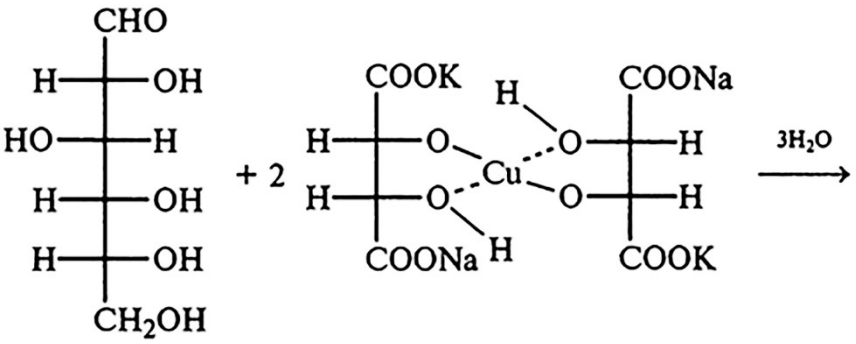
D-глюкоза D-глюкаровая кислота

Для качественного обнаружения углеводов используют реакцию серебряного зеркала:

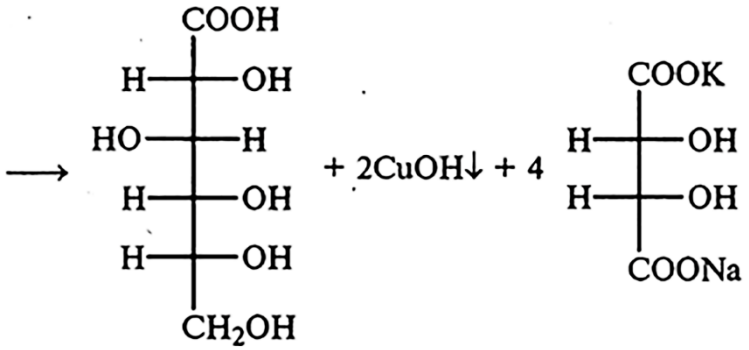


D-глюкоза D-глюконовая кислота

или действие Фелинговой жидкости:



D-глюкоза реактив Фелинга



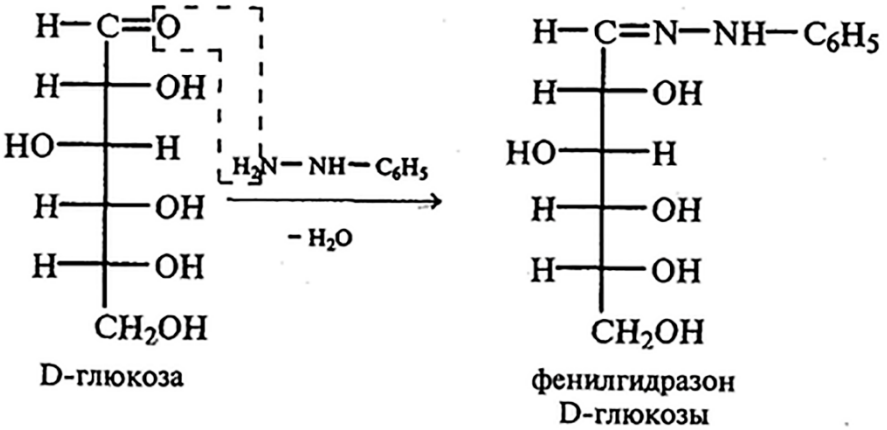
D-глюконовая кислота сегнетова соль

$$2CuOH = Cu_2O\downarrow + H_2O$$

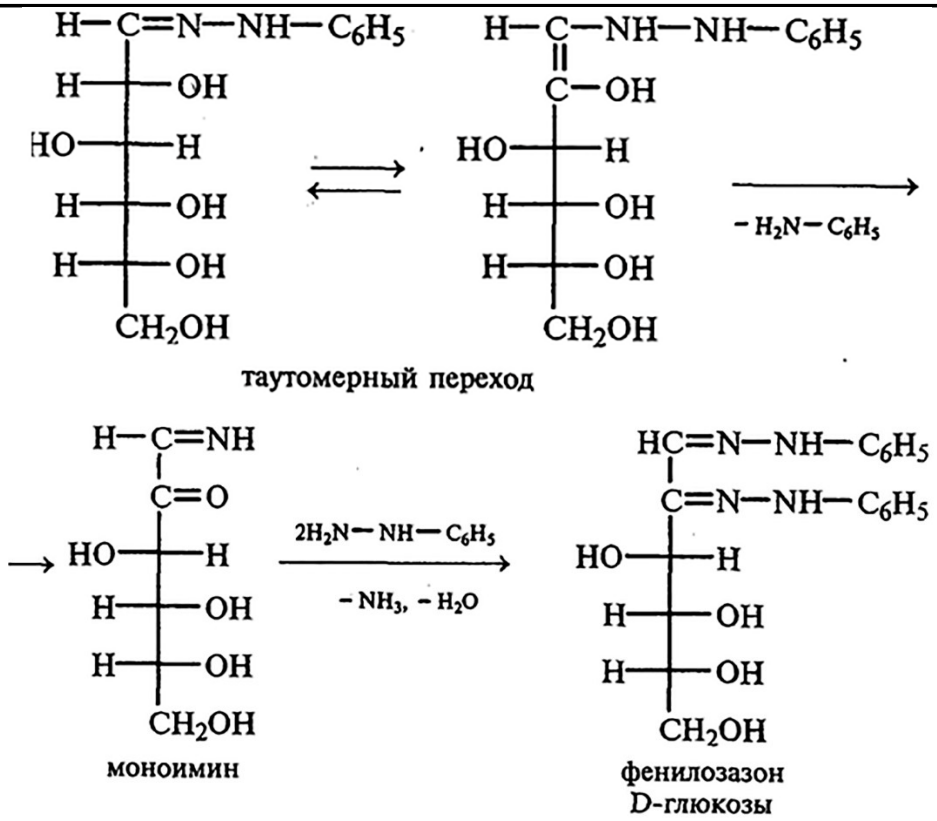
желтый красно-оранжевый

Реактивом Фелинга легко окисляются как альдозы, так и кетозы. В реакцию окисления с данным реактивом вступают не сами кетозы, а продукты их щелочной деструкции в присутствии окислителя.

2. Реакция с фенилгидразином:

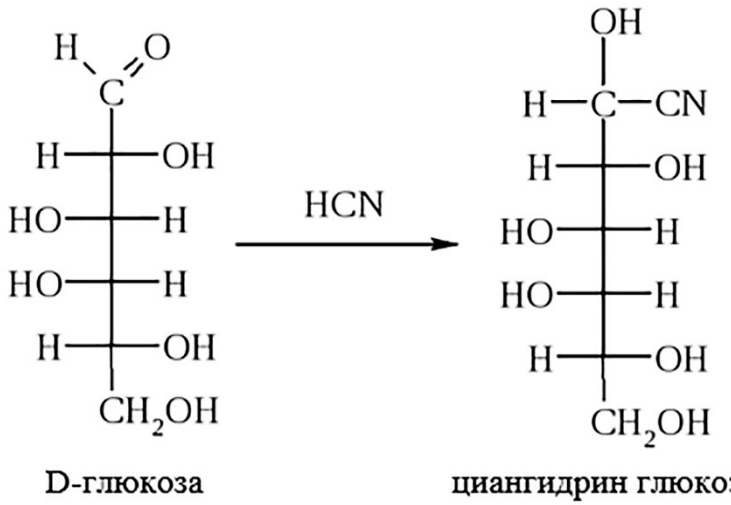


D-глюкоза фенилгидразон D-глюкозы



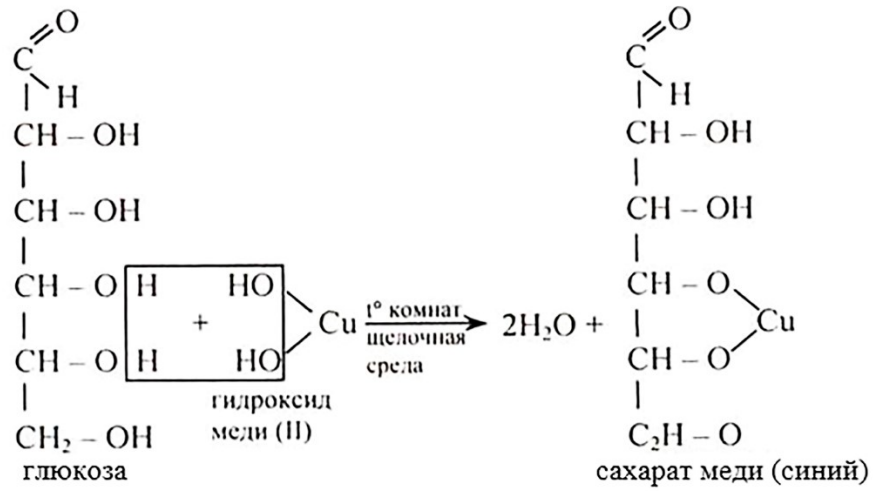
Кристаллы фенилозазона D-глюкозы имеют форму удлинённых иголок, соединённых в снопы.

3. Присоединение синильной кислоты к альдегидной группе глюкозы. При этом углеродная цепь удлиняется на один атом и возникает новый асимметрический центр. Эту реакцию используют для перехода от низших сахаров к высшим:

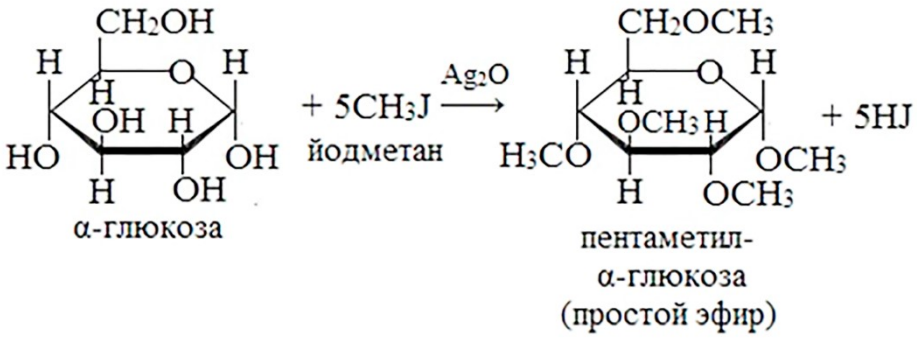


3. Реакции гидроксильных групп моноз:

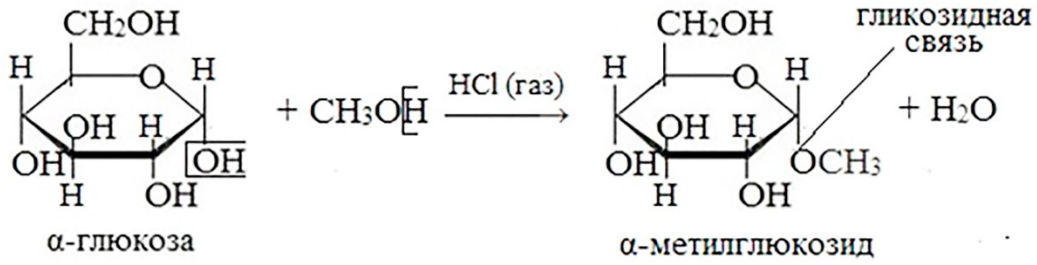
1) образование сахаратов:



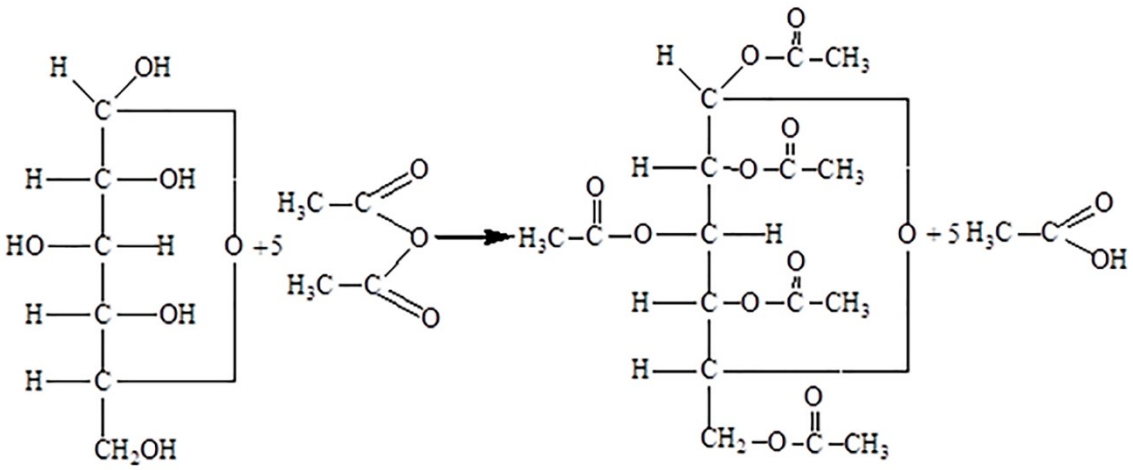
2) алкилирование: при действии алкилирующих средств на глюкозу можно получить её простые эфиры, являющиеся производными циклической формы; легче всего реагирует гликозидный гидроксил.



Условия протекания реакции играют важную роль. Например, при действии метилового спирта в присутствии газообразного хлористого водорода, только атом водорода гликозидного гидроксила замещается на метильную группу, остальные спиртовые гидроксильные группы в реакции не участвуют:

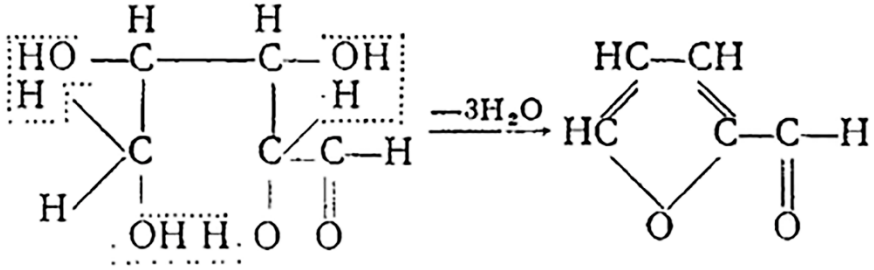


3) ацилирование: при действии ацилирующих средств гидроксильные группы глюкозы легко превращаются в сложноэфирные; это происходит, например, при действии уксусного ангидрида.



глюкоза пентаацетил-α,D-глюкопираноза

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



пентоза фурфурол

5. Брожение. Эта реакция характерна для гексоз. Она осуществляется под действием ферментов. При сбраживании гексозы превращаются в:

1) этиловый спирт (спиртовое брожение):

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферменты}} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

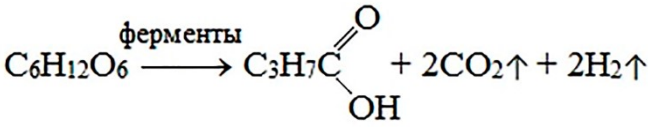
этанол

2) молочную кислоту (молочнокислое брожение):

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферменты}} 2CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$$

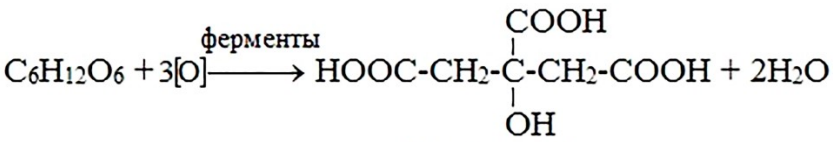
молочная кислота

3) масляную кислоту (маслянокислое брожение):



масляная кислота

4) лимонную кислоту (лимоннокислое брожение):



лимонная кислота

Для пентоз брожение не характерно.

Олигосахариды

Олигосахариды – это соединения, построенные из нескольких остатков моносахаридов (от двух до десяти), связанных между собой гликозидной связью. Важнейшими из олигосахаридов являются **дисахариды**. В молекулы дисахаридов входят циклические формы моносахаридов: они могут быть пиранозными и фуранозными, с α- или β-конфигурацией гликозидного гидроксила.

Известны два типа дисахаридов, различие между которыми зависит от того, участвуют ли в создании связи оба гликозидных гидроксила или один гликозидный и один спиртовой. В молекуле сахарозы имеется α-глюкопираноза, соединенная кислородным мостиком (α-1,2-гликозидной связью) с β-фруктофуранозой.

В дисахаридах такого типа свободных гликозидных гидроксилов нет. Они не способны переходить в таутомерные альдегидные формы, а следовательно, не могут вступать в свойственные этим формам реакции. В частности, дисахариды гликозидо-гликозидного типа не дают реакции серебряного зеркала, не восстанавливают фелингову жидкость.

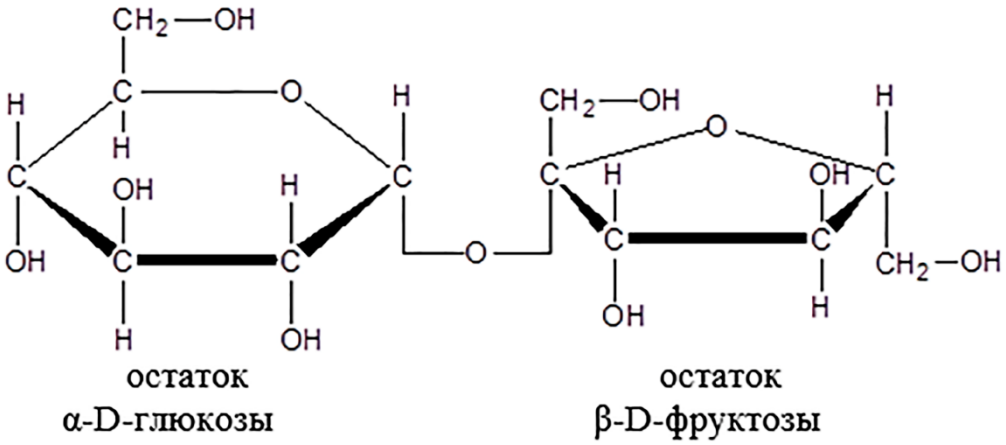
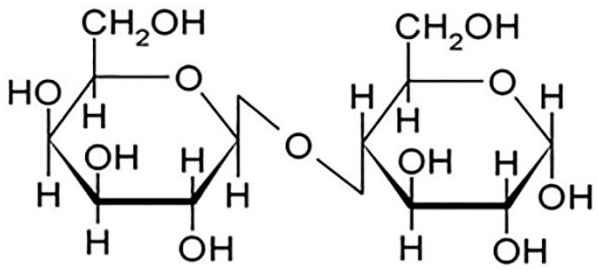


Рисунок 5.3 – Строение молекулы сахарозы по Хеуорсу

Поэтому их называют **невосстанавливающими дисахаридами**. Они способны вступать лишь в реакции, обусловленные присутствием гидроксильных групп (алкилирование, ацилирование).

Второй тип дисахаридов – это дисахариды гликозидо-гликозного типа (**восстанавливающие дисахариды**). К ним относятся важнейшие природные продукты – целлобиоза, мальтоза, лактоза [2, 6].

Лактоза представляет собой галактозил-глюкозу, или 4-(β-D-галактопиранозил)-D-глюкозу. Моносахаридные остатки в ней связаны β-гликозил-гликозной связью:



β-D-галактопиранозил-(1→4)- D-глюкопираноза

В таутомерной форме с карбонильной группой лактоза даёт все реакции на эту группу, свойственные моносахаридам. Лактоза примерно в шесть раз менее сладка, чем тростниковый сахар.

У всех дисахаридов этого типа имеется свободный гликозидный гидроксил, следовательно, они могут переходить в альдегидную форму, отсюда и восстановительные свойства этих дисахаридов. Восстанавливающие дисахариды вступают в те же химические реакции, что и моносахариды.

Характерным для всех дисахаридов является способность при кислотном или ферментативном гидролизе превращаться в моносахариды. Гидролиз сахарозы сопровождается изменением знака оптического вращения: правовращающая сахароза превращается в левовращающую смесь глюкозы и фруктозы. Этот процесс часто называют **инверсией** [1].

Полисахариды. Крахмал и целлюлоза

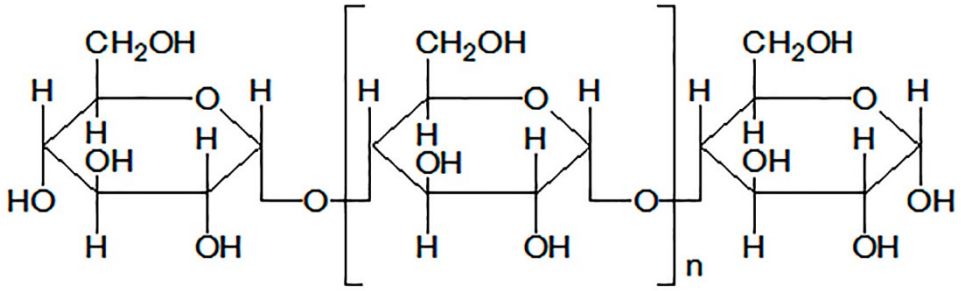
Полисахариды – сложные вещества обуславливающие жизнедеятельность любого организма. Полисахариды участвуют во всех процессах и служат главным энергетическим запасом для клеток любого типа.

Полисахариды по принципу строения не отличаются от олигосахаридов. Различие заключается лишь в количестве моносахаридных остатков – полисахариды могут содержать их сотни и даже тысячи.

Из полисахаридов широко известны целлюлоза, крахмал и гликоген. Эти полисахариды построены из одного и того же моносахарида – D-глюкозы.

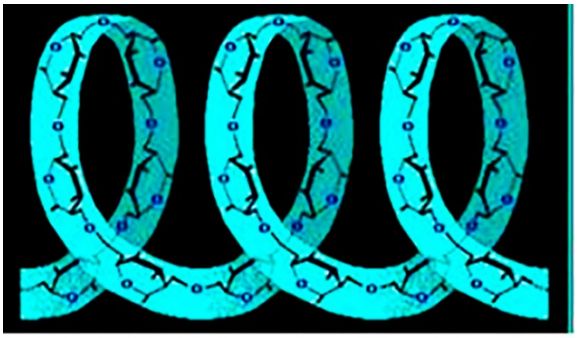
Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в корнях, клубнях и семенах. Крахмал представляет собой смесь полисахаридов – амилопектина и амилозы.

И амилоза, и амилопектин состоят из остатков глюкозы, связанных α-гликозидными связями, однако они различаются формой молекул. Амилоза представляет собой линейный полисахарид, построенный из нескольких тысяч остатков α-D-глюкозы. Молекула амилозы свернута в спираль.

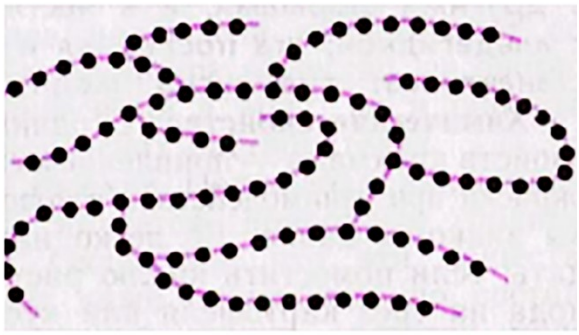


крахмал

Молекула амилопектина, в отличие от амилозы, имеет разветвленное строение, приближающееся к шарообразной форме. Степень полимеризации её равна примерно 6 000.



амилоза



амилопектин

Рисунок 5.4 – Пространственное строение амилозы и амилопектина

Различаются эти полисахариды и по молекулярным массам: у амилозы она достигает 200 000, а у амилопектина – свыше 1 000 000. Амилопектин в отличие от амилозы при набухании образует клейстер.

При гидролизе крахмала (при нагревании в присутствии минеральных кислот или при действии фермента амилазы) образуются различные промежуточные продукты:

$(C_6H_{10}O_5)_n$ → растворимый крахмал → $(C_6H_{10}O_5)_m$ →

крахмал — декстрины

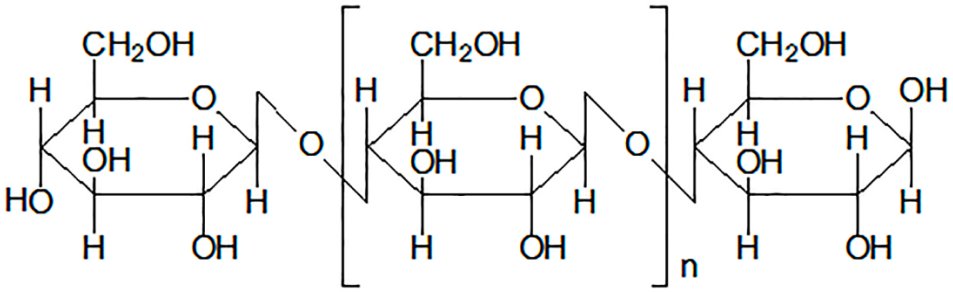
→ n/2 $C_{12}H_{22}O_{11}$ → n $C_6H_{12}O_6$

мальтоза — глюкоза

Крахмал является невосстанавливающим сахаром. Качественная реакция на крахмал – появление синего окрашивания при добавлении к нему раствора йода. Эту реакцию даёт амилоза.

Целлюлоза (клетчатка) представляет собой полисахарид, построенный из глюкозных звеньев. Её строение напоминает строение амилозы, то есть она тоже имеет линейное строение, но остатки глюкозы связаны между собой β-гликозидными связями, а не α-гликозидными, как в амилозе.

Молекулярная масса целлюлозы очень велика – порядка 500 тысяч. Она может достигать и нескольких миллионов (в приведённой формуле n равно десяткам тысяч):



Целлюлоза

Линейные цепи закрепляются водородными связями между моносахаридными звеньями внутри одной цепи. Между параллельно уложенными цепями полисахарида также возникают водородные связи, придающие жесткость всей структуре. Этой особенностью строения обусловлена высокая механическая прочность целлюлозы.

Применение углеводов

Глюкоза (виноградный сахар) содержится в сладких плодах и других частях растений. Около 0,1 % глюкозы содержится в крови. Глюкоза – источник энергии для организма. Она входит в состав важнейших природных дисахаридов (сахарозы, мальтозы, лактозы) и полисахаридов (целлюлозы и крахмала).

В медицинских целях раствор глюкозы назначают при гипогликемии (пониженный уровень глюкозы в крови), недостаточности углеводного питания; интоксикациях, сопровождающих заболевания печени (печеночная недостаточность, гепатит); токсикоинфекциях (отравления, спровоцированные микробами, попавшими в организм с пищей); геморрагическом диатезе (заболевание системы крови, проявляющееся в виде повышенной кровоточивости); дегидратации, вызванной диареей, рвотой или в послеоперационный период; коллапсе (резкое падение кровяного давления); шоке. Используется глюкоза для получения витамина С, антибиотиков.

Фруктоза (плодовый сахар) содержится в сладких плодах, входит в состав сахарозы и инулина (полисахарид). Извлекая из цветов сладкие соки, пчёлы приготовляют мед, который по химическому составу представляет собой, в основном смесь, глюкозы и фруктозы.

Медикаментозные средства на основе фруктозы применяют при некоторых сердечных недугах и используют для выведения организма из шокового состояния. Фруктоза не вызывает гормональных всплесков. Она способствует нормальной работе обмена веществ.

Галактоза – один из источников энергии для организма, необходима для полноценного его функционирования. Галактоза используется в медицине, как контрастное вещество для ультразвукового исследования, а также в микробиологии для определения вида микроорганизмов.

Рибоза является структурной частью нуклеиновых кислот и других важных природных соединений, присутствует во всех живых клетках. Рибоза участвует в производстве аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Рибозу используют при спортивном питании как добавку в составе спортивных напитков, энергетических батончиков, таблеток и порошков.

Сахароза (тростниковый, свекловичный сахар) незаменима в пищевой промышленности. Сахарозу используют при приготовлении многих лекарственных средств. Применяют при оказании первой помощи пациентам с гипогликемическими состояниями. В ряде бактериологических лабораторий сахар применяется для приготовления питательных сред, на которых в дальнейшем выращиваются микробы.

Крахмал. Ферментативный гидролиз крахмала имеет промышленное значение в производстве этилового спирта из зерна или картофеля. Подвергая крахмал гидролизу кислотами, можно получить глюкозу в виде чистого кристаллического препарата или в виде патоки – окрашенного некристаллизующегося сиропа. Крахмал – важный пищевой продукт: входит в состав хлеба, картофеля, круп и является главным источником углеводов. Чистый крахмал применяют в пищевой промышленности в производстве кондитерских, кулинарных изделий, колбас. Крахмал важен в шлихтовании тканей, склеивании бумаги и картона, получении канцелярского декстринового клея. Крахмал используется в медицине в качестве наполнителей (в мазях и присыпках).

Целлюлоза (клетчатка) используется человеком с давних времен. Сначала применяли древесину как горючий и строительный материал. Затем хлопковые, льняные и другие волокна стали использовать как текстильное сырьё. Нитраты целлюлозы горючие и взрывчатые, их используют в производстве пороха. В фармацевтической и пищевой промышленности используется метилцеллюлоза для капсулирования таблеток и пилюль, как безжировая основа мазей, глазных капель, загуститель фруктовых и овощных соков, стабилизатор мороженого. Целлюлоза связывает жидкость в кишечнике, является профилактикой геморроя и запора, убирает налипания со стенок кишечника, удаляет токсичные вещества и холестерин.

Контрольные вопросы

1. Какие функциональные группы входят в состав моносахаридов? Как классифицируют моносахариды?

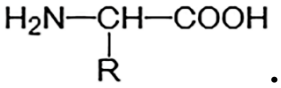
2. В чем заключается явление мутаротации моносахаридов и как оно объясняется?

3. Напишите схему образования этил-D-галактопиранозидов по реакции Фишера. Почему эта реакция проводится в безводных условиях?

4. Приведите строение дисахарида мальтозы, в котором два остатка D-глюкопиранозы связаны α-1→4-гликозидной связью. Обладает ли мальтоза восстановительными свойствами?

5. Охарактеризуйте отношение олиго- и полисахаридов к гидролизу. Какой продукт получается при этом?

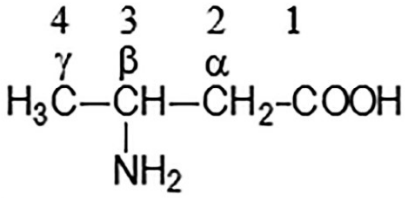
5.2 Аминокислоты

Аминокислотами называются соединения, содержащие одновременно амино- и карбоксильную группы:  .

Номенклатура и изомерия

Обычно аминокислоты носят **тривиальные** названия. По **рациональной номенклатуре** их названия строятся прибавлением к тривиальному названию кислоты приставки **амино-** и буквы греческого алфавита, указывающего положение аминогруппы по отношению к карбоксилу [7].

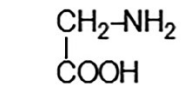
По **систематической номенклатуре** указываются: адрес аминогруппы (цифрой), приставка **амино-,** длина углеродной цепи и окончание **-овая кислота:**



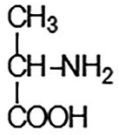
β-амино-масляная кислота
3-аминобутановая кислота

По числу карбоксильных и аминогрупп, а также в зависимости от радикала, аминокислоты подразделяются:

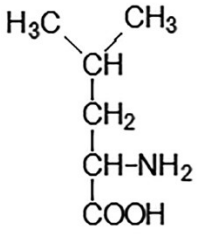
1. Моноамино-монокарбоновые кислоты. К ним относятся кислоты с одной аминной и одной карбоксильной группами (в том числе соединения, содержащие атом серы и оксогруппу):



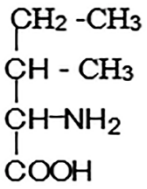
глицин
(α-аминоуксусная кислота)



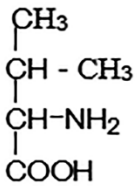
аланин
(α-аминопропионовая кислота)



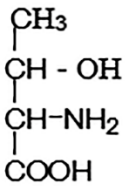
лейцин
(α-аминоизокапроновая кислота)



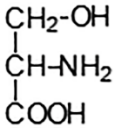
изолейцин
(α-амино-β-метил масляная кислота)



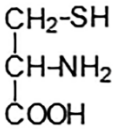
валин
(α-амино-β-метил-масляная кислота)



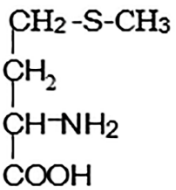
треонин
(α-амино-β-окси-валерьяновая кислота)



серин
(α-амино-β-окси-пропионовая кислота)

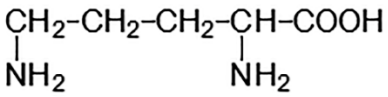


цистеин
(α-амино-β-тио-пропионовая кислота)

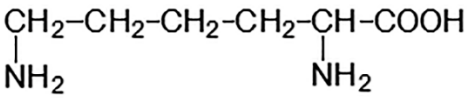


метионин

2. Диамино-монокарбоновые кислоты. Содержат в молекуле одну карбоксильную и две аминогруппы:

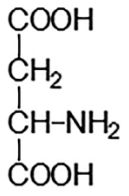


орнитин
(α,δ-диаминовалериановая кислота)

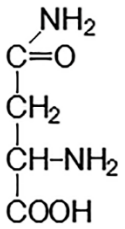


лизин
(α,ε-диаминокапроновая кислота)

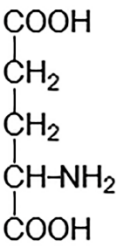
3. Моноамино-дикарбоновые кислоты. Содержат одну аминогруппу и две карбоксильные группы:



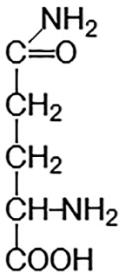
L-аспарагиновая
(α-аминоянтарная кислота)



L,β-аспарагин

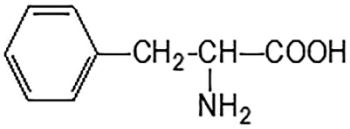


L-глутаминовая
(α-аминоглутаровая кислота)

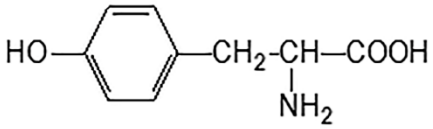


L,α-глутамин

4. Ароматические аминокислоты имеют в своём составе ароматическое ядро:

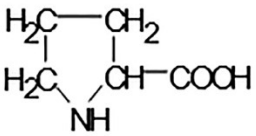


фенилаланин
α-амино-β-фенилпропионовая кислота

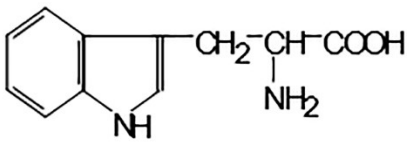


тирозин
α-амино-β-(*n*-оксифенил) пропионовая кислота

5. Гетероциклические аминокислоты содержат ядро гетероцикла:



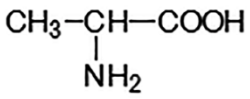
пролин
α-пирролидин карбоновая кислота



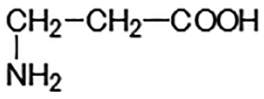
триптофан
α-амино-β-(3-индолил) пропионовая кислота

Аминокислоты подразделяют на **протеиногенные** (входящие в состав белков) и **непротеиногенные;** на **незаменимые** (валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, триптофан, фенилаланин, гистидин, аргинин), которые синтезируются только в растениях, и **заменимые** (пролин, орнитин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, цистин, цистеин, серин, глицин, аланин, тирозин), синтезирующиеся в организме растений и животных.

Изомерия аминокислот зависит от степени разветвления углеродного скелета и от взаимного расположения аминогруппы и карбоксила (делятся на α-, β-, γ-аминокислоты):



α-аминопропионовая кислота (α-аланин)



β-аминопропионовая кислота (β-аланин)

В белках наиболее распространены α-аминокислоты, и редко встречаются β-аминокислоты.

Многие аминокислоты содержат асимметрический атом углерода, то есть имеют оптические изомеры. В природе распространены аминокислоты L-ряда. Синтетически полученные аминокислоты имеют и D- и L-строение. Организмы человека и животных способны усваивать только L-аминокислоты.

α-аминокислоты играют важнейшую роль в процессах жизнедеятельности живых организмов, так как они являются теми соединениями, из которых строится молекула любого белка. Природные аминокислоты могут быть получены при гидролизе белковых веществ животного и растительного происхождения [2].

Физические свойства

Аминокислоты – бесцветные кристаллические вещества с высокой температурой плавления (около 300 °С). Большинство аминокислот хорошо растворяются в воде. Наиболее распространённые в природе L-аминокислоты безвкусные или горькие соединения, а D-аминокислоты – обычно сладкие.

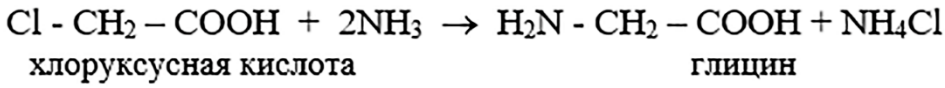
Аминокислоты содержат одновременно основную аминную и кислую карбоксильную группы. Поэтому они могут давать соли как с основаниями, так и с кислотами, то есть являются амфотерными соединениями:

Водные растворы одноосновных моноаминокислот имеют почти нейтральную реакцию [2].

В свободном состоянии в аминокислоте карбоксил и аминогруппа взаимодействуют между собой, образуя **внутренние соли,** и молекула превращается в **биполярный ион:**

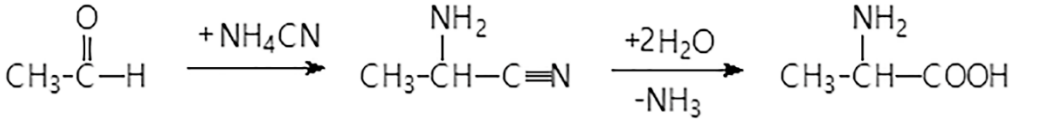
Способы получения

1. Замена галогена в галогензамещённых кислотах на аминогруппу при действии избытка аммиака (Э. Фишер):



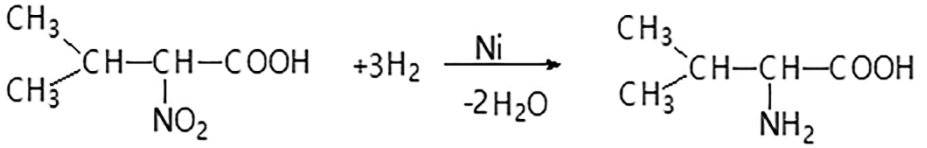
В настоящее время этот метод является основным промышленным методом синтеза α-аминокислот.

2. Взаимодействие альдегидов и кетонов с синильной кислотой или её солями (циангидринный синтез Зелинского):



этаналь аминонитрил аланин

3. Восстановление α-нитрокислот:



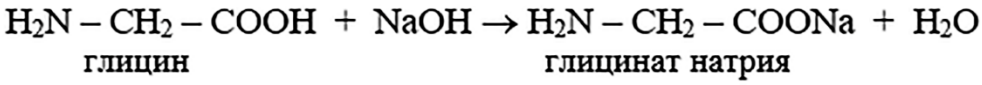
α-нитро-β-метил масляная кислота — валин

Химические свойства

Аминокислоты проявляют свойства, характерные как для кислот, так и для аминов. Кроме того, аминокислоты обладают специфическими свойствами, характерными для соединений с двумя различными по своей природе функциональными группами.

1. Реакции карбоксильной группы включают:

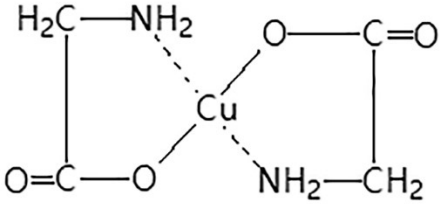
1) образование солей с основаниями:



глицин — глицинат натрия

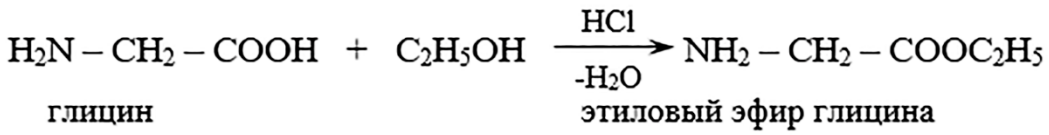
Кроме обычных солей аминокислоты могут образовывать внутрикомплексные соли с катионами тяжёлых металлов.

Для всех α-аминокислот очень характерны красиво кристаллизующиеся, интенсивно окрашенные в синий цвет внутрикомплексные (хелатные) соли меди:



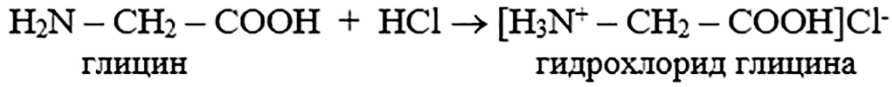
медная соль глицина

2) образование эфиров: эфиры аминокислот получаются при взаимодействии со спиртом в присутствии HCl.

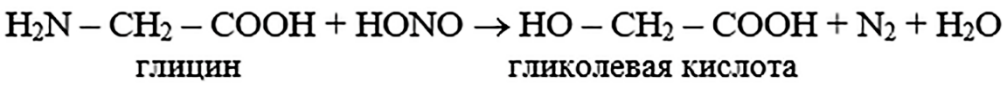


2. Реакции аминогруппы составляют:

1) образование солей с кислотами:



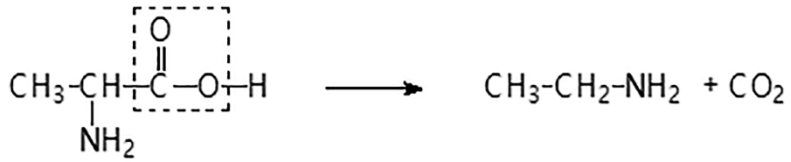
2) действие азотистой кислоты: при реакции образуются оксикислоты и выделяются азот и вода.



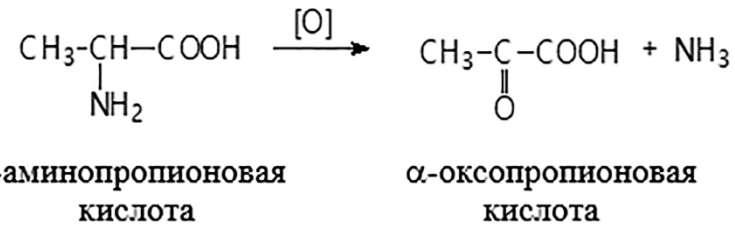
Этой реакцией пользуются для количественного определения аминных групп в аминокислотах, а также в белках и продуктах их распада.

3. Реакции, характерные для α-аминокислот, включают:

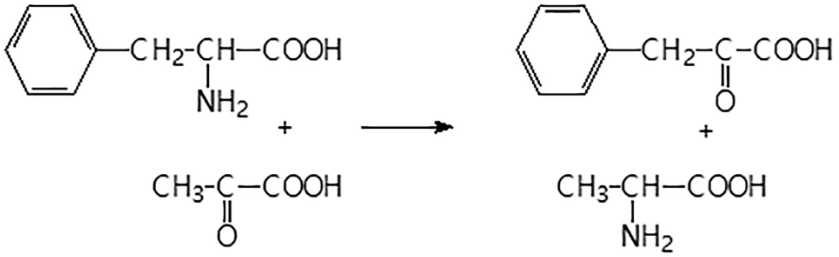
1) реакция декарбоксилирования: при отщеплении CO_2 под действием особых ферментов (декарбоксилаз или некоторых микроорганизмов) α-аминокислоты превращаются в амины.



2) реакция дезаминирования:



3) реакция переаминирования:

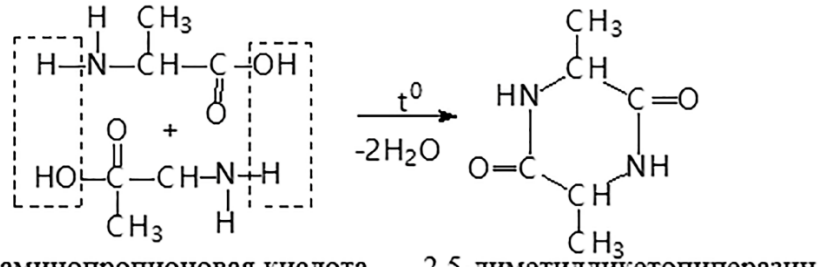


пировиноградная кислота (ПВК) α-аланин

Реакции дезаминирования, декарбоксилирования и переаминирования могут протекать в животных и растительных организмах в очень мягких условиях под действием специфических ферментов [2].

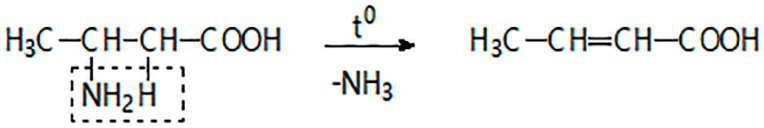
4. Превращения аминокислот **при нагревании** образуют реакции:

1) при нагревании α-аминокислоты образуют циклические дикетопиперазины:

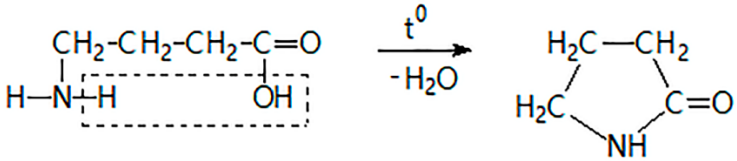


α-аминопропионовая кислота 2,5-диметилдикетопиперазин

2) β-аминокислоты превращаются в непредельные карбоновые кислоты:



3) γ- и σ-аминокислоты способны, теряя молекулу воды из обеих функциональных групп, образовывать внутренние эфиры, называемые лактамами:



γ-аминомасляная кислота γ-лактам аминомасляной кислоты

Таким образом, по получаемым продуктам при нагревании аминокислот можно установить положение аминогруппы в её молекуле.

Понятие о заменимых и незаменимых аминокислотах

На сегодняшний день хорошо изучены 20 аминокислот. Некоторые аминокислоты могут синтезироваться в организме животных из кетокислот взаимодействием последних с аммиаком или другими аминокислотами. Такие аминокислоты называются **заменимыми** [2].

К заменимым аминокислотам относятся: глицин, аланин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота, серин, цистин, тирозин, пролин, оксипролин, цистеин, аргинин.

Другие аминокислоты не синтезируются животными организмами и должны доставляться с пищей. Такие аминокислоты называются **незаменимыми.** К незаменимым аминокислотам относятся: валин, лейцин, лизин, изолейцин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан, гистидин.

Полноценная белковая пища должна обязательно содержать все незаменимые аминокислоты.

Контрольные вопросы

1. Назовите по заместительной номенклатуре следующие аминокислоты: $CH_3CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$; $HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$.

2. Какой альдегид следует использовать для синтеза 2-амино-3-метилбутановой кислоты? Напишите схемы реакций.

3. Приведите схемы реакций получения α-аланина: а) из соответствующей галогензамещенной кислоты; б) из соответствующего альдегида.

4. Напишите схему реакции дезаменирования α-аминоизокапроновой кислоты (лейцина). Назовите продукты реакции.

5. Какие кислоты являются незаменимыми и почему? Приведите примеры незаменимых аминокислот.

5.3 Пептиды и белки

Понятие о белках

Белки – это высокомолекулярные соединения, построенные из остатков аминокислот, которые связаны между собой амидной (пептидной) связью.

Физическое состояние белков может быть столь же разнообразным, как и функции, которые они выполняют в организме. Белок куриного яйца, мышцы, части скелета и суставов, кожа, волосяной покров, рога, копыта – это всё различные виды белков. В крови в растворённом состоянии содержится группа белков, в том числе гемоглобин, обеспечивающий перенос кислорода. В молоке содержится белок казеин и большая группа других белков. Многочисленные ферменты – катализаторы обмена веществ в живых организмах, относятся к белковым веществам.

Классификация белков

Если при гидролизе белковые вещества распадаются в конечном итоге до α-аминокислот, то их называют *простыми белками, или протеинами.* Но существуют и *сложные белки, или протеиды,* в состав которых входят остатки соединений, принадлежащих к иным классам веществ [2].

Протеины делят на несколько групп:

1. Альбумины. Они растворимы в воде, свертываются при нагревании, нейтральны, трудно осаждаются растворами солей. Содержатся в молоке, курином яйце, кровяной сыворотке, мышечной ткани.

2. Глобулины. Нерастворимы в воде, но растворимы в слабых растворах солей. Эти белки являются очень слабыми кислотами. Содержатся в молоке, курином яйце, кровяной сыворотке, мышечной ткани. Из глобулинов состоят многие растительные белки, фибриноген.

3. Гистоны – белки основного характера. Содержатся в нуклеопротеидах лейкоцитов и красных кровяных шариках.

4. Протамины. Не содержат серы, обладают основными свойствами, дают кристаллические соли. В составе нуклеопротеидов содержатся в сперматозоидах рыб.

5. Проламины растворяются в 80-процентном спирте. Содержатся в зернах различных хлебных злаков.

6. Склеропротеины – это нерастворимые белки, из которых состоят наружные покровы тел животных. Они содержатся в скелете и соединительной ткани. К ним относятся кератин, коллагены, эластин и фиброин.

К протеидам относятся следующие белки:

1. Фосфопротеиды обладают кислотными свойствами, в их состав входит фосфорная кислота. К ним относят казеин молока, вителлин желтка куриного яйца.

2. Нуклеопротеиды содержатся в клеточных ядрах. При осторожном гидролизе они расщепляются на белки и нуклеиновые кислоты.

3. Хромопротеиды – это белки в сочетании с окрашенными веществами. Типичным представителем является гемоглобин.

4. Гликопротеиды – это белки в сочетании с олиго- или полисахаридами. Встречаются в слизистых выделениях животных организмов. Эти белки образуются в подчелюстной железе, печени, железах желудка и кишечника. Содержатся в хрящах, яичном белке, стекловидном теле глаза и т. д.

5. Липопротеиды при гидролизе распадаются на белок и растворимые в эфире жиры, лецитины и другие фосфатиды [2].

Пептиды и пептидная связь

Молекулы аминокислот связаны в белках по амидному типу. Амидные связи этого типа называются **пептидными связями,** а низкомолекулярные соединения, в которых аминокислоты соединены друг с другом пептидными связями, называют **пептидами (или полипептидами):**

Пептиды образуются при частичном гидролизе белков. В зависимости от числа аминокислотных остатков, входящих в молекулу полипептида, различают дипептиды, трипептиды, тетрапептиды и т. д. Характерную для пептидов группировку **—CO—NH—** называют **пептидной.**

Названия полипептидов производят от названий остатков аминокислот, прореагировавших своими карбоксильными группами, и от названия аминокислоты, реагирующей своей аминогруппой и сохраняющей свободную карбоксильную группу:

$H_2N - CH_2 - CO - NH - CH(CH_3) - COOH$
глицилаланин (Н-гли-ала-ОН)

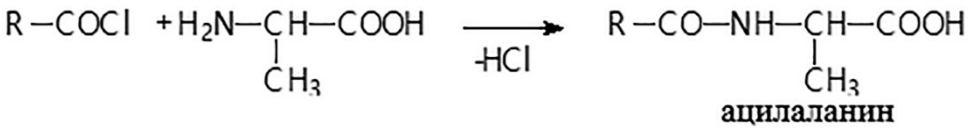
$NH_2 - CH(CH_3) - CO - NH - CH_2 - CO - NH - CH_2 - COOH$
аланилглицилглицин (Н-ала-гли-гли-ОН)

Разработано много методов превращения α-аминокислот в пептиды и синтезированы простейшие природные белки, к которым относятся инсулин, рибонуклеаза, вазопрессин, окситоцин.

Для того чтобы соединить две аминокислоты пептидной связью, например, получить аланилглицин, необходимо: а) закрыть (защитить) карбоксиль-

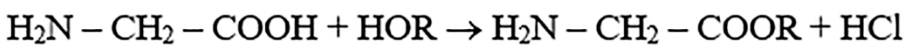
ную группу глицина и аминогруппу аланина, чтобы не произошло нежелательных реакций по этим группам; б) образовать пептидную связь; в) снять защитные группы. Защитные группы должны надёжно закрывать аминную и карбоксильную группы в процессе синтеза и потом легко сниматься без разрушения пептидной связи [2].

Защита аминогруппы наиболее просто проводится ацилированием:

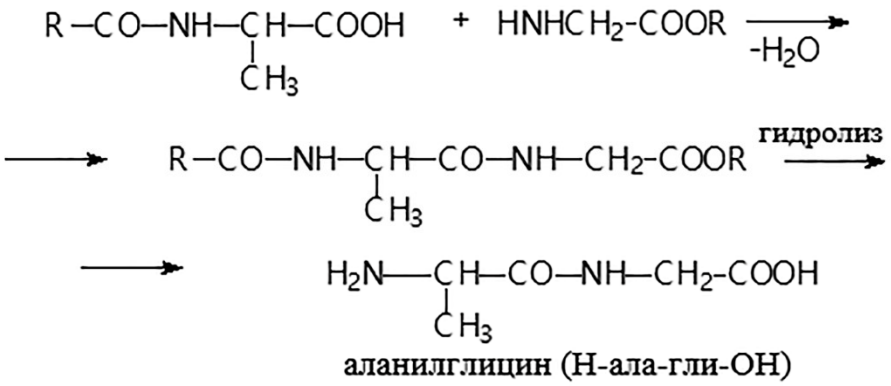


ацилаланин

Карбоксильную группу для защиты превращают в сложноэфирную:



Для образования пептидной связи проводят конденсацию в присутствии сильных водоотнимающих веществ:



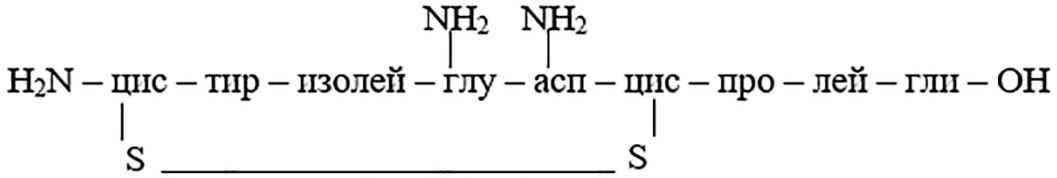
аланилглицин (Н-ала-гли-ОН)

Затем снимают защитные группы в таких условиях, чтобы не затрагивалась пептидная связь. Таким образом можно синтезировать не только ди-, но и три- и тетрапептиды.

Белок инсулин состоит из 51 аминокислоты, рибонуклеаза из 124 аминокислот. Главная причина разнообразия белков по сравнению, например, с полисахаридами, заключается в том, что в состав макромолекул белка могут входить около 20 различных аминокислот, в то время как полисахариды (целлюлоза, крахмал) построены из одного моносахарида – глюкозы.

Строение белковых молекул

Аминокислотный состав и последовательность связи аминокислот в молекуле белка определяют его **первичную структуру.** Так, например, первичная структура одного из белковых гормонов – окситоцина выражается следующей схемой:



Особый характер белка каждого вида связан не только с длиной, составом и строением входящих в его молекулу полипептидных цепей, но также и с тем способом, которым эти полипептидные цепи ориентируются в специфические формы.

Существенное значение имеет пространственная форма белковой молекулы. В 1952 г. Л. Полинг показал, что наиболее выгодным расположением, которое осуществляется во многих пептидах и белках, является α-спираль. Пептидные цепи α-спирали свернуты таким образом, что возможно образование водородных связей между амидными водородными атомами и карбонильными группами, разделенными тремя – четырьмя аминокислотными фрагментами. Водородные связи почти параллельны основной оси спирали, а расстояние между витками составляет около 0,55 нанометров. На один виток α-спирали приходится около 3,6 остатка аминокислот. Боковые цепи аминокислот лежат на внешней стороне α-спирали. Однако пространственные затруднения, возникающие между боковыми группами некоторых аминокислот, могут существенно деформировать нормальную α-спираль и вызвать изгиб цепи.

Вторичную структуру α-спирали имеют, например, миозин и α-кератин. Следовательно, вторичная структура определяется способом, которым скручена цепь, в частности α-спираль.

Третичная структура – способ, которым свернутая в спираль цепь изогнута и гидратирована в природном (нативном) белке. Третичная структура представляет укладку полипептидных цепей в глобулы, возникающую в результате возникновения химических связей (водородных, ионных, дисульфидных) и установления гидрофобных взаимодействий между радикалами аминокислотных остатков. На уровне третичной структуры существуют ферменты, антитела, некоторые гормоны [2].

Для молекул белков, состоящих из нескольких полипептидных цепей, рассматривают так называемые **четвертичные структуры,** определяющие тип взаимодействия между отдельными цепями. Они характерны для сложных белков, молекулы которых образованы двумя и более глобулами (глобулярные белки). Субъединицы удерживаются в молекуле, благодаря ионным, гидрофобным и электростатическим взаимодействиям. Иногда при образовании четвертичной структуры между субъединицами возникают дисульфидные связи.

Рисунок 5.5 – Структурные формы белковых молекул

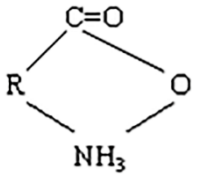
Наиболее изученным белком, имеющим четвертичную структуру, является гемоглобин. Он образован двумя α-субъединицами (141 аминокислотный

остаток) и двумя β-субъединицами (146 аминокислотных остатков). С каждой субъединицей связана молекула гема, содержащая железо.

Общей формой четвертичной структуры обладают и волокнистые белки (волосы, шерсть). Такие белки называют **фибриллярными.** Эта структура состоит из шести белковых цепей, каждая из которых имеет форму α-спирали, закрученной вокруг центральной спиралеобразной белковой молекулы. В результате образуется веревкообразная структура.

Физико-химические свойства белков

Высокая активность белков в процессах жизнедеятельности животных и растений, образующих белок, объясняется интенсивной реактивной способностью боковых цепей белковых молекул. Они легко вступают в реакции с окружающими молекулами. Белки, как высокомолекулярные соединения, проявляют основные свойства коллоидных систем.

Амфотерность. Белки – амфотерные электролиты, что объясняется амфотерностью аминокислот. Положительные и отрицательные заряды образуют дипольные ионы, то есть происходит **ионизация** молекул аминокислот, а с ними и белков. Ионизация зависит от pH раствора белка. При определенных значениях pH, ионизация не идёт, так как в этом случае молекула становится электронейтральной: 

.

Число положительных и отрицательных зарядов в молекуле аминокислот и в целом белка становится одинаковым. Это явление называется **изоэлектрической точкой (ИЭТ).** Белки в этой точке теряют вязкость, растворимость и свойство набухать. В ИЭТ белки выпадают в осадок.. Следует иметь ввиду, что каждый белок имеет свою ИЭТ.

Гидрофильность (растворимость) – это способность белков связывать на своей поверхности воду. Гидрофильность представляет собой электростатические силы притяжения между несущими заряд группами белковой глобулы и диполями воды.

С этим свойством связаны такие процессы как набухание, растворимость, водосвязывающая и жиросвязывающая способности, денатурация белков.

Набухание – это проникновение растворителя в пространство между полимерными цепями белков, приводящее к увеличению объёма белковых молекул. В глобулярных белках (альбумины, глобулины яйца) между полипептидными цепями отсутствуют поперечные связи, и поэтому может идти **неограниченное набухание,** (растворение) белков. В фибриллярных белках, где полипептидные цепи образуют сетчатую структуру (коллаген мяса), растворение невозможно. Взаимодействие с водой коллагена заканчивается набуханием – то есть **ограниченным растворением.**

Денатурация – это разрушение нативной структуры белка с сохранением его первичной структуры. Это сложный процесс, при котором под влиянием температуры, механического или химического воздействия, изменения кислотной среды и других факторов происходит разрушение вторичной, третичной, четвертичной структур белковой молекулы и теряются функции данного белка, в том числе гормональная и ферментативная активность. Пример денатурации – свертывание белка яиц при варке.

При денатурации белок теряет свои физические, химические и биологические свойства. Полипептидная цепь при этом развертывается и превращается в хаотический клубок.

В момент денатурации разрушается гидратная оболочка, предохраняющая белковые молекулы от слипания. После чего молекулы белка, сталкиваясь, слипаются в виде хлопьев и выпадают в осадок. К денатурации белков

может привести ряд факторов. **Физические факторы,** вызывающие денатурацию включают нагревание, перемешивание, влияние ультразвука, ультрафиолетовых лучей, ионизацию. К **химическим факторам** относятся воздействие кислот, щелочей, солей, тяжёлых металлов, мочевины, гуанидина. В изоэлектрической точке денатурация протекает медленнее и ускоряется в кислых и щелочных растворах.

Коагуляция белков. При нагревании белков полипептидные цепи их денатурированных молекул развертываются. При этом освобождаются сульфгидрильные, гидроксильные и другие химические группы. При взаимодействии сульфгидрильных (SH) групп денатурированных белков образуются S – S – дисульфидные связи, с помощью которых белки слипаются в крупные агрегаты, то есть идет **коагуляция** – укрупнение белковых глобул. При коагуляции образуется нерастворимый сгусток, например – образование творога. Крупные сгустки белка (казеин молока) не удерживаются в растворе и выпадают в осадок, то есть происходит **седиментация**.

Пенообразование. Белки способны к образованию высококонцентрированных систем «жидкость – газ», которые называются **пены**. Устойчивость пены зависит от природы белка, его концентрации и от температуры.

Химические свойства белков зависят от свойств аминокислот. Основные свойства аминокислот: образование мочевины, аминирование, дезаминирование, декарбоксилирование, трансаминирование (эти реакции рассматриваются в курсе биохимии).

Важнейшее химическое свойство белков **гидролиз.** При гидролизе пептидные связи разрываются под действием воды и образуются свободные аминокислоты. Эта реакция катализируется ферментами класса гидролаз – протеазами. Гидролиз играет большую роль при переваривании белков в пищеварительном тракте, при созревании мяса, сыра и в кулинарной обработке белков.

При денатурации белков увеличивается их способность к гидролизу под действием ферментов, так как действию ферментов оказываются доступны не только внешние, но и внутренние пептидные связи между аминокислотами белков.

В заключение следует отметить, что при выведении из живого организма белков (молоко, мясо, икра) они подвергаются действию микроорганизмов и при хранении быстро загнивают, то есть подвергаются распаду. Поэтому большинство белковых продуктов требуют немедленного потребления.

Роль белков и аминокислот

Для поддержания жизнедеятельности необходимо постоянное поступление в организм основных питательных веществ в целях обеспечения энергетической потребности, синтеза собственных структур и метаболизма. В полном рационе человека белкам отводится важная роль. Белки в организме выполняют три основные **функции:**

1. Служат источником незаменимых и заменимых аминокислот. Аминокислоты используются в качестве строительных блоков при биосинтезе белков организма. Они, поступая в организм, служат предшественниками гормонов, ферментов и других биомолекул.

2. Окисление аминокислотных радикалов вносит вклад в суммарный расход энергии.

3. Белки оказывают непосредственное влияние на постоянство состава внутренней среды человека, то есть на гомеостаз.

Абсолютно ***незаменимых аминокислот*** восемь. **Валин** влияет на процессы усвоения пищи и на координацию движения. **Изолейцин** нормализует усвоение пищи и рост организма. **Лейцин** влияет на процессы роста организма и функции щитовидной железы и почек. Отсутствие **треонина** вызывает задержку роста, уменьшение массы тела животных, их гибель. **Фенилаланин**

связан с функцией щитовидной железы и надпочечников, с синтезом аминокислоты тирозина и гормонов тироксина и адреналина.

Особо важное значение имеет триада аминокислот: лизин, метионин, триптофан. **Лизин у**частвует в процессах кровообразования, в синтезе эритроцитов и гемоглобина крови, в процессах включения кальция в кости, в функциях печени и лёгких. Потребность в лизине составляет 3–5 г в сутки. В значительных количествах лизин содержится в твороге, мясе, рыбе.

Метионин участвует в реакциях синтеза холина, составной части лецитина, предупреждающего ожирение печени. Он влияет на обмен жиров, фосфолипидов в печени. Играет важную роль в профилактике и лечении атеросклероза, связан с функциями витаминов B_{12} и фолиевой кислоты. Активирует работу надпочечников, синтез гормона адреналина.

Триптофан поддерживает азотистое равновесие, участвует в синтезе сывороточных белков крови и гемоглобина, в синтезе витамина РР – никотиновой кислоты. Потребность организма в триптофане составляет один грамм в сутки.

Аргинин участвует в поддержании азотистого баланса в организме. **Тирозин** поддерживает здоровье щитовидной железы и надпочечников. **Гистидин** в значительном количестве содержится в гемоглобине. Из гистидина образуется гистамин, который расширяет сосуды и увеличивает проницаемость стенок сосудов. Гистидин нормализует условно-рефлекторную деятельность.

Отсутствие в пище хотя бы одной незаменимой аминокислоты вызывает отрицательный азотистый баланс, нарушение функций центральной нервной системы и тяжелые клинические последствия, в том числе авитаминозы.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются «протеидами»? На какие группы делят протеиды? Приведите примеры.

2. Какие соединения называются «протеинами»? На какие группы их делят? Приведите примеры.

3. Приведите строение глицилсерилгистидина, представляющего трипептидный участок инсулина. Укажите в нём пептидные связи.

4. При гидролизе трипептида образовались две α-аминокислоты – глицин и аланин. Предложите варианты строения этого пептида.

5. Какие уровни структурной организации белка вам известны? Дайте определение каждой структуры.

ТЕМА 6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.1 Общие представления о гетероциклических соединениях

Гетероциклические соединения – это соединения циклического строения, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов (гетероатомы), чаще всего азота, кислорода или серы.

Гетероциклические соединения входят в состав многих веществ природного происхождения, таких как хлорофил, гем крови, нуклеиновые кислоты, пенициллины, многие витамины и почти все алкалоиды. Более половины всех лекарственных веществ содержит в своей структуре гетероциклы.

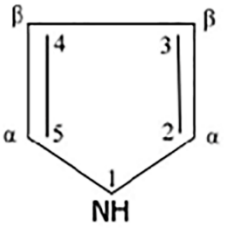
Классификация и номенклатура

Гетероциклические соединения очень разнообразны. Они различаются общим числом атомов в цикле, числом и природой самих гетероатомов, степенью ненасыщенности цикла. Эти различия лежат в основе классификации гетероциклических соединений, которые делятся на группы в зависимости от числа атомов в цикле. Наиболее распространенными являются пяти- и шестичленные гетероциклы с одним и двумя гетероатомами.

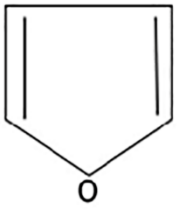
Гетероциклические соединения могут быть **насыщенными, ненасыщенными**, в том числе и **ароматическими.**

Названия ароматических гетероциклов, как правило, тривиальные. Но они приняты номенклатурой ИЮПАК, в том числе и в качестве названий родоначальных структур при построении систематических названий.

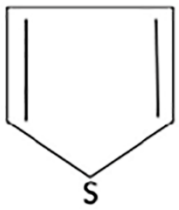
Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом:



пиррол

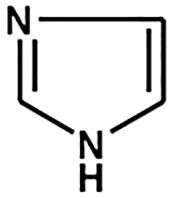


фуран

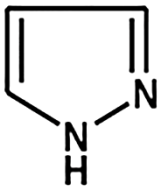


тиофен

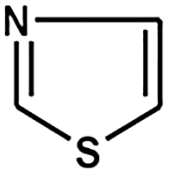
Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами:



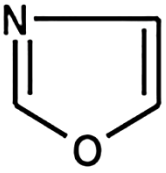
имидазол
(1,3-диазол)



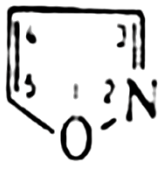
пиразол
(1,2-диазол)



тиазол
(1,3-тиазол)



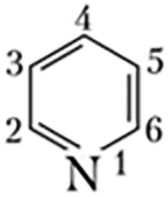
оксазол
(1,3-оксазол)



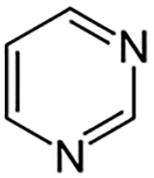
изоксазол
(1,2-оксазол)

Азолы – пятичленные гетероциклы, имеющие в цикле не менее двух гетероатомов, один из которых атом азота.

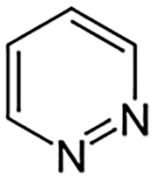
Шестичленные гетероциклы с одним и двумя гетероатомами:



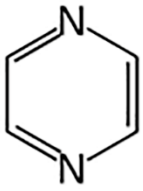
пиридин



пиримидин

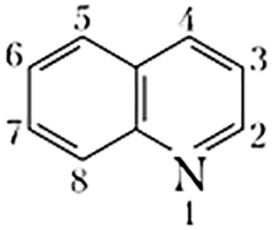


пиридазин

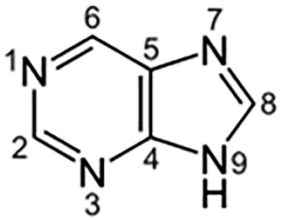


пиразин

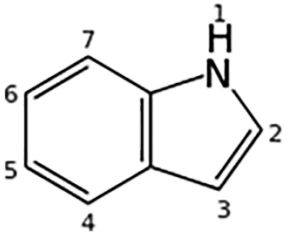
Конденсированные системы гетероциклов:



хинолин



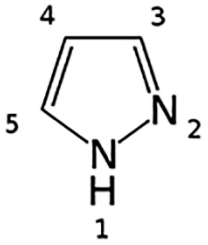
пурин



индол
(бензопирро́л)

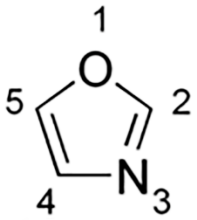
Нумерация атомов в гетероциклах начинается от гетероатома. В гетероциклах с одним гетероатомом, атомы углерода иногда обозначаются греческими буквами, начиная от атома углерода, соседнего с гетероатомом, как это

показано на примере пиррола. В гетероциклах с несколькими равноценными гетероатомами нумерация проводится так, чтобы гетероатомы получили наименьшие номера. Если имеются два атома азота с различным электронным строением (- N = и – NH -), то нумерацию ведут от – NH –, как это показано у пиразола (пурин составляет исключение):



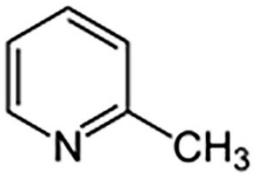
1,2-диазол
(пиразол)

В гетероциклах с различными гетероатомами старшим считается кислород, далее сера и затем азот:

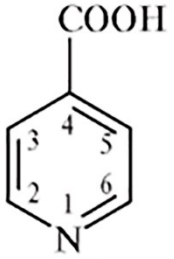


1,3-оксазол
(оксазол)

Названия производных гетероциклов строят по общим правилам систематической номенклатуры органических соединений:



2-метилпиридин
(α-пиколин, 2-пиколин)



пиридин-4-карбоновая кислота
(изоникотиновая кислота)

6.2 Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

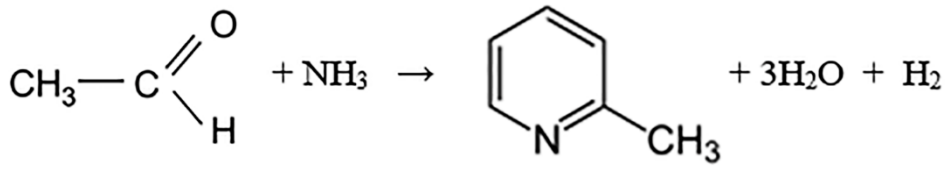
Пиридин можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа -CH- заменена атомом азота. Монометилпиридины называются пиколинами, диметилпиридины – лутидинами, триметилпиридины – коллидинами.

Пиридин – жидкость с температурой кипения 115 °C, обладающая характерным неприятным запахом, смешивается с водой в любых соотношениях. Пиридин ядовит, обладает общетоксическим действием.

Способы получения

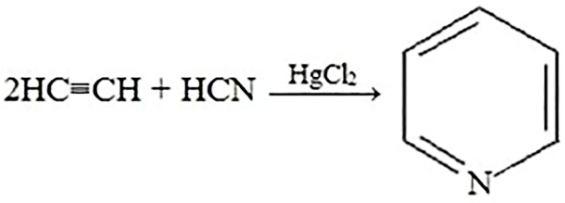
Пиридин и его ближайшие гомологи содержатся в каменноугольной смоле, которая служит их промышленным источником. Пиридин и его гомологи можно получить и синтетически:

1. По А. Е. Чичибабину, гомологи пиридина можно получать конденсацией альдегидов с аммиаком (синтез имеет промышленное значение):



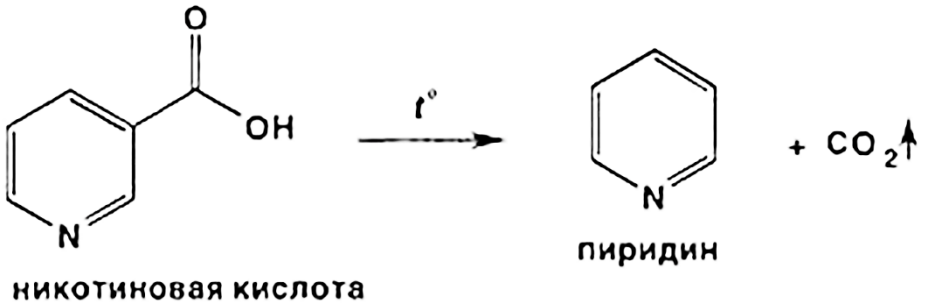
ацетальдегид — 2-метилпиридин (α-пиколин)

2. Синтез из ацетилена и синильной кислоты:



ацетилен — синильная кислота — пиридин

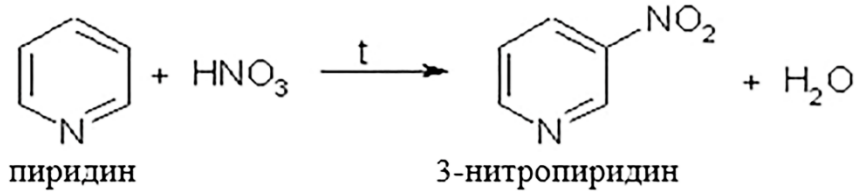
3. Декарбоксилирование никотиновой кислоты:



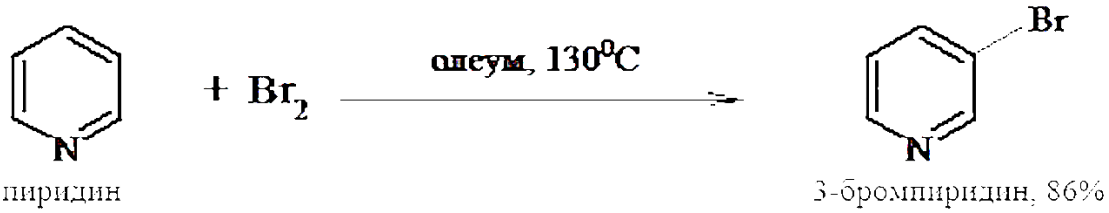
Химические свойства

Как и амины, пиридин обладает свойствами основания, что связано со свободной электронной парой, имеющейся у атома азота. Однако пиридин – более слабое основание, чем алифатические амины. Подобно бензолу, пиридин проявляет ароматические свойства: он устойчив к окислению, вступает в реакции замещения.

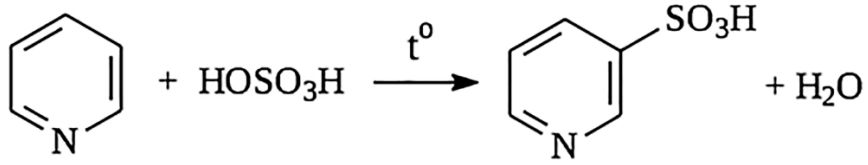
1. Нитрование. Одной из причин низкой реакционной способности пиридина в реакциях электрофильного замещения является способность образовывать соли с сильными кислотами. Пиридин нитруется лишь при температуре 300 °С:



2. Галогенирование:

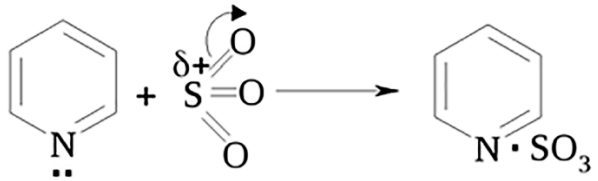


3. Сульфирование. Пиридин устойчив к действию концентрированной серной кислоты. Добавление сульфата ртути облегчает процесс сульфирования:



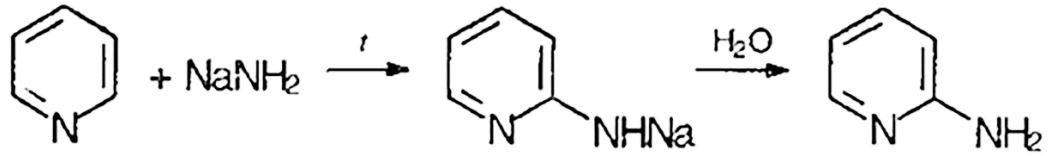
пиридин 3-пиридинсульфокислота, 70%

При взаимодействии пиридина с триоксидом серы образуется пиридинсульфотриоксид:



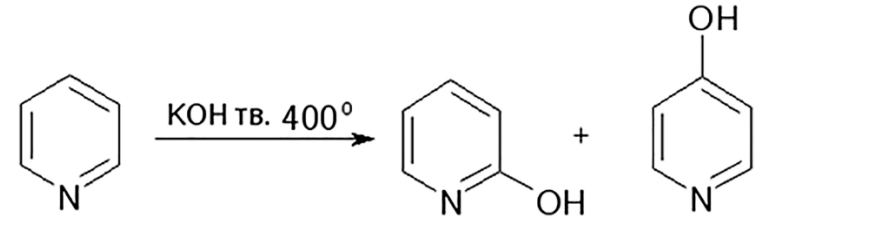
пиридин пиридинсульфотриоксид

4. Прямое аминирование пиридина (реакция нуклеофильного замещения) по Чичибабину, осуществляется амидом натрия или калия при нагревании в инертном углеводородном растворителе (керосин, ксилол):



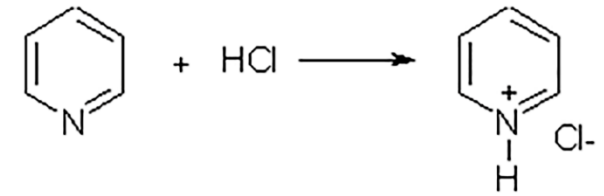
пиридин N-натрий-2-аминопиридин 2-аминопиридин

5. Гидроксилирование является примером нуклеофильного замещения в ядре пиридина. При взаимодействии пиридина с гидроксидом калия в жёстких условиях получается 2-гидроксипиридин:



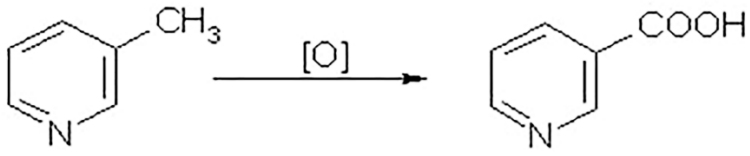
пиридин 2- гидроксипиридин 4- гидроксипиридин

6. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния:



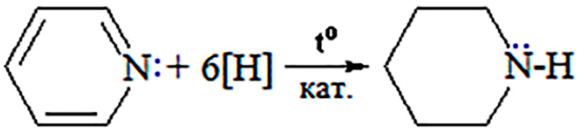
пиридин хлорид пиридиния

7. Гомологи пиридина, как и гомологи бензольного ряда, окисляются без разрушения цикла. При этом получаются пиридинкарбоновые кислоты, имеющие важное значение в фармации:



3-метилпиридин пиридин-3-карбоновая кислота (никотиновая кислота)

8. Гидрирование:



пиридин пиперидин

Применение пиридина и его производных

В биохимических процессах наиболее важную роль играют производные бензола: амид никотиновой кислоты или витамин РР, применяемый как противоаллергическое средство; изониазид – одно из самых активных средств против туберкулеза; сульфидин – самый активный из сульфамидных препаратов.

Витамины группы В включают соединения пиридинового ряда, играющие важную роль в ферментативных окислительно-восстановительных процессах и процессах декарбоксилирования аминокислот.

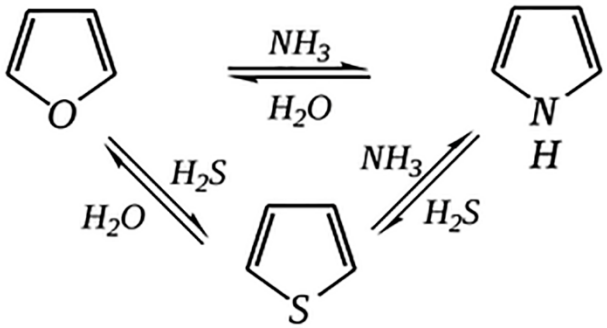
6.3 Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Строение и общие свойства

Простейшие пятичленные гетероциклы – пиррол, фуран и тиофен. Все они проявляют ароматические свойства. Причина ароматичности та же, что и в бензоле, – наличие секстета подвижных электронов, но характер образования этого секстета иной.

Ароматические свойства пятичленных гетероциклов проявляются в их способности к реакциям электрофильного замещения: галогенированию, нитрованию, сульфированию, алкилированию и ацилированию по Фриделю – Крафтсу. Проще всего эти реакции осуществить с тиофеном, поскольку он не разрушается под действием кислот, а фуран и пиррол – разрушаются.

Родство пятичленных гетероциклов пиррола, фурана и тиофена находит своё выражение в их взаимных превращениях над катализатором Al_2O_3 при температуре 400–450 °С соответственно в токе H_2S, NH_3 и H_2O (реакция Ю. К. Юрьева):



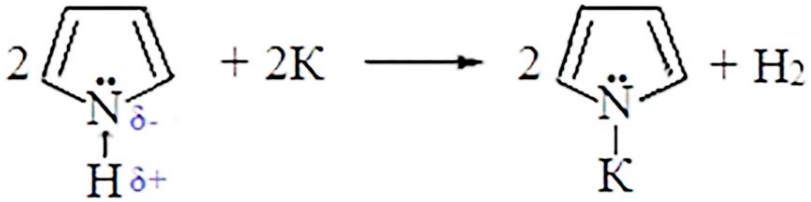
Пиррол и его производные

Пиррол – бесцветная подвижная жидкость, температура кипения которой 130 °С. Запах пиррола напоминает запах хлороформа. Он слабо растворим в

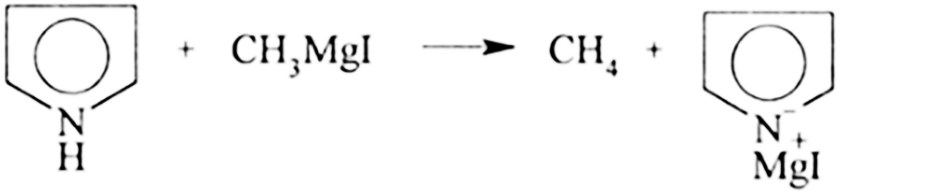
воде, но легко растворяется в большинстве органических растворителей. На воздухе пиррол быстро окисляется и темнеет.

Пиррол проявляет свойства очень слабой кислоты.

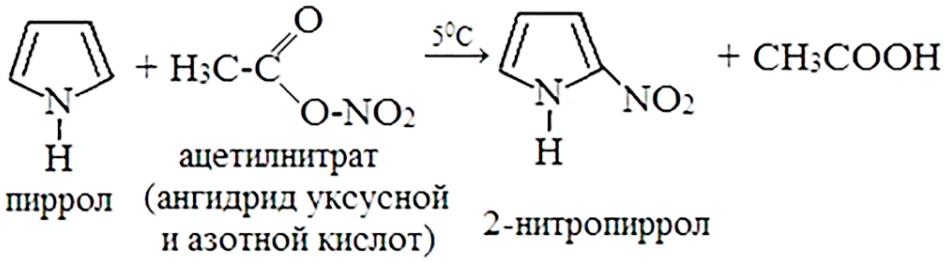
1. Взаимодействие с калием:



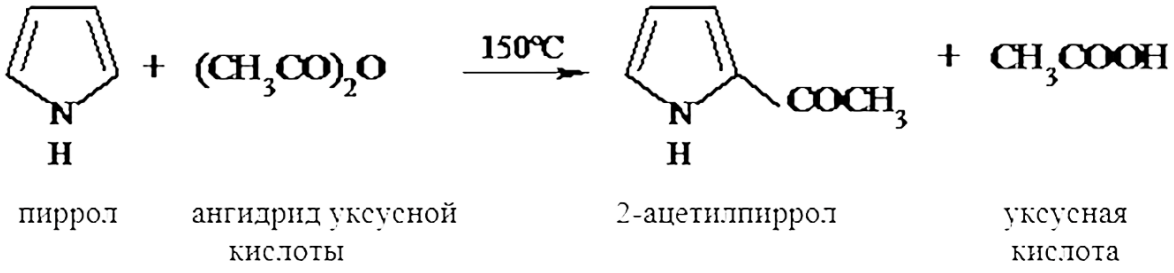
2. Взаимодействие с магнийорганическими соединениями:



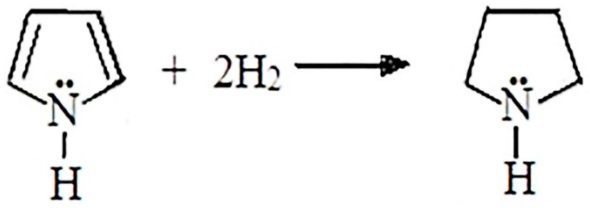
3. Нитрование пиррола проводят ангидридом азотной кислоты с уксусной кислотой – ацетилнитратом, образуется 2-нитропиррол:



4. Ацилирование по Фриделю – Крафтсу (нагревание без катализатора):

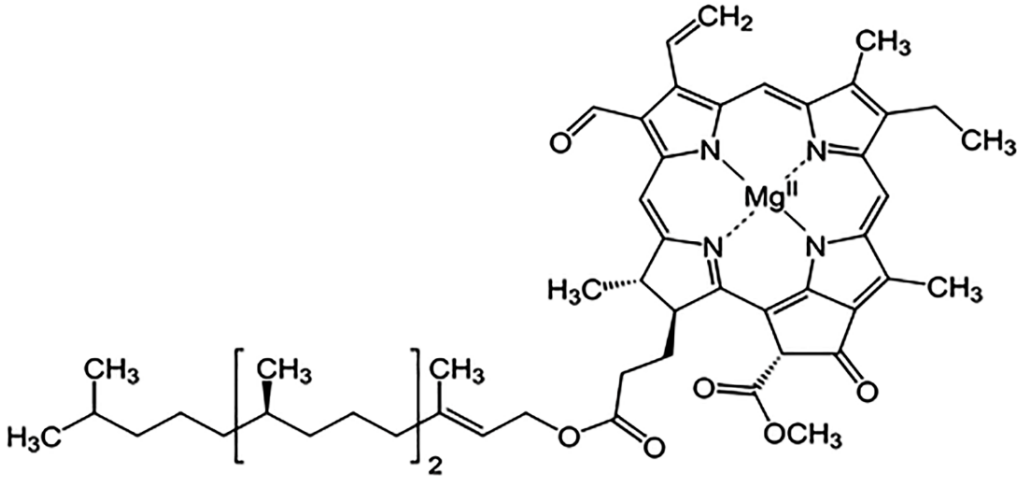


5. Гидрирование пиррола приводит к образованию пирролидина:



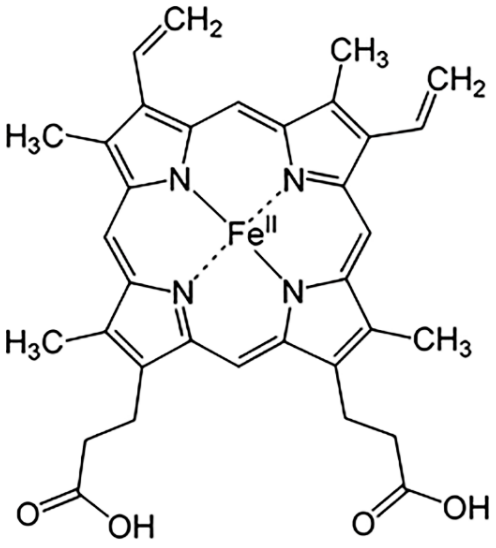
пиррол пирролидин

Соединения ряда пиррола часто встречаются в природе. Ядра пиррола входят в состав хлорофилла (играет важную роль в фотосинтезе):



хлорофилл

Ядра пиррола входят в состав и гемоглобина (дыхание животных):

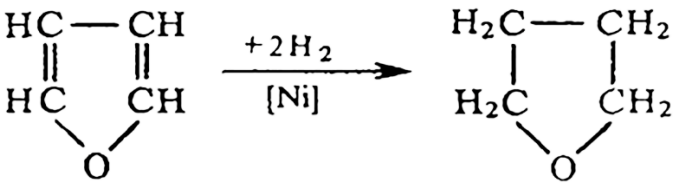


гемоглобин

Многие синтетические препараты рядов пиррола обладают высокой физиологической активностью, применяются как лекарства, ростовые вещества.

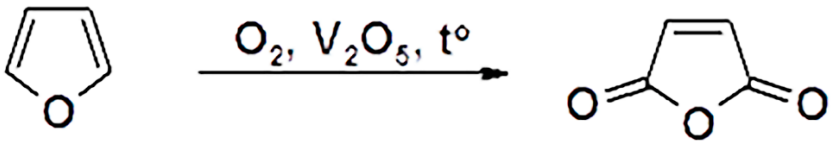
Фуран и его производные

Фуран – бесцветная легкокипящая жидкость (температура кипения составляет 31 °С), по растворимости и химическим свойствам напоминающая пиррол. Фуран при действии на него минеральных кислот подвергается полимеризации. Реакции электрофильного замещения протекают для фурана аналогично рассмотренным для пиррола. При гидрировании фурана в присутствии катализатора образуется тетрагидрофуран, широко используемый как растворитель:



фуран тетрагидрофуран

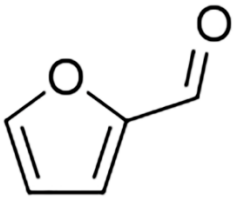
Пропускание смеси фурана с воздухом над катализатором V_2O_5 при температуре 320 °С приводит к образованию малеинового ангидрида:



фуран малеиновый ангидрид

Ароматический характер фурана выражен слабее, чем у других пятичленных гетероциклов в связи с высокой электроотрицательностью атома кислорода. Поэтому фуран может вступать в реакции присоединения, не характерные для ароматических соединений.

Одним из важнейших производных фурана является **фурфурол** (фуран-2-карбальдегид):



фурфурол

Это маслянистая жидкость (температура кипения достигает 162 °С), имеющая запах ржаного хлеба. Именно фурфурол и обуславливает аромат свежеиспеченного хлеба. По химическим свойствам фурфурол напоминает бензальдегид [5]. Фурфурол служит исходным сырьём для получения антимикробных препаратов группы нитрофуранов, таких как фурацилин и подобные.

Тиофен и его производные

Тиофен – самый устойчивый из рассматриваемых пятичленных гетероциклов. Он не разрушается кислотами. Это типичное ароматическое соединение: его можно хлорировать, нитровать, получать кетоны по реакции Фриделя – Крафтса.

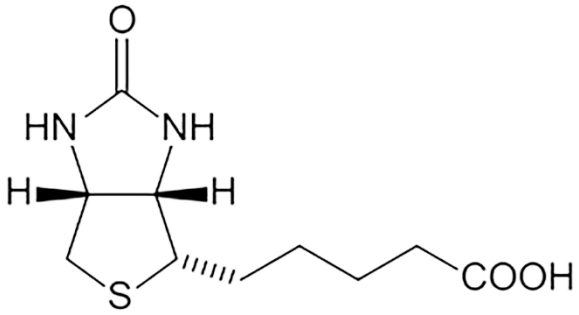
Тиофен имеет очень близкую к бензолу температуру кипения, поэтому эти вещества трудно отделить друг от друга перегонкой.

Соединения ряда тиофена содержатся в значительных количествах в некоторых сортах нефти. Присутствие сернистых соединений в нефти нежелательно, так как при сгорании они образуют диоксид серы, который вызывает сильную коррозию. Поэтому нефть подвергают обессериванию.

Многие производные тиофена – лекарственные препараты (например, антигельминтный препарат комбантрин, модифицированные антибиотики цефалотин, цефалоридин). Производные тиофена широко распространены в живой природе: грибах и некоторых высших растениях.

Биотин (Н, B_7) – водорастворимый витамин группы В. Витамин B_7 входит в состав ферментов, регулирующих белковый и жировой баланс, обладает высокой активностью.

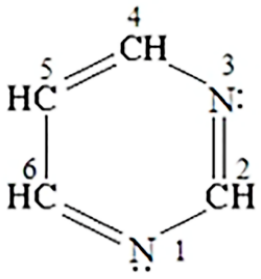
Молекула биотина состоит из тетрагидроимидазольного и тетрагидротиофенового кольца. В тетрагидротиофеновом кольце один из атомов водорода замещён на валериановую кислоту:



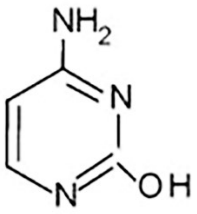
6.4 Гетероциклы с несколькими гетероатомами

Среди гетероциклов с несколькими гетероатомами встречаются важные природные вещества. На основе этих гетероциклов получают лекарственные препараты, красители и другие продукты. Важнейшие гетероциклы этого типа содержат несколько атомов азота или азот в сочетании с другими гетероатомами.

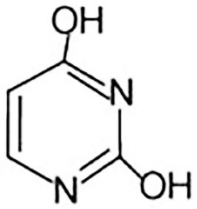
Пиримидин – шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Производные пиримидина (цитозин, урацил, тимин), называемые азотистыми основаниями, являются компонентами нуклеиновых кислот.



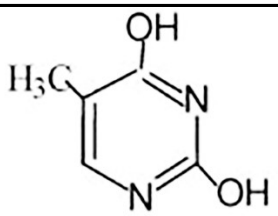
пиримидин



цитозин
(4-амино-2-гидрокси-
пиримидин)



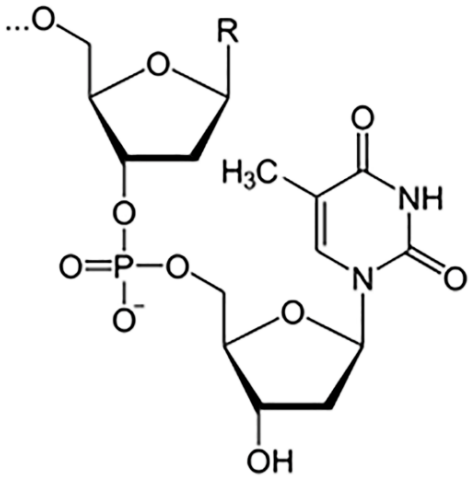
урацил
(2,4-дигидрокси-
пиримидин)



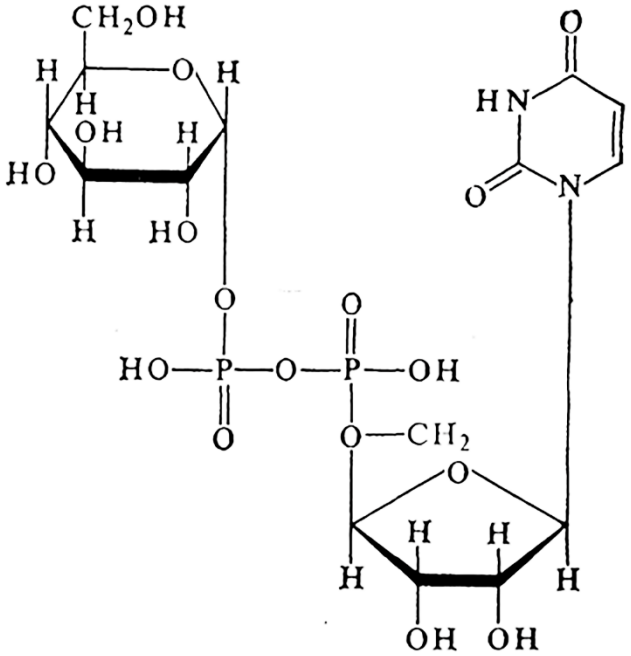
тимин
(2,4-гидрокси-5-метил-
пиримидин)

Цикл пиримидина обладает повышенной устойчивостью, ещё менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин. Его основные свойства также выражены слабее, чем у пиридина.

Ядро пиримидина входит в состав витаминов (B_1), антибиотиков (амицетин, блеомицин), лекарственных препаратов (барбитураты, пиримидиновые сульфамиды, фторафур, оротовая кислота), сильных ядов (тетродотоксин), коэнзимов (уридинфосфатглюкоза).



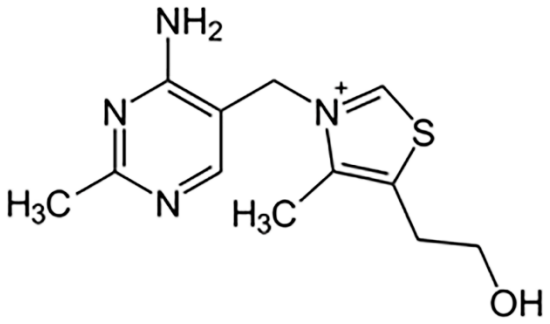
фрагмент полимерной цепочки ДНК



уридиндифосфатглюкоза
(УДФ глюкоза)

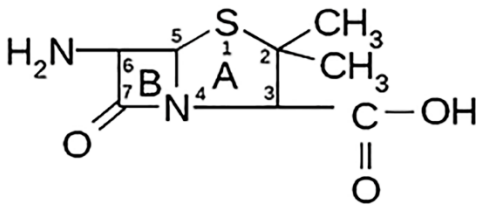
Тиазол – жидкость с температурой кипения 117 °С, растворим в воде, обладает свойствами слабого основания. Тиазолу присущи свойства ароматических соединений. Химически он сходен с пиридином.

Ядро тиазола содержится в молекуле витамина B_1, антибиотика пенициллина, сульфамидного препарата норсульфазола (сульфатиазол).

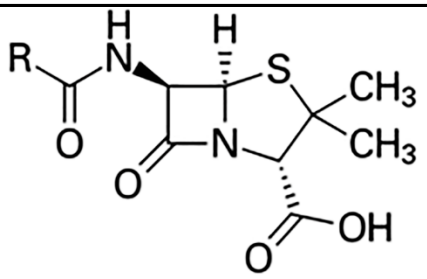


тиами́н (витамин B_1)

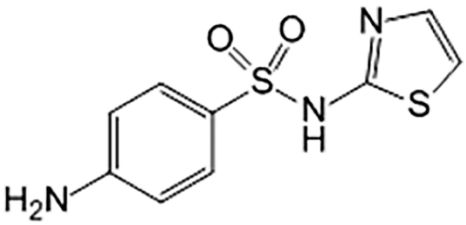
Структурной основой природных и синтетических пенициллинов является 6-аминопенициллановая кислота, состоящая из тиазолидинового цикла (А) и лактамного цикла (В).



6-аминопенициллановая кислота



общая структура пенициллинов



сульфатиазол

Пенициллин – это антимикробное средство, которое получили, используя продукты жизнедеятельности микроорганизмов. Ещё в 1928 г. Александр Флеминг выделил его из штамма грибов вида Penicillium notatum.

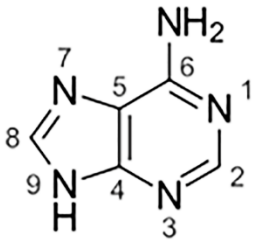
В 1942 г. антибиотик был получен в Советском Союзе микробиологами Т. И. Балезиной и З. В. Ермольевой, с чего и началось его промышленное производство. В конце пятидесятых годов стали производить синтетические пенициллины.

Антибиотики группы пенициллина применяют при лечении болезней, спровоцированных микроорганизмами. К таким болезням относятся: пневмония, сепсис, остеомиелит, менингит, ангина, скарлатина, сибирская язва, дифтерия и многие другие.

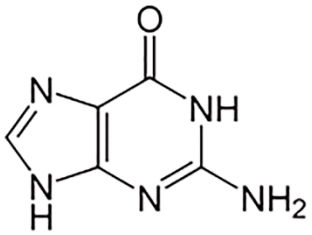
Пиразол и имидазол – пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота. Они имеют свойства слабых кислот и обладают ароматичностью. Производные этих гетероциклов обладают жаропонижающим и противовоспалительным эффектом. Алкалоид с ядром имидазола **пилокарпин** используется при лечении глазных заболеваний, в частности для снижения внутриглазного давления при глаукоме.

К более сложным гетероциклам относится пурин, состоящий из конденсированных друг с другом ядер имидазола и пиримидина.

Пуриновая система входит в состав нуклеиновых кислот, лекарственных средств, витаминов, алкалоидов.

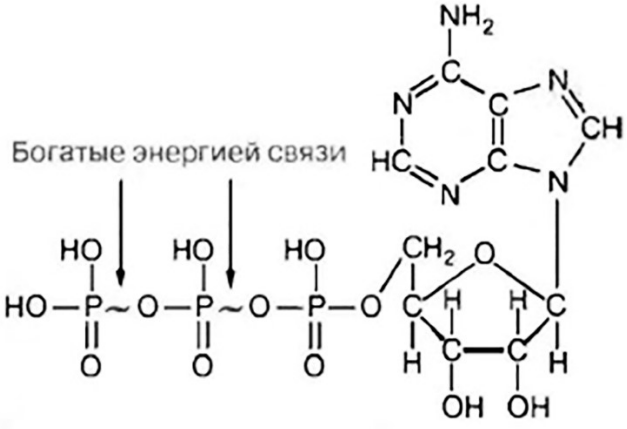


аденин
(6-аминопурин)



гуанин
(2-амино-6-оксопурин)

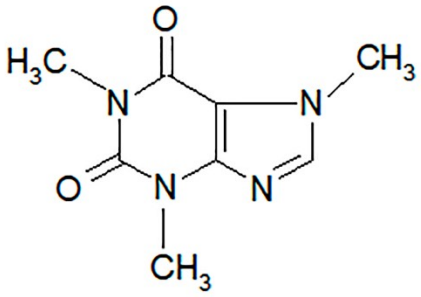
Аденин является структурным компонентом аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), имеющей большое значение в обмене энергии и веществ в живых организмах:



АТФ

Гуанин встречается в свободном состоянии: составляет основную массу экскрементов птиц и пауков, обусловливает перламутровый блеск чешуи рыб и раковин моллюсков. Он является структурным компонентом ряда коферментов, используется при биосинтезе рибофлавина и фолиевой кислоты.

В настоящее время хорошо известен алкалоид пуринового ряда – **кофеин.** Кофеин содержится в растениях, таких, как кофе, чай, какао.



кофеин
(1,3,7-триметилксантин)

Кофеин стимулирует центральную нервную систему, усиливает кровообращение, дыхание, обмен веществ, чем вызывает повышение жизнедеятельности всех тканей организма, обладает диуретическим действием.

В медицине кофеин применяется в составе средств от головной боли, как стимулятор дыхания и сердечной деятельности, при простудных заболеваниях, для повышения умственной и физической работоспособности, для устранения сонливости.

Контрольные вопросы

1. По каким критериям имидазол и пиразол относятся к ароматическим соединениям?

2. Напишите схемы реакций сульфирования пиррола и имидазола, используя соответствующие реагенты. Какое соединение будет более активным в этой реакции?

3. Сравните реакционную способность пиридина и бензола в реакциях электрофильного замещения, исходя из электронного строения обоих соединений.

4. Покажите соответствие пиримидина критериям ароматичности.

5. Раскройте значение гетероциклических соединений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолова И. В., Макарихина С. С. Органическая химия : учебное пособие. М. : Флинта, 2013. 732 с.

2. Грандберг И. И., Нам Н. Л. Органическая химия : учебник. М. : Дрофа, 2009. 608 с.

3. Инновационное развитие науки: фундаментальные и прикладные проблемы. В кн.: Сарасеко Е. Г. Краткий справочник по основным понятиям органической и специальной химии. Петрозаводск : Новая наука, 2020. С. 287-356.

4. Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в ВУЗы : учебное пособие. М. : Московский государственный университет, 2018. 472 с.

5. Органическая химия : учебник / под ред. Н. А. Тюкавкиной. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. 384 с.

6. Органическая химия : учебник / под ред. Н. А. Тюкавкиной. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. 640 с.

7. Органическая химия : учебник / под ред. Н. А. Тюкавкиной. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2019. 640 с.

8. Пресс И. А. Основы органической химии для самостоятельного изучения : учебное пособие. СПб. : Лань, 2016. 432 с.

9. Саенко О. Е., Трушина Т. П., Арутюнян О. В. Естествознание : учебное пособие. М. : Кнорус, 2017. 362 с.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артеменко, А. Н. Справочное руководство по химии / А .Н. Артеменко, И. В. Тикунова, В. А. Малеванный. – М. : Высшая школа, 2002. – 366 с.

2. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии : учебное пособие / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М. : Высшая школа, 2003. – 768 с.

3. Березов, Т. Т. Биологическая химия : учебник / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин. – М. : Медицина, 1998. – 704 с.

4. Галочкин, А. И. Органическая химия. Гетерофункциональные и гетероциклические соединения : учебное пособие / А. И. Галочкин. – СПб. : Лань, 2019. – 292 с.

5. Грандберг, И. И. Органическая химия : учебное пособие / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2002. – 672 с.

6. Нечаев, А. П. Органическая химия / А. П. Нечаев. – СПб. : Гиорд, 2003. – 640 с.

7. Синяшин, О. Г. Органическая химия : учебное пособие / О. Г. Синяшин, П. А. Гуревич, Е. Л. Гаврилова. – М. : КДУ, 2016. – 298 с.

8. Реутов, О. А. Органическая химия : учебник / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2014. – Т. 2. – 624 с.

9. Шабаров, Ю. С. Органическая химия : учебник / Ю. С. Шабаров. – М. : Химия, 2011. – 848 с.

10. Юровская, М. А. Основы органической химии : учебное пособие / М. А. Юровская, А. В. Куркин. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2019. – 236 с.

Учебное издание

Захарова Елена Викторовна,

кандидат биологических наук, доцент

ХИМИЯ.
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Подписано в печать 17.04.2022 г.
Формат 60х90/16. Уч.-изд. л – 5,66. Усл. печ. л. – 13,8.
Печать по требованию. Заказ 16.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Дальневосточный государственный аграрный университет»

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии
Дальневосточного государственного
аграрного университета
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86